



## PARTE EXPERIMENTAL

**Preparação das Amostras.** O látex de borracha natural (LBN), concentrado a 60% com alto teor de amônia, proveniente da Alma Rubber States Sdn Berhard - Malasia, o KOH, o NH<sub>4</sub>OH, o tolueno, o enxofre, o dietil ditiocarbamato de zinco (ZDEC) e o óxido de zinco foram doados pela INAL Indústria Nacional de Artefatos de Látex Ltda. O acrilato de n-butila foi doado pela Coral S.A.

O LBN foi analisado segundo a especificação ABNT EB-226 e pelo método de análise por ativação com nêutrons. As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados das análises.

TABELA 1. Características do LBN.

Ensaio	Un <sup>a</sup>	Resultados		
		ABNT EB-226	ISO 2004	
Sólidos Totais, ST	%	61,6	mín.61,5	mín.61,5
Borracha Seca, BS	%	60,2	mín.60,0	mín.60,0
Diferença de ST e BS	%	1,4	máx.2,0	máx.2,0
Coágulo	%	0	máx.0,05	máx.0,05
Viscosidade	CP	107	60/180	-
Estabilidade Mecânica	s	670	mín.540	mín.650
Alcalinidade Total	%	0,65	-	mín.0,60
Alcalinidade em NH <sub>3</sub>	%	1,71	mín.1,6	-
Índice de KOH	-	0,68	máx.0,80	máx.1,0
Índice de Ácidos	-	0,03	máx.0,20	máx.0,20
Graxos Voláteis				
Cobre	ppm	0	máx.8	máx.8
Manganês	ppm	0	máx.8	máx.8
Cor, inspeção visual	-	Branco	Branco	Branco
Odor, neutralização com ácido bórico	-	Não	Não	Não
		Putrefato	Putrefato	Putrefato

<sup>a</sup>Unidades

TABELA 2. Análises de Elementos Traço do LBN.

Elemento	ppm	Elemento	ppm
Al	10,6 ± 0,6	Fe	3,5 ± 0,4
As	d <sup>a</sup>	K	1572 ± 65
Br	d <sup>a</sup>	Mg	63 ± 5
Ca	31 ± 4	Mn	d <sup>a</sup>
Cl	16,3 ± 1,8	Na	19,5 ± 1,0
Cs	d <sup>a</sup>	Rb	6,79 ± 0,06
Cu	nd <sup>b</sup>	Zn	56,7 ± 0,2

<sup>a</sup>ppb

<sup>b</sup>não detectado

e vulcanização induzida com raios gama à temperatura ambiente.

**Vulcanização com Enxofre.** O processo de vulcanização foi realizado mantendo-se o látex formulado (Tabela 3) a 70°C durante 3 horas e sob agitação constante. As dispersões de S, ZDEC e ZnO foram preparadas em moinho de bolas antes de serem adicionadas ao látex [5]. O látex vulcanizado foi resfriado e diluído para 50% de sólidos totais com uma solução de NH<sub>4</sub>OH a 1%.

TABELA 3. Formulação do LBN na vulcanização com enxofre.

Matéria-Prima	Concentração	phr
LBN	60,0%	100,0
KOH	10,0%	0,2
ZnO	50,0%	0,3
ZDEC	50,0%	0,6
S	50,0%	0,8

**Vulcanização Induzida com Raios Gama.** O LBN foi diluído a 50% de sólidos totais com uma solução de NH<sub>4</sub>OH a 1% e acondicionado em frascos de polietileno. O látex diluído foi irradiado com raios gama provenientes de uma fonte de <sup>60</sup>Co, tipo panorâmica da Yoshizawa Kiko Co Ltd com uma taxa de dose de 0,9 kGy/h, na presença de ar e à temperatura ambiente. O intervalo de dose foi de 0 - 440 kGy.

**Preparação dos Filmes.** O látex vulcanizado foi filtrado e derramado em placas de vidro de dimensões de 170mm x 200mm x 2mm sobre uma superfície nivelada. O látex foi exposto à temperatura ambiente por cinco dias. Após a gelificação os filmes foram lixiviados com água deionizada por 15 min a 70°C e secos em uma estufa com circulação de ar a 70°C por 1h e meia. Os filmes obtidos foram utilizados para os ensaios de teor de gel, grau de intumescimento e para os ensaios de tração.

**Teor de Gel e Grau de Intumescimento.** O teor de gel e o grau de intumescimento foram determinados de acordo com a norma ASTM D3616. As amostras dos filmes vulcanizados foram imersas em tolueno por 16 horas e o ensaio realizado à temperatura ambiente.

**Ensaio de Tração.** Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D412 em um dinamômetro INSTRON, série IX, cedido pelo Laboratório de Materiais da Pirelli-Cabos S/A. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada amostra obtidos de filmes de espessura uniforme por meio de uma faca modelo C. A velocidade de afastamento das garras foi de 500 mm/min e o ensaio realizado a 23°C e 50% de umidade.

O LBN foi filtrado e preparado para dois tipos de processos: vulcanização com enxofre na presença de calor

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os LBN são produzidos comercialmente para serem vulcanizados com enxofre, e alguns deles não são apropriados para vulcanização induzida com radiação ionizante devido às suas propriedades mecânicas pobres e à sua baixa estabilidade com radiosensibilizadores [4]. O LBN com baixo teor de amônia, preservado com dissulfeto de tetrametilurã (TMTD) e ZnO necessita, geralmente, de uma dose de vulcanização (DV) que é a dose requerida para se obter a máxima resistência à tração (RT), maior que a do LBN com alto teor de amônia, devido ao TMTD que atua como um capturador de radicais. Existem muitas variedades de LBN com alto teor de amônia e suas propriedades dependem do processo de concentração, grau de maturação, etc. A especificação da ISO 2004 para LBN atende às exigências internacionais de qualidade para o látex comercializado atualmente e está sendo pesquisado em Sri Lanka um tipo especial de LBN para vulcanização induzida com radiação ionizante [4].

Analisando as características do LBN na Tabela 1, verificou-se que os resultados atenderam tanto à especificação da ABNT EB-226 como à da ISO 2004. A análise dos elementos traço (Tabela 2) mostrou uma concentração de Mg de  $63 \pm 5$  ppm, que é considerada prejudicial para a vulcanização induzida com radiação ionizante. O conteúdo de Mg não deve ultrapassar 10 ppm em látex centrifugado se desejamos obter ótimas propriedades mecânicas, pois o Mg é considerado responsável pelos efeitos de abaixamento do valor da estabilidade mecânica que conseqüentemente resulta no abaixamento do valor da RT. Entretanto, levando-se em conta que nem todos os LBN disponíveis no mercado atendem à esse requisito e que as demais propriedades atenderam à especificação, o látex foi considerado satisfatório para prosseguir nos ensaios.

Fatores de processo como lixiviação e secagem podem também afetar a qualidade dos produtos. A RT aumenta rapidamente com a secagem por aquecimento pois o calor aumenta a fusão das partículas da borracha e aumenta o emaranhamento entre moléculas. A lixiviação dos filmes de LBN vulcanizados também aumenta a RT, devido a maior fusão das partículas de borracha causada pela remoção de substâncias solúveis na água e adsorvidas na superfície [6]. Esses efeitos são também observados nos filmes de LBN vulcanizados pelo processo com enxofre.

A vulcanização do LBN induzida por radiação ionizante é normalmente realizada com raios gama por causa da sua alta penetração. Nenhum efeito sobre a utilização de diferentes taxas de dose tem sido observado para intervalos de 10 - 0,1 kGy/h. Quanto à irradiação ser realizada na presença de ar, nenhum efeito de inibição da reação de vulcanização tem sido observado, provavelmente devido à limitada difusão do oxigênio nas partículas de borracha natural [4]. Em relação à temperatura de irradiação, testes realizados a 60°C resultaram no abaixamento da RT e portanto não existe razão para realizar o processo com temperaturas maiores [4].

O processo de vulcanização do LBN induzido com raios gama necessita de uma DV muito elevada para encontrar aplicações industriais, entretanto, com a utilização de radiosensibilizadores a dose requerida é menor [7-9]. A Figura 1 mostra o comportamento da RT em função da dose e a DV de 250 kGy para o LBN em estudo.

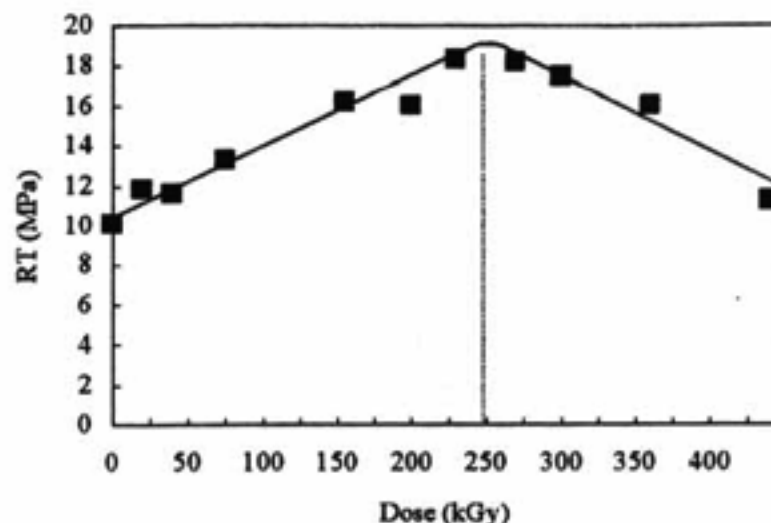


Figura 1. Efeito da dose na RT de filmes de LBN.

Os valores da RT dos filmes de LBN (Figura 1) aumentaram com o aumento da dose até um valor máximo e depois decresceram. Esse comportamento é explicado pelo aumento das ligações cruzadas que a partir de um certo grau de reticulação começam a impedir a mobilidade das moléculas [10]. A Figura 2 mostra o efeito da dose no grau de intumescimento e no teor de gel do polímero reticulado.

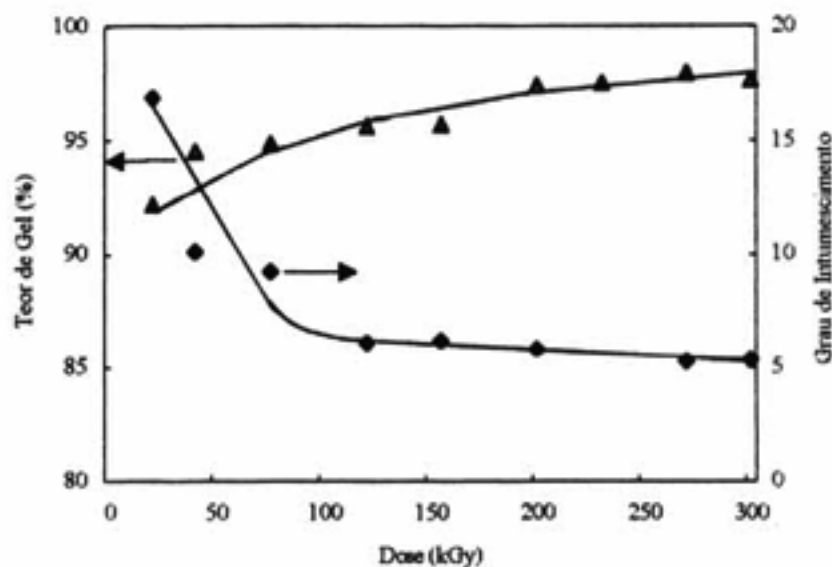


Figura 2. Efeito da dose no grau de intumescimento e no teor de gel.

O grau de intumescimento de um polímero dá uma idéia do seu grau de reticulação, ou seja, quanto maior o grau de reticulação, maiores são as forças elásticas do polímero que tentam manter as cadeias moleculares juntas e portanto menor é o grau de intumescimento.

O grau de intumescimento do LBN (Figura 2) diminuiu com o aumento da dose indicando que ocorreram reticulações, porém a partir de 100 kGy as variações foram cada vez menores. O teor de gel sofreu pouca alteração a partir de 200 kGy.

Os processos foram comparados segundo suas propriedades de RT, % gel e grau de intumescimento. Foi utilizado como filme representativo do processo de vulcanização induzido com raios gama, aquele vulcanizado à 250 kGy. A Tabela 4 mostra as propriedades dos filmes vulcanizados pelos dois processos.

TABELA 4. Características dos filmes de LBN vulcanizados.

Propriedades	Vulcanização com enxofre	Vulcanização com raios gama
RT (MPa)	19,4	19,0
Grau de intumescimento	5,5	5,5
Teor de Gel (%)	97,6	97,0

Os valores baixos das RT foram, provavelmente, devido ao teor de Mg contido no LBN e às condições de secagem. Entretanto o mesmo grau de intumescimento foi obtido nos dois processos e as diferenças nas propriedades de RT e teor de Gel são muito pequenas.

## CONCLUSÕES

Os dois processos de vulcanização após atingirem um mesmo grau de intumescimento apresentaram valores de RT muito próximos. Os tipos de ligações entre as macromoléculas poliméricas, quer por pontes de S, quer por ligações C-C com o mesmo grau de intumescimento, não produziram significantes diferenças entre os valores das RT.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às empresas: INAL Ind. Nacional de Artefatos de Látex Ltda., Tintas Coral S.A. e Pirelli-Cabos pela doação de reagentes e/ou equipamentos para análise e ao CNPq pela concessão de bolsa. Os autores agradecem à Dra Mitiko Saiki do TFR-IPEN pela análise por ativação com nêutrons do LBN.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Brasil. Ministério da Indústria e do Comércio. Superintendência da Borracha, **Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros**, vol. 1, p 131-141, 1993.

[2] Mark, J.E., Burak, E., **Rubberlike Elasticity a Molecular Primer**, John Wiley & Sons Inc., p 21-27, 1988.

[3] Souza, A., **Comportamento do An-B / KOH / HPt-B na Vulcanização do Látex de Borracha Natural induzida com Raios Gama**, dissertação de mestrado, IPEN/CNEN/SP, 1994.

[4] Makuuchi, K., **Progress in Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex**, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma, 370-12 Japan, 1994.

[5] Brasil. Ministério da Indústria e do Comércio. Superintendência da Borracha, **Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros**, vol. 6, p 47-60, 1993.

[6] Shukri, A.W., Makuuchi, K., Devendra, R. e Pansa, C-P., **Effect of Heating and Leaching on Mechanical Properties of Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex Film**, Proc. Intern. Symp. Radiat. Vulc. Nat. Rubber Latex, JAERI-M 89-228, p 216-224, 1989.

[7] Devendra, R. e Makuuchi, K., **Combination Effect of Carbon Tetrachloride with 2-Ethylhexyl Acrylate as a Sensitive for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex**, Proc. Intern. Symp. Radiat. Vulc. Nat. Rubber Latex, JAERI-M 89-228, p 290-304, 1989.

[8] Sabarinah, Y.S., e Sundardi, F., **Effect of Hydrogen Peroxide on the Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex Sensitized with Carbon Tetrachloride and n-Butyl Acrylate**, Proc. Intern. Symp. Radiat. Vulc. Nat. Rubber Latex, JAERI-M 89-228, p 319-325, 1989.

[9] Zhonghai, C. e Makuuchi, K., **n-Butyl Acrylate as a Sensitizer for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex**, Proc. Intern. Symp. Radiat. Vulc. Nat. Rubber Latex, JAERI-M 89-228, p 326-335, 1989.

[10] Makuuchi, K. e Nakayama, H., **Radiation Processing of Polymer Latex**, Progress in Organic Coatings, vol. 11, p 241-65, 1983.

## ABSTRACT

The natural rubber latex (60% high ammonia) was used for the preparation of vulcanized films by conventional process with sulphur and heating, and by irradiation with  $\gamma$ -rays from  $^{60}\text{Co}$  source, carried out at room temperature at dose rate of 0.9 kGy/h. The tensile strength was the property used for the determination of the vulcanization dose (250 kGy) and also for the comparison of both processes. The toluene was used as solvent for the determination of the swelling index. The tensile strength values of the films obtained in the both processes did not show meaningful difference in the same swelling index.