

EFEITOS DA RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E REOMÉTRICAS DOS COMPOSTOS DE BORRACHA BUTÍLICA

Sandra R. Scagliusi^{1*}, Elisabeth C. L. Cardoso¹, Cristina A. Pozenato¹, Ademar B. Lugão¹

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN/CNEN-SP ó Av. Lineu Prestes 2.242 - 05508-900 ó Cid. Universitária, São Paulo/SP- Brasil.

¹*Departamento de Química e Meio Ambiente - CQMAó SP (scagliusi@usp.br)*

Resumo A borracha butílica tem excelentes propriedades mecânicas e resistência à oxidação, além da baixa permeabilidade a gases e ao vapor de água. Devido a estas propriedades, a borracha butílica é amplamente utilizada na indústria de pneu. As reações de alta energia de radiação levam a mudanças na massa molar do polímero por cisão de cadeia e reticulação que podem ocorrer simultaneamente e afetam as propriedades físicas e mecânicas destes compostos. O principal efeito da radiação ionizante na borracha butílica é a cisão de cadeia acompanhada de redução significativa da massa molar. O objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos da radiação de alta energia nas propriedades mecânicas e reométricas dos compostos de borracha butílica irradiada nas doses de 5, 15, 25, 50, 100, 150 e 200 kGy. Observou-se uma diminuição acentuada nos valores de tensão e alongamento na ruptura para doses superiores a 50 kGy, evidenciando mudanças na cadeia polimérica pela cisão de cadeia e a formação de radicais livres. A análise reométrica mostrou que o torque máximo (MH) diminui em função do aumento da dose, confirmando a predominância de cisão de cadeia.

Palavras-chave: *borracha butílica, cisão de cadeia, radiação ionizante, propriedades mecânicas, massa molar.*

Introdução

A borracha butílica-IIR (isobutileno e isopreno copolímero) tem sido utilizada em uma grande variedade de aplicações, tais como pneus (tubos internos, revestimento interno dos pneus, etc), peças de reposição e vários artigos (tampas, juntas, etc) [1]. Devido a sua baixa insaturação possui propriedades únicas, tais como baixa permeabilidade a gases, boa estabilidade térmica, alta resistência ao oxigênio, ozônio e ação da radiação solar, além de uma excelente resistência à umidade e ao ataque químico de substâncias [2]. Desta forma, a melhoria das tecnologias de reciclagem de borrachas tem sido proposta, com a utilização de radiação de alta energia [3,4].

No final do século 20, as pesquisas sobre a radiação química dos polímeros cresceu consideravelmente, e cada vez mais novas aplicações vem sendo descobertas para modificação de polímeros e melhoria de suas propriedades através da radiação [5]. A irradiação provoca efeitos nas propriedades dos vulcanizados de borracha de butílica, principalmente em suas propriedades mecânicas. O principal efeito da radiação ionizante na borracha butílica é a cisão de cadeia acompanhada de redução significativa da massa molar [6]. A transferência de energia da radiação para a borracha ocorre aleatoriamente; a baixa energia da ligação destas borrachas faz com que a cisão ocorra mais rapidamente [7].

Vários autores concluíram que o principal e praticamente único efeito das radiações ionizantes na borracha butílica é a cisão de cadeia com redução significativa da massa molar, em detrimento às propriedades físicas e mecânicas da borracha [8].

Embora os vulcanizados de borrachas butílicas contenham ingredientes diversificados como cargas, negro de fumo, ativadores e agentes vulcanizantes, a influência da radiação dependerá somente da estrutura química destas borrachas [9].

Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e reométricas dos compostos de borracha butílica. Os compostos foram submetidos às seguintes doses de irradiação: 5, 15, 25, 50, 100, 150 e 200 kGy. As propriedades das amostras irradiadas e não irradiadas foram estudadas e analisadas comparativamente.

Parte Experimental

A borracha butílica utilizada neste estudo foi o *Butyl 268* da Exxon Mobil Química, e a formulação escolhida é a comumente usada na indústria automotiva (Tabela 1). As misturas foram preparadas em um cilindro aberto (Copê), com 40 kg de capacidade, de acordo com a norma ASTM D-3182 [10].

As amostras foram curadas, em prensa hidráulica, com aquecimento elétrico marca HIDRAUL-MAQ a 5 MPa e 170° C de temperatura; o tempo ideal de cura foi determinado a partir de um reômetro Monsanto R-100.

Tabela 1: Formulação de borracha butílica

Ingredientes	Quantidade(phr)
Borracha butílica	100
Óxido de Zinco	5
Estearina	1
Plastificante	25
Negro de Fumo	70
Enxofre	2
TMTD	1
MBTS	0,5

Foram preparados corpos de prova vulcanizados nas dimensões de 11,5 x 11,5 x 0,1 cm³, peso total igual a 250g. Estes corpos de prova foram posteriormente gama irradiados em ar, via fonte Cobalto 60 (⁶⁰Co), na EMBRARAD/CBE, nas doses 5, 15, 25, 50, 100, 150 e 200 kGy, taxa de 5 kGy/h.

Para caracterização das amostras em triplicatas, antes e após as irradiações, foram investigadas as seguintes propriedades:

Tensão e Alongamento na Ruptura

Definida como a força aplicada por unidade de seção reta inicial de um corpo de prova, no momento da ruptura (ASTM D 412) [11]. Os testes foram realizados em dinamômetro da marca EMIC, modelo DL 300 com capacidade máxima de 300 kN.

Módulo elástico

Os testes foram realizados em dinamômetro da marca EMIC, modelo DL 300 com capacidade máxima de 300 kN, pela norma ASTM D-412 [11].

Ensaio reométrico

Curva de vulcanização da borracha em função do tempo, a determinadas condições de pressão e temperatura, utilizando um reômetro com discos : é o método mais utilizado na indústria para determinar a cinética de vulcanização. Nesse ensaio, a curva de vulcanização é obtida pela variação do torque em função do tempo e da temperatura. Além da curva reométrica, os ensaios forneceram os seguintes dados: ML = torque mínimo atingido (dN.m); MH = torque máximo atingido (dN.M). Os testes foram realizados no Reômetro Monsanto R -100.

Resultados e Discussão

Tensão e Alongamento na Ruptura

A borracha butílica exibe significativa degradação sob a ação da radiação ionizante. O principal e praticamente único efeito da radiação ionizante nesta borracha é a cisão de cadeia com redução da massa molar. Os resultados de tensão e alongamento na ruptura e módulo elástico nas diferentes doses de irradiação são mostrados nas Fig.1 e 2 respectivamente.

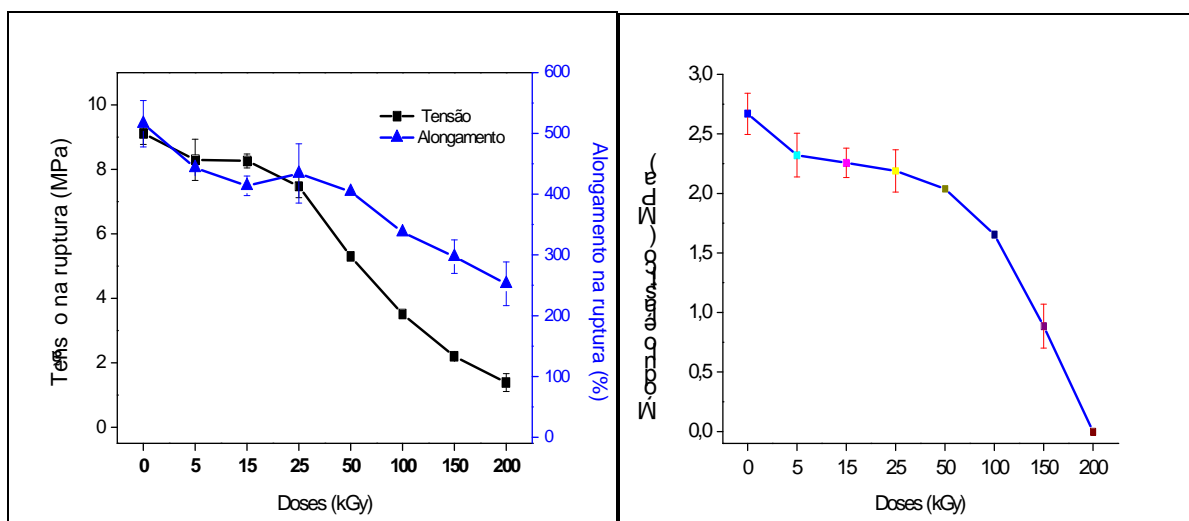


Figura 1:- Tração e alongamento na ruptura das amostras irradiadas e não irradiada não irradiada. **Figura 2:- módulo elástico das amostras irradiadas e amostras não irradiadas.**

Os resultados apresentados na Fig.1 mostraram que a variação nos valores de tensão e alongamento na ruptura são similares, ou seja, após a irradiação mesmo a baixas doses observa-se redução de propriedades. Para dose de até 15 kGy o nível de tensão e alongamento na ruptura se mantém quase estável; porém, em função do aumento da dose a partir de 25 kGy, as amostras apresentaram redução de valores proporcional à dose, indicando cisão de cadeia e reticulação, pois cadeias poliméricas menores possuem menor mobilidade molecular o que acaba por resultar em tensão e alongamento de ruptura menores. Para doses superiores 100 kGy foi observada uma queda mais acentuada de propriedades, causada provavelmente pela degradação da cadeia polimérica.

A Fig.2 indicou um decréscimo nos valores de módulo elástico a 100 % após a irradiação, ratificando cisão de cadeia e reticulação. Para doses na faixa de 25 kGy a 100 kGy foi registrado um decréscimo abrupto de valores de módulo elástico, indicando diminuição de massa molar e menor mobilidade da cadeia principal; para doses superiores a 150 kGy, o módulo elástico apresentou valores próximos a zero, significando ampla destruição da estrutura molecular por meio da cisão de cadeia e cisão de reticulação.

Ensaio Reométrico- Torque Máximo (MH) e Torque Mínimo (ML)

Além da curva reométrica, os ensaios forneceram os seguintes dados: ML = torque mínimo atingido (dN.m); MH = torque máximo atingido (dN.M). Os resultados obtidos para torque máximo (MH) e torque mínimo (ML) das amostras de borrachas butílicas estão apresentados nas Fig3 e 4.

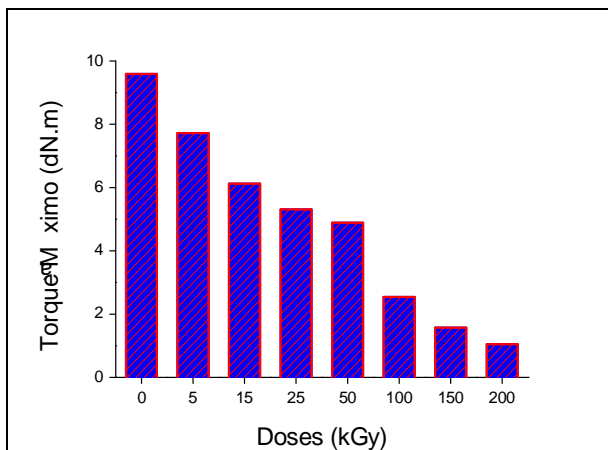


Figura 3: Torque máximo do composto de borracha butílica irradiada e não irradiada.

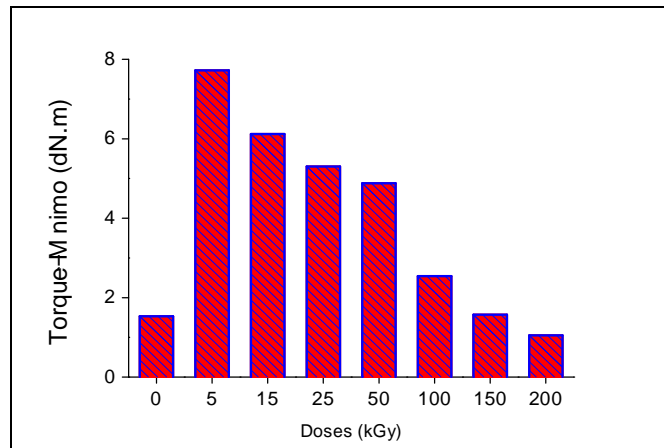


Figura 4: Torque mínimo do composto de borracha butílica irradiada e não irradiada.

O torque máximo (Fig3) está relacionado com o aumento da rigidez elastomérica, quando ocorreu praticamente toda reticulação. Essa rigidez implica na formação da densidade das ligações cruzadas [12]. Após a irradiação, a amostra apresentou redução do valor de torque proporcional à dose aplicada, indicando cisão de cadeia e diminuição na densidade de reticulação. O principal efeito da radiação ionizante nas borrachas butílicas é a cisão de cadeia com intensa redução da massa molar [6,13].

Os resultados de torque-mínimo apresentados na Fig. 4 mostraram aumento de torque em função da irradiação, indicando lentidão nas reações de vulcanização, até a completa paralização. Para doses superiores a 15kGy, foi registrado um decréscimo proporcional à dose, devido ao aumento da cisão de cadeia e a formação de algumas ligações cruzadas.

Conclusão

O processamento com raios gama na borracha butílica comprovou a tendência à cisão de cadeia com redução da massa molar e alguns pontos de reticulação. As propriedades mecânicas de tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo a 100% decrescem em função do aumento da dose de radiação. Para doses acima de 100 kGy foi registrado elevado grau de degradação da borracha butílica.

Os resultados dos testes de Reometria (torque máximo e torque mínimo) realizados nas amostras irradiadas com raios gama estão compatíveis com os encontrados na literatura, i.e., o principal efeito da irradiação nas borrachas butílicas é a cisão de cadeia e consequente degradação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a EMBRARAD/CBE pela irradiação das amostras, a PIRELLI pelo fornecimento das borrachas, BASILE QUÍMICA pelo fornecimento de matéria-prima, FLEXLAB Consultoria Ltda. pelo processamento das amostras, IPEN/CNEN-SP e CNPQ pelo suporte financeiro.

Referências

1. B. Karaagaç; M. Sen; V. Deniz; O. Güven, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2007, 65, 290.
2. A.V. Teinov; N.V. Zavyalov; Y.A. Khokhlov; N.P. Sitnikov; M.L. Smetani; V.P. Tarantsov; D.N. Shadrin; I.V. Shorikov; A.L. Liakumovich; F.K. Miryasova, *Radiation Physics and Chemistry*. 2002, 63, 245.
3. L. Landini; S. G. de Araújo; A. B. Lugão; H. Wiebeck, *European Polymer Journal*. 2007, 43, 2725.
4. G. Burillo; R. L. Clough; T. Czvikovszky; O. Guven; A. Le Moel; W. Liu; A. Singh; J. Yang, T. Zaharescu, *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 64, 41.
5. R. Bradley, *Radiation technology handbook*, New York and Basel: Marcel Dekker, 1984.
6. R. Chandra; V. Subhash.; A. K. Verma, *Polymer*, 1982, 23, 1457.
7. T. Zaharescu; C. Cazac; S. Jipa; R. Setnescu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001, 185, 360.
8. D.J.T. Hill; J.H. O'Donnell; M.C.S. Perera.; J. P. Pomery, *Radiation Physics and Chemistry*, 40, 127, 1992
9. J. Yang, in: Cooper, J. W., Curry, R. D; O'Shea, E. K., Eds. Environmental Applications of Ionizing radiation. John Wiley & Sons, New York, 1998.
10. *Annual Book of Astm Standards*. Standard Practice for Rubber- Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets.. 09.01, 2008 (ASTM D-3182).
11. *Annual Book of Astm Standards*. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers ó Tension. v. 09.01, 2008 (ASTM D-412).
12. U. S. Ishiaku; C. S. Chong; H. Ismail, *Polymers & Polymer Composites*, 1998, 6, 399.
13. D.J.T. Hill; J.H. O'Donnell; M.C.S. Perera; P. J. POMERY. *Polymer*, 1995, 36, 4185.