



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA COM FEIXE DE ELÉTRONS

SÉRGIO CARVALHO DE ARAÚJO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

São Paulo
1993

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL
INDUZIDA COM FEIXE DE ELÉTRONS

Sérgio Carvalho de Araújo

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Mestre na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

Orientadora: Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

SÃO PAULO

1993



A Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

minha homenagem.

A Família Wang

Dedico. . .

ERRATA

AGRADECIMENTOS

Aos engenheiros Carlos e Elisabeth, pela irradiação das amostras.

Ao Valdir e à Doralice pela ajuda na localização de material bibliográfico.

Ao amigo Elmo, pelas sugestões e incentivo.

À secretária Elza, sempre disposta a ajudar nos entraves burocráticos.

Ao Dr. Georgi Lucki, pela ajuda no entendimento da estrutura gramatical de algumas línguas estrangeiras.

À amiga Massumi, pela ajuda prestada na realização do trabalho de laboratório.

Ao Dr. Yoshio Kawano do Instituto de Química - USP pela obtenção dos espectros IV.

As empresas: Alcan S. A., Coral S. A., Henkel S. A., Jonshon & Jonshon LTDA. e Pennwalt S. A. pela doação de materiais e reagentes indispensáveis para realização deste trabalho.

À Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria (IPEN-CNEN/SP), pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

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

AGRADECIMENTOS

Aos engenheiros Carlos e Elisabeth, pela irradiação das amostras.

Aos bibliotecários Valdir e Dora pela ajuda nas pesquisas bibliográficas.

Ao amigo Elmo, pelas sugestões e incentivo.

À secretária Elza, sempre disposta a ajudar nos entraves burocráticos.

Ao Dr. George Luck, pela ajuda com as línguas estrangeiras.

À amiga Massumi, pela ajuda prestada na realização do trabalho de laboratório.

Ao Dr. Yoshio Kawano do Instituto de Química - USP pela obtenção dos espectros IV.

Às empresas: Alcan S. A., Coral S. A., Henkel S. A., Jonshon & Jonshon LTDA. e Pennwalt S. A. pela doação de materiais e reagentes indispensáveis para realização deste trabalho.

À Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria (IPEN-CNEN/SP), pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA COM FEIXE DE ELÉTRONS

Sérgio Carvalho de Araújo

Resumo

A vulcanização do látex de borracha natural, concentrado a 60%, induzida com feixe de elétrons, foi estudada na ausência e na presença dos seguintes radiosensibilizadores (RS): CCl_4 , acrilato de n-butila (An-B). O hidroperóxido de t-butila (HPt-B) foi utilizado como co-RS do An-B. O laurato de potássio (LK) e o hidróxido de potássio (KOH) foram utilizados como estabilizantes coloidais do CCl_4 e An-B respectivamente.

A resistência à tração (RT) aumenta com o aumento da dose até um valor máximo, que corresponde à dose de vulcanização (DV), e então decresce devido a formação de uma estrutura altamente reticulada na borracha. Na ausência de RS a DV, obtida na vulcanização com feixe de elétrons (VFE), foi de 100 kGy (RT = 23 MPa), enquanto que na vulcanização com raios gama (VRG) foi de 200 kGy (RT = 26 MPa), porque ocorreu um efeito da taxa de dose (TD) sobre substâncias inibidoras presentes. Na presença do RS (5 pbs de An-B/0,1 phr de HPt-B/0,2 phr de KOH) (phr = partes por cem de borracha seca) a DV foi reduzida em torno de 50% na VFE (DV = 45 kGy; RT = 28 MPa), e cerca de 95% na VRG (DV = 10 kGy;

RT = 23 MPa). Esse fenômeno foi atribuído ao efeito da TD sobre o RS.

A fração de volume (0,15) correspondente ao grau de reticulação ótimo, não depende nem do tipo de radiação nem da presença ou da ausência do RS.

Tanto na viscosidade como na reticulação do látex irradiado o CCl₄ e o An-B se comportam diferentemente. O CCl₄ é incorporado na molécula polimérica, através da reação de substituição, provocando o aumento da viscosidade acima de 50 kGy, enquanto que a concentração residual do An-B é diminuída mantendo a viscosidade constante até 100 kGy. Na reticulação o CCl₄ apenas aumenta a concentração de radicais poliméricos mas não participa da reação de reticulação, enquanto que o An-B forma pontes de homopolímeros entre duas macromoléculas.

O melhor RS é 5 phr de An-B/0,1 phr de HPt-B/0,2 phr de KOH. Na presença desse RS, embora feixe de elétrons produza um efeito de taxa de dose indesejável, porque aumenta a DV e diminui ligeiramente a RT, há vantagem na vulcanização com feixe de elétrons porque o tempo de irradiação é da ordem de segundos, enquanto que com raios gama é da ordem de horas.

VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX BY ELECTRONS BEAM

Sérgio Carvalho de Araújo

Abstract

The vulcanization of 60 % dry rubber contents (DRC) natural rubber latex, carried out by electrons beam, was studied in the absence and the presence of the following sensitizers (ST): CCl_4 , n-butyl acrylate (n-BA). The t-butyl hydroperoxide (t-BHP) was used as co-sensitizer of n-BA.

The tensile strength (TS) increases until the maximum value relating to vulcanization dose (VD) when the dose also increases and it decreases because occur the formation of the high reticulate structure in the rubber. In the absence of ST the VD obtaining on the electrons beam vulcanization (EBV) was 100 kGy (TS = 23 MPa), while on the gamma rays vulcanization (GRV) the VD was 200 kGy (TS = 26 Mpa) because occur the dose rate (DR) effect in the inhibiting substances. In the presence of ST (5 phr n-BA/0.1 phr t-BHP/0.2 phr KOH) the VD was reduced about 50 % on the EBV (VD = 45 kGy; TS = 28 MPa) and about 95 % on the GRV (VD = 10 kGy; TS = 23 MPa). This phenomenon was attributed to DR

effect on the ST.

The volume fraction (0.15) relating to the best network degree does not depend on neither the radiation type nor the absence or the presence of ST.

As much as in the viscosity and network of irradiated latex the CCl_4 is connected to the polymeric molecule by substitution reaction promoting the increase of viscosity above 50 kGy while the residual concentration of n-BA is decreased maintaining the invariable viscosity until 100 kGy. In the network the CCl_4 only increases the polymeric radical concentration while the n-BA formes homopolymer bridges between two macromolecules.

The best ST is: 5 phr n-BA/0.1 phr t-BHP/0.2 phr KOH. In the presence of this ST although the EBV produces the undesirable DR effect because it increases the VD and decreases the TS a little, there is advantage on the EBV because the irradiation time is about seconds while on the GRV is about hours.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 O LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	4
2.1 HISTÓRICO	4
2.2 CARACTERÍSTICA	6
2.3 PROCEDENCIA	6
2.4 RECOLEÇÃO	8
2.5 TRATAMENTOS PÓS - EXTRAÇÃO	10
2.5.1 Preservação	11
2.5.2 Concentração	12
2.5.3 Coagulação	13
2.6 PROPRIEDADES DO LÁTEX COMERCIAL	13
2.7 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E PRINCIPAIS APLICAÇÕES	15
2.7.1 Derrame	16
2.7.2 Imersão	16
3 PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	19
3.1 INTRODUÇÃO	19
3.2 PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE	20
3.2.1 Histórico	20
3.2.2 Noções gerais	21
3.3 O PROCESSO VLBNR	25
3.3.1 Histórico	25
3.3.2 Radiólise do látex	26

4	VULCANIZAÇÃO DO LBN COM FEIXE DE ELÉTRONS NA AUSÊNCIA DE RADIOSENSIBILIZADOR	37
4.1	INTRODUÇÃO	37
4.2	METODOLOGIA	38
4.3	INFLUENCIA DO AR NA VULCANIZAÇÃO DO LBN COMERCIAL	40
4.4	EFEITO DA DOSE DE IRRDIAÇÃO NA RT E NA FV	43
4.5	EFEITO DA TAXA DOSE NA DOSE DE VULCANIZAÇÃO	50
4.6	EFEITO DA DOSE DE IRRADIAÇÃO NA VISCOSIDADE	51
4.7	CONCLUSÕES	53
5	VULCANIZAÇÃO DO LBN COM FEIXE DE ELÉTRONS NA PRESENÇA DE RADIOSENSIBILIZADOR	55
5.1	INTRODUÇÃO	55
5.2	METODOLOGIA	56
5.3	EFEITO DO RADIOSENSIBILIZADOR	59
5.3.1	Efeito do radiosensibilizador na viscosidade	60
5.3.2	Efeito na resistência à tração e na dose de vulcanização	62
5.4	VULCANIZAÇÃO NA PRESENÇA DE An-B/HPt-B/KOH	65
5.4.1	Efeito da concentração de An-B	65
5.4.2	Efeito da taxa de dose	68
5.4.3	Efeito da dose	74
5.5	CONCLUSÕES	81
6	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O látex de borracha natural (LBN) é um polímero natural, obtido da *HEVEA brasiliensis*. O LBN é produzido em larga escala pelos países Asiáticos, 92% da produção mundial, que é de 3,5 milhões de toneladas por ano, sendo a Malásia responsável por 75% da produção. O Brasil produz apenas 1% da produção mundial [1].

O processo térmico de vulcanização do LBN na presença de enxofre é o mais empregado mundialmente. Diversos artefatos de borracha importantes são produzidos a partir do LBN vulcanizado como luvas, balões, preservativos, bexigas, cateteres, etc.

Um processo alternativo de vulcanização vem sendo desenvolvido pelos países Asiáticos liderados pelo Japão desde 1982. Esse processo alternativo cujas bases científicas foram desenvolvidas na década de 60, é a vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante (VLBNR) [2, 3]. Esse processo consiste em reticular o 1,4 cis - poliisopreno, disperso em fase aquosa, que acontece como consequência da interação da radiação ionizante (feixe de elétrons e raios gama), com as moléculas poliméricas da borracha [4].

Os artefatos obtidos pelo processo VLBNR apresentam melhores propriedades relativas aos aspectos de saúde, toxicológicos e ambientais, do que aqueles obtidos pelo processo

térmico convencional, porque não contém enxofre, óxido de zinco ou nitrosaminas [5].

Para o processo VLBNR ter aplicação industrial é necessário a redução do custo de irradiação.

Devendra e Makuuchi [6] observaram que, pela adição de substâncias de elevado valor de G (número de espécies formadas por 100 eV de energia absorvida), denominadas de radiosensibilizador, a vulcanização com raios gama é obtida em uma dose de irradiação inferior a 10 kGy, o que torna esse processo economicamente viável.

A radiação gama tem sido utilizada desde a década de 60 nos estudos da vulcanização do LBN com radiação ionizante, e muitos trabalhos sobre o assunto estão publicados na literatura internacional. Hoje, existe uma tendência mundial em utilizar máquinas aceleradoras de elétrons, em substituição as fontes de ^{60}Co . Esta tendência, foi estimulada principalmente por dois fatores: primeiro a dificuldade na obtenção das fontes de ^{60}Co , e segundo, o fato da irradiação com feixe de elétrons ter apresentado um custo menor do que na fonte de ^{60}Co , principalmente nos países onde o custo da energia é baixo. Também os feixes de elétrons apresentam uma taxa de dose da ordem de dez mil vezes maior do que a da fonte de ^{60}Co , reduzindo o tempo necessário para a irradiação e produzindo as mesmas espécies primárias que são obtidas na radiólise do LBN com raios gama.

Poucas investigações, entretanto, foram feitas sobre o processo VLBNR utilizando feixe de elétrons. O objetivo desse trabalho é estudar o processo VLBNR utilizando feixes de elétrons

de 1,5 MeV.

Nos capítulos que se seguem serão abordados alguns aspectos da matéria prima natural utilizada, que é o látex de borracha natural; noções gerais sobre os processos de vulcanização; o efeito do radiosensibilizador em alguns dos parâmetros da vulcanização induzida com feixe de elétrons: presença do ar, resistência à tração, dose de vulcanização, fração de volume, taxa de dose e viscosidade.

Os radiosensibilizadores estudados foram o tetracloreto de carbono e o acrilato de n-butila na presença e na ausência do co-radiosensibilizador, hidroperóxido de t-butila.

CAPITULO 2

O LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos do látex de borracha natural (LBN), que é o polímero natural utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

2.1 HISTÓRICO

As primeiras notícias que se tem sobre o látex de borracha natural datam do século XI. A civilização Maia utilizava para o seu entretenimento um balão elástico preparado com a resina de um arbusto chamado "Ulei". Com o descobrimento da América a Europa tomou conhecimento sobre essa substância natural.

Desde 1615 se sabe de algumas aplicações úteis dessa substância, como a fabricação de galochas e a impermeabilização de alguns tecidos. Entre 1740 e 1760 os pesquisadores Franceses Condamine e Fresneau, enviados à América do Sul em missões científicas, observaram e descreveram uma árvore que denominaram "Hevea", natural da região Amazônica, da qual se obtinha um líquido viscoso que coagulava e solidificava gradativamente em contato com o ar. Eles denominaram o produto assim obtido como sendo "Caucho", denominação composta das palavras "Caas" que significa madeira e "O-chu", que significa chorar no dialeto dos

Índios naturais da região. Posteriormente as árvores descritas por Fresneau receberam o nome de "HEVEA guianensis" e "HEVEA brasiliensis".

Em 1819 Thomas Hancock, observou que pedaços de borracha recém cortados se grudavam quando pressionados um contra o outro. Mais tarde ele criou uma máquina composta de cilindros concêntricos o qual denominou de misturador de cilindros. A borracha processada nesse aparelho, se transformou de uma massa pegajosa e elástica em uma massa pastosa e plástica. A essa massa plástica era possível dar todas as formas desejadas, porém com o inconveniente de que os artefatos produzidos se alteravam facilmente com a luz e calor. Posteriormente Hancock descobriu o processo de mastigação, que atualmente é a primeira etapa no processamento da borracha na indústria. Esse processo de mastigação é muito importante porque permite a incorporação de diversas substâncias à borracha.

Charles Goodyear, no ano de 1839, realizando pesquisas fundamentadas em trabalhos de Hancock, utilizou o enxofre para evitar a pegajosidade da borracha e percebeu que a borracha contendo enxofre quando submetida ao calor tinha as suas propriedades físicas e mecânicas melhoradas. Havia sido descoberto o processo de vulcanização. A partir desse momento ocorreu uma rápida evolução da ciência e da tecnologia da borracha, principalmente devido à grande quantidade de aplicações industriais encontradas tanto para o látex, como para a borracha obtida do látex.

2.2 CARACTERÍSTICAS

O látex de borracha natural é um líquido branco, rico em substâncias nutrientes, e que se assemelha ao leite. O látex pode ser definido como uma dispersão coloidal estável de uma substância polimérica num meio essencialmente aquoso. Portanto, o látex é considerado como um hidrossol, com a particularidade de apresentar a fase dispersa, de natureza polimérica, com maior caráter hidrofóbico do que hidrofílico [7, 8]. O látex, como extraído da árvore, apresenta em média a seguinte composição: 64% de água, 36% de sólidos totais, sendo esses sólidos totais constituídos em média de: 33% de borracha seca, 1,3% de substâncias protéicas, 1,8% de substâncias resinosas, 1% de açúcares e cinzas sempre menor que 1%. O glóbulo de borracha apresenta a forma aproximadamente esférica, com tamanho médio compreendido entre 20 nm a 500 nm. O glóbulo é revestido por uma película protéica de natureza anfótera que lhe confere cargas elétricas negativas, quando o meio é alcalino ou levemente ácido e, cargas elétricas positivas, quando o meio é ácido [8]. Como será visto posteriormente, no ítem 2.6, as propriedades físicas e coloidais do látex, dependem tanto da sua composição como do caráter anfótero dos glóbulos de borracha.

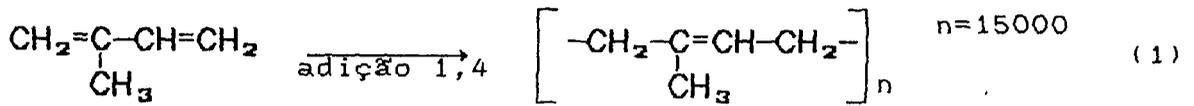
2.3 PROCEDÊNCIA

O látex de borracha natural é encontrado em diversos vegetais dentre os quais destacam-se os das seguintes famílias:

Apocináceas, Compostas, Euforbiáceas e Moráceas. A espécie *brasiliensis* da família Euforbiáceas é a principal árvore produtora de látex (seringueira). A *HEVEA brasiliensis*, originária da região setentrional da América do Sul, é uma árvore com cerca de 10 a 15 m de altura, tronco retilíneo, com diâmetro aproximado de 30 cm. As plantações de seringueiras apresentam uma densidade de aproximadamente 450 árvores por hectare e começam a produzir látex após 7 a 8 anos do plantio. O volume de látex recolhido varia de uma região para outra, em função do tipo de solo, que é normalmente argiloso, naturalmente drenado, e convenientemente adubado, da qualidade da semente usada (em plantações), da técnica de replantação das mudas e da população por área superficial. O conjunto de plantas resultantes da propagação vegetativa de uma árvore constitui um clone. Um clone de bom rendimento produz em média cerca de 4 Kg de borracha seca/árvore/ano, ou seja, em média 1800 Kg de borracha seca/Ha ano [7].

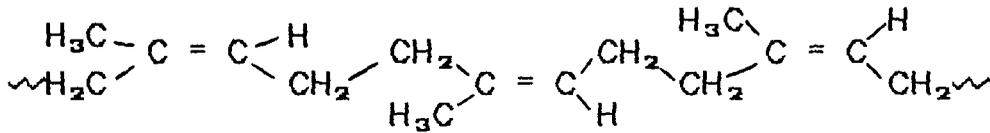
Sabe-se que a formação natural da borracha que ocorre na árvore é através da síntese de hidratos de carbono, segundo o seguinte processo: monossacarídeo → acetona → acetaldeído → isopreno. Entretanto, um outro processo é sugerido: o ácido acético, reage com a acetona produzindo o ácido β - metil crotonico, que por auto-decomposição, seguida de redução, forma a cadeia isoprenica [8]. A borracha natural tem uma estrutura que se assemelha à dos polidienos sintéticos. Pode-se considerá-la como um polímero de um dieno conjugado, o 2 metil - 1,3 butadieno. O isopreno formado é polimerizado predominantemente através da reação de adição do tipo 1,4 (reação 1), por isso a borracha

natural é 1,4 cis poliisopreno [9].



ISOPRENO

1,4 CIS - POLIISOPRENO



Borracha natural

2.4 RECOLEÇÃO

Recolção é a metodologia empregada para extrair o látex de borracha natural contido na HEVEA. A figura 1 e o esquema 1, reproduzidas da referência [8], sintetizam essa operação.

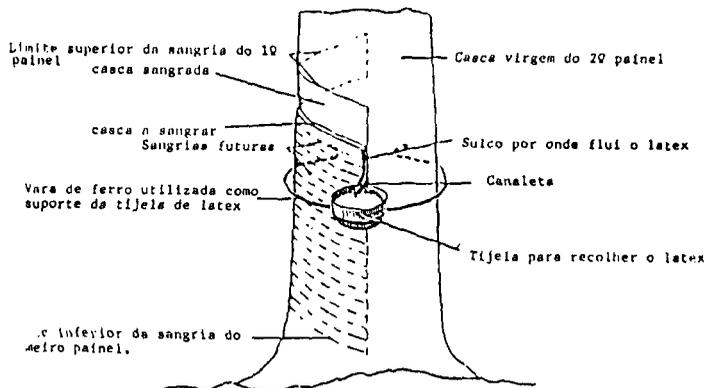
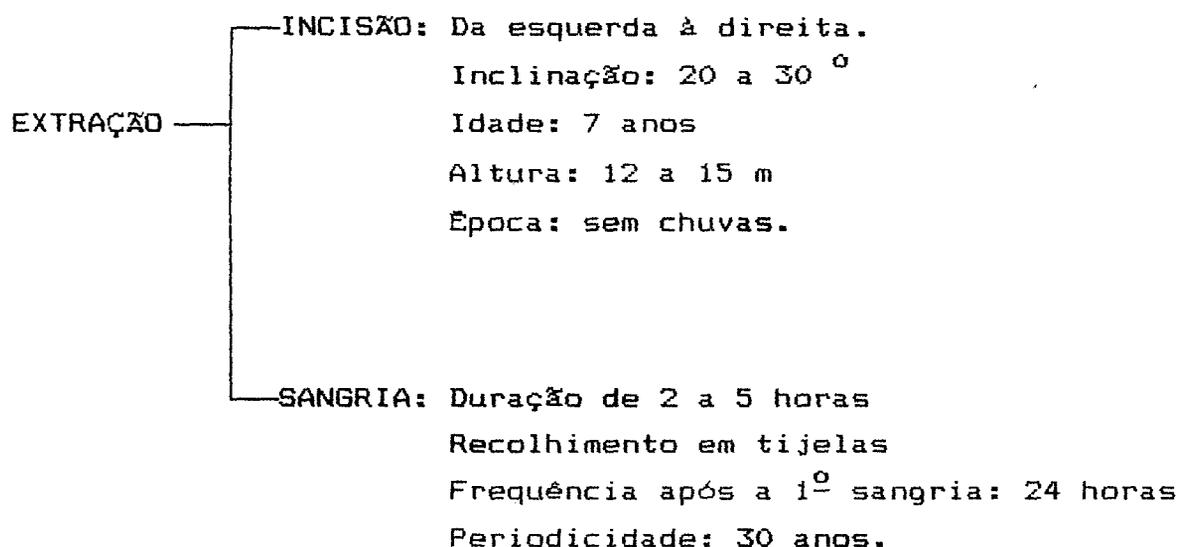


Figura 1 - Perfil da extração do látex na seringueira.



Esquema 1 - Metodologia de extração do látex.

A estrutura do tronco da seringueira consiste de 5 regiões principais (Figura 2):

- A) *Casca ou córtex*, camada protetora constituída de células de cortiça.
- B) *Liber*, camada que consiste de células enrijecidas, onde estão implantados os vasos laticíferos.
- C) *Câmbio*, camada constituída de células em ativo estado de subdivisão, responsável pela expansão radial do tronco.
- D) *Alburno*, parte preponderante do tronco, que encerra vários elementos condutivos.
- E) *Cerne*, parte central morta.

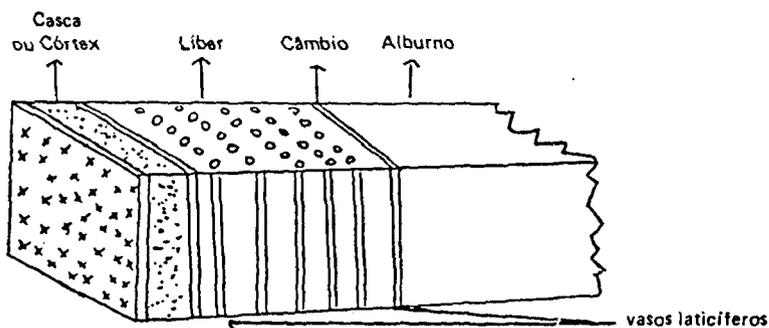
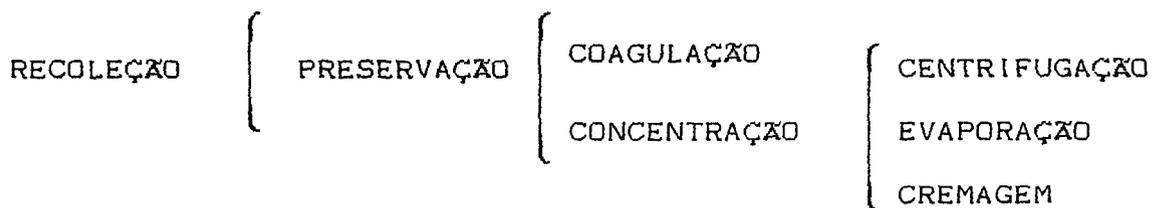


Figura 2 - Seção de tronco maduro da HEVEA brasiliensis

2.5 TRATAMENTOS PÓS-EXTRAÇÃO

Logo após o látex ser extraído da árvore são adicionadas substâncias preservantes. Posteriormente o látex é concentrado ou coagulado dependendo da utilização industrial, que pode ser na forma de látex ou na forma de borracha sólida. Esses 3 tratamentos são descritos brevemente, nos itens que se seguem (Esquema 2).



Esquema 2 - Tratamento do látex.

2.5.1 PRESERVAÇÃO

Quando o látex de borracha natural escorre pelos sulcos feitos no cortex da árvore sofre à ação de bactérias, que encontram no soro elementos propícios ao seu desenvolvimento como proteínas, açúcares, sais etc. Essas bactérias provocam a coacervação do látex. Na ausência de preservantes ocorre o processo de putrefação do látex, liberando um mal cheiro. Para prevenir a coagulação e a putrefação indesejáveis são adicionados ao látex os seguintes tipos de agentes preservantes: Alcális (amônia, soda, potassa) e bactericida (pentaclorofenato de sódio). A amônia é o melhor preservante conhecido para o látex de borracha natural devido a dois fatores: 1) quase sem exceção os látices de aplicação industrial são aniônicos, e portanto necessitam de um meio alcalino para manter a densidade de cargas negativas sobre a superfície dos glóbulos de borracha, que confere estabilidade mecânica ao látex; 2) quando a quantidade de amônia excede 0,35% em peso no látex, torna-se um bactericida eficiente. 0,2% em peso de amônia é suficiente para preservar o látex por alguns dias, e aproximadamente 0,7% em peso de amônia é necessário quando o tempo de preservação é da ordem de meses. Entretanto, é usual se preservar o látex com teores de amônia superiores a 1,6 % em peso, sendo denominado látex com alto teor de amônia (HA), e quando o teor de amônia é inferior a 0,8% em peso, é denominado de látex com baixo teor de amônia (LA) [7, 8, 10].

2.5.2 CONCENTRAÇÃO

Para aplicações industriais, bem como por razões económicas de transporte, é necessário concentrar o látex natural, originalmente com teor de borracha sólida da ordem de 33%, para valores acima de 60%. Embora a concentração possa ser realizada pelos processos de centrifugação, evaporação e cremagem, o primeiro método é o mais utilizado. Esses processos serão descritos brevemente em seguida.

A) CENTRIFUGAÇÃO

É o mais importante dos métodos disponíveis para a concentração do látex de borracha natural, abrangendo praticamente 88% da produção mundial. A centrifugação pode ser considerada como um processo acelerado de cremagem, com a utilização de um campo centrífugo, ao invés do campo gravitacional, obtido através de uma centrífuga de alta rotação. Entre as centrífugas disponíveis a centrífuga laval é o tipo mais comumente usado.

B) EVAPORAÇÃO

O processo de evaporação consiste da adição de sabões e alcális ao látex para evitar a aglomeração dos glóbulos de borracha, aquecendo em seguida o látex a 90°C para evaporar substancialmente a fase aquosa.

C) CREMAGEM

A cremagem consiste na separação gravitacional dos glóbulos de borracha, promovida por agentes de cremagem como o

alginato de sódio e metil-celulose. O glóbulo de borracha suspenso no soro, está sujeito a ação de duas forças verticais opostas, uma de empuxo e a outra representada pelo próprio peso do glóbulo. O agente de cremagem provoca um aumento efetivo do tamanho da partícula, favorecendo o seu empuxo.

2.5.3 COAGULAÇÃO

O processo de coagulação é utilizado para obtenção de placas de borracha, geralmente em regiões onde não existem usinas para beneficiamento do látex. Este processo consiste em coagular o látex contido em uma bandeja com ácido acético. Após a coagulação, a placa é prensada e defumada. A defumação é efetuada para secar parcialmente as placas de borracha e ao mesmo tempo protegê-las contra fungos e intempéries [11].

2.6 PROPRIEDADES DO LÁTEX COMERCIAL

O látex de borracha natural concentrado por centrifugação, apresenta propriedades físicas e coloidais [8-10], que são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas do látex comercial

PROPRIEDADES	TIPO DE LÁTEX	
	HA ¹	LA ²
Sólidos totais (%)	61,5	61,5
Conteúdo de borracha (%)	60,0	60,0
pH	10 a 11	
Alcalinidade total (NHs)	1,6 min.	0,8 max.
N ^o de KOH (max.)	1,0	1,0
Estabilidade mecânica (s)	540	540
Densidade (g/cm ³)	0,91	0,91
Viscosidade (cP)	40 a 120	
Cor	branco	

¹Alto teor de amônia²Baixo teor de amônia

A estabilidade coloidal do látex é determinada pelo balanço que existe entre forças atrativas e repulsivas entre dois glóbulos de borracha, isto é, é determinada pela tendência à coacervação. As forças atrativas são forças de Van der Waals do tipo London. As forças de London são forças fracas que se originam da diferença de densidade eletrônica entre duas partículas. As forças repulsivas que conferem estabilidade coloidal ao látex podem ser de quatro tipos: eletrostática, estérica, solvatação e estabilização por exclusão. Na estabilização eletrostática, cargas elétricas de mesmo sinal presentes na superfície dos glóbulos de borracha, e cargas elétricas opostas no meio de dispersão são responsáveis pela estabilidade do látex. Na estabilização estérica a presença de substâncias macromoleculares adsorvidas ou combinadas na superfície dos glóbulos evitam a coacervação. Na

estabilização por solvatação, moléculas de água ligadas à superfície dos glóbulos de borracha criam uma barreira mecânica impedindo o contato entre os glóbulos de borracha. Na estabilização por exclusão a barreira mecânica entre os glóbulos de borracha é criada pela presença de substâncias macromoleculares no meio de dispersão. Nem sempre é possível determinar qual dessas forças é predominante, embora haja uma tendência para que a estabilidade eletrostática seja a mais atuante.

A manutenção da estabilidade coloidal é muito importante para a indústria de látex. A redução da estabilidade coloidal, reduz a estabilidade mecânica do látex (estabilidade a agitação), aumenta a viscosidade e provoca a coacervação do látex [10]. A estabilidade coloidal também é afetada por outros agentes físicos como por exemplo a temperatura. Os ácidos modificam as cargas da camada superficial dos glóbulos provocando a coacervação.

2.7 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Em 1992, 600 mil toneladas de látex de borracha natural comercial foram utilizadas pelos sete principais consumidores do produto: Comunidade Económica Europeia, Estados Unidos, Comunidade dos Estados Independentes, China, Malásia, Coreia e Índia. O látex de borracha natural é utilizado principalmente na fabricação de luvas, balões, bexigas, preservativos, cateteres e brinquedos, sendo também utilizado em menor escala na fabricação de outros artefatos. Os processos de fabricação dos principais artefatos

acima citados são os processos de derrame e imersão. Esses processos serão brevemente descritos [12].

2.7.1 DERRAME

É utilizado na produção de brinquedos ou artefatos rígidos. Dois métodos são geralmente usados no processo de derrame. No primeiro método o látex formulado é derramado em um molde, onde permanece por um tempo pré-determinado para obter a espessura desejada. Após a evaporação da fase líquida, quando atinge uma consistência que permite ser manipulado, é retirado do molde e aquecido a $60 - 70^{\circ}\text{C}$ para obter uma completa vulcanização. No segundo método, o látex formulado é colocado no interior de um molde não poroso de uma liga de alumínio ou magnésio. O molde é aquecido a 85°C e submetido a movimentos de rotação em vários eixos durante 4 minutos para o látex gelificar na forma do molde. Em seguida o molde é resfriado com água. O gel formado é retirado do molde e colocado em um tanque de lixiviação por 24 horas, para remover materiais solúveis e aumentar a resistência à tração do gel. O gel é então seco a uma temperatura controlada.

2.7.2 IMERSÃO

60% da produção mundial de látex é empregada na fabricação de artefatos pelo processo de imersão (tabela 2). Os principais artefatos produzidos por este processo são: luvas (domésticas, industriais e cirúrgicas), bexigas e preservativos.

O processo de imersão é basicamente muito simples,

necessitando de moldes, de um tanque no qual será derramado o látex formulado para submergir o molde, e de uma estufa com circulação interna de ar para secagem. O molde deve ser de porcelana não esmaltada, vidro ou alumínio. No método de imersão direta o molde é imerso no látex formulado adequadamente, formando-se sobre ele uma película de látex que adquirirá a sua forma. Essa película fina de borracha pode ser seca, ou mergulhada novamente no tanque contendo o látex para aumentar a sua espessura, após secagem parcial da primeira película. A espessura da primeira película de borracha obtida na imersão depende primeiramente do conteúdo de sólidos totais e da viscosidade do látex, mas usualmente é da ordem de 0,05 mm. Um outro método é a imersão com coagulantes. Um molde limpo e seco é imerso primeiramente na solução de coagulante e seco parcialmente para produzir uma película uniforme de coagulante sobre a superfície do molde. Em seguida o molde é imerso no látex por um tempo apropriado. O gel depositado é então seco, como no processo de imersão direta, podendo a espessura ser variada por imersões repetidas. A espessura obtida em uma única imersão depende da natureza e concentração do coagulante utilizado, do tempo de permanência do molde no látex, do total de sólidos e em menor grau da viscosidade. Espessuras típicas obtidas por este processo são da ordem de 0,2 a 0,8 mm.

Tabela 2 - Consumo de látex concentrado pela indústria mundial em
1992 [2].

PRODUTO	CONSUMO (1.000 toneladas)
Artigos de imersão	417
Adesivos	65
Mangueiras	57
Carpetes	26
Espumas	35
Total	600

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

CAPÍTULO 3

PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

3.1 INTRODUÇÃO

A borracha "in natura" não é útil como um elastômero, e para adquirir propriedades mecânicas satisfatórias, pontes ou reticulações devem ser formadas entre as moléculas, através de um processo denominado vulcanização. Em 1839, Goodyear descobriu esse processo no qual a borracha passava do seu estado original plástico a um outro elástico. A vulcanização então, pode ser definida como o processo que provoca a transformação das propriedades plásticas da borracha em elásticas, e as substâncias responsáveis por essa transformação são denominadas agentes de vulcanização.

O processo de vulcanização com enxofre e calor é o mais empregado mundialmente. Outros processos de vulcanização foram desenvolvidos utilizando-se óxidos metálicos, resinas e peróxidos orgânicos como agentes de vulcanização, mas não obtiveram o mesmo sucesso comercial que o processo de vulcanização com enxofre.

O processo de vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante (VLBNR), cujas bases científicas foram estabelecidas na década de 60, é um processo alternativo que vem sendo desenvolvido sistematicamente pelos países Asiáticos

liderados pelo Japão desde 1980. Em 1991, o Brasil, através do IPEN-CNEN/SP (Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria, Diretoria G), iniciou pesquisas pioneiras na América Latina sobre o processo VLBNR.

Neste capítulo serão abordados aspectos gerais sobre o processo alternativo VLBNR e, sobre o processo convencional na presença de enxofre e calor, por ser este o processo de vulcanização estabelecido comercialmente no mundo.

3.2 PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE

3.2.1 HISTÓRICO

Antes da descoberta da vulcanização por Goodyear em 1839, o látex de borracha natural já era utilizado na impregnação de tecidos e na fabricação de galochas. Contudo, esses artigos apresentavam propriedades mecânicas, resistência térmica e à luz inferiores as desejadas. A baixas temperaturas tornavam-se duros, e a altas temperaturas tornavam-se pegajosos.

A primeira composição de borracha, após a descoberta de Goodyear, era composta de 100 partes de borracha e 8 partes de enxofre. A vulcanização dessa composição a 140°C, levava cerca de 5 h, obtendo-se uma resistência à tração da ordem de 20 MPa e alongamento superior a 1.000%. As propriedades térmicas melhoravam, isto é, o material já não era sensível à variação de temperatura, porém as propriedades mecânicas decresciam após o envelhecimento. As experiências, então realizadas com óxidos metálicos, permitiram reduzir sensivelmente o tempo de

vulcanização. Uma composição contendo 100 partes de borracha, 8 partes de enxofre e 5 partes de óxido de zinco, adquiria boas propriedades em 3 h a 140°C.

Em 1906, Oenslanger descobriu que a anilina acelerava o processo de vulcanização, porém, devido a sua toxicidade, logo foi substituída por um derivado de menor toxicidade, a carbanilida. Iniciava-se assim a utilização de aceleradores orgânicos nas composições da borracha. A combinação de um acelerador orgânico, com óxido de zinco e posteriormente, com ácido esteárico, permitiu chegar à composição de borracha com os sistemas de vulcanização que hoje são empregados, como por exemplo: 100 partes de borracha, 3 partes de enxofre, 5 partes de óxido de zinco, 2 partes de ácido esteárico e 1 parte de um acelerador orgânico como o 2 - mercaptobenzotiazol (MBT). Nestas condições a vulcanização pode ocorrer a 100°C após 40 a 60 min.

As vantagens obtidas com essa composição são resumidas abaixo:

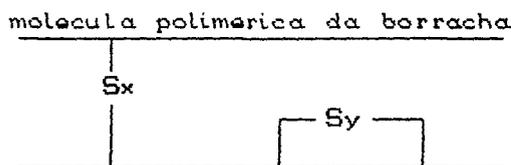
- Redução do teor de enxofre
- Melhores propriedades de envelhecimento
- Redução do tempo de vulcanização
- Melhor processamento e estocagem
- Melhores propriedades físicas [13].

3.2.2 NOÇÕES GERAIS

O enxofre é o agente de vulcanização mais empregado na cura de elastômeros insaturados. Na maioria dos casos utiliza-se a forma rômica solúvel por ser mais barata, enquanto que a forma

amorfa insolúvel, cerca de 10 vezes mais cara, é utilizada nos casos em que as misturas cruas devem ser armazenadas por certos períodos e ainda conservar a pegajosidade superficial, como no caso de "camelback", isto porque o enxofre rômico migra para a superfície da composição crua ressecando-a.

Todo sistema de vulcanização que tem o enxofre como o agente de vulcanização, forma na borracha uma rede tridimensional constituída de "pontes" ou "ligações" intermoleculares e intramoleculares que variam uma das outras pela quantidade e tipo de retículos, conforme mostrado no Esquema 3 [13].



Esquema 3 - Tipos de retículos na vulcanização com enxofre

Em um sistema de vulcanização eficiente $X = 1$ ou 2 , com nenhuma formação de grupos cíclicos. Em sistemas ineficientes X pode ser igual a 8 , ocorrendo a formação de muitas estruturas cíclicas. Para a maioria dos elastômeros, uma reticulação para cada 200 unidades de monômero na cadeia é suficiente para dar produto vulcanizado com boas características. As ligações Y e o excesso de reticulações X podem contribuir para a baixa qualidade dos produtos após o envelhecimento.

A reação do enxofre com a borracha é muito lenta, dessa forma esse processo seria inviável do ponto de vista econômico, caso não fosse utilizado aceleradores de vulcanização nas

composições da borracha. Os aceleradores, são substâncias que reduzem o tempo necessário para que o produto vulcanizado atinja as melhores características. A escolha de um dado acelerador em detrimento do outro baseia-se no seu comportamento durante a vulcanização. Os aceleradores podem ser classificados de acordo com a sua composição química assim como quanto a sua velocidade de ação na borracha. Os tipos principais de aceleradores em uso comercial são dados em seguida, subdivididos em 5 grupos principais [14].

GRUPO	VELOCIDADE DE REAÇÃO
-Aminas (HMT)	Lenta
-Gaunidina (DPG)	Média
-Tiazóis (MBT)	Semi-rápida
-Sulfenamidas (CBS)	Rápida
-Tiorã (TMTM)	Muito rápida

onde:

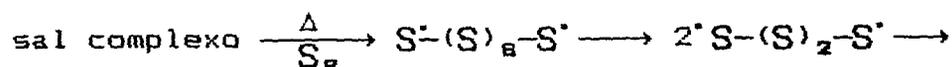
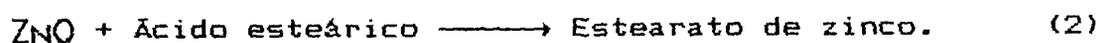
- HMT é o Hexametenotetramina,
- DPG é o Difenil gaunidina,
- MBT é o 2 - Mercaptobenzotiazol,
- CBS é o n - Ciclohexil 2-benzotiazol sulfenamida,
- TMTM é o Monossulfeto de tetrametiltiorã.

Nas composições de elastômeros comuns são empregados ativadores de vulcanização, geralmente consistindo de um óxido metálico e um ácido graxo. Os ativadores de aceleradores são utilizados para aumentar a velocidade de vulcanização pela

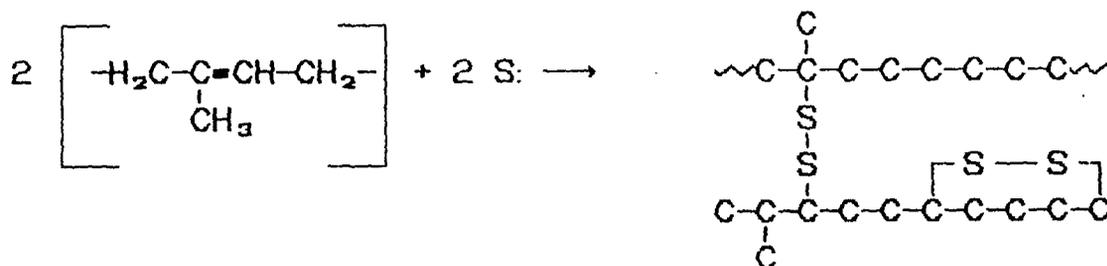
COMISSAO NACIONAL DE L. E. S. R. / SP - IPEK

ativação do acelerador, fazendo com que o mesmo atue de forma mais eficiente. O óxido de zinco e o ácido esteárico constituem o sistema mais utilizado, se bem que outros óxidos e ácidos podem ser empregados, como o óxido de chumbo e o óxido de magnésio e os ácidos oléicos, láurico, palmitico, etc.

Os mecanismos da reação de vulcanização não são bem compreendidos, porém é admitido o seguinte [14]:



(5)



3.3 O PROCESSO VLBNR

3.3.1 HISTÓRICO

A idéia de vulcanizar a borracha pela sua exposição à radiação de alta energia não é nova. Uma patente concedida a E.B. Newton em 1933, tratava da vulcanização da borracha sólida por sua exposição a raios catódicos de 250 kV [15]. A primeira publicação sobre a irradiação do látex, parece ser uma patente concedida a Dunlop Rubber Co, LTD. Em 1956, uma segunda patente registrada no Commissariat à l'énergie Atomique (CEA) em 1960, tratava dos trabalhos de A. Lamm e G. Lamm que tentavam melhorar o efeito do negro de fumo na borracha, irradiando o látex [16]. Entretanto, a vulcanização por este processo necessitava de doses de irradiação da ordem de 200 kGy, o que não tornava o processo econômico.

Segundo Puig [16], em 1961 Minoura e Asao irradiando o látex com raios gama, observaram que a adição de hidrocarbonetos clorados ao látex, reduzia a dose de irradiação para um valor próximo de 40 kGy; e que em 1968, Léveque, Puig e Roudeix irradiaram o látex com feixe de elétrons e observaram os mesmos fenômenos observados por Minoura e Asao na irradiação com raios gama.

Devido ao alto custo de irradiação, esse processo foi praticamente abandonado durante a década de 70.

Em 1982, foi implantado um projeto de cooperação na Ásia e região do Pacífico para o desenvolvimento de aplicações industriais de isótopos e tecnologia da radiação, sob a coordenação da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Os

países membros são: Austrália, Bangladesh, Índia, Indonésia, Japão, Sri Lanka e Tailândia. Uma planta piloto para a vulcanização do látex de borracha natural com radiação gama foi instalada no Centro de Aplicações de Isótopos e Radiação, na Agência Nacional de Energia Atômica (JAKARTA), Indonésia em 1983. Trabalhos de desenvolvimento do processo VLBNR vem sendo realizados desde 1986, no Instituto Japonês de Pesquisas Atômicas e Energéticas (JAERI), por cientistas da China, Indonésia, Japão, Malásia, Sri Lanka e Tailândia.

As pesquisas desenvolvidas por esses pesquisadores, mostraram que os artefatos produzidos pelo processo VLBNR, apresentam várias vantagens sobre os artefatos produzidos pelo método convencional de vulcanização com enxofre. Estas vantagens são: ausência de nitrosaminas, enxofre e óxido de zinco no artefato, baixa citotoxicidade, alta transparência e maciez.

Em 1991 iniciamos no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), pesquisas sobre o processo VLBNR com o objetivo de adquirir conhecimento sobre a ciência e tecnologia envolvidas.

3.3.2 RADIÓLISE DO LÁTEX

A) QUÍMICA DAS RADIAÇÕES

Química das radiações pode ser definida como uma parte da química que estuda as reações químicas que ocorrem na matéria, resultantes da absorção de energia provenientes das radiações ionizantes [17].

Radiação ionizante (RI) pode ser definida, como a radiação que tem energia suficiente para converter pelo menos uma molécula ou um átomo eletricamente neutro em um par de íons de cargas opostas. A energia proveniente da radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons, $E \approx 1,3 \text{ MeV}$) é 3×10^8 vezes maior que a necessária para romper as ligações químicas em compostos orgânicos ($E_L \approx 4 \times 10^{-9} \text{ eV}$), portanto essas ligações se quebram facilmente produzindo espécies altamente reativas, que se reconfiguram após um muito curto intervalo de tempo. Esta é a base físico-química do uso da radiação ionizante nas pesquisas de polímeros e nos processos industriais.

Ionização não é o único meio pelo qual a radiação deposita a sua energia na matéria. Um segundo mecanismo é a excitação, na qual um átomo ou uma molécula se encontra em um estado energético intermediário entre o fundamental e a ionização. Nestas condições o elétron não tem energia suficiente para ser ejetado do átomo ou da molécula para formar um par de íons.

É convencional usar o termo "ionizante" para radiações as quais tanto ionizam como excitam.

Cada espécie molecular tem elétrons quantizados em níveis de energia bem definidos. Portanto a energia requerida para a ionização, depende do orbital do qual o elétron é ejetado, e pode variar de alguns elétron-volts ($1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$) quando o elétron se encontra na camada de valência, para vários milhares de elétron-volts (keV), quando o elétron está situado em camadas internas próximas ao núcleo.

As radiações ionizantes podem ser divididas em dois

grupos. O primeiro consiste de partículas com cargas como os elétrons, prótons, partículas alfas e íons pesados, os quais tem energia suficiente para causar ionização na colisão com a matéria. A ionização provocada pelas partículas ocorre através de interações coulombianas. O segundo grupo consiste dos fótons (raios gama e raios x) e dos nêutrons, que não possuem cargas e provocam ionização de forma indireta. Os fótons ao interagirem com a matéria liberam elétrons secundários, e os nêutrons liberam núcleos de recuo secundários, que irão provocar a ionização e excitação [18]. Por exemplo, um único elétron secundário resultante da interação de um raio gama de 1,33 MeV de uma fonte de ^{60}Co é capaz de produzir 40.000 pares de íons.

Então, a maior diferença entre a interação de radiações que ionizam diretamente e, radiações que ionizam indiretamente, é que a última experimenta relativamente poucas colisões, cada uma envolvendo uma grande perda de energia, enquanto que na ionização direta ocorre um grande número de interações com pouca perda de energia em cada interação. Embora existam vários tipos de radiação ionizante, nos restringiremos a discutir a interação de elétrons e raios gama com a matéria.

Radiação eletromagnética, como os raios gama, podem penetrar cerca de um metro em um sólido ou em um líquido e, partículas com carga como os elétrons não penetram mais que alguns milímetros nos sólidos ou líquidos, e alguns centímetros nos gases.

Os raios gama ($E = 1,33 \text{ MeV}$) e os elétrons ($E = 1,5 \text{ MeV}$), interagem com os elétrons dos átomos dos materiais

irradiados. Portanto, o LBN irradiado com raios gama e elétrons ($E < 10 \text{ MeV}$), não se torna radioativo, podendo ser manipulado imediatamente após a irradiação.

O principal processo pelo qual os raios gama ($E = 0,5 \text{ a } 2 \text{ MeV}$) perdem energia ao interagir com a matéria, é pelo espalhamento Compton. Neste processo parte da energia é utilizada para ejetar o elétron orbital do átomo com considerável energia cinética e, o restante da energia continua no fóton espalhado até ser totalmente consumida. Outras duas formas de os raios gama perderem energia é o efeito fotoelétrico ($E < 0,5 \text{ MeV}$) e a produção de pares ($E > 2 \text{ MeV}$).

A interação dos elétrons com a matéria se dá por um processo de interações coulombiana. O elétron incidente ejeta o elétron orbital provocando ionização [19].

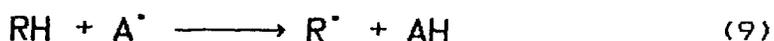
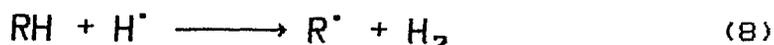
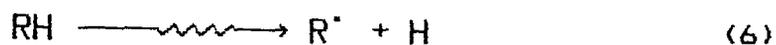
O efeito primário da radiação ionizante é então a produção de íons, estados excitados e elétrons lentos (termalizados). Em seguida essas espécies reagem de inúmeras formas, algumas das quais resultarão na produção de radicais livres. A maioria das mudanças químicas induzidas pela radiação, especialmente aquelas que ocorrem na fase líquida tem sido atribuídas a reações de radicais livres [17].

A radiação ionizante produz mudanças químicas e estruturais nos polímeros como: polimerização, reticulação, degradação, quebra de grupos laterais seguida da liberação de gás, mudanças na concentração e no caráter das duplas ligações, oxidação e outras transformações [20]. No látex de borracha natural, o principal evento é a reticulação.

B) MECANISMO DE REAÇÕES

Quando as moléculas da borracha, contidas no látex são irradiadas com raios gama ou feixe de elétrons, radicais de hidrogênio (H^\cdot) 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 6). Esses radicais intermoleculares se combinam produzindo a reticulação tridimensional das moléculas de borracha (reação 11). Este é o efeito direto da radiação na reticulação da borracha. O H^\cdot formado com elevada energia cinética, reage com outro H^\cdot (reação 10) ou arranca um outro H^\cdot da molécula de borracha (reação 8), produzindo radicais poliméricos que também são responsáveis pela reticulação. Este é o efeito indireto da radiação na reticulação da borracha.

Como o LBN é uma emulsão, a radiação ionizante também interage com as moléculas de água produzindo inúmeras espécies (reação 7), altamente reativas, que também podem atacar as moléculas da borracha, produzindo radicais poliméricos (reação 9) responsáveis pela reticulação. Radicais produzidos na radiólise da água, podem migrar para dentro das partículas de borracha no 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, o qual depende da dose de irradiação e do valor G (G é o número de radicais formados por 100 eV de energia absorvida) de cada composto [21].

C) EFEITO DO RADIOSENSIBILIZADOR

Radiosensibilizadores são substâncias com elevado valor de G, que quando adicionadas ao látex reduzem a dose de irradiação necessária para obter uma vulcanização adequada. A eficiência do radiosensibilizador no processo depende do seu valor de G e da extensão na qual é solúvel nos glóbulos de borracha. O radiosensibilizador deve possuir ainda uma baixa pressão de vapor, para que seja facilmente removido do artefato final.

Várias substâncias radiosensibilizadoras como hidrocarbonetos clorados e monômeros acrílicos monofuncionais e polifuncionais foram investigadas. Tetracloreto de carbono é facilmente absorvido pelos glóbulos de borracha no látex. Além disso, a ligação C-Cl tem uma energia de dissociação menor que a

ligação C-H, de forma que o CCl_4 produz uma grande quantidade de radicais quando submetido a irradiação, sendo portanto um eficiente acelerador. O CCl_4 apresenta o inconveniente de ser tóxico, sendo portanto inadequado na manufatura da grande maioria dos artefatos de borracha. Monômeros acrílicos monofuncionais se mostraram eficientes radiosensibilizadores. O acrilato de n-butila (An-B, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$) mostrou ser o mais eficiente, por apresentar um elevado valor de G, e por ser facilmente removido do artefato final. O An-B entretanto tende a desestabilizar quimicamente o látex. O hidróxido de potássio (KOH) quando adicionado ao látex antes da adição do An-B, proporciona estabilidade química ao látex [22]. Aroonvisoot e Mackuuchi [23] investigaram a utilização de hidroperóxidos como co-radiosensibilizadores do An-B. Eles observaram que o látex no qual era adicionado hidroperóxido antes de adicionar o An-B, era mais estável quimicamente que o látex contendo somente An-B. Entre os hidroperóxidos investigados, o hidroperóxido de t-butila (HPT-B, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) foi o mais eficiente co-radiosensibilizador no processo de vulcanização.

D) EFEITO DA TAXA DE DOSE

Os efeitos químicos resultantes da irradiação da matéria com raios gama e feixe de elétrons são os mesmos: ionização, excitação, formação de radicais, etc. Porém os raios gama e os elétrons, apresentam duas características distintas, que devem ser consideradas quando se deseja submeter um material a irradiação. A primeira característica é o poder de penetração da radiação no material como descrito anteriormente. A segunda característica é a

taxa de dose. Taxa de dose absorvida é a unidade de dose absorvida por unidade de tempo. A unidade de taxa de dose absorvida é $\text{JKg}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Joule por quilograma por segundo) no Sistema Internacional de Unidades e o nome é Gray por segundo (Gys^{-1}). Dose absorvida é definida como a quantidade de energia depositada pela radiação ionizante na matéria num determinado volume, dividida pela massa contida nesse volume. A unidade no Sistema Internacional de Unidades é JKg^{-1} (Joule por quilograma), e o nome é Gray (Gy), onde $1 \text{ Gy} = 1 \text{ JKg}^{-1}$.

Portanto, a taxa de dose (TD) de cada irradiador, determina o tempo que o material ficará submetido à irradiação para receber uma determinada dose. A taxa de dose do feixe de elétrons utilizados em nossas pesquisas ($\text{TD} \approx 91 \text{ kGy s}^{-1}$) é da ordem de 130.000 vezes maior que a da radiação gama ($\text{TD} \approx 7 \times 10^{-4} \text{ kGy s}^{-1}$).

Na maioria dos polímeros não se observam efeitos da taxa de dose. Zhonghai e Soorivarachchi [22, 24] investigaram o efeito da taxa de dose na vulcanização do látex e observaram que não existe efeito da taxa de dose sobre o látex puro, mas que a dose requerida para vulcanizar o látex aumentava com o aumento da taxa de dose, quando era adicionado ao látex substâncias radiosensibilizadoras. Os efeitos da taxa de dose ainda não foram bem compreendidos, entretanto existem três hipóteses prováveis.

Guamann e Hoigne [25], sugerem que a velocidade na qual radicais, moléculas excitadas, íons e elétrons são formados, como resultado da absorção da radiação ionizante, é proporcional à velocidade de absorção de energia, e que o valor de G é afetado

pela taxa de dose.

Em baixas taxas de dose, o grau de conversão é muito maior quando comparado com o obtido em altas taxas de dose, porque a velocidade de terminação é mais rápida em altas taxas de dose.

O'Donnel e Reichmains [20], dizem que é improvável que possam ocorrer efeitos diretos da taxa de dose, devido a baixa densidade espacial da ionização e excitação.

É sabido que os custos de irradiação com acelerador de elétrons são menores do que com fontes de ^{60}Co . Dessa forma é fundamental compreender os fenômenos envolvidos na vulcanização do LBN com feixes de elétrons, quando é adicionado ao LBN substâncias radiosensibilizadoras.

3.3.3 PROPRIEDADES

O látex de borracha natural apresenta um conjunto de propriedades físico-químicas (viscosidade, pH, estabilidade mecânica, densidade, tensão superficial e propriedades coloidais), que podem ser modificadas pela ação da radiação ionizante ou pela adição ao látex de agentes químicos. Da mesma forma as propriedades mecânicas (resistência à tração, alongação, módulo) do artefato final podem ser modificadas.

A) VISCOSIDADE

A viscosidade é definida como a propriedade de resistência à fluidez exibida internamente por um material, expressa em termos da relação entre a tensão de cisalhamento aplicada e a velocidade de deformação no cisalhamento. No caso da

viscosidade Newtoniana ou ideal, a razão entre a tensão de deformação e a velocidade de deformação é constante. O LBN apresenta um comportamento não-Newtoniano, significando que essa razão varia com a tensão de deformação. A viscosidade medida em nossos experimentos, foi a viscosidade dinâmica ou absoluta, medida em um viscosímetro rotacional em centiPoises (cP) [26].

O comportamento reológico de sistemas coloidais é geralmente muito complicado, refletindo não só características das partículas individualmente, mas também interações partículas - partículas e partículas - solvente [27]. Puig [16] observou que a viscosidade do látex puro aumenta com o aumento da dose absorvida. Ele também observou que o tipo e a concentração do radiosensibilizador modificam a viscosidade do látex vulcanizado tanto com raios gama, como com feixe de elétrons, e que essa alteração na viscosidade é parcialmente reversível. Zhongai [22] observou que a viscosidade não é influenciada significativamente pela taxa de dose. A viscosidade em nosso trabalho foi utilizada como um parâmetro de medida da estabilidade coloidal do LBN.

B) PROPRIEDADES MECANICAS

A borracha natural apresenta baixa resistência à tração quando não é vulcanizada, ou seja, embora as moléculas individuais possam se distender elásticamente, elas escorregam umas em relação às outras ao invés de se deformarem elásticamente. Entretanto, um certo grau de entrelaçamento evita esses movimentos intermoleculares e torna possível a deformação elástica sob tensão. Tais pontos fixos de entrelaçamento podem ser obtidos por

vários métodos, como a vulcanização com enxofre ou induzida com radiação ionizante. Obviamente, há um limite para a elasticidade obtida nas borrachas por ligações cruzadas [28]. A resistência à tração na ruptura, foi utilizada para quantificar o limite elástico das borrachas produzidas através do processo VLBNR.

Segundo a norma ANSI/ASTM D 412-80, que é o método padrão utilizado para determinar as propriedades da borracha sob tensão, a resistência à tração na ruptura (RT), pode ser definida como a tensão máxima aplicada durante o estiramento de um material até a ruptura, dividida pela área de secção transversal do material. Vários trabalhos foram realizados sobre os efeitos produzidos pela radiação e pela adição de radiosensibilizadores na RT do LBN vulcanizado por radiação ionizante.

Charlesb [15], observou que na maioria dos polímeros que reticulam sob irradiação, a máxima resistência à tração ocorre no mesmo grau de reticulação que é obtido por técnicas convencionais.

Puig [16], mostrou que a RT da borracha aumenta com o aumento da dose de irradiação até um valor máximo e a partir desse ponto decresce. Makuuchi e Nakayama [29], concluíram que para doses acima da dose correspondente ao valor máximo de RT obtido, o excesso de reticulação obtido suprime a mobilidade das cadeias moleculares reduzindo os valores de RT. Zhongai e Makuuchi [22], investigando sistemas RS concluíram que na DV a RT máxima obtida não é afetada de forma significativa pelo tipo e concentração do radiosensibilizador, embora tenda a diminuir lentamente em concentrações de radiosensibilizadores superiores a 4 phr (partes por cem de borracha seca).

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SF - IPER

CAPÍTULO 4

VULCANIZAÇÃO DO LBN COM FEIXE DE ELÉTRONS NA AUSÊNCIA DE RADIOSENSIBILIZADOR

Neste Capítulo, serão estudados alguns parâmetros quando o látex de borracha natural é vulcanizado com feixe de elétrons na ausência de radiosensibilizador. Esses parâmetros são: viscosidade, resistência à tração, taxa de dose, fração de volume, dose de vulcanização e a presença de ar.

4.1 INTRODUÇÃO

Como vimos no Capítulo 3, o principal efeito da interação da radiação ionizante com o látex de borracha natural, é a ocorrência de reações de reticulações, que modificam as propriedades plásticas da borracha para elásticas.

Três parâmetros são muito importantes para o processo VLBNR. A dose de irradiação com a qual se obtém a máxima resistência à tração (DV), o valor dessa resistência à tração máxima (RT), e o efeito produzido pela radiação na estabilidade coloidal do LBN.

Portanto, torna-se interessante investigar o efeito da vulcanização do LBN comercial com feixes de elétrons, já que há poucas investigações a esse respeito além de existir algumas

vantagens em utilizar aceleradores de elétrons.

A vulcanização induzida com feixe de elétrons foi estudada com o látex A em função dos parâmetros citados acima, e comparada com a vulcanização induzida com raios gama de látices comerciais A e B de diferentes procedências. Espectros de infra vermelho (IV) obtidos desses látices foram comparados com os descritos na literatura internacional.

4.2 METODOLOGIA

Os látices de diferentes procedências, utilizados neste trabalho, são designados como LBN A e LBN B.

O LBN A (concentrado a 60%, contendo 60,4% de borracha seca), foi irradiado em um porta amostra de alumínio de 60 cm³ de volume, de raio interno igual a 11 cm e espessura interna de 3 mm, em um acelerador de elétrons Dynamitron (I = 25 mA, E = 1,5 MeV), no intervalo de dose de 0 a 300 kGy (TD = 91 kGy s⁻¹), na presença de ar e à temperatura ambiente.

O LBN A e o LBN B (concentrado a 60%, contendo 61,6% de borracha seca) foram irradiados em mamadeiras de vidro pyrex de 130 cm³ de volume, em uma fonte de ⁶⁰Co tipo panorâmica da Yoshizawa Kiko Co LTD, no intervalo de dose de 0 a 300 kGy (TD = 7 x 10⁻⁴ kGy s⁻¹), na presença de ar e à temperatura ambiente.

As amostras irradiadas foram filtradas com uma peneira de 60 mesh. Foram medidas as viscosidades das amostras irradiadas em um viscosímetro Brookfield modelo VD II, com spindle n^o 1 e 2

(rotação do motor = 60 rpm) e posteriormente coaguladas por evaporação em porta amostras de vidro pyrex (dimensões internas = 170 mm x 200 mm x 2 mm), durante aproximadamente 48 horas à temperatura ambiente.

As placas de borracha obtidas foram lavadas com água destilada a 80°C por 30 minutos [30] em banho maria, para remover materiais hidrofílicos solúveis e melhorar a adesão entre os glóbulos de borracha [31]. Posteriormente, foram secas à temperatura ambiente e em seguida submetidas à tratamento térmico em uma estufa com circulação interna de ar a 100°C, por uma hora [30], para completa remoção da água.

De cada placa de borracha foram obtidos manualmente com uma faca de corte, estampa C da norma ASTM D 412.- 80, os corpos de prova para ensaios mecânicos. As espessuras dos corpos de prova foram medidas com um medidor de espessura da Ozaki Seisakusho Co LTD (0,001 x 2 mm). Os ensaios de tração à ruptura foram realizados em um dinamômetro da Instron, modelo 1125 (velocidade do travessão igual a 500 mm/min e, da carta de registro igual a 100 mm/min).

De cada placa de borracha (LBN A) foram obtidos 3 corpos de prova com um vazador Krause VDO 2 de 25 mm de diâmetro, para realizar os ensaios de fração de volume (FV). FV é a razão entre o volume do polímero, e o volume total (volume do polímero + o volume do solvente retido no polímero).

$$FV = \frac{V}{V + V_m} \quad (12)$$

onde V é o volume do polímero, e V_m o volume do solvente retido no polímero. Os corpos de prova são pesados e inchados com tolueno, da Carlo Erba de grau analítico, durante quatro dias à temperatura ambiente. Esse tempo foi estabelecido experimentalmente, como o tempo durante o qual os corpos de prova mantiveram a sua consistência de borracha. As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Mettler H 14 com precisão de ± 0,1 mg. Com as massas obtidas foram calculados o volume do polímero (d = 0,93 g/cm³) e o volume de tolueno retido no polímero (d = 0,87 g/cm³).

Filmes de aproximadamente 1 mm do LBN (A e B) não irradiados e LBN (B) irradiado em uma fonte de ⁶⁰Co (TD = 7 x 10⁻⁴ kGy s⁻¹ e dose = 40 kGy) foram obtidos por derrame em uma placa de vidro. Espectros IV dos filmes foram obtidos com um espectrofotômetro Bomem DA 3 FTIV com acessório de ATR da Spectra Tech.

4.3 INFLUÊNCIA DO AR NA VULCANIZAÇÃO DO LBN COMERCIAL

Siri-Upthum [32] e Utama [33] observaram que espectros IV de filmes preparados com diferentes látices eram iguais. Entretanto, eles observaram, em suas tentativas de determinar um látex que fosse mais adequado ao processo VLBNR, que embora os

látices não apresentassem diferentes constituições, apresentavam variações em suas composições. Eles também observaram que o total de sólidos no LBN aumenta com o aumento da idade da árvore, e que há uma tendência das árvores velhas terem um conteúdo de proteínas menor do que o das árvores jovens.

Espectros IV do LBN comercial A e B de dois seringais nacionais diferentes (Figura 3), mostram a presença dos mesmos grupamentos funcionais. Os espectros IV dos látices nacionais, são semelhantes aos obtidos por Siri-Upthum [32] e Utama [33] sugerindo que as principais substâncias componentes do látex não são afetadas por variações genéticas ou de clima e solo. As absorções mais importantes foram: vibração de estiramento C-H do CH₃ a 2960 cm⁻¹ e de C-H a 2850 cm⁻¹. Deformação de CH a 1447 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹. A vibração de estiramento C=C a 1660 cm⁻¹ e a deformação fora do plano do cis R'C=CHR'' a 837 cm⁻¹.

No espectro IV de um filme preparado com o LBN B comercial, irradiado com raios gama (Dose = 40 kGy, TD = 7 x 10⁻⁴ kGy s⁻¹), observa-se uma absorção em 1727 cm⁻¹ característica do estiramento C=O. Portanto o LBN irradiado na presença de ar, à temperatura ambiente é oxidado.

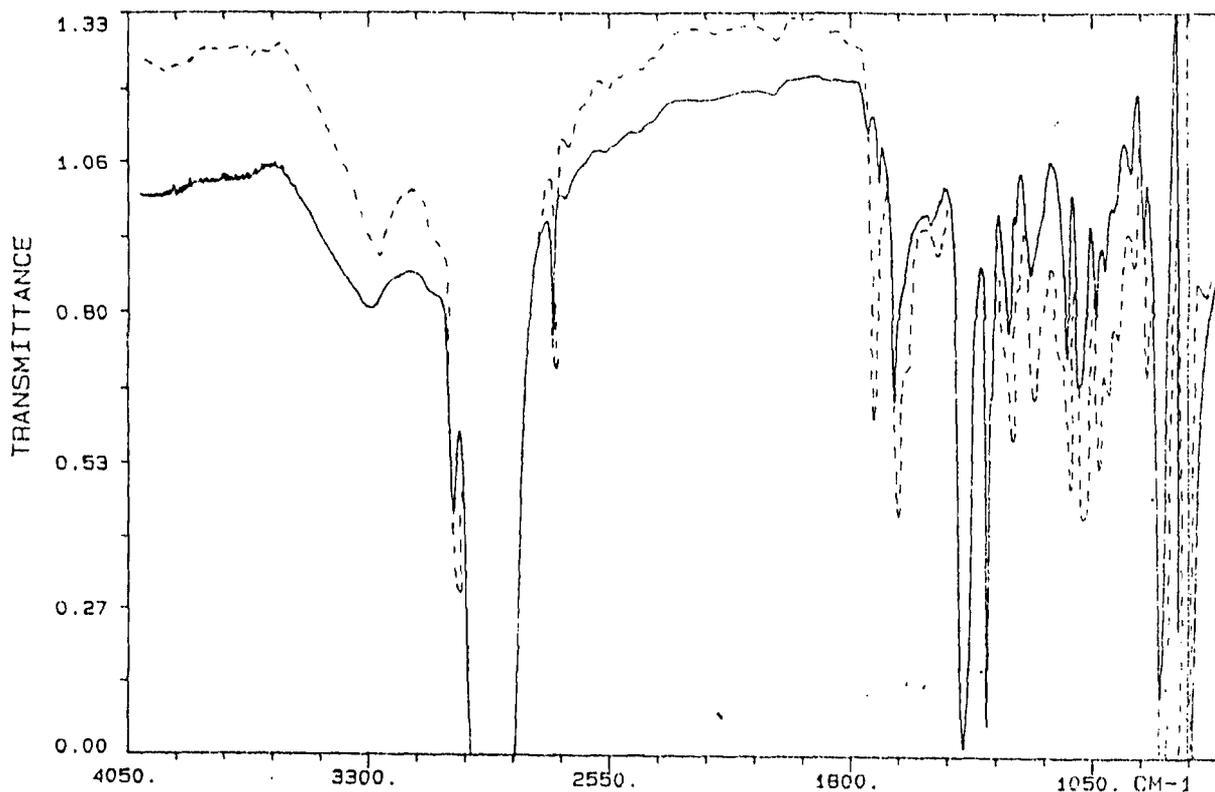


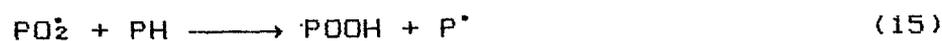
Figura 3 - Espectro IV do látex A e B não irradiado (—) e do látex B irradiado com raios gama (- -).

O mecanismo geral de auto-oxidação, que consiste de 3 etapas principais pode ser descrito assim:

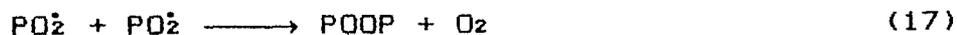
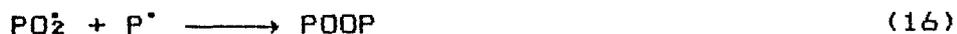
A) INICIAÇÃO



B) PROPAGAÇÃO



C) TERMINAÇÃO



Neste mecanismo P representa a cadeia polimérica e P[•] o radical polimérico formado durante a irradiação. É importante notar que o oxigênio é consumido nos passos (14) e (15), e o radical polimérico P[•] é consumido nos passos (16) e (18). Portanto, o termo auto-oxidativo é usado para indicar que cada radical polimérico P[•] consumirá um certo número de oxigênio, a menos que essa oxidação seja evitada [34]. Portanto, o anti-oxidante natural (complexo proteína - fosfatídeo) presente no LBN [35], não é eficiente para impedir os processos oxidativos na vulcanização induzida com raios gama, na presença de ar, porque a radiação afeta a sua eficiência [36]. O estudo da eficiência de anti-oxidantes no látex vulcanizado com radiação ionizante, vem sendo desenvolvido por outro pesquisador no IPEN-CNEN/SP.

4.4 EFEITO DA DOSE DE IRRADIAÇÃO NA DV NA RT E NA FV

A Tabela 3 apresenta os valores da RT em função da dose de irradiação do LBN A comercial vulcanizado com feixe de elétrons, e do LBN A e B comerciais vulcanizados com raios gama.

Tabela 3 - RT em função da dose de irradiação.

DOSE kGy	RT (MPa)	RT (MPa)	RT (MPa)
	LBN A (e^-)	LBN A (γ)	LBN B (γ)
0	3	4	4
20	8	-	-
40	14	-	-
100	23	18	15
160	-	-	20
200	14	26	22
250	-	23	21
300	3	19	15

Observa-se na Figura 4, obtida da Tabela 3, que a RT aumenta com o aumento da dose até atingir um valor máximo de RT, que corresponde a DV, e a partir desse valor começa a decair. Esse decréscimo é mais acentuado na vulcanização com feixe de elétrons.

O decréscimo da RT é atribuído a formação de uma estrutura altamente reticulada que restringe os movimentos intermoleculares impedindo a deformação elástica das cadeias [29]. O LBN A vulcanizado com feixe de elétrons apresentou uma DV = 100 kGy (RT = 23 MPa), enquanto que na vulcanização com raios gama, apresentou uma DV = 200 kGy (RT = 26 MPa). O LBN B vulcanizado com raios gama, apresentou uma DV = 200 kGy (RT = 22 MPa).

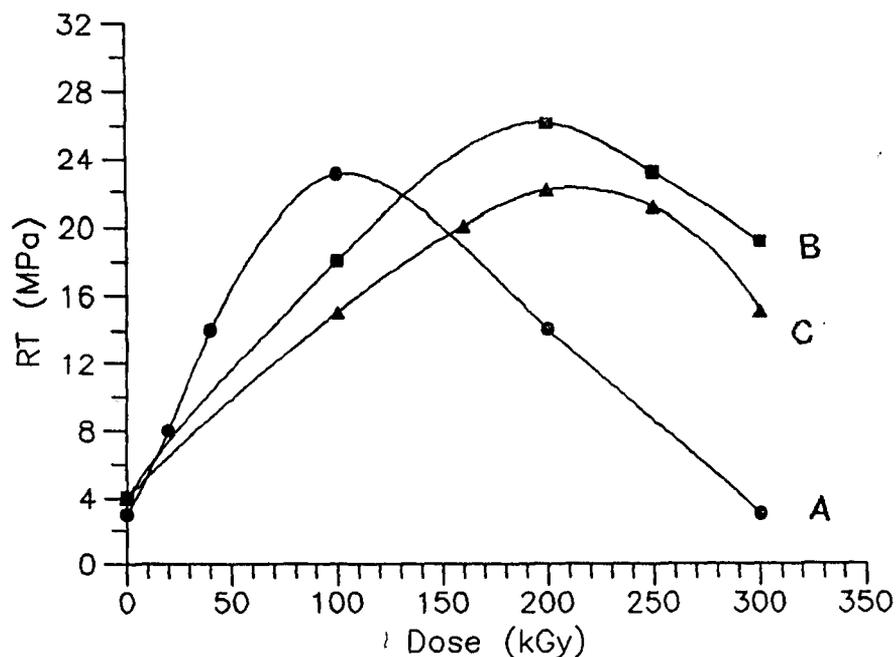


Figura 4 - Efeito da dose de irradiação na vulcanização do látex.

Látex A: a) elétrons, b) raios gama

Látex B: c) raios gama

Zhongai e Makuuchi [22] irradiando um LBN comercial com feixe de elétrons ($TD = 60 \text{ kGy s}^{-1}$) e com raios gama ($TD = 3 \times 10^{-4} \text{ kGy s}^{-1}$), obteve uma DV igual a 225 kGy com uma RT de 30 MPa (filme com espessura igual a 0,02 mm).

Puig [16] observou que a reticulação é mais eficiente quando as proteínas são removidas do látex, extraíndo-as com uma solução alcoólica de hidróxido de sódio e que, irradiando o LBN em elevadas taxas de dose, as proteínas que envolvem os glóbulos de látex são mais rapidamente destruídas do que em baixas taxas de

dose. Isto o levou a concluir que as proteínas são inibidoras no mecanismo de reticulação.

Também o efeito inibidor das proteínas na vulcanização do LBN induzida por radiação ionizante, foi observada na presença de RS. Siri-Upthum [32] estudando o efeito da concentração de proteínas, determinadas pelo método macro Kjeldhal de látices de sete origens diferentes, formulado com acrilato de 2 - etil hexil e CCl_4 na razão de 5:1, observou que a DV aumenta com o aumento da concentração de proteínas no látex, e que a RT aumenta com o aumento da concentração de proteínas até 0,28% do total de sólidos e então, decresce drasticamente.

As diferentes DV e RT observadas nas irradiações do LBN A, podem ser devido as diferentes concentrações de proteínas, como sugerido por Siri-Upthum e Puig. Outra causa possível para os diferentes valores de DV, observados na vulcanização do LBN A com raios gama e feixe de elétrons, é que o LBN A contém alguma substância inibidora que é adicionada ao látex durante a etapa de tratamento. Essa substância inibidora de radicais, assim como as proteínas e o anti-oxidante natural do látex, tem suas funções alteradas drasticamente na vulcanização com feixe de elétrons, devido a elevada taxa de dose, favorecendo desta forma os mecanismos de reticulação.

A diferença nos valores de RT do LBN A (26 MPa) e do LBN B (22 MPa), na vulcanização com raios gama, pode ser atribuída à composição do LBN. Substâncias não-borracha (ácidos graxos, resinas, carboidratos, etc.) podem afetar a RT, de forma que o aumento da concentração de substâncias não-borracha, provoca uma

redução na coesão inter-partículas, com uma conseqüente redução da RT [37].

A FV, obtida a partir de medidas de "swelling", dá uma idéia do grau de reticulação. A penetração do solvente na borracha é reduzida pelo aumento do grau de reticulação. Quanto maior é o grau de reticulação, maior é a fração de volume.

A Tabela 4 apresenta os valores de fração de volume (FV) em função da dose de irradiação para o LBN A vulcanizado com raios gama e com feixe de elétrons.

Tabela 4 - Fração de volume do LBN A em função da dose de irradiação.

DOSE (kGy)	FV (γ)	FV (e^-)
0	0,04	0,04
20	-	0,11
40	-	0,13
80	-	0,16
100	0,14	0,15
120	-	0,19
200	0,17	-
250	0,20	-
300	0,23	-

Da figura 5, obtida da Tabela 4, pode-se observar que a FV aumenta com o aumento da dose de irradiação para ambos os tipos de radiação ionizante. A FV aumenta acentuadamente na vulcanização com feixe elétrons, quando a dose aumenta de 0 a 20 kGy. A partir de 20 kGy a FV aumenta linearmente com o aumento da dose. Entretanto, na vulcanização com raios gama existe uma linearidade entre a FV e a dose, em todo o intervalo de dose estudado. Isto mostra o efeito da TD na vulcanização do látex.

Na vulcanização com feixe de elétrons os radicais poliméricos da borracha são sempre formados em maior concentração.

Uma observação importante nessas curvas é que, mesmo acima da DV, a FV continua a aumentar mostrando que a reticulação continua a ocorrer, e que a diminuição da RT se deve ao aumento do grau de reticulação.

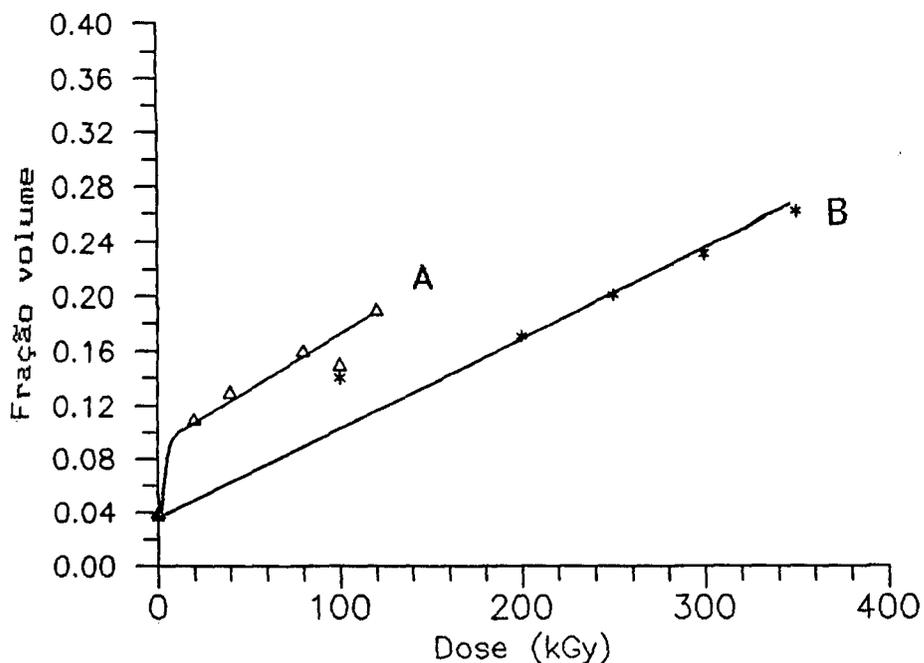


Figura 5 - Fração de volume do látex A comercial: a) feixe de elétrons (TD = 91 kGy s⁻¹), b) raios gama (TD = 7 x 10⁻⁴ kGy s⁻¹).

Outra observação importante, é que para uma mesma dose de irradiação, se obtém uma FV maior na vulcanização com feixe de elétrons do que na vulcanização com raios gama. Isto significa que a vulcanização com feixe de elétrons é mais efetiva do que a vulcanização com raios gama.

Embora as DV do LBN A, vulcanizado com raios gama e feixe de elétrons, sejam diferentes, correspondem à mesma fração

de volume (FV = 0,16). O fato das FV serem iguais nos leva a sugerir que existe um grau de reticulação associado à RT máxima, que é atingido com doses diferentes, dependendo do tipo de radiação ionizante utilizada em um determinado processo de vulcanização.

Da observação de que as FV apresentam valores iguais e de que as RT apresentam valores diferentes concluímos que a RT não depende somente do grau de reticulação obtido entre as moléculas do 1,4 cis - poliisopreno, mas também depende da coesão entre os glóbulos de borracha do LBN, que pode ser alterada pela modificação na concentração de proteínas nos glóbulos ou na concentração de substâncias não-borracha presentes no látex.

4.5 EFEITO DA TAXA DE DOSE NA DOSE DE VULCANIZAÇÃO

Zhongai e Makuuchi [22] mostraram que na ausência de radiosensibilizadores, não são observados efeitos da taxa de dose, irradiando o LBN comercial com raios gama ($TD = 10 \text{ kGy s}^{-1}$), e com feixe de elétrons ($TD = 60 \text{ kGy s}^{-1}$). A DV (225 kGy) e a RT (30 MPa), não aumentavam ou diminuíam com o aumento da taxa de dose. Esse comportamento não foi por nós observado, na vulcanização do LBN A comercial com raios gama ($TD = 7 \times 10^{-4} \text{ kGy s}^{-1}$) e feixe de elétrons ($TD = 91 \text{ kGy s}^{-1}$) como visto na Figura 4. Os diferentes valores de DV obtidos na vulcanização com raios gama (200 kGy), e com feixe de elétrons (100 kGy), podem ser atribuídos à presença de inibidores, como discutido no item 4.4.

4.6 EFEITO DA DOSE DE IRRADIAÇÃO NA VISCOSIDADE

A variação da viscosidade do LBN pode ser associada à mudança que ocorre no tamanho dos glóbulos de borracha contidos no LBN. A variação da viscosidade é decorrente da variação na estabilidade mecânica (estabilidade a agitação) do LBN, a qual está associada às modificações que ocorrem na camada protéica superficial dos glóbulos, que determina o equilíbrio elétrico da suspensão [16]. A variação na viscosidade do LBN A comercial em função da dose de irradiação, na vulcanização com raios gama e feixe de elétrons foi investigada. Observamos na Figura 6 obtida da Tabela 5, que a viscosidade não é afetada significativamente até a dose de 150 kGy, quando o látex é vulcanizado com ambos os tipos de radiação ionizante.

Tabela 5 - Viscosidade do LBN A comercial em função da dose.

DOSE (kGy)	VISCOSIDADE (cPs)	
	γ	e^-
0	83	83
100	-	96
150	106	94
200	129	112
250	164	111
300	200	177

O aumento da viscosidade observado acima dessa dose, na vulcanização com raios gama, pode ser atribuído a processos oxidativos que podem afetar a estabilidade elétrica da camada superficial dos glóbulos de borracha, já que é observada a presença do grupamento C=O característico de reações de oxidação no espectro IV do LBN B vulcanizado com raios gama na dose de 40 kGy. A viscosidade do LBN vulcanizado com elétrons permanece constante até a dose de 250 kGy. Na vulcanização com feixe de elétrons não espera-se que ocorram processos oxidativos porque o tempo de irradiação é muito curto, da ordem de segundos.

O aumento da viscosidade na irradiação com feixe de elétrons a partir de 250 kGy, se deve a uma elevação na temperatura do LBN devido ao aquecimento do porta - amostra de alumínio que possui um elevado coeficiente de condutividade térmica, em doses dessa grandeza, em uma elevada taxa de dose (91 kGy s^{-1}).

Na figura 6 observamos que a TD não afeta diretamente a viscosidade já que a mesma se mantém igual no intervalo de dose de 0 até 150 kGy, quando o LBN é vulcanizado com ambas radiações.

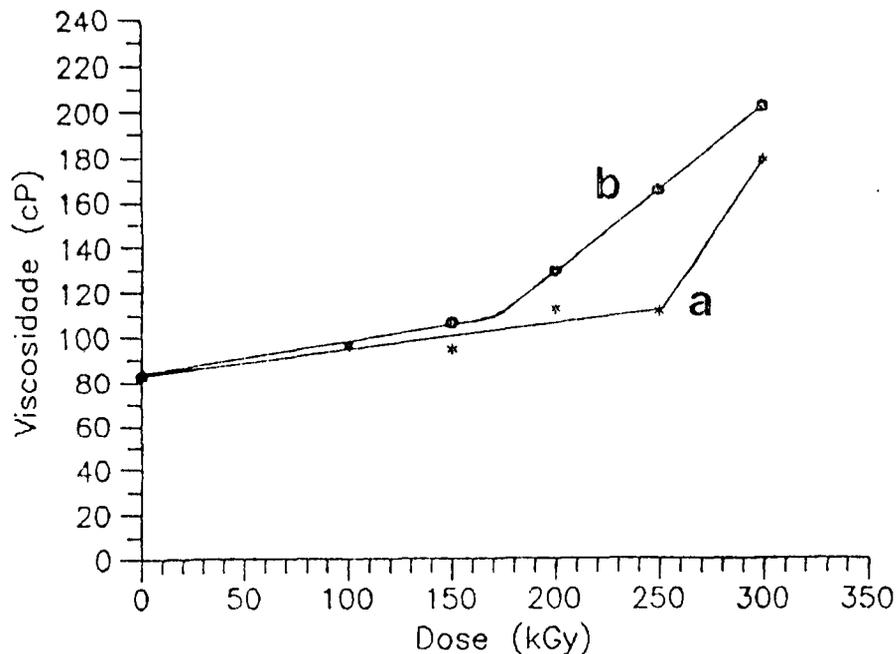


Figura 6 - Viscosidade do LBN A comercial em função da dose de irradiação, a) feixe de elétrons b) raios gama.

4.7 - CONCLUSÕES

Quando a vulcanização é induzida com radiação ionizante, a resistência à tração aumenta com o aumento da dose até a dose de vulcanização, decrescendo como consequência do excesso de reticulação. a fração de volume também aumenta com o aumento da dose para ambos os tipos de radiação ionizante. Tanto a fração de volume como a dose de vulcanização mostraram que na ausência de radiosensibilizadores a vulcanização do LBN A induzida com feixe de elétrons é mais eficiente.

A vulcanização induzida por raios gama na presença do ar, promove reações oxidativas.

É interessante ressaltar que o grau de reticulação ótimo, correspondente à resistência à tração máxima, é igual a 0,16 tanto para vulcanização induzida com raios gama como para a induzida com feixe de elétrons. Esse mesmo grau de reticulação ótimo é atingido em diferentes doses de vulcanização correspondentes a diferentes resistências máximas, conforme são as condições de vulcanização.

Os resultados obtidos mostram que a composição do látex pode influenciar, principalmente o processo de vulcanização induzida com feixe de elétrons. Na presença de inibidores a vulcanização induzida com feixe de elétrons é mais eficiente que a induzida com raios gama.

CAPÍTULO 5

VULCANIZAÇÃO DO LBN COM FEIXE DE ELÉTRONS NA PRESENÇA DE RADIOSENSIBILIZADOR

Neste Capítulo serão estudados os mesmos parâmetros citados no Capítulo 4, na vulcanização do LBN A induzida com feixe de elétrons na presença de radiosensibilizador. Os radiosensibilizadores estudados foram o tetracloreto de carbono e o acrilato de n-butila na presença e na ausência do co-radiosensibilizador que é o hidroperóxido de t-butila.

5.1 INTRODUÇÃO

Como já mencionado, quando o LBN é irradiado com radiação ionizante à uma determinada dose, adquire boas propriedades mecânicas. Entretanto, a dose de vulcanização (DV) para se obter uma borracha com propriedades mecânicas aceitáveis é elevada, o que torna o processo inviável do ponto de vista económico.

Como vimos no Capítulo 4, na vulcanização com raios gama a dose de vulcanização foi igual a 200 kGy, e na vulcanização com feixe de elétrons foi igual a 100 kGy, na ausência de radiosensibilizador.

A vulcanização induzida com radiação ionizante se

processa através de mecanismos de radicais livres [21], dessa forma substâncias que apresentam alto valor de G, denominadas de radiosensibilizadores (RS), foram investigadas.

Hidrocarbonetos halogenados e monômeros polifuncionais foram as primeiras substâncias utilizadas como radiosensibilizadores na vulcanização do LBN com raios gama [6].

Puig [16] obteve uma DV da ordem de 30 kGy vulcanizando o LBN com 4 phr de CCl₄, na presença de 0,2 phr de laurato de potássio (LK). Doses de vulcanização da mesma ordem foram obtidas na vulcanização do LBN radiosensibilizado com monômeros polifuncionais, entretanto, ao contrário do que era esperado, eles não foram tão eficazes quanto o CCl₄ e monômeros monofuncionais como o acrilato de n-butila (An-B) [22].

Na vulcanização com raios gama Zhongai e Makuuchi [22] conseguiram, pela adição de 5 phr do monômero monofuncional An-B, reduzir a DV para 15 kGy. Mas este monômero afeta a estabilidade coloidal do LBN. Eles investigaram uma série de substâncias surfactantes que aumentam a estabilidade do LBN contendo An-B. Determinaram que hidróxido de potássio (KOH) é o melhor agente estabilizante e que 0,2 phr é a concentração mínima para manter a estabilidade do LBN com 5 phr de An-B.

Aroonvisoot e Makuuchi [23], investigaram hidroperóxidos que poderiam ser utilizados como co-radiosensibilizadores para o An-B, e observaram que com a adição de 0,1 phr de hidroperóxido de tercio-butila (HPT-B), antes da adição de 5 phr de An-B, a DV foi reduzida para 8 kGy, na vulcanização com raios gama.

Então, como descrito na literatura internacional o CCl₄

e o An-B são os melhores RS conhecidos para o processo VLBNR induzido por raios gama. O efeito desses radiosensibilizadores no processo VLBNR, induzido por feixe de elétrons, será discutido a seguir e comparado com o efeito observado na vulcanização com raios gama.

5.2 METODOLOGIA

Os radiosensibilizadores CCl_4 e An-B, os estabilizantes coloidais hidróxido de potássio (KOH), laurato de potássio (LK) e hidróxido de amônio (NH_4OH), e o co-radiosensibilizador Hpt-B todos de grau analítico, foram utilizados sem qualquer purificação.

As concentrações de reagentes utilizadas, expressas em partes por cem de borracha seca (phr), foram as indicadas pela literatura internacional. O látex utilizado foi o látex A comercial. A preparação das formulações de látex segue a seguinte metodologia:

FORMULAÇÃO A

- 4 phr de CCl_4
- 0,5 phr de LK
- solução de NH_4OH a 1,7%.

Uma emulsão contendo 4 phr de CCl_4 e 0,5 phr de LK foi preparada de forma que a adição diluiu o látex A em 50% de sólidos totais. Uma parte da emulsão de LK (2/3) foi adicionada ao látex para manter a estabilidade coloidal. Ao restante da emulsão de LK

é adicionado o CCl_4 , sendo então agitada vigorosamente com um agitador mecânico da Fisatom modelo 710 durante 30 min.

A emulsão de CCl_4/LK foi adicionada ao LBN juntamente com a solução de NH_4OH . A solução de NH_4OH a 1,7% foi adicionada para manter a concentração de amônia na solução. Essa mistura é homogeneizada com agitação branda por uma hora e amadurecida por 16 horas, à temperatura ambiente, antes de ser irradiada.

Nas formulações B e C a concentração de RS foi a mesma utilizada na formulação A, com o objetivo de comparar a eficiência dos RS.

FORMULAÇÃO B

- 4 phr de An-B
- 0,2 phr de KOH em solução a 10%
- solução de NH_4OH a 1,7%

O teor de sólidos totais do LBN A foi reduzido a 50% pela adição da solução de KOH e NH_4OH , sob agitação mecânica branda durante uma hora. Essa emulsão permaneceu maturando por 16 horas à temperatura ambiente. O An-B foi adicionado gota a gota a essa emulsão maturada sob agitação mecânica branda, que continuou por mais uma hora antes da irradiação.

FORMULAÇÃO C

- 4 phr de an-B
- 0,1 phr de HPT-B
- 0,2 phr de KOH em solução a 10%

-solução de NH_4OH a 1,7%.

O teor de sólidos totais do LBN A também foi reduzido a 50% pela adição da solução de KOH e NH_4OH , sob agitação. O HPt-B foi adicionado gota a gota à emulsão, permanecendo ainda uma hora sob agitação branda para completar a homogeneização. A emulsão permaneceu maturando por 16 horas à temperatura ambiente. Então o An-B é adicionado como descrito na formulação B, antes da irradiação.

O LBN A formulado foi irradiado com feixe de elétrons em um intervalo de dose de 0 a 120 kGy com taxas de dose de $7 \times 10^{-4} \text{ kGy s}^{-1}$ a 91 kGy s^{-1} .

O tratamento pós-irradiação foi o mesmo descrito na metodologia apresentada no item 4.2, do Capítulo 4.

Emulsões de LBN A contendo 0, 2, 4, 5, 7 e 10 phr de An-B, preparadas da mesma forma que na formulação C, foram vulcanizadas com feixe de elétrons ($\text{TD} = 23 \text{ kGy s}^{-1}$), com uma dose de 50 kGy.

As medidas de RT, FV, e viscosidade foram realizadas como descrito no item 4.2 do Capítulo 4.

5.3 EFEITO DO RADIOSENSIBILIZADOR

Será estudado comparativamente o efeito de 3 sistemas de RS na vulcanização induzida com feixes de elétrons: a) 4 phr de CCl_4 /0,5 phr de LK; b) 4 phr de An-B/0,2 phr de KOH; c) 4 phr de An-B/0,2 phr de KOH/0,1 phr de HPt-B. As propriedades pelas quais esses RS serão estudados são: a viscosidade, a RT e a DV.

5.3.1 EFEITO DO RADIOSENSIBILIZADOR NA VISCOSIDADE

É conhecido que os RS utilizados na vulcanização do LBN tem um grande efeito na viscosidade do LBN [22]. A variação da viscosidade em função da dose de irradiação do LBN contendo 4 phr de CCl₄, 4 phr de An-B e 4 phr de An-B/0,1 phr de HPT-B, vulcanizado com feixe de elétrons, é mostrada na figura 7 obtida da tabela 6.

Tabela 6 - Viscosidade do LBN A radiosensibilizado

DOSE (kGy)	VISCOSIDADE (cPs)		
	CCl ₄	An-B	An-B/HPT-B
0	15	16	18
10	14	17	21
20	14	17	18
30	16	19	-
40	16	17	20
60	32	19	21
100	192	22	23

A viscosidade do LBN A contendo CCl₄ aumenta consideravelmente em doses superiores a 50 kGy. Entretanto a viscosidade do LBN contendo An-B ou An-B/HPT-B não é alterada no intervalo de dose estudado.

É interessante notar que CCl₄ e An-B mostram

comportamentos diferentes na vulcanização induzida com feixe de elétrons. CCl_4 aumenta a viscosidade do LBN devido a formação de HCl , que altera o pH do meio (reação 20) e, principalmente, devido a introdução de átomos de cloro na molécula polimérica do 1,4 cis-poliisopreno, através de reações de substituição (reação 22).

O An-B não altera a viscosidade porque feixes de elétrons reduzem a concentração residual do An-B, o qual altera a densidade de cargas negativas da superfície protéica dos glóbulos de borracha, desestabilizando quimicamente o látex [22].

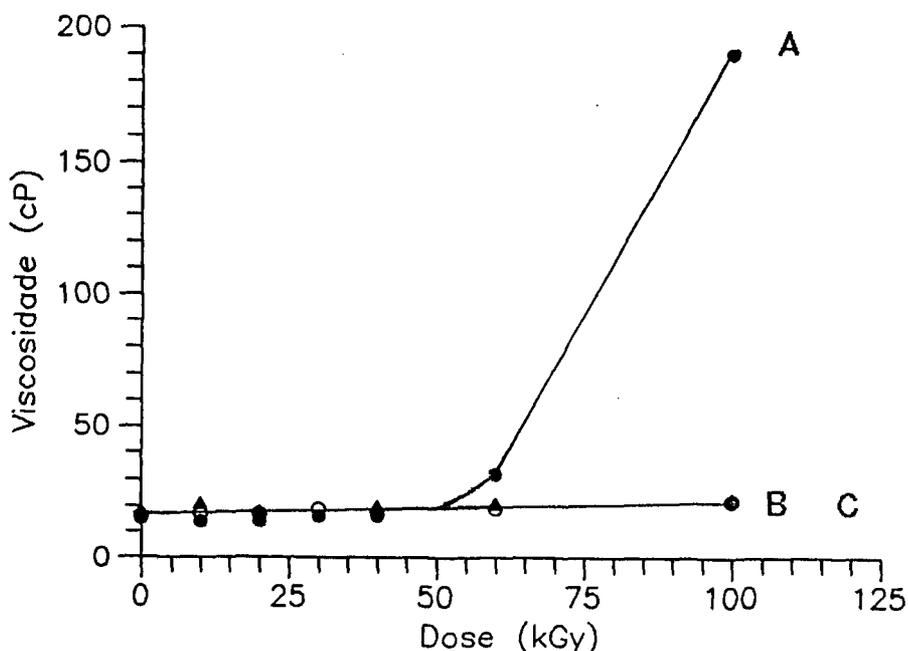


Figura 7 - Viscosidade do látex irradiado com elétrons ($\text{TD} = 23 \text{ kGy s}^{-1}$): a) CCl_4 (4 phr), b) An-B (4 phr), c) An-B (4 phr)/HPt-B (0,1 phr).

5.3.2 EFEITO NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E NA DOSE DE VULCANIZAÇÃO

O efeito do radiosensibilizador na DV do LBN A formulado nas condições descritas no item 5.2 é observado na Figura 8, obtida da tabela 7.

Tabela 7 - Efeito do radiosensibilizador na resistência à tração (TD = 23 kGy s⁻¹)

DOSE (kGy)	RT (MPa)		
	CCl ₄	An-B	An-B/HPt-B
0	4	5	6
5	-	-	7
10	9	9	10
15	-	-	13
20	13	16	14
30	-	-	-
40	18	23	26
60	16	22	24
100	11	16	15

A Figura 8 mostra que a RT aumenta com o aumento da dose, até atingir um valor máximo correspondente à DV, e então começa a decrescer, como observado na vulcanização na ausência de RS.

A DV para o LBN A, formulado com 4 pbs de CCl₄, é igual a 35 kGy (RT = 18 MPa), enquanto que a DV do LBN contendo 4 pbs de An-B é igual a 45 kGy (RT = 24 MPa), mostrando que o An-B é mais

eficiente radiosensibilizador do que o CCl_4 na vulcanização induzida com feixe de elétrons. A presença desses radiosensibilizadores reduziu a DV em torno de 60%, de 100 kGy para 35 kGy (CCl_4) e para 45 kGy (An-B). Portanto efeito do radiosensibilizador foi o de favorecer os mecanismos de reticulação, permitindo um maior grau de reticulação em menores doses de irradiação. Entretanto a adição de HPt-B não reduziu a DV, como observado na vulcanização induzida com raios gama [23], o que nos induziu a concluir que feixes de elétrons afetam a capacidade do HPt-B de participar efetivamente dos mecanismos de reticulação.

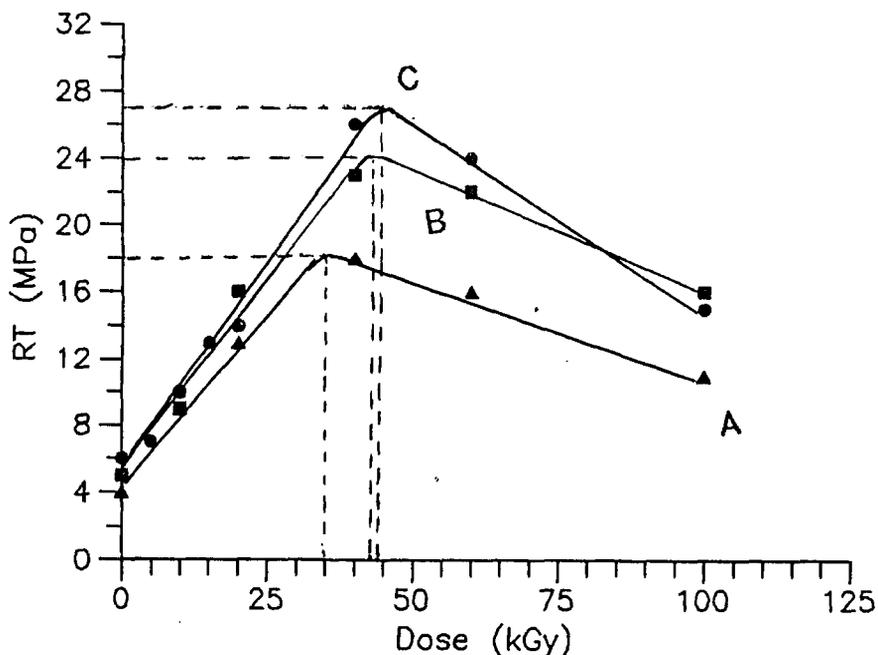
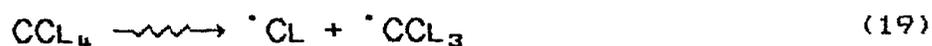


Figura 8 - Efeito do radiosensibilizador na vulcanização induzida por elétrons: a) 4 phr de CCl_4 ; b) 4 phr de An-B; c) 4 phr de An-B/0,1 phr de HPt-B.

Puig [16] sugeriu que a vulcanização induzida com raios gama ocorre através de um mecanismo de radicais livres. Hien [38] mostrou que o efeito do CCl_4 é o de aumentar o valor de G de reticulação, de 3 para 17. A ligação C-Cl tem uma energia de dissociação menor do que a ligação C-H, de forma que o CCl_4 produz mais radicais sob irradiação do que a borracha natural [29]. O mecanismo de reticulação é o seguinte:



onde RH representa a molécula da borracha e R^\cdot o radical polimérico. Isto mostra que o átomo de cloro não participa da reação de reticulação (reação 23), mas aumenta a concentração de radicais (reação 20).

Siri-Upathum *et alii*. [39] mostraram que com a adição de An-B a redução na DV se deve à enxertia de An-B sobre as moléculas poliméricas do 1,4 cis - poliisopreno através de um mecanismo de radicais livres como sugerido por Puig [16], formando uma ponte intermolecular de homopolímero. Portanto o CCl_4 e o An-B induzem a vulcanização do LBN por mecanismos diferentes.

Diante dos resultados observados, consideramos o sistema radiosensibilizador An-B/HPt-B o mais adequado dentre os estudados na vulcanização com feixe de elétrons, por apresentar uma melhor

combinação de DV/RT (45 kGy/26 MPa) do que a obtida com An-B (45 kGy/24 MPa) e com CCl₄ (35 kGy/18 MPa). Também o An-B/HPt-B é facilmente removido do artefato final como é o An-B e, a borracha obtida com esse RS apresenta uma melhor transparência e maciez do que a obtida com An-B ou CCl₄, como foi observado visualmente.

5.4 VULCANIZAÇÃO NA PRESENÇA DE An-B/HPt-B/KOH.

Cita a literatura internacional que o melhor sistema RS para a vulcanização induzida com raios gama é An-B (5 phr)/HPt-B (0,1 phr)/KOH (0,2 phr). Mas não foi encontrado nenhum trabalho sobre o comportamento desse RS na vulcanização induzida com feixe de elétrons. Como já observado anteriormente, na vulcanização induzida com feixe de elétrons (figura 8), o An-B é melhor RS do que o CCl₄ e, a presença de HPt-B, como co-radiosensibilizador do An-B, aumenta ligeiramente a RT de 24 MPa para 27 MPa, mantendo a DV = 45 kGy. Portanto neste ítem será estudado esse RS na vulcanização induzida com feixe de elétrons e comparada com a induzida com raios gama. Alguns parâmetros como RT, FV, DV, concentração e viscosidade serão estudados.

5.4.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE An-B

Como se sabe tanto o An-B como o HPt-B desestabilizam o LBN e, na presença de KOH, a neutralização das cargas negativas dos glóbulos de borracha é diminuída. É importante estudar o efeito da concentração do An-B, presente em maior quantidade no sistema RS, na estabilidade do látex irradiado na vulcanização

induzida com feixe de elétrons.

A Figura 9, mostra que o aumento da concentração de An-B no sistema An-B/HPt-B/KOH, vulcanizado com feixe de elétrons (dose = 50 kGy, TD = 23 kGy s⁻¹), provoca um aumento da viscosidade, no intervalo de concentração estudado. O An-B desestabiliza o LBN.

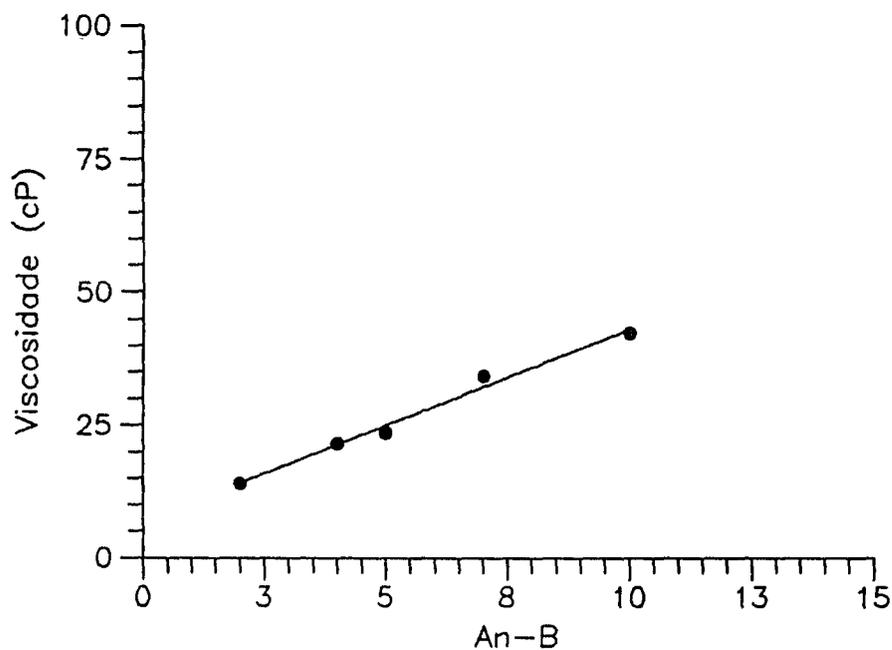


Figura 9 - Efeito da concentração de An-B na viscosidade do LBN A vulcanizado com feixe de elétrons.

A Figura 10, obtida da Tabela 8, mostra o efeito da concentração de An-B na RT, na presença de 0,1 phr de HPt-B e 0,2 phr de KOH, na vulcanização induzida com feixe de elétrons. A RT aumenta com o aumento da concentração até 5 phr (RT = 27 MPa) e, a

partir dessa concentração, a RT começa a decrescer com o aumento da concentração de An-B.

Aronvisoot e Makuuchi [23] mostraram também que, na vulcanização induzida com raios gama, ocorre o mesmo comportamento, com filmes de 0,02 mm de espessura. Encontraram que 5 phr também é a melhor concentração de An-B. A Figura 10 também mostra que se pode trabalhar no intervalo de concentração de 4-6 phr com ligeira alteração da RT.

Tabela 8 - Efeito da concentração de An-B na RT

DOSE (kGy)	RT (MPa) e^{-}
0	3
2	18
4	26
5	27
7	24
10	17

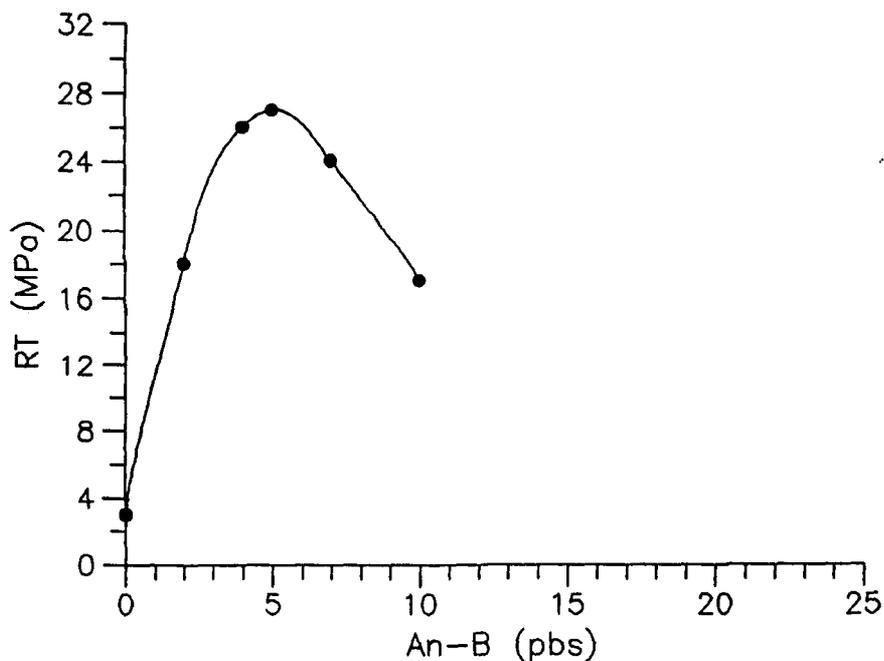


Figura 10 - Efeito da concentração de An-B na RT (50 kGy; TD = 23 kGy s⁻¹).

5.4.2 EFEITO DA TAXA DE DOSE

Taxa de dose, é a quantidade de energia depositada sobre a matéria na unidade de tempo. Cita a literatura [22] que à medida que a dose absorvida pelo LBN radiosensibilizado na unidade de tempo aumenta, a dose de vulcanização também aumenta. As causas para esse fenômeno ainda não estão claras. A ocorrência desse efeito será avaliado em função da DV e da RT.

Em baixas taxas de dose, o grau de enxertia do An-B no 1,4 cis poliisopreno é muito maior, quando é comparado com o obtido em altas taxas de dose, porque a velocidade de terminação é mais rápida, como consequência da alta concentração de radicais. Essa observação está de acordo com Gaumann e Hoigne [25], os quais verificaram que, a velocidade na qual intermediários reativos (radicais, ions, elétrons, etc.) são formados, é proporcional à velocidade de absorção de energia. Também observaram que o valor de G é afetado pela taxa de dose.

Considerando essas observações e que a DV (dose necessária para obter a RT máxima) está associada a um grau ótimo de reticulação, espera-se que em TD maiores se necessite de doses de irradiação maiores para se atingir o grau ótimo de reticulação. Ao contrário, baixas taxas de dose exigem doses de vulcanização menores.

As Figuras 11 A a 11 F, obtidas da Tabela 9 mostram que a dose de vulcanização de 10 kGy com uma TD = $7 \times 10^{-4} \text{ kGy s}^{-1}$, aumenta para 75 kGy quando a TD = 91 kGy s^{-1} . A DV aumenta com o aumento da taxa de dose. Esse resultado está de acordo com os obtidos por Zhonghai e Makuuchi [22].

TABELA 9 - Resistência à tração (MPa) em função da taxa de dose.

DOSE (kGy)	TAXA DE DOSE (kGy s ⁻¹)					
	7 x 10 ⁻⁴	10	15	23	50	91
0	4	4	4	4	4	4
5	15	6	5	-	-	-
10	23	10	7	10	-	-
20	18	16	11	14	9	12
40	18	20	18	-	15	15
50	-	-	-	27	-	-
60	16	20	19	24	21	21
100	13	18	13,5	14	15,5	19
120	-	-	-	-	-	15

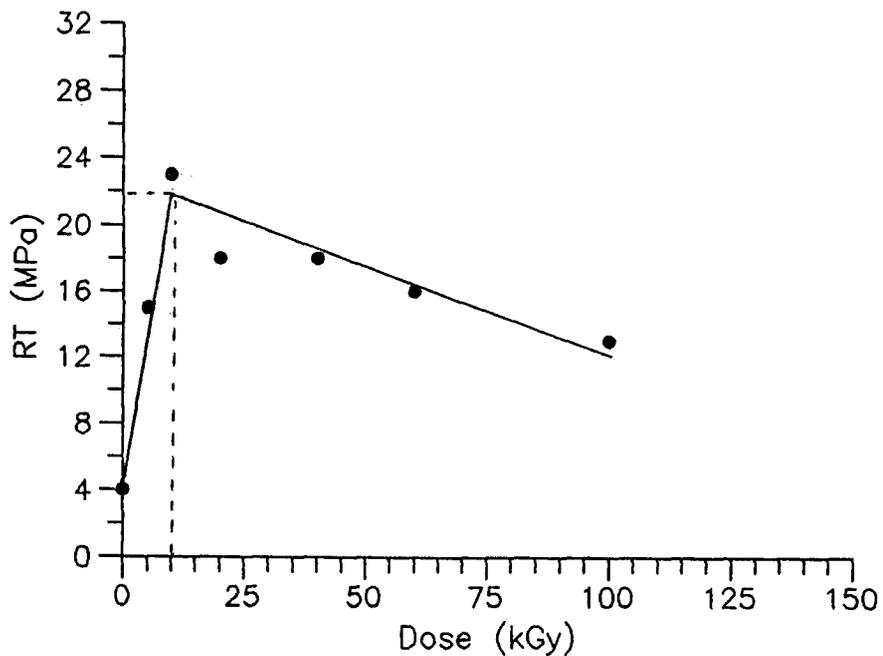


Figura 11 A - Efeito da taxa de dose (7 x 10⁻⁴ kGy s⁻¹) na DV.

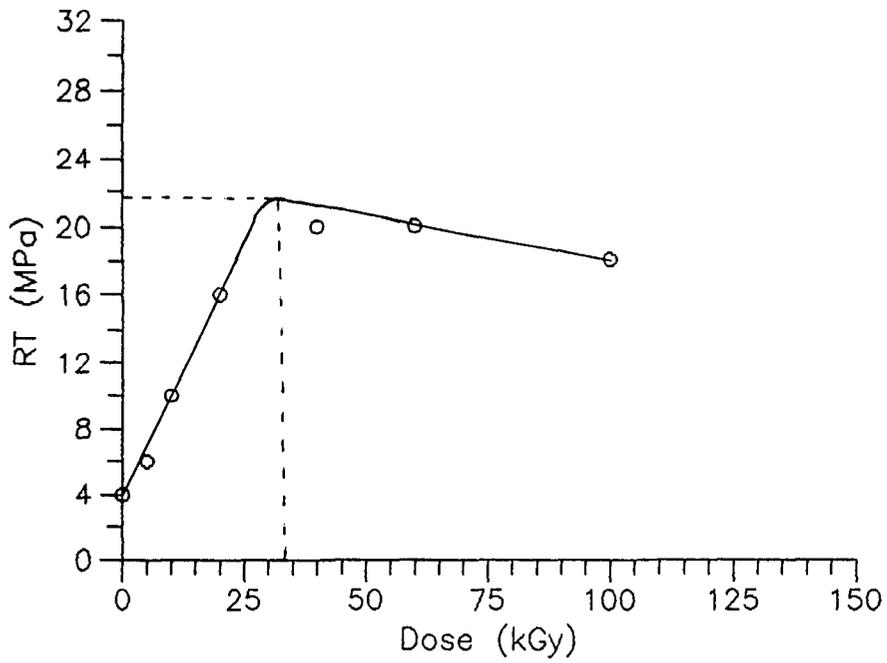


Figura 11 B - Efeito da taxa de dose (10 kGy s^{-1}) na DV.

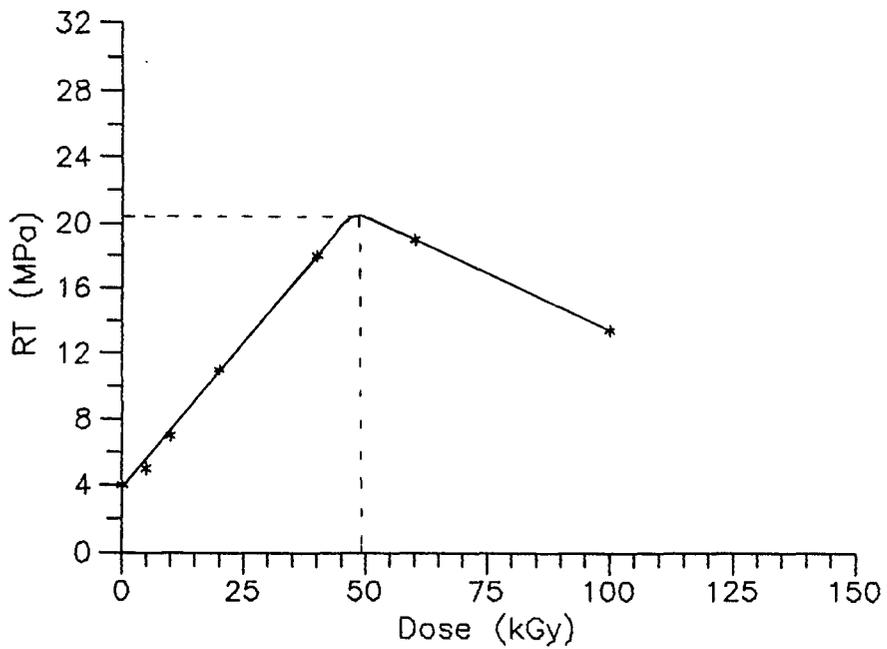


Figura 11 C - Efeito da taxa de dose (15 kGy s^{-1}) na DV.

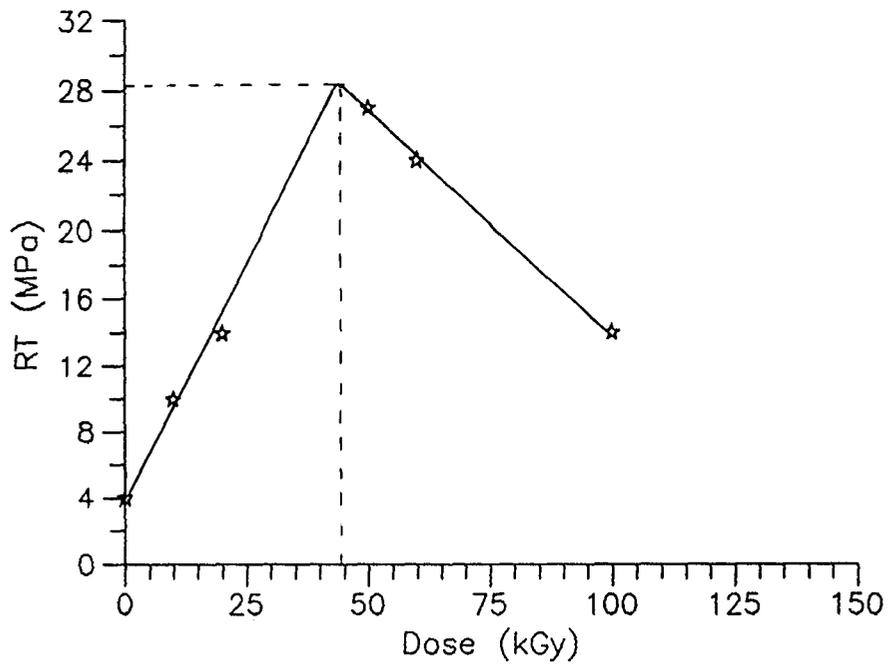


Figura 11 D - Efeito da taxa de dose (23 kGy s^{-1}) na DV.

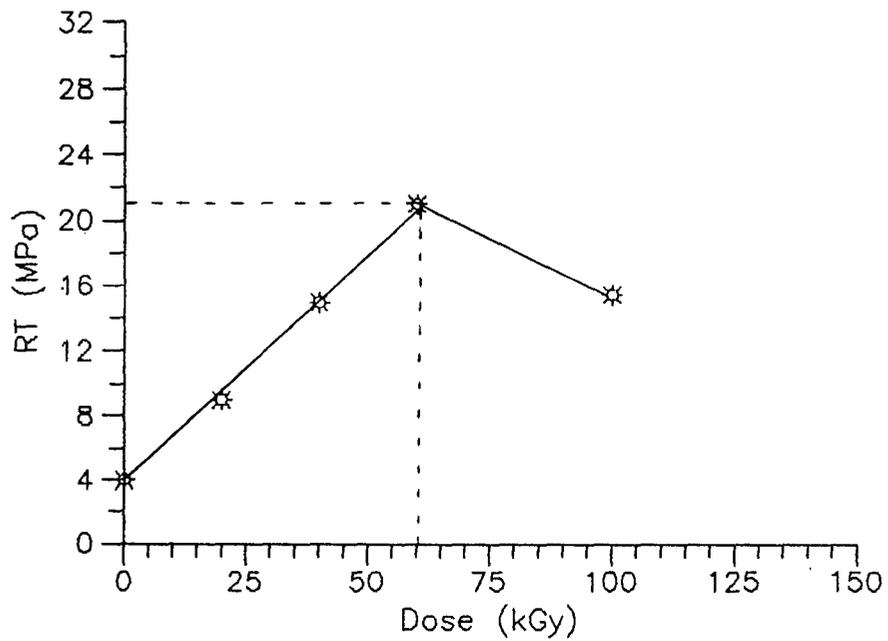


Figura 11 E - Efeito da taxa de dose (50 kGy s^{-1}) na dv.

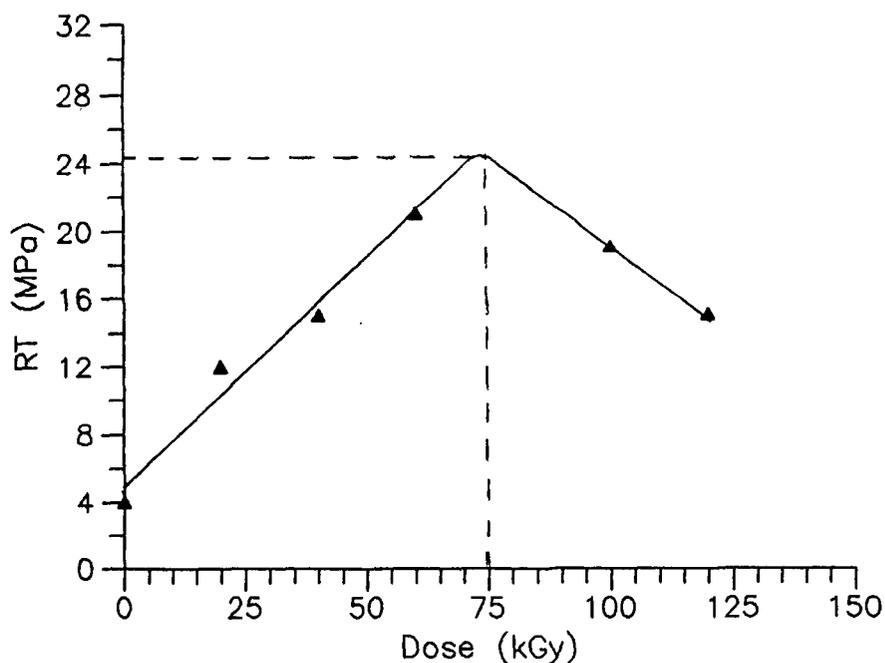


Figura 11 F - Efeito da taxa de dose (91 kGy s^{-1}) na DV.

O efeito da TD ocorre na cinética das reações envolvidas no processo de reticulação. Soorivarachchi et alii [24] mostraram que existe uma interdependência linear entre o grau de reticulação e a taxa de dose. Também determinou experimentalmente a dependência da velocidade de vulcanização com a taxa de dose:

$$R_{vul} = K_2 I^{0,75} \quad (24)$$

onde K_2 é uma constante e I a taxa de dose.

As doses de vulcanização, obtidas em diferentes taxas de dose estão apresentadas na tabela 10. Como era esperado, a menor DV (10 kGy) foi a obtida na vulcanização com raios gama ($TD = 7 \times 10^{-4} \text{ kGy s}^{-1}$). Na vulcanização com feixe de elétrons, a

melhor DV (45 kGy) foi a obtida com uma TD de 23 kGy s⁻¹.

Tabela 10 - Efeito da taxa de dose na vulcanização

TIPO DE RADIAÇÃO	TD (kGy s ⁻¹)	DV (kGy)	RT (MPa)
gama	7 x 10 ⁻⁴	10	22
elétrons	10	30	22
elétrons	15	48	20
elétrons	23	45	28
elétrons	50	60	21
elétrons	91	75	24

Apesar da resistência à tração na ruptura em TD = 23 kGy s⁻¹, seja 28 MPa, podemos considerar que a variação da TD nesse intervalo estudado, não afeta de forma significativa a RT. Zhonghai e Makuuchi [22] observaram que a RT diminui lentamente com o aumento da TD.

Embora um aumento elevado da TD, proporcionado por aceleradores de elétrons quando comparados com fontes de raios gama, aumente a DV mantendo a RT praticamente constante, o tempo de irradiação é extremamente curto indicando que a vulcanização induzida com feixe de elétrons é um processo conveniente.

5.4.3 EFEITO DA DOSE

O efeito da dose na RT e na FV foi estudado na vulcanização do LBN A contendo 5 phr de An-B/0,1 phr de

HPT-B/0,2 phr de KOH, induzida tanto com feixe de elétrons (TD = 23 kGy s⁻¹, como com raios gama (TD = 7 x 10⁻⁴ kGy s⁻¹).

A figura 12 obtida da Tabela 11, mostra o mesmo comportamento da RT em função da dose, observado na vulcanização na ausência de radiosensibilizador, isto é, a RT aumenta até a DV, que corresponde a máxima RT, e a partir desse valor decresce acentuadamente.

Na ausência de RS as DV foram de 100 kGy (feixe de elétrons) e de 200 kGy (raios gama). Na presença do RS as respectivas DV foram 45 kGy (RT = 28 MPa) e 10 kGy (RT = 23 MPa). Esses valores mostram um efeito da TD no RS. Mostram também que na vulcanização com feixe de elétrons a RT é maior, embora a DV seja 4,5 vezes maior que na ausência de RS. Entretanto o tempo de irradiação com feixe de elétrons é de 2 segundos enquanto que com raios gama é de cerca de 4 horas. Portanto esse sistema de RS é mais eficiente para reduzir a DV na vulcanização induzida com raios gama (20 vezes) e torna o processo de vulcanização induzido com feixe de elétrons mais vantajoso.

Tabela 11 - Efeito da dose na RT do LBN A vulcanizado com 5 phr de An-B/0,1 phr de HPt-B/0,2 phr de KOH.

DOSE (kGy)	RT (MPa) elétrons	RT (MPa) gama
0	4	4
5	-	15
10	10	23
20	14	18
40	-	18
50	27	-
60	24	16
100	14	13

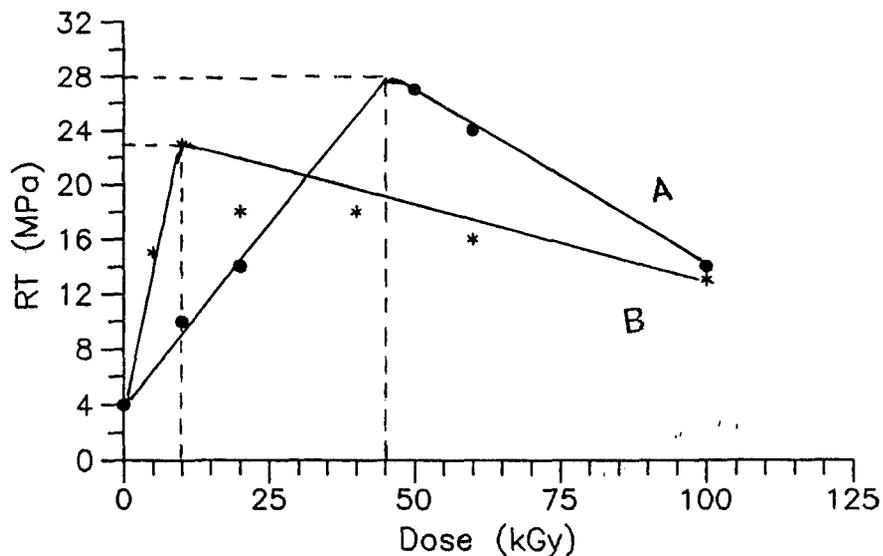


Figura 12 - Efeito da dose na RT do LBN radiosensibilizado com o sistema 5 phr de An-B, 0,1 phr de HPT-B, de 0,2 phr de KOH. a) elétrons ($TD = 23 \text{ kGy s}^{-1}$), b) raios gama ($TD = 7 \times 10^{-4} \text{ kGy s}^{-1}$).

A fração de volume do LBN, vulcanizado com feixe de elétrons e raios gama, na presença de RS (An-b/HPT-B), em função da dose de irradiação é mostrada na tabela 12.

Tabela 12 - Fração de volume em função da dose.

DOSE	FV e^-	FV γ
0	0,03	0,03
5	0,07	0,11
10	-	0,14
20	0,13	0,16
60	0,14	0,18
100	0,16	0,17

Como podemos observar na figura 13, obtida da tabela 12 a FV aumenta acentuadamente com o aumento da dose até 20 kGy e a partir daí é praticamente constante.

Na figura 13, observamos que a DV corresponde a uma FV igual a 0,14, tanto na vulcanização com feixe de elétrons, como na vulcanização com raios gama. É interessante notar que na presença de RS a vulcanização induzida com raios gama apresenta uma FV sempre maior que a induzida com feixe de elétrons, para o intervalo de dose estudado. Na ausência de RS é exatamente ao contrário, mostrando a influência da TD e do RS no processo de vulcanização induzida com radiação ionizante.

A Tabela 13 resume os valores observados de dose de vulcanização, resistência à tração na ruptura e fração de volume, do LBN A vulcanizado com feixe de elétrons e com raios gama.

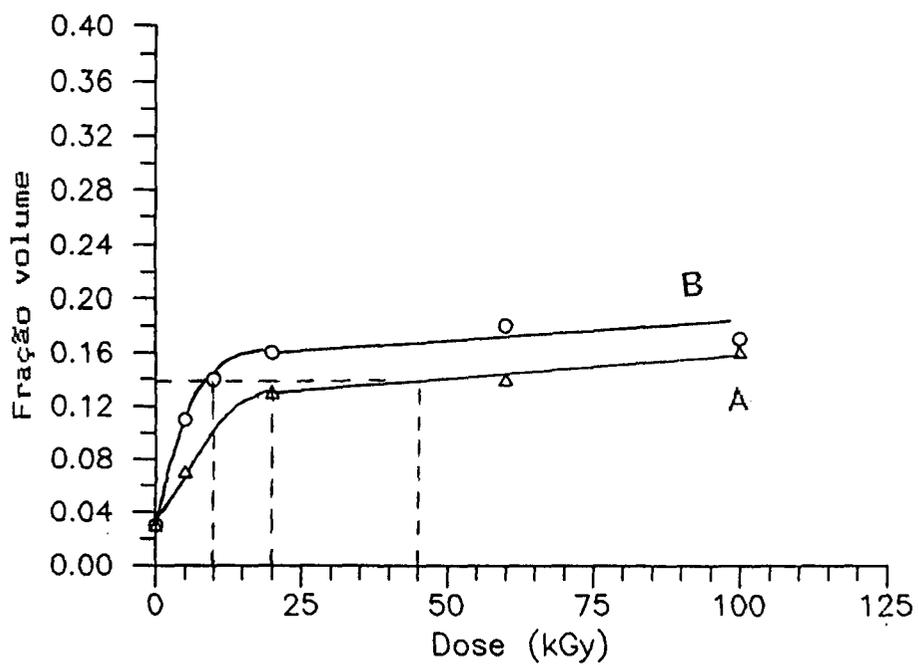


Figura 13 - Fração de volume do látex radiosensibilizado:

An-B (5 phr)/HPl-B (0,1 phr)/KOH (0,2 phr)

a) elétrons (TD = 23 kGy s⁻¹),

b) raios gama (TD = 7 × 10⁻⁴ kGy s⁻¹).

Tabela 13 - Dose de vulcanização, fração de volume e resistência à tração do LBN vulcanizado com elétrons e raios gama na ausência e na presença de radiosensibilizadores.

RADIAÇÃO	RS	DV (kGy)	FV	RT (MPa)
e^-	ausência	100	0,16	23
γ	ausência	200	0,16	26
e^-	presença	45	0,14	28
γ	presença	10	0,14	23

A Tabela 13, mostra que na ausência de RS a RT máxima é maior na vulcanização com raios gama. Entretanto, na presença de RS a RT máxima é maior quando a vulcanização é induzida com feixe de elétrons. É interessante notar que a FV (0,15) correspondente a DV não depende nem da presença ou ausência do RS e nem da TD. Portanto o valor da RT máxima não depende somente do grau de reticulação, mas também de outros fatores, como TD, RS, presença de água, etc.

Comparando as figuras 5 e 13, observamos que, na ausência de RS, a FV é sempre maior na vulcanização induzida com feixe de elétrons, em todo o intervalo de dose estudada (0 - 350 kGy). Entretanto, na presença de RS a FV é sempre maior na vulcanização induzida com raios gama. Na presença de RS esse fenômeno não se manifesta tão intensamente como na ausência de RS, como é visto pela inclinação das respectivas retas. A eficiência do RS, com relação ao aumento do grau de reticulação, é reduzida em função do aumento da dose de irradiação e da taxa de dose.

Uma outra importante observação é que, mesmo acima da

dose de vulcanização, a reticulação continua a ocorrer, mostrando que o decréscimo da RT se deve ao excesso de reticulações.

É interessante observar, também, que existe uma relação linear entre FV e a dose de irradiação, na vulcanização induzida com raios gama, na ausência de RS, em todo o intervalo de dose estudado (0 - 350 kGy), enquanto que essa linearidade só é observada na presença de RS em doses superiores a 20 kGy. Este fato também é observado na vulcanização com feixe de elétrons na ausência de RS. Isto mostra que a radiação ionizante interage significativamente com o RS na vulcanização do látex. A presença do RS, em TD diferentes, altera o grau de reticulação embora a DV está sempre associada ao mesmo grau de reticulação. As diferentes condições de vulcanização alteram a DV e a RT máxima, mas não alteram o grau de reticulação ótimo, correspondente à DV. Na presença de RS os raios gama são mais eficientes, mas na ausência de RS, a vulcanização do LBN A induzida com feixe de elétrons é mais eficiente, do ponto de vista da reticulação.

5.5 CONCLUSÕES

O An-B/HPt-B/KOH é melhor radiosensibilizador do que o CCl₄/LK, tanto na vulcanização induzida com feixe de elétrons como na induzida com raios gama. As melhores concentrações são: 5 phr de An-B/0,1 phr de HPt-B/0,2 phr de KOH.

Os resultados experimentais mostraram também, que a DV está sempre associada ao mesmo grau de reticulação. As diferentes condições de vulcanização alteram a dose de vulcanização e a

resistência à tração máxima, mas não alteram o grau de reticulação ótimo.

Na ausência de RS, quando o LBN é vulcanizado com raios gama, a FV é sempre menor do que quando é vulcanizado com feixe de elétrons. Na presença de RS ocorre exatamente o contrário. Na presença de RS raios gama são mais eficientes com relação à reticulação, mas na ausência de RS feixe de elétrons são mais eficientes.

Embora ocorra um efeito da TD sobre o RS, desfavorável, porque aumenta a DV com uma RT ligeiramente menor, há vantagem em vulcanizar com feixe de elétrons porque o tempo de irradiação é da ordem de segundos, enquanto que com raios gama é da ordem de horas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O látex de borracha natural, pode ser vulcanizado na presença de diferentes agentes de vulcanização, como o enxofre e a radiação ionizante. O processo de vulcanização do látex tem como objetivo transformar as propriedades plásticas da borracha em elastoméricas permitindo a utilização desta matéria prima em vários setores industriais.

O processo de vulcanização na presença de enxofre e calor é o mais empregado mundialmente. Desde 1982 a IAEA vem coordenando um projeto junto com o Japão e países Asiáticos, para tornar a vulcanização do LBN induzida com radiação ionizante um processo comercial. Neste projeto foi desenvolvida principalmente a vulcanização com raios gama tendo sido implantada uma planta piloto em Jacarta, Indonésia. Poucas experiências foram feitas com feixe de elétrons. Neste trabalho, que teve como objetivo estudar a vulcanização do látex de borracha, induzida com feixes de elétrons, na presença e na ausência de radiosensibilizador, mostrou alguns aspectos interessantes. Na vulcanização com raios gama, na presença de ar, ocorrem reações de oxidação.

A resistência à tração aumenta com o aumento da dose até a DV, que corresponde à máxima resistência à tração, e a partir da

DV decresce com o aumento da dose. Experimentos de fração de volume mostram que após a DV, as reticulações continuam ocorrendo com o aumento da dose. O decréscimo da RT após a DV é atribuído ao excesso de reticulação que impede a mobilidade das macromoléculas.

É interessante notar que a fração de volume, é uma função linear da dose a partir de 20 kGy, quer o látex seja vulcanizado com raios gama ou feixe de elétrons, na ausência ou na presença de radiosensibilizador. Além disso, o grau ótimo de reticulação, correspondente à máxima resistência à tração, é sempre atingido com fração de volume igual a 0,15. Em diferentes condições de vulcanização essa fração de volume é sempre atingida com doses de vulcanização diferentes, correspondentes a diferentes valores de resistência à tração máxima.

O efeito da taxa de dose é observado, tanto na presença como na ausência do radiosensibilizador, mostrando que o látex utilizado contém substâncias inibidoras para o processo de vulcanização induzido com radiação ionizante.

A viscosidade do látex irradiado é função linear da concentração de An-B, porque desestabiliza-o. A viscosidade do látex irradiado também depende do efeito da taxa de dose no radiosensibilizador. No látex contendo CCl_4 a viscosidade aumenta acentuadamente a partir de 50 kGy, mas é constante até 100 kGy quando o látex contém An-B. Taxas de dose elevadas, obtidas na vulcanização com feixe de elétrons, favorecem a reação de substituição do H pelo Cl, incorporando-o na molécula polimérica, além da formação de HCl. Em taxas de doses elevadas a concentração

residual de An-B é diminuída a ponto de não alterar a viscosidade.

No processo de reticulação o CCl₄ e o An-B também se comportam de forma diferente. O CCl₄ não participa diretamente da reação de reticulação, mas favorece o aumento da concentração de radicais poliméricos. A reação de reticulação é uma reação entre átomos de carbono de duas macromoléculas. O An-B, utilizado em processos de enxertia, induzidos com radiação ionizante, participa de reação de reticulação diretamente, formando pontes de homopolímeros entre duas macromoléculas.

Na ausência de radiosensibilizador a vulcanização induzida com feixes de elétrons é mais eficiente do que a induzida com raios gama, porque a DV é a metade (100 kGy), além de apresentar um maior grau de reticulação, embora a RT obtida seja menor que a obtida na vulcanização com raios gama. Isto ocorreu com porque o látex utilizado contém substâncias inibidoras que tem a sua eficiência diminuída pelo efeito da taxa de dose.

O sistema de radiosensibilizador: 5 phr de An-B/0,1 phr de HPT-B/0,2 phr de KOH foi considerado o melhor na vulcanização induzida com feixe de elétrons (DV = 45 kGy; RT = 28 MPa), porque com An-B a DV é igual a 45 kGy e a RT é igual a 26 MPa e com CCl₄ a DV é igual a 35 kGy e a RT é igual a 23 MPa. Também foi observado que se pode trabalhar na faixa de concentração de An-B de 4-6 phr, com ligeira alteração da RT. Na presença de RS, embora ocorra um efeito da taxa de dose sobre ele, desfavorável, porque aumenta a DV, há vantagem em vulcanizar com feixe de elétrons porque o tempo de irradiação é da ordem de segundos, enquanto que com raios gama é da ordem de horas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O ESTADO DE SÃO PAULO. 29/05/91. Suplemento Agrícola, ano 34, nº 1885. p. 4-6.
- [2] PENDLE, T. D. The Natural Latex Industry and its Future Prospects. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989.* Tokyo, 1990. p. 27-41. (JAERY-M-89-228).
- [3] TSUSHIMA, K., MAKUUCHI, K., YOSHII, Y. & ISHIGAKI, I. Comercialization of Protective Rubber Gloves by Radiation Vulcanization. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989.* Tokyo, 1990. p. 127-131. (JAERY-M-89-228).
- [4] RIDWAN, M. *Radiat. Phys. Chem.*, 25 (4-6): p. 887-892, 1985.
- [5] NAKAMURA, A., IKARASHI, Y., TUSHIYA, T & KANIWA, M. Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex is not Cytotoxic. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex:*

Proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 79-87. (JAERY-M-89-228).

- [6] DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K. Acrylate as a Sensitizer for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki July 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 290 - 304 (JAERY-M -89-228).
- [7] BRASIL. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA. *Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros*. s. l., s.d. Vol. VI, p. 9-24.
- [8] CALVI, L. C. Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha, (ABTB). *Princípios básicos sobre a tecnologia*. Boletim Técnico n^o 45, p. 43 (1990).
- [9] MORRISON, R. & BOYD, R. *Química Orgânica*. 7. ed. Polimerização de Radical dos Dienos. Fundação Calouste Gulbenkian, 1973.p. 342-344.
- [10] BUSSCALL, R.; CORNER, T. & STAGEMAN, J. F. *Polymer Coloids*, Elsevier Applied Science Publishers LTD. (1985), p. 141 - 268.
- [11] BRASIL. SEMAM. IBAMA. Diretoria de Recursos Naturais Renováveis. *Placa Bruta Defumada de Borracha Natural*. PBD - Manual Prático, por Edberto dos Santos e outros. Brasília. 1991, 12 p.

- [12] UTAMA, M.; SUNDARDI, F. & SUMARTI, M. Characteristics of natural rubber latex from Indonesia. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 169 - 177. (JAERY-M-89-228).
- [13] CALVI, L. C. Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha, (ABTB). *Princípios básicos sobre a tecnologia*. Boletim Técnico nº 41, p. 3 - 10 (1990).
- [14] BRASIL. MINISTERIO DA INDUSTRIA E DO COMERCIO. SUPERINTENDENCIA DA BORRACHA. *Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros*. s. l., s.d. Vol. I, p. 101 - 116.
- [15] CHARLESB, A., *Radiation Effect in material*, Pergamos Press, London, 1960.
- [16] PUIG, J. R.; *Atomic Energy Review*, 9 (2) (1971), p. 337-379.
- [17] DENARO, A. R. & JAYSON, G. G. *Fundamentals of Radiation Chemistry*. London (1972). p. 1-81.
- [18] CLEGG, D. W. & COLLYER, A. A. *Irradiation Effects on Polymers*. Elsevier Applied Science, London, 1991. p. 39-78.
- [19] O'DONNELL, J. H. & SANGSTER, D. F. *Principles of Radaition Chemistry*, Edward Arnold, 1970. p. 8-21.
- [20] O'DONNELL, J. H. & REICHMANS, E.; *The Effects of Radiation on High Tecnology Polymers*. ACS Sympopsium,

series 381, (1989), p. 1 - 14.

- [21] GUEDES, S. M. L. & SOUZA A. *A Influência do Sensibilizador radiolítico na vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante.* Anais do Primeiro Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, 5-7/11/91. Vol. 1 p. 174-178.
- [22] ZHONGAI, C. & MAKUUCHI, K. n-Butil acrilate as a sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989.* Tokyo, 1990. p. 326-335. (JAERY-M-89-228).
- [23] AROONVISOOT, P. & MAKUUCHI, K. Selection of Hydroperoxides as co-Sensitizer for n-Butyl Acrylate. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989.* Tokyo, 1990. p. 305-318. (JAERY-M-89-228).
- [24] SOORIVARACHCHI, S.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Radiation vulcanization of natural rubber latex with 3 MeV electron beams (part 2). In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26 - 28,*

1989. Tokyo, 1990. p. 368 - 367 (JAERY-M-89-228).

- [25] GAUMANN, T. & HDIGNE, J. Aspects of Hydrocarbon Radiolysis. In: BURNS, W. G. & BARKER R. ed. *Dose-rate and linear transfer effects in hydrocarbons*. London, Academic Press, 1968. p.33 - 58.
- [26] SHAH, V. *Handbook of Plastics Testing Technology*. ed. John Wiley & Sons, INC. (1984). p. 174.
- [27] SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Colóides*, Ed. Edgard Blucher LTD. São Paulo, SP., 1975, p. 143-151.
- [28] VAN VLACK. *Princípios de Ciência dos Materiais*. Trad. Luiz Paulo Camargo Ferrão, ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1970. p. 164-195.
- [29] MAKUUCHI, K. & NAKAYAMA, H. Radiation processing of polymer latex. *Progress in Organic Coatings*. 11: 243, 1983.
- [30] CANAVEL, V. Comunicação pessoal.
- [31] WAHAB, S.; MAKUUCHI; K. DEVENDRA, R.; PANSA C-P. Effect of heating and leaching on mechanical properties of radiation vulcanized natural rubber latex film. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and takasaki, July, 26 - 28, 1989*. Tokyo, 1990. p.216 - 224. (JAERY-M-89-228).

- [32] SIRI-UPATHUM, C.; SUCHIVA, K.; CHWAJARENRPUN, J.
 Selection of thai latex for radiation vulcanization. In:
 JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation
 vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of
 the international symposium on..., held in Tokyo and
 Takasaki, July 26 - 28, 1989.* Tokyo, 1990. p. 164 -
 168. (JAERY-M-89-228).
- [33] UTAMA, M.; SUNDARDI, F.; SUMARTI, M. Characteristics of
 natural rubber latex from Indonesia. In: JAPAN ATOMIC
 ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of
 natural rubber latex: Poceedings of the international
 symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-
 28, 1989.* Tokyo, 1990. p. 169 - 177. (JAERY-M-89-228).
- [34] WILLIAMS, J. L. & DUNN, T. S. *Radiat. Phys. Chem.* 22(1-2):
 209-14, 1983.
- [35] TRISTAM, G. R. The Phosphatides of HEVEA brasiliensis.
Biochem. J., 34: 400-405, 1961.
- [36] SUMBOGO, D. E.; SUNDARD, F.; UTAMA, M. Effect of
 Antiozidant on the Aging Property of Rubber Film Prepared
 from Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex. In: JAPAN
 ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation
 vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of
 the international symposium on..., held in Tokyo and
 Takasaki, July 26- 28, 1989.* Tokyo, 1990. p. 234 -
 244. (JAERY-M-89-228).

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR 1/8. 1991

- [37] THOMAS, E. V. Effect of non-rubber solids and stabilizing agents on radiation vulcanization of natural rubber latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 178-188. (JAERY-M-89-228).
- [38] HIEN, N.; BINH, D.; THAN, V. Development of surgical gloves from radiation vulcanized natural rubber latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 260-267 (JAERY-M-89-228).
- [39] SIRI-UPATHUM, C.; MAKUUCHI, K.; ISHIGAKI, I. Radiation vulcanization mechanism of liquid isoprene with 2-ethylhexyl acrylate. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: Poceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 178-188 (JAERY-M-89-228).