



**EFEITO DO ANTIOXIDANTE E DO RADIOSENSIBILIZADOR
NA ESTABILIDADE DO LÁTEX DE BORRACHA
NATURAL VULCANIZADA COM RAIOS GAMA**

VALDIR CANAVEL

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

Orientadora: Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

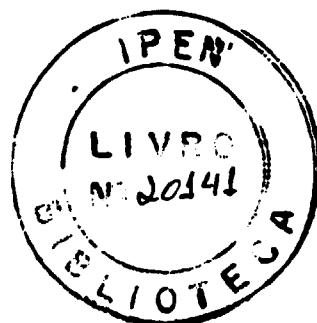
São Paulo

1993

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**EFEITO DO ANTIOXIDANTE E DO RADIOSENSIBILIZADOR NA ESTABILIDADE
DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL VULCANIZADA COM
RAIOS GAMA.**

Valdir Canavel



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

Orientadora: Dra. Selma Matheus Lourival Guedes

SÃO PAULO

1993

AGRADECIMENTOS

À Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes, pela orientação eficiente e segura.

Aos amigos: Hugo, Massumi, Adelina e Mauro pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos Engenheiros Carlos e Elizabeth, pela irradiação das amostras.

Ao Prof. Dr. Georgi Lucki, pelas discussões científicas.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de Mestrado.

Ao IPEN, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Johnson & Johnson pela doação do látex de borracha natural.

Às empresas: Bayer do Brasil, Ciba Geiger S.A., Penwallt, Tintas Coral S.A., Henkel S.A., pela doação de reagentes e de antioxidantes.

À Fábrica de Látex São Roque pela doação de látex de borracha natural vulcanizado pelo processo convencional, com enxofre.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 - VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.	6
2.1 - NOÇÕES GERAIS SOBRE O LBN.	6
2.2 - VULCANIZAÇÃO DO LBN.	10
2.2.1 - NA PRESENÇA DE ENXOFRE.	11
2.2.2 - INDUZIDA COM RADIAÇÃO IONIZANTE.	14
3 - PARTE EXPERIMENTAL.	24
3.1 - LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.	24
3.2 - REAGENTES.	24
3.3 - FORMULAÇÕES.	26
3.4 - IRRADIAÇÕES.	28
3.5 - PREPARAÇÃO DAS PLACAS DE BORRACHA.	29
3.6 - TRATAMENTO DAS PLACAS DE BORRACHA.	29
3.7 - MEDIDAS DE RESISTENCIA A TRAÇÃO NA RUPTURA.	31
3.8 - MEDIDAS DE VISCOSIDADE.	32

4 - TRATAMENTO DAS PLACAS DE BORRACHA.	33
4.1 - INTRODUÇÃO.	33
4.2 - LAVAGEM.	34
4.3 - SECAGEM.	43
5 - EFEITO DO ANTIOXIDANTE.	52
5.1 - OXIDAÇÃO POLIMÉRICA.	53
5.2 - EFEITO DO TIPO E DA CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES.	58
5.3 - COMPORTAMENTO DO IRGANOX 1520 NO LBN VULCANIZADO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.	62
6 - EFEITO DO RADIOSENSIBILIZADOR.	67
6.1 - ESTABILIDADE COLOIDAL DO LBN.	68
6.2 - EFEITO DA ADIÇÃO DOS COMPONENTES DO RADIOSENSIBILIZADOR.	74
6.2.1 - HPt-B.	75
6.2.2 - An-B.	79
6.3 - EFEITO DO TEMPO DE ESTOCAGEM NA ESTABILIDADE DO LÁTEX VULCANIZADO.	82
7 - CONCLUSÕES.	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	97

EFEITO DO ANTIOXIDANTE E DO RADIOSENSIBILIZADOR NA ESTABILIDADE DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL VULCANIZADA COM RAIOS GAMA.

Valdir Canavel

RESUMO

O látex de borracha natural foi vulcanizado com raios gama e com feixe de elétrons, na presença de radiosensibilizador à temperatura ambiente. Os radiosensibilizadores foram os seguintes: CCl_4 /laurato de potássio, acrilato de n-butila (An-B)/hidroperóxido de t-butila (HPT-B)/KOH e An-B/KOH. Os antioxidantes estudados, Irganox 1520, Vulcanox SP e Vulcanox BKF, foram adicionados ao látex após a irradiação.

As melhores condições de tratamento das placas de borracha, obtidas pelo método de derrame, definidas em função da resistência à tração na ruptura (RT), foram as seguintes: lavagem a 80°C durante 10 minutos e secagem a 100°C durante uma hora e meia. A RT aumentou de 23 MPa para 25 MPa. Após o envelhecimento, esta aumentou de 16 MPa para 18 MPa, indicando uma boa resistência oxidativa e a eficiência dessas condições em retirar materiais hidrofílicos solúveis e a água, que impedem a adesão entre as partículas de borracha.

Dentre os antioxidantes estudados em função da RT, após o envelhecimento das placas, o Irganox 1520 foi o mais eficiente, na vulcanização induzida com raios gama na presença de An-B/HPt-B/KOH, porque apenas 0,20 phr é suficiente para se obter o maior aumento da RT, que foi de 34%, de 12 MPa para 16 MPa.

A metodologia de formulação do látex com o radiosensibilizador, constituído de 3,0 phr de An-B/0,1 phr de HPt-B/0,2 phr de KOH, foi avaliado em função da RT de placas de borracha. O HPt-B deve ser adicionado ao látex após o KOH, enquanto que o An-B deve ser adicionado após o amadurecimento de 16 horas, de tal forma que o tempo de contato antes da irradiação seja de apenas 2 horas.

A vulcanização do látex induzida com feixe de elétrons produz a maior perturbação reversível na estabilidade coloidal do látex, após a irradiação, causada pela adsorção de espécies radiolíticas que provoca o aumento do tamanho das partículas. A viscosidade inicial de 6,2 cPs atinge seu valor máximo de 41,7 cPs em apenas 8 dias de estocagem. Entre 70 e 110 dias de estocagem, o látex mantém a sua estabilidade coloidal inicial. O antioxidante também contribui para a desestabilização reversível do látex irradiado com raios gama, porque também é adsorvido na superfície das partículas. A relação entre a viscosidade do látex e a RT das respectivas placas de borracha é inversa, mostrando que a estabilidade do látex afeta a qualidade do artefato final.

**ANTIOXIDANT AND SENSITIZER EFFECT ON THE STABILITY
OF NATURAL RUBBER LATEX VULCANIZED BY
GAMMA RAYS.**

Valdir Canavel

ABSTRACT

The natural rubber latex was vulcanized by gamma rays and electrons beam, in the presence and absence of sensitizer at room temperature. The sensitizers were the following: n-butyl acrylate (n-BA) / t-butyl hidroperoxide (t-BH) / KOH, CCl_4 / potassium laurate and n-BA / KOH. The studied antioxidants, Irganox 1520, Vulcanox SP and Vulcanox BKF, were added to the latex after irradiation.

The best conditions of treatment of the rubber plates obtained by casting method, were defined respecting the tensile strenght at rupture (TS) and were the following: leaching at 80°C during 10 minutes and heating at 100°C during one hour and thirty minutes. The TS increased from 23 MPa to 25 MPa. After the aging, the TS increased of 16 MPa from 18 MPa indicating a good oxidative resistance and the efficiency of these conditions to remove the soluble hydrophilic materials and water, which hinder the adhesion among the rubber particles.

Among the studied antioxidants in function of TS, after the aging of rubber plates, the Irganox was the best efficient on the gamma vulcanization in the presence of n-BA/t-BH/KOH, because only 0,20 phr is enough to obtain the greatest increase of TS, that was 34%, 12 MPa to 16 MPa.

The formulating method of latex with the sensitizer constituted the 3,0 phr of n-BA/ 0,1 phr of t-BH and 0,2 phr of KOH, was evaluated respecting the TS of rubber plates. The t-BH must be added to the latex after KOH, while the n-BA must be added after the maturation of 16 hours, so that the contact time was only 2 hours before the irradiation.

The electrons beam vulcanization produces the greatest reversible perturbation in the colloidal stability of latex after irradiation caused by radiolytic species absorption that promotes the increase of particle size. The initial viscosity of 6,2 cPs reaches its maximum value of 41,7 cPs after 8 days of storage. The latex keeps its initial colloidal stability between 70 and 110 days of storage. The antioxidant also contributes to reversible destabilization of gamma irradiated latex, because it is also adsorbed by particles surface. The relation between the latex viscosity and the TS of respective rubber plates is reverse, showing the latex stability affects the quality of rubber goods.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A borracha natural extraída do látex da *Hevea Brasiliensis* é um polímero natural renovável, cuja estrutura molecular é o 1,4 cis-poliisopreno. A produção mundial em 1992 foi de 116.000 toneladas. Os maiores produtores mundiais são os países asiáticos, sendo que a Malásia detém cerca de 75% da produção mundial, enquanto que o Brasil participa no quadro mundial com uma pequena parcela de apenas 1% [1,2].

A vulcanização é uma importante reação química do LBN, a qual consiste na formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas através de átomos de enxofre, e cuja principal vantagem é transformar suas propriedades plásticas em elásticas [3]. O LBN vulcanizado tem importantes aplicações industriais, produzindo artefatos tais como: luvas cirúrgicas, para exame e domésticas, preservativos, bexigas, etc.

Mundialmente o processo mais utilizado de vulcanização consiste em aquecer o LBN na presença de enxofre, embora já exista um processo alternativo de vulcanização [4,5,6], que consiste em reticular o 1,4 cis-poliisopreno, disperso em fase aquosa com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons). Os produtos obtidos por este processo apresentam melhores propriedades relativas aos aspectos de saúde, toxicológicos e ambientais, em

relação aos obtidos pelo processo convencional, porque:

- a-) não contém S, ZnO e nitrosaminas, portanto quando incinerados não produzem poluentes. Como cerca de 60% do látex de borracha natural é transformado em luvas de diferentes tipos, este processo alternativo encontra importante aplicação na fabricação de luvas descartáveis (luvas cirúrgicas, luvas para manipulação de materiais contaminados, etc.), pois quando incineradas não produzem poluentes.
- b-) apresentam baixa citotoxicidade. Borracha vulcanizada pelo processo convencional (na presença de enxofre) quando entra em contato com as células do corpo causam problemas. Cateteres urinários podem provocar uretrites e estreitamento da uretra. Por isso, o processo alternativo encontra aplicações na fabricação de suprimentos médicos, artefatos que estarão em contato com alimentos, brinquedos e bico de mamadeira que são colocados na boca.
- c-) alta transparência (98% contra 75% do processo convencional) e maciez. Desta forma, é muito utilizado na fabricação de balões óticos a laser, drenos, etc.

Quando o LBN é vulcanizado com raios gama, o tempo de exposição para se obter um grau satisfatório de reticulação é muito longo, da ordem de dias. Isto significa que a dose de vulcanização (DV), dose na qual se obtém o maior valor de

resistência à tração (RT), é elevada e constitui um obstáculo para a sua aplicação industrial. Portanto a redução do custo de irradiação é um parâmetro importante do ponto de vista económico. Valores de DV abaixo de 10 kGy torna esse processo vantajoso [7].

Irradiações com feixe de elétrons provenientes de máquinas aceleradoras de elétrons podem substituir as irradiações com raios gama, provenientes de fontes de radioisótopos, como ^{60}Co e ^{137}Cs , com a vantagem de possuírem taxas de dose 10.000 vezes maior, reduzindo desta forma o tempo de irradiação das amostras para segundos.

O grau de reticulação depende da concentração de radicais livres formados durante a irradiação, o qual também depende da dose. Compostos orgânicos podem produzir radicais livres com baixas doses de irradiação da ordem de 10 kGy. Tais compostos são chamados de radiosensibilizadores. Dentre os compostos orgânicos estudados, acrilato de n-butila (An-B) é o melhor radiosensibilizador, com uma DV de 10 kGy para a vulcanização induzida com raios gama [8], e com 50 kGy, quando é induzida com feixe de elétrons [9]. No momento em que hidroperóxido de t-butila (HPT-B) é adicionado ao LBN como um co-radiosensibilizador do An-B, a DV cai para 8 kGy (raios gama) [8], e 45 kGy (feixe de elétrons) [9].

O estudo da vulcanização do LBN induzida com radiação ionizante, teve início na década de sessenta em alguns países como Inglaterra, França e Rússia [10,11]. Entretanto, na década de setenta o interesse por este processo foi insignificante devido à

inviabilidade econômica. Porém, em 1982, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA-International Atomic Energy Agency) retomou essas pesquisas, juntamente com o Japão e outros países asiáticos, com o objetivo de tornar esse processo comercial. Progressos significativos tem sido realizados nos últimos nove anos com relação a esse processo alternativo de vulcanização do LBN induzida com radiação ionizante. A maioria dos trabalhos realizados nesta área foram apresentados no INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION VULCANIZATION OF NATURAL RUBBER LATEX, realizado no Japão, Tóquio e Takasaki, em julho de 1989 [12]. As principais linhas de pesquisa que foram apresentadas neste simpósio encontram-se abaixo:

- a-) novos radiosensibilizadores foram estudados e desenvolvidos para a vulcanização induzida com raios gama.
- b-) evidências experimentais mostraram que os radiosensibilizadores não são citotóxicos e não produzem nitrosaminas quando incinerados.
- c-) esse processo alternativo de vulcanização do LBN induzido com raios gama foi mostrado e testado em escala piloto.
- d-) luvas cirúrgicas e outros artefatos de uso médico já são produzidos no Japão por meio deste processo alternativo.

O Simpósio não abordou pesquisas que esclareçam as bases fundamentais desse processo alternativo, apenas abordou aspectos práticos, se aprofundando ligeiramente quando necessário.

Neste trabalho, desenvolvido no IPEN, também foram estudados alguns aspectos práticos de interesse industrial, relativo ao processo alternativo de vulcanização do LBN induzido com raios gama. Foi estudado a estabilidade coloidal do LBN vulcanizado com raios gama e as propriedades das respectivas placas, visando um interesse comercial de exportação do LBN já vulcanizado, pronto para a fabricação de artefatos. Como a qualidade dos artefatos produzidos é de fundamental importância, estudou-se a influência dos componentes do melhor sistema de radiosensibilizadores, já estabelecido por outros pesquisadores internacionais e deste grupo de pesquisa do IPEN [13,14], tanto na estabilidade coloidal do LBN, como na RT de placas de borracha de 2 mm de espessura, obtidas pelo método do derrame.

Os artefatos de borracha natural são muito suscetíveis à oxidação, diminuindo com isso o seu tempo de vida útil. A radiação ionizante torna ineficiente o antioxidante natural existente no LBN. Pensando nisto, estudou-se o melhor antioxidante disponível comercialmente, em função dos valores de RT das placas de borracha submetidas e não submetidas ao processo de envelhecimento. É importante ressaltar que os valores de RT das placas de borracha variam conforme as condições de tratamento após a irradiação, especialmente em relação ao conteúdo de água e de materiais hidrofílicos solúveis em água presentes nas placas de borracha. Por isso, ensaios para definir as melhores condições de lavagem e secagem das placas de borracha foram necessários realizar.

CAPÍTULO 2

VULCANIZAÇÃO DO LATEX DE BORRACHA NATURAL

Este Capítulo tem como objetivo dar uma noção geral sobre a vulcanização do LBN, especialmente a induzida com raios gama, porque neste trabalho estudou-se alguns aspectos desse processo, relativos à estabilidade coloidal do LBN irradiado e à qualidade das placas de borracha obtidas a partir desse látex irradiado.

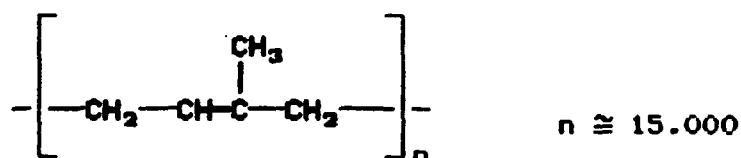
2.1 - NOÇÕES GERAIS SOBRE O LBN.

As partículas presentes em uma dispersão coloidal apresentam superfícies de separação (interfaces), definidas entre as partículas e o meio no qual estão dispersas. Dispersões coloidais são, portanto, sistemas de duas fases. As fases são conhecidas pelos termos: a-) fase dispersa que é a fase constituída pelas partículas, b-) o meio de dispersão que é o meio no qual as partículas se distribuem.

O LBN pode ser definido como uma dispersão coloidal estável de uma substância polimérica em um meio essencialmente aquoso. No LBN fresco, a fase dispersa (38 a 40%) é constituída pelas cadeias poliméricas de borracha, as quais se encontram

emaranhadas em forma de partículas ou glóbulos, juntamente com proteínas, resinas, lipídios, sais, etc. As partículas de borracha apresentam formas variadas, ou seja, desde aquela aproximadamente esférica, passando pela forma elipsóide, até atingir formas mais irregulares. O tamanho médio das partículas de borracha está compreendido entre 0,02 e 0,5 μm . A fase líquida ou o meio de dispersão (60%) é o soro, constituído em sua maior parte por água e por ácidos orgânicos e enzimas em pequenas concentrações.

A estrutura química da molécula de borracha é o 1,4 cis-poliisopreno.



O látex fresco da *Hevea Brasiliensis* apresenta uma composição média, que pode ser exemplificada por:

água.....	64%
sólidos totais.....	36%
borracha seca.....	33%
substâncias proteicas.....	1,2%
substâncias resinosas.....	1,8%
açúcares.....	1%
cinzas.....	< 1%

A concentração de 1,4 cis-poliisopreno no látex pode ser definida como teor de borracha seca, porém existe uma outra concentração definida como teor de sólidos totais, que inclui todos os constituintes não voláteis no látex (borracha e não borracha). Os constituintes não borracha tem importantes funções no látex, sendo que os dois principais são as resinas e as proteínas. O LBN possui cerca de 0,003% de enxofre em sua constituição, que é proveniente da proteína cistina [15]. A cistina atua como acelerador no processo de vulcanização, além de conferir a estabilidade coloidal ao LBN, enquanto que a principal função das resinas é agir contra a oxidação polimérica, ou seja, é um antioxidante natural [15].

Para aplicações industriais, bem como por razões econômicas de transporte, torna-se necessário concentrar o LBN, originalmente com teor de sólidos totais da ordem de 38% a 40%, para valores acima de 60%. Os processos de concentração do LBN, que tiveram ou ainda tem emprego industrial são os seguintes: evaporação, cremagem, eletro-decantação e centrifugação [3].

O processo de evaporação envolve a adição de sabões e álcalis, a fim de evitar a aglomeração das partículas de borracha, seguindo-se o aquecimento do LBN para evaporar substancialmente a fase aquosa. O LBN deve ser mantido em agitação, a fim de evitar a formação de uma película e a secagem junto às paredes do recipiente.

A cremagem consiste na separação gravitacional das partículas de borracha, promovidas por agentes de cremagem. Uma partícula de borracha suspensa no soro, está sujeita a ação de

duas forças verticais opostas, uma de empuxo e a outra representada pelo próprio peso, cuja resultante é geralmente menor do que a força de repulsão entre partículas, que está associada ao movimento Browniano. O agente de cremagem provoca um aumento no tamanho efetivo da partícula, favorecendo o seu empuxo, e conseqüentemente restringe o movimento casual das partículas, fazendo com que a força resultante seja maior que a força de repulsão. Com isso, as partículas de borracha aglomeram-se em determinada região facilitando desta forma a sua remoção.

Na eletro-decantação, a força repulsiva das partículas de borracha, que mantém a homogeneidade da dispersão coloidal, é sobrepujada pelo campo elétrico. O eletro-decantador consiste de uma cuba com dois eletrodos, junto aos quais se colocam duas membranas semipermeáveis de celofane, que confinam o látex. Quando se aplica uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, as partículas de borracha, negativamente carregadas, dirigem-se para o ânodo, produzindo uma camada concentrada na parte superior da cuba.

A centrifugação é o mais importante e o mais empregado método para a concentração do LBN. A centrifugação pode ser considerada como um processo acelerado de cremagem, com a utilização de um campo centrífugo, ao invés de um campo gravitacional, obtido através de uma centrífuga de alta rotação.

Durante a concentração do LBN pelo processo de centrifugação, parte dos constituintes não borracha, que atuam como inibidores no processo de vulcanização, são removidos,

melhorando desta forma os valores de RT. Contudo, à medida que se aumenta o número de vezes que o LBN passa pelo processo de centrifugação, decréscimo nos valores de RT são observados. Isto sugere que o látex não centrifugado possui em sua composição substâncias inibidoras e aceleradoras [16].

A viscosidade do LBN também é alterada logo após a centrifugação. A variação de viscosidade no transcorrer do tempo de armazenagem é um processo reversível, ou seja, inicialmente a viscosidade aumenta gradativamente com o tempo, atingindo um valor máximo, e a partir deste valor máximo começa a cair até o seu valor inicial.

2.2 - VULCANIZAÇÃO DO LBN.

A principal desvantagem da borracha natural é a sua susceptibilidade às mudanças de temperatura, que pode ser eliminada por meio da vulcanização, que envolve a união das moléculas poliméricas por meio de ligações químicas. O processo de vulcanização melhora consideravelmente quase todas as propriedades da borracha, tais como: eliminação da pegajosidade, aumento da elasticidade e resistência mecânica e, diminuição da deformação permanente.

2.2.1 - NA PRESENÇA DE ENXOFRE.

A vulcanização pode ser definida como o processo que provoca a transformação das propriedades plásticas da borracha em elásticas. Nas indústrias de borracha, a vulcanização é realizada pelo calor na presença de agentes de vulcanização [3]. Agentes de vulcanização são substâncias que promovem a reticulação entre as cadeias poliméricas, proporcionando as propriedades desejadas do produto. Os agentes de vulcanização atualmente empregados são constituídos de: enxofre, aceleradores e ativadores na presença de calor.

O enxofre é o agente de vulcanização mais comum, sendo empregado na cura de elastômeros insaturados. Emprega-se a forma rómbica (solúvel) na maioria dos casos por ser mais barato.

Os aceleradores como o próprio nome indica, são aquelas substâncias que aceleram a vulcanização, isto é, reduzem o tempo necessário para que o vulcanizado adquira suas melhores características. A reação do enxofre com a borracha é muito lenta e torna anti-econômica a fabricação de artefatos de borracha, se os aceleradores não são utilizados na composição. Além disso, melhoram as propriedades físicas em geral, e em particular, a resistência ao envelhecimento. Exemplos de aceleradores são os tiazóis e os ditiocarbamatos.

Os ativadores de aceleradores são usados para aumentar a velocidade de vulcanização pela ativação do acelerador, aumentando a sua eficiência. O óxido de zinco e o ácido esteárico constituem

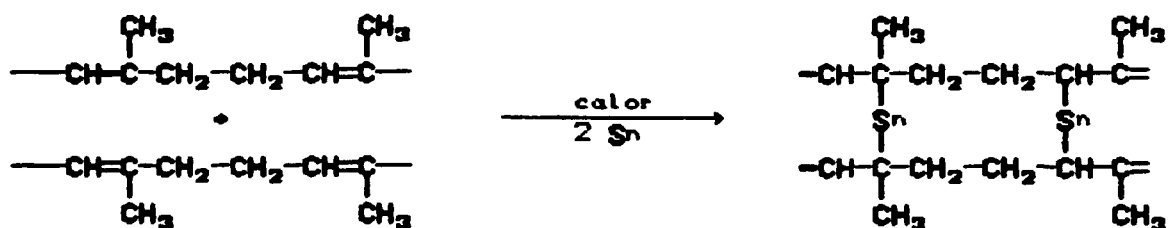
o sistema mais utilizado.

Quando o LBN é aquecido juntamente com seus agentes de vulcanização ocorre o que se denomina de processo de vulcanização ou cura. A cura técnica é aquela para a qual se tem a melhor combinação de propriedades do artefato, conforme o uso a que se destina.

Quimicamente a vulcanização consiste na reação do enxofre com as moléculas poliméricas de borracha, estabelecendo ligações entre as cadeias macromoleculares, e como consequência todas as características físico-mecânicas são alteradas. A vulcanização com enxofre leva a criação de pontes de enxofre entre as cadeias poliméricas. O enxofre disponível para a vulcanização encontra-se na forma de um anel constituído por oito átomos. Durante a vulcanização, este anel quebra-se aleatoriamente e pontes de enxofre constituídas de um a oito átomos podem forma-se entre as cadeias poliméricas. As pontes de enxofre são classificadas em monossulfeto (1 átomo de enxofre), dissulfeto (2 átomos de enxofre) e polissulfetos (mais de 2 átomos de enxofre). Estas pontes de enxofre podem ser intermolecular (reação 1), intramolecular cíclica (reação 2), ou simplesmente intramolecular onde os átomos de enxofre são adicionados à cadeia polimérica sem a formação de ligações sulfídicas cíclicas (reação 3) [3,15]. As reações 1, 2 e 3 ocorrem simultaneamente e aleatoriamente durante o processo de vulcanização, sendo que as duas últimas não contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas, tais como: a resistência à tração, deformação permanente, resistência à

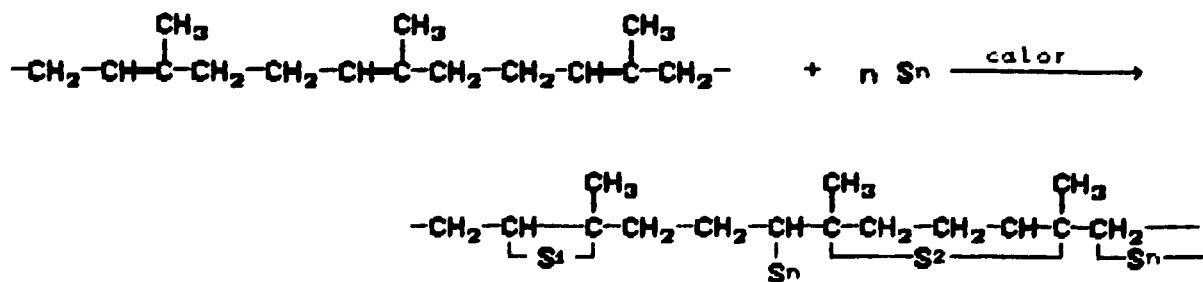
oxidação, porque são termicamente mais fracas e estão sujeitas a sucessivas reações de oxidação à medida que o artefato envelhece, com a conseqüente alteração das propriedades físicas.

ADIÇÃO INTERMOLECULAR - RETICULAÇÃO



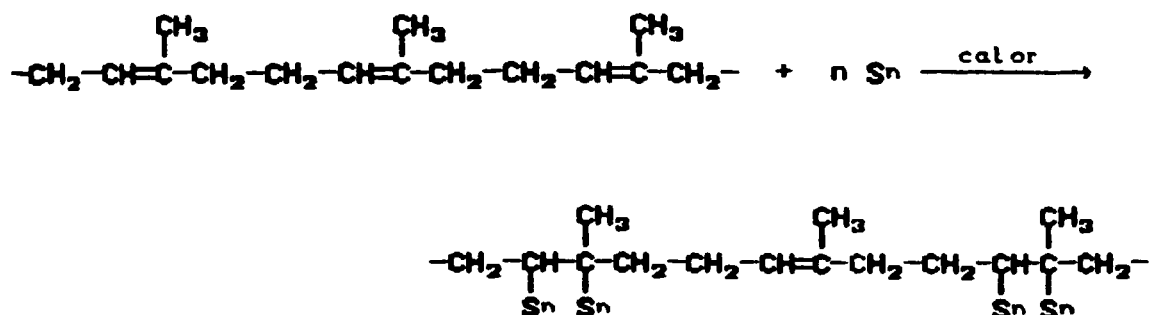
(1)

ADIÇÃO INTRAMOLECULAR CICLICA



(2)

ADIÇÃO INTRAMOLECULAR



(3)

2.2.2 - INDUZIDA COM RADIAÇÃO IONIZANTE.

Uma das características da radiação de alta energia é causar ionização no meio em que ela é absorvida. Por esta razão é denominada de radiação ionizante. O termo radiação de alta energia se aplica às radiações eletromagnéticas de comprimento de onda menor que 100 angstroms, isto é, de energia bem maior que 100 eV e às radiações corpusculares tais como: nêutrons, partículas alfa, partículas beta, prótons, elétrons e fragmentos de fissão [17].

As radiações ionizantes mais empregadas para processos industriais são: a-) radiação gama emitidas por radioisótopos, como por exemplo o ^{60}Co e o ^{197}Co , e b-) feixes de elétrons de alta energia provenientes de aceleradores.

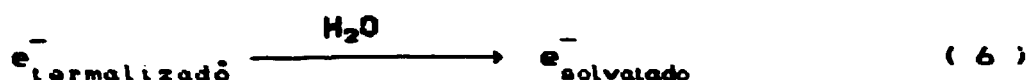
As radiações ionizantes modificam a estrutura físico-química da matéria pela distribuição quantizada de energia que permanece localizada dentro de um volume de dimensões moleculares. Quando absorvidas pela matéria, as radiações ionizantes perdem sua energia principalmente pela interação com os elétrons orbitais das moléculas localizadas ao longo de sua trajetória. Conseqüentemente, os elétrons são levados a níveis de energia mais elevados (excitação) ou ejetados da molécula original (ionização). As amostras irradiadas com feixe de elétrons e com raios gama não ficam radiotivas, podendo desta forma manuseá-las logo após a irradiação.

A água presente em amostras, tem um importante papel durante a irradiação, produzindo inúmeras espécies ativas que interagem diretamente com as moléculas presentes no meio [18,19]. As principais reações primárias que ocorrem durante a interação da radiação com as moléculas de água presentes na amostra são: a ionização e a excitação das moléculas de água. Os produtos das reações 4 e 5 são conhecidos como espécies primárias. A ionização

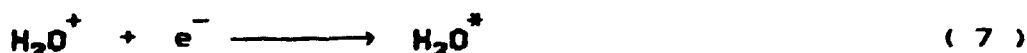


(reação 4) ocorre porque a energia absorvida da radiação pelo elétron, é maior que a energia de atração eletrostática elétron-núcleo ($P_{IH} = P_{IO} = 13,6 \text{ eV}$). Os elétrons ejetados são elétrons da última camada que apresentam uma elevada energia

cinética. Essa energia vai sendo transferida ao meio através de colisões, até que se tornem elétrons termalizados, os quais podem ser solvatados pelas moléculas de água (reação 6).



Estes elétrons, antes de serem termalizados, também podem reagir com o ion H_2O^+ , produzindo uma molécula de água altamente excitada (reação 7), que pode se dissociar (reação 8), ou retornar ao estado fundamental, através de processos de relaxação (reação 9).



Esses radicais formados a partir de um estado altamente excitado (reação 8), possuem energia cinética suficiente para evitar a recombinação germinada. Quando os radicais se termalizam, eles reagem entre si produzindo espécies tais como: H_2 , H_2O , H_2O_2 , etc.

A excitação primária ocorre quando a molécula de água absorve energia da radiação menor que o potencial de ionização do hidrogênio ou do oxigênio (PI = 13,6 eV). Estas moléculas

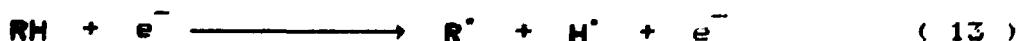
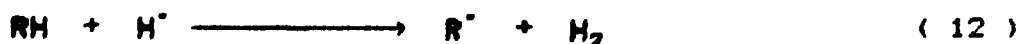
excitadas podem sofrer cisão homolítica, com formação de radicais (reação 8) ou retornar ao seu estado fundamental (reação 9).

As espécies produzidas nas reações 7 a 9 são chamadas de espécies secundárias, pois são produzidas a partir das espécies primárias altamente energéticas (H_2O^+ , H_2O^* e e^-). A passagem destas espécies primárias através do líquido resulta em transferência de energia para as moléculas da água através de colisões. Os elétrons tornam-se solvatados (reação 6), enquanto que os íons H_2O^+ transferem energia para as moléculas de água formando radicais dentro de um volume limitado (spur) pela passagem destas partículas.

Espécies químicas são produzidas quando partículas carregadas ou radiação eletromagnética atravessam o meio. A quantidade de espécies químicas produzidas depende da quantidade de energia depositada durante o percurso das partículas carregadas ou da radiação eletromagnética. A transferência linear de energia (LET-Linear Energy Transfer) é definida como a taxa de perda de energia, porque a radiação ionizante transfere sua energia para outras moléculas durante a trajetória. Quando a radiação apresenta um baixo valor de LET, como é o caso de raios gama ou feixe de elétrons, os radicais formados durante a passagem dos íons H_2O^+ ou os radicais formados durante a cisão homolítica da H_2O^* (reação 8), estão separados um dos outros o suficiente para não se recombinarem. Contudo reações entre os radicais (reações 10 e 11), com formação de produtos moleculares, é mais provável de ocorrer quando a concentração de radicais é alta.



As espécies químicas formadas durante a radiólise da água tem importante função durante o processo de reticulação do LBN comercial, que possui em sua composição cerca de 60% de água. Entre as espécies químicas formadas a partir da radiólise da água, H^\bullet e e^- participam diretamente do processo de reticulação. Estas espécies possuem altos valores de energia cinética, especialmente o e^- porque tem massa 1836 vezes menor que a correspondente a do H^\bullet . Desta forma ocorre a penetração destas espécies dentro das partículas do LBN, as quais interagem com as moléculas de borracha, gerando radicais poliméricos. O H^\bullet arranca um outro átomo de hidrogénio da molécula polimérica (RH), formando o radical polimérico (R^\bullet) (reação 12). O e^- transfere energia ao grupo CH_2 da molécula polimérica provocando a cisão homolítica responsável pela formação do radical polimérico e ejeção do H^\bullet (reação 13). Os átomos de hidrogénio ejetados da cadeia carbônica, preferencialmente dos grupos metílenos, podem chocar-se com outras moléculas de borracha, produzindo novos radicais poliméricos (reação 12). Este processo é conhecido como processo indireto da interação da radiação.



Radicais poliméricos também são produzidos como consequência direta da radiação ionizante sobre as moléculas poliméricas de borracha (reação 14). Este é o efeito direto da radiação na reticulação da borracha. Os radicais poliméricos produzidos tanto pelo efeito indireto como pelo efeito direto, combinam-se para formar um retículo tridimensional de moléculas de borracha (reação 15), onde R-R representa a borracha reticulada.



O grau de reticulação depende da concentração de radicais formados, a qual depende da dose e do valor de G_{radical} de cada composto. O G_{radical} é o número de radicais formados por 100 eV de energia absorvida. A molécula de borracha natural possui um valor de G_{radical} muito baixo (0,5), indicando que a velocidade de reticulação é muito baixa. Quando o LBN é submetido à radiação gama, o tempo de exposição para se obter um grau satisfatório de reticulação é muito longo. Contudo com a adição de compostos com alto valor de G_{radical} ao látex, pode-se esperar um aumento da velocidade de reticulação. Compostos orgânicos podem produzir radicais livres com doses de irradiação baixas, os quais reagem facilmente com as moléculas de borracha. Tais compostos orgânicos são chamados de radiosensibilizadores ou agentes radiosensíveis.

O LBN quando vulcanizado com raios gama a DV necessária para atingir os melhores valores de RT é da ordem de 200 kGy [13].

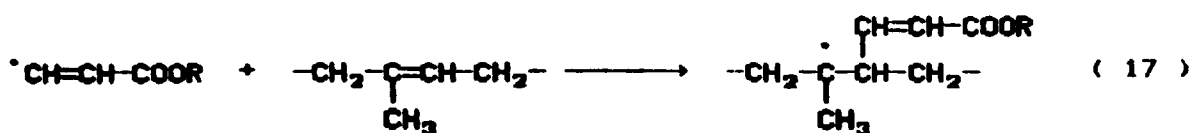
Ao utilizar-se o CCl_4 como radiosensibilizador, o qual possui um valor de G_{radical} igual a 70,0, a DV cai para 40 kGy; enquanto que o acrilato de 2-etilhexila (A2-EH) faz com que a DV seja de 30 kGy. Contudo ao utilizar o A2-EH como um co-radiosensibilizador na presença de CCl_4 , a DV cai para 15 kGy. As pesquisas mostram que o acrilato de n-butila (An-B) pode substituir o sistema CCl_4 /A2-EH porque reduz a DV para 10 kGy [8]. A adição de hidroperóxido de t-butila (HPT-B), como um co-radiosensibilizador para o An-B, melhora significativamente os valores de RT, além de reduzir mais de 20 vezes a DV (9 kGy), tornando o processo alternativo viável economicamente [8].

Siri-Upathum [20], ao estudar a reticulação, induzida por raios gama, do isopreno líquido na presença de A2-EH, propôs que o mecanismo de reticulação ocorre através da enxertia de moléculas de A2-EH na cadeia polimérica do LBN, formando uma rede tridimensional, através de pontes constituídas pelas moléculas monoméricas. O mesmo mecanismo é sugerido quando é utilizado o An-B como radiosensibilizador. Inicialmente formam-se radicais $\cdot\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$, como consequência direta da interação da radiação ionizante, conforme reação (16). O grupo R do An-B é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Como os radicais livres do An-B possuem maior

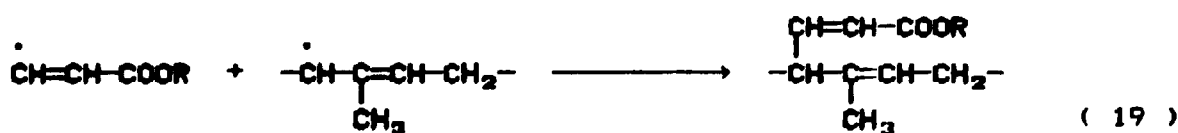
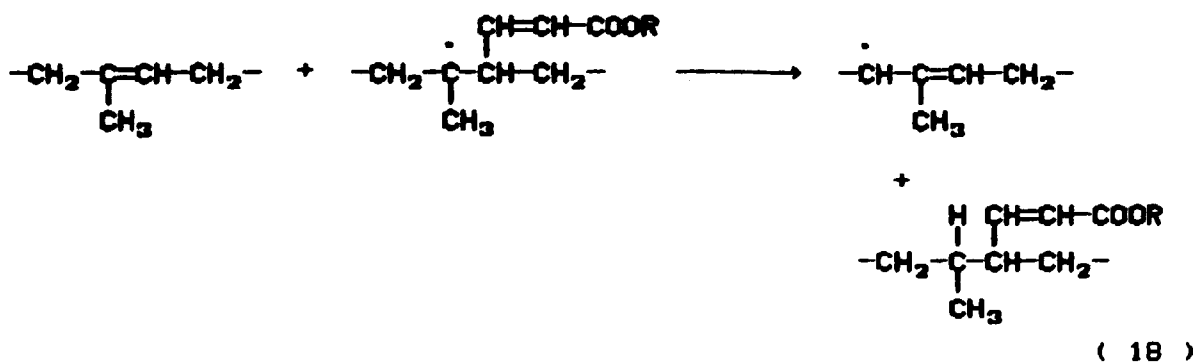


mobilidade do que as cadeias poliméricas, eles atacam a dupla ligação de uma molécula polimérica adjacente, formando radicais

poliméricos como consequência da reação de adição (reação 17). Esses radicais poliméricos formados podem abstrair um átomo



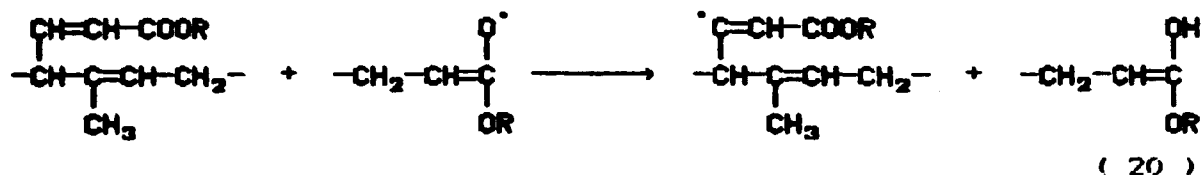
de hidrogênio do grupo metileno da cadeia polimérica adjacente e com isso formar novos radicais poliméricos (18). O radical



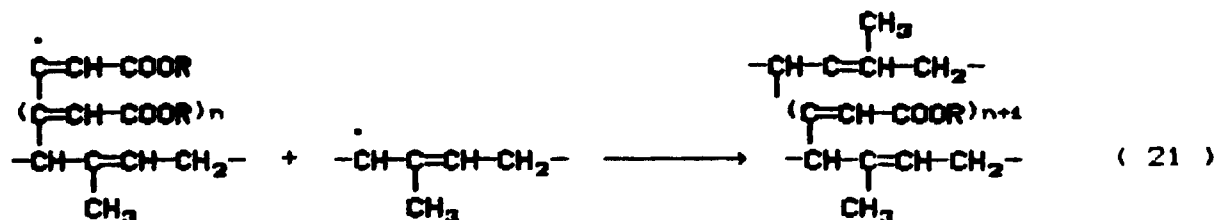
polimérico também pode se combinar com o radical $\cdot\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}$, formando uma molécula estável (reação 19).

Outro tipo de radical do An-B, formado durante a irradiação é o $\text{-CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{CH}-\text{COOR}$ [20], o qual abstrai um átomo de hidrogênio (reação 20) de uma cadeia polimérica contendo uma molécula de An-B enxertada em sua estrutura, formando um novo

radical polimérico. Os radicais $\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{COOR}$, vão sendo enxertados



na cadeia polimérica, formando assim novos radicais (reações 17, 18 e 20), até que a neutralização dos radicais ocorra quer seja por um radical de An-B (reação 20), quer seja por um outro radical polimérico (reação 21). Em outro trabalho a ser desenvolvido por



outro pesquisador do grupo pensa-se em investigar esse mecanismo que foi sugerido por Makuuchi, detectando a presença do produto $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{COHOR}$ por RMN e IV e a presença do correspondente radical por RPE.

Embora pouco se conhece de fato a respeito do mecanismo da vulcanização induzida com raios gama, o fato é que 3,0 phr de An-B, 0,1 phr de HPT-B e 0,2 phr de KOH constitui o melhor sistema de radiosensibilizador, quando o LBN é vulcanizado com raios gama com uma dose de 9 kGy [13], ou com feixe de elétrons com uma dose de 45 kGy [21]. Desta forma, nos capítulos que se seguem será

investigada a influência desse sistema de radiosensibilizador, tanto na estabilidade coloidal do látex irradiado como na qualidade das placas avaliadas em função dos seus valores de RT, como também qual o melhor antioxidante para a vulcanização do LBN induzida com raios gama.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.

O LBN é uma dispersão de cor branca semelhante ao leite. Os látices de diferentes procedências utilizados neste trabalho, são designados como L_P e L_B. O látex L_P provem de plantações paulistas, adquirido da Win; enquanto que o látex L_B, doado pela Johnson & Johnson, provem de Ituberá na Bahia e cujas especificações encontram-se na Tabela 1. Ambos os látices são comerciais e concentrados à 60%. O látex L_P contém 62,0% em teor de sólidos totais e 61,5% em teor de borracha seca, enquanto que o látex L_B contém 61,6% em teor de sólidos totais e 60,4% em teor de borracha seca.

3.2 - REAGENTES.

Solução de NH₄OH a 1,7% utilizada para reduzir o conteúdo de sólidos totais para 50%, foi preparada com NH₄OH da Merck.

KOH, da Carlo Erba, foi utilizado em forma de solução a 10%, como estabilizante quando o An-B, doado pela Coral e o HPt-B,

doado pela Penwalt, estão presentes no LBN.

Tabela 1 - Especificações do látex La.

teor de borracha seca (%).....	60,4
teor de sólidos totais (%).....	61,6
teor de coágulos (%).....	0,02
teor de magnésio (ppm).....	8,00
teor de zinco (ppm).....	66,00
alcalinidade (% NH_3 aquoso).....	1,93
número de KOH.....	0,56
pH (à 25°C).....	10,56
estabilidade mecânica (s).....	1860,00

Laurato de potássio (LK), doado pela Henkel, foi utilizado como agente estabilizante para o CCl_4 .

CCl_4 da Merck e An-B foram utilizados como radiosensibilizadores, enquanto que o HPT-B como um co-radiosensibilizador do An-B.

Os antioxidantes utilizados foram: Vulranox SP (líquido amarelado viscoso) e Vulcanox BKF (pó branco) doados pela Bayer do Brasil SA, e o Irganox 1520 (líquido amarelado viscoso) doado pela Ciba Geiger. O Emulwin, um emulsificante doado pela Bayer, foi utilizado no preparo das emulsões em água.

Todos os reagentes acima citados são de grau analítico

e não foram submetidos a nenhum processo de purificação.

3.3 - FORMULAÇÕES.

Durante a formulação, as amostras de LBN foram agitadas em um agitador mecânico da Fisatrom, modelo 710.

Neste trabalho foram preparadas diversas amostras com 9 diferentes metodologias de formulação do LBN [12]:

METODOLOGIA A: O látex já diluído com solução de NH_4OH a 1,7% foi mantido sob agitação mecânica branda. A solução de KOH a 10% foi adicionada ao látex sob agitação permanecendo durante 15 minutos para uma completa homogeneização. An-B foi adicionado logo em seguida ao látex, ainda sob agitação, permanecendo por mais uma hora. Após este período de agitação, o látex ficou em repouso à temperatura ambiente durante 16 horas. Logo após, HPT-B foi adicionado ao látex sob agitação mecânica branda, que continuou por mais uma hora antes de ser irradiado.

METODOLOGIA B: O procedimento experimental foi o mesmo que o utilizado na metodologia A, apenas a ordem de adição de An-B e do HPT-B foi trocada, ou seja o HPT-B foi adicionado primeiro.

METODOLOGIA C: Ao látex diluído, com solução de NH_4OH a 1,7% foi adicionado HPT-B permanecendo durante uma hora sob agitação mecânica branda. O látex ficou em repouso

durante 16 Horas à temperatura ambiente. Após este período de repouso, foi adicionado solução de KOH a 10% ao látex que estava sob agitação, permanecendo por 15 minutos. Logo em seguida, An-B foi adicionado ao látex ainda sob agitação, permanecendo por mais uma hora antes de ser irradiado.

METODOLOGIA D: Ao látex diluído, com solução de NH_4OH a 1,7% foi adicionado a solução de KOH a 10% permanecendo durante 15 minutos sob agitação mecânica branda. Ainda sob agitação, ao látex foi adicionado An-B permanecendo por mais uma hora sob agitação. O látex antes de ser irradiado permaneceu em repouso à temperatura ambiente durante 16 hora.

METODOLOGIA E: O LK foi dissolvido em água e logo em seguida, foi adicionado ao látex 2/3 desta solução para reduzir o seu conteúdo de sólidos totais a 50%. Após a diluição, ao látex foi adicionado uma emulsão de CCl_4 preparada com o restante da solução de LK, permanecendo sob agitação mecânica durante uma hora. Antes de ser irradiado, o látex permaneceu em repouso à temperatura ambiente durante 16 horas.

METODOLOGIA F: As amostras foram preparadas conforme a metodologia B, irradiadas com raios gama com uma dose de 9 kGy e adicionado o antioxidante Irganox 1520, sob a forma de emulsão preparada com 1% de Emulwin, nas

seguintes concentrações em phr: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5 e 2,0. As amostras de LBN permaneceram sob agitação mecânica durante uma hora, logo após a adição do antioxidante.

METODOLOGIA G: As amostras foram preparadas conforme a metodologia F com o antioxidante Vulcanox SP.

METODOLOGIA H: As amostras foram preparadas conforme a metodologia F com o antioxidante Vulcanox BKF. Como o Vulcanox BKF é um pó, foi necessário moer-lo em um moinho de bolas durante 70 horas.

METODOLOGIA I: Uma amostra de 500 ml de LBN, vulcanizado com enxofre pela Fábrica de Látex São Roque, foi doada da linha de produção.

3.4 - IRRADIAÇÕES.

As amostras foram irradiadas com raios gama e com feixe de elétrons. A radiação gama foi proveniente de uma fonte de ^{60}Co , tipo panorâmica, da Yoshizawa Kiko Co Ltda, recarregada com 5200 Ci em abril de 1991, cuja taxa de dose variou entre 1,28 a 1,54 kGy/h durante a realização deste trabalho; enquanto que os feixes de elétrons foram provenientes de um acelerador de elétrons Dynamitron (E = 1,5 Mev, I = 25 mA e taxa de dose = $3,2 \times 10^4$ kGy/h).

Porta amostras de vidro pyrex com 250 ml de capacidade, tipo mamadeira, foram utilizados para irradiarem as amostras de

LBN com raios gama e, porta amostras de alumínio de 20 cm de raio e 3 mm de espessura interna, com capacidade interna de 370 ml, foram utilizados na irradiação com feixe de elétrons. Ambas as irradiações foram realizadas na presença de ar e à temperatura ambiente.

3.5 - PREPARAÇÃO DAS PLACAS DE BORRACHA.

As amostras irradiadas foram peneiradas com uma peneira de aço inox de 60 mesh, derramadas em porta amostras de vidro pyrex (dimensões internas: 170 mm X 200 mm X 2 mm) com o objetivo de preparar as placas de borracha, conforme o método do derrame, que consiste em derramar o látex em moldes, para ocorrer o processo de gelificação à temperatura ambiente e na presença de ar.

3.6 - TRATAMENTO DAS PLACAS DE BORRACHA.

As placas de borracha foram lavadas em um banho termostático da Fanen Ltda. modelo 111 e secas em uma estufa com circulação interna de ar, também da Fanen Ltda.

Foi realizado um estudo para se determinar as melhores condições de lavagem e secagem das placas de borracha. Para isso, o látex LP foi formulado conforme a metodologia B e irradiado com raios gama com uma dose de 9 kGy. As condições de lavagem e secagem estudadas encontram-se abaixo:

LAVAGEM

- L1-) lavagem a 30°C e secagem a 70°C durante 5 horas.
- L2-) lavagem a 30°C e secagem a 100°C durante 1 hora.
- L3-) lavagem a 30°C, secagem a 100°C durante 1 hora e envelhecimento a 70°C durante 7 dias.
- L4-) lavagem a 50°C e secagem a 70°C durante 5 horas.
- L5-) lavagem a 50°C e secagem a 100°C durante 1 hora.
- L6-) lavagem a 50°C, secagem a 100°C durante 1 hora e envelhecimento a 70°C durante 7 dias.
- L7-) lavagem a 80°C e secagem a 70°C durante 5 horas.
- L8-) lavagem a 80°C e secagem a 100°C durante 1 hora.
- L9-) lavagem a 80°C, secagem a 100°C durante 1 hora e envelhecimento a 70°C durante 7 dias.

SECAGEM

- S1-) lavagem a 80°C durante 1 hora e secagem a temperatura ambiente.
- S2-) lavagem a 80°C durante 1 hora, secagem a temperatura ambiente e envelhecimento a 70°C durante 7 dias.
- S3-) lavagem a 80°C durante 1 hora e secagem a 70°C.
- S4-) lavagem a 80°C durante 1 hora, secagem a 70°C e envelhecimento a 70°C durante 7 dias.
- S5-) lavagem a 80°C durante 1 hora e secagem a 100°C.
- S6-) lavagem a 80°C durante 1 hora, secagem a 70°C e envelhecimento a 70°C durante 7 dias.

O processo de envelhecimento consistiu em deixar as placas de LBN em uma estufa com circulação interna de ar à 70°C durante 7 ou 14 dias [22].

3.7 - MEDIDAS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA.

As placas após a lavagem e a secagem, foram cortadas manualmente em corpos de provas, com uma faca de corte estampa tipo C, segundo norma da ASTM-D-412-80. Foram realizadas medidas de espessura em três pontos no "pescoço" do corpo de prova, com um medidor de espessura da Ozaki Seisakusho CO LTD (0,001 X 2 mm). A seguir foi tirada uma média entre estes três valores.

Os ensaios de Resistência à Tração (RT) 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.), conforme norma da ASTM-D-412-80.

Nos ensaios de RT, os corpos de prova foram submetidos à uma força constante, até a ruptura. Os cálculos de RT foram feitos segundo a equação 1.

$$RT = \frac{F}{E \times L} \times 9,8 \quad (1)$$

sendo:

RT - Resistência à tração na ruptura em MPa.

- F - Força em Kgf medido experimentalmente.
- E - Espessura média em mm.
- L - Largura do corpo de prova (6 mm).
- 9,8 - Fator de transformação de Kgf/mm² para MPa.

3.8 - MEDIDAS DE VISCOSIDADE.

Para o estudo da estabilidade coloidal do LBN irradiado com raios gama ou com feixe de elétrons, foi utilizado um viscosímetro modelo BROOKFIELD. As medidas de viscosidade foram obtidas a 20°C com spindle números 1 e 2, com velocidades de 30 rpm e 60 rpm.

CAPÍTULO 4

TRATAMENTO DAS PLACAS DE BORRACHA

4.1 - INTRODUÇÃO.

Para estudar os vários parâmetros que influenciam o processo de vulcanização do LBN, induzido com raios gama, placas ou filmes de borracha são obtidos pelo método do derrame, para a confecção de corpos de prova necessários em ensaios mecânicos. Para atender esse objetivo as placas e os filmes de borracha precisam ser lavados e secos em condições adequadas.

A RT é a propriedade mais sensível às alterações dos parâmetros do processo [23], tais como DV [24], tipo e concentração do radiosensibilizador [24] e do antioxidante [22], além de indicar a qualidade do artefato. Entretanto, valores de RT não são somente afetados pelos parâmetros do processo de vulcanização, mas também pelas condições de tratamento das placas ou filmes de borracha utilizados na obtenção dos corpos de prova. As condições de lavagem e secagem afetam a RT, porque tanto o conteúdo de água como a presença de materiais hidrofílicos solúveis diminuem a RT [23].

Assim neste capítulo serão investigadas e definidas essas condições de tratamento de placas de borracha de 2 mm de espessura, obtidos a partir do L_r vulcanizado com raios gama (dose

= 9 kGy) na presença de 3,0 phr de An-B, 0,1 phr de HPt-B e 0,2 phr de KOH. Essas condições de tratamento das placas serão utilizadas nos dois capítulos subsequentes, que abordarão o efeito do antioxidante e o efeito dos componentes dos radiosensibilizadores na estabilidade coloidal do LBN e na qualidade das placas de borracha.

4.2 - LAVAGEM.

O látex L_r formulado conforme a metodologia B, descrita no item 3.3 do Capítulo 3, foi vulcanizado com raios gama com DV de 9 kGy, na presença de ar e à temperatura ambiente. Placas de borracha de 2 mm de espessura foram obtidas pela técnica do derrame em porta-amostras de vidro pyrex. Após 2 a 5 dias de secagem à temperatura ambiente, o látex adquiriu consistência para manuseio após a ocorrência do processo de gelificação, descrito no Capítulo 3, item 3.5. Essas placas são brancas devido ao grande conteúdo de água existente.

As placas de borracha foram lavadas nas temperaturas de 30°C, 50°C e 80°C, durante intervalos de tempo que variou de 0-48 horas, 0-24 horas e 0-2 horas, respectivamente. Em seguida foram secas a 70°C durante 5 horas ou a 100°C durante uma hora. Na temperatura de 100°C também foi avaliada a influência das condições de lavagem após o envelhecimento, descrito no Capítulo 3, item 3.6. O ensaio de envelhecimento nos dá uma idéia do

comportamento do material polimérico diante da oxidação que ocorre durante o processamento, a estocagem e a utilização.

O efeito do tempo de lavagem das placas de borracha a 80°C encontra-se na Figura 1, obtida a partir dos dados da Tabela 2. Esta Figura mostra que a RT aumenta com o aumento do tempo de lavagem para o intervalo de secagem entre 70°C e 100°C, mesmo quando as placas são submetidas ao processo de envelhecimento. As três curvas, obtidas em condições diferentes de secagem,

Tabela 2 - Resistência à tração em função do tempo de lavagem a 80°C para placas secas a 70°C e a 100°C.

Tempo de lavagem (h)	Resistência à tração (MPa)		
	Secagem a 70°C	Secagem a 100°C	Secagem a 100°C*
0	19,3	22,6	16,2
0,08	21,0	25,0	16,5
0,2	20,9	25,2	18,0
0,3	21,0	23,6	—
0,5	—	—	17,8
0,7	20,9	24,9	—
1,0	20,4	20,4	18,0
1,5	21,2	24,2	—
2,0	20,7	25,0	18,0

*Com envelhecimento.

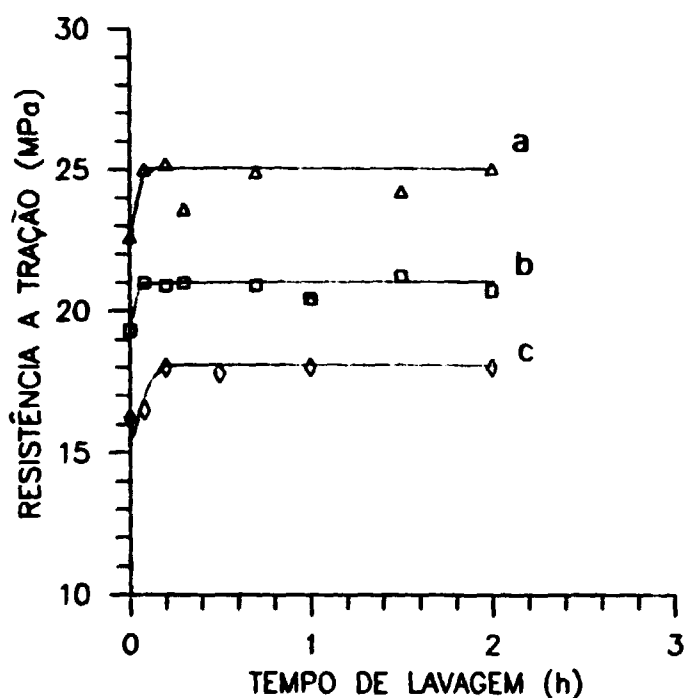


Figura 1 - Efeito do tempo de lavagem à 80°C:
placas secas à 70°C e à 100°C.

- a-) secagem a 100°C sem envelhecimento.
- b-) secagem a 70°C sem envelhecimento.
- c-) secagem a 100°C com envelhecimento.

apresentam comportamentos semelhantes. Os valores de RT aumentam com o tempo de lavagem até se tornarem constantes. Apenas 10 minutos de lavagem a 80°C é suficiente para atingir a maior RT, de 21 MPa e de 25 MPa, quando as placas são secas, respectivamente a 70°C e a 100°C. O fato de a curva correspondente à secagem a 70°C apresentar um patamar inferior ao correspondente a 100°C, mostra que a temperatura de 70°C apresenta menor eficiência na retirada

de água, presentes nas placas de borracha com 2 mm de espessura. A curva correspondente à secagem a 100°C, seguida de envelhecimento, apresenta um patamar em 18 MPa, devido à degradação termo-oxidativa.

A Figura 2, obtida a partir dos dados da Tabela 3, mostra a influência do tempo de lavagem a 50°C na RT das placas de borracha secas em diferentes condições. Placas lavadas a 50°C e

Tabela 3 - Resistência à tração em função do tempo de lavagem a 50°C para placas secas a 70°C e a 100°C.

Tempo de lavagem (h)	Resistência à tração (MPa)		
	Secagem a 70°C	Secagem a 100°C	Secagem a 100°C*
0	19,3	22,6	16,2
0,25	20,1	22,8	—
0,5	20,8	23,5	16,2
1	21,2	23,9	—
2	—	—	15,3
3	21,3	23,8	—
6	21,0	24,0	10,8
15	21,7	24,2	—
16	—	—	2,6
24	21,5	24,0	0,7

* Com envelhecimento.

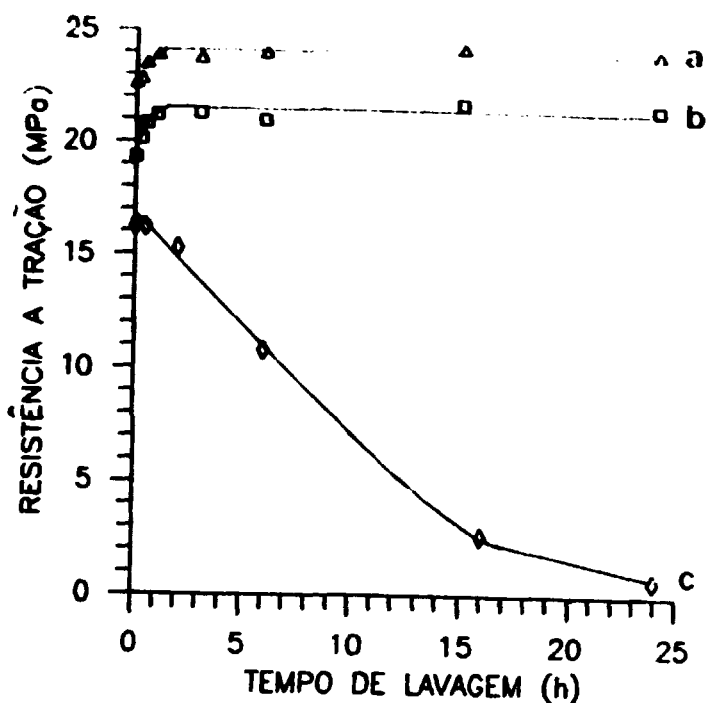


Figura 2 - Efeito do tempo de lavagem a 50°C:
placas secas a 70°C e a 100°C.

- a-) secagem a 100°C sem envelhecimento.
- b-) secagem a 70°C sem envelhecimento.
- c-) secagem a 100°C com envelhecimento.

secas a 70°C e a 100°C, também apresentam comportamento semelhante. A RT aumenta com o aumento do tempo de lavagem até atingir um patamar em 21 MPa e 24 MPa, respectivamente, após uma hora. Por isso, a lavagem a 80°C é mais eficiente do que a lavagem a 50°C, porque com apenas 10 minutos de lavagem, as placas atingem um valor de RT de 25 MPa. Entretanto, quando as placas lavadas

foram secas a 100°C e envelhecidas, observa-se um acentuado decréscimo nos valores de RT até atingir um valor de apenas 1 MPa, após um período de 24 horas de lavagem. Esta queda é atribuída a um acentuado grau de degradação oxidativa causado pela presença de uma grande quantidade de água. A temperatura de lavagem de 50°C não é suficiente para retirar a água presente em placas com espessura de 2 mm. Ao contrário, nesta temperatura de lavagem a quantidade de água que penetra na placa aumenta com o tempo de lavagem.

O efeito do tempo de lavagem a 30°C na RT das placas secas em diferentes condições é observado na Figura 3, obtida a partir dos dados da Tabela 4. As curvas apresentam comportamento diferentes. A RT das placas lavadas a 30°C e secas a 100°C aumenta até um período de 3 horas de lavagem, quando se torna constante em um valor de 24 MPa. Contudo quando as placas são secas a 70°C , os valores de RT decrescem durante 2 horas de lavagem, quando se torna constante em 17 MPa. Este decréscimo indica a presença de grande quantidade de água que promove a oxidação a 70°C . O mesmo comportamento é observado quando as placas são secas a 100°C e submetidas ao envelhecimento. Wahab e colaboradores [23] mostraram a relação entre o conteúdo de umidade, a espessura e a RT do filme. Filmes com até 0,8 mm de espessura o conteúdo de umidade decresce de 0,6% para 0,5%, enquanto a RT aumenta de 26 MPa para 30 MPa. A partir desta espessura o conteúdo de umidade aumenta e a RT decresce. Para placas de 2 mm de espessura, o conteúdo de umidade é estimado em 0,85% com um valor de RT de 21 MPa.

Tabela 4 - Resistência à tração em função do tempo de lavagem a 30°C para placas secas a 70°C e a 100°C.

Tempo de lavagem (h)	Resistência à tração (MPa)		
	Secagem a 70°C	Secagem a 100°C	Secagem a 100°C *
0	19,3	22,6	16,2
1	16,6	—	—
2	17,1	—	—
3	16,7	23,7	10,2
4	16,4	—	—
6	17,1	24,0	5,9
16	16,5	22,7	—
24	16,9	23,5	0,6
29	16,8	23,9	—
48	16,2	24,0	0,5

*Com envelhecimento.

A Tabela 5 , apresenta o tempo de lavagem a 30°C, 70°C e 100°C necessário para se atingir os valores constantes de RT quando as placas foram secas a 70°C e a 100°C. Pode ser observada a eficiência da temperatura de secagem. Quando as placas não são lavadas, apenas aquecidas a 70°C ou a 100°C, pode-se observar que a secagem a 100°C é mais eficiente, uma vez que a remoção do conteúdo de água das placas é mais acentuado, permitindo desta

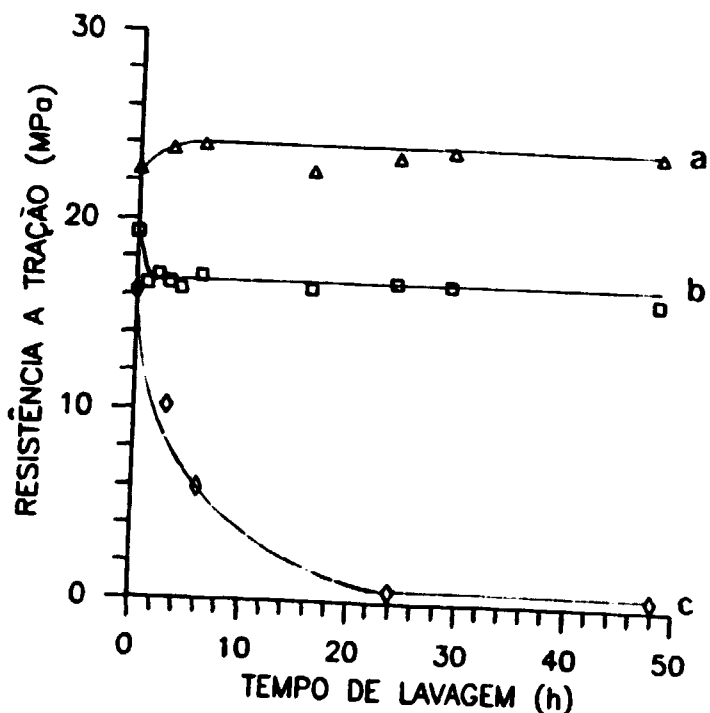


Figura 3 - Efeito do tempo de lavagem à 30°C:
placas secas à 70°C e à 100°C.

- a-) secagem a 100°C sem envelhecimento.
- b-) secagem a 70°C sem envelhecimento.
- c-) secagem a 100°C com envelhecimento.

forma uma melhor adesão entre as partículas de borracha [23], e conseqüentemente um aumento de 21% na RT é observado. Contudo, quando placas são secas a 100°C e em seguida submetidas ao envelhecimento, um decréscimo de 30% na RT é observado em decorrência da degradação termo-oxidativa.

A lavagem aumenta significativamente os valores de RT porque solubiliza substâncias hidrofílicas, permitindo um

Tabela 5 - Efeito das condições de lavagem à 30°C, 50°C e 80°C.

Temperatura de secagem	RT (MPa) sem lavagem	RT (MPa)*			Tempo de lavagem (h) #		
		30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
70°C	19	17	21	21	2	1	0,2
100°C	23	24	24	25	3	1	0,2
100°C †	16	1	1	18	24	24	0,2

*Valor constante de RT.

#Tempo de lavagem para se atingir um valor constante de RT.

†Com envelhecimento.

entrelaçamento das cadeias poliméricas entre partículas, responsável pelo aumento de coesão inter-partículas [23]. Há que se considerar o efeito da temperatura e do tempo de lavagem nos valores de RT das placas de borracha, associada às condições de secagem. Quando as placas são lavadas a 30°C e a 50°C e em seguida secas a 100°C, observa-se um aumento nos valores de RT de 4%, enquanto que lavadas a 80°C e secas na mesma condição, o aumento foi de 8%. À medida que se aumenta a temperatura de lavagem e de secagem aumenta-se a eficiência do tratamento.

Se o conteúdo de água for elevado, o qual depende da temperatura de lavagem (30°C - 50°C), a temperatura de secagem também deve ser elevada (100°C), para que ocorra um aumento nos valores de RT. Contudo, os valores de RT decrescem acentuadamente, logo após o envelhecimento, em decorrência do aumento do tempo de

lavagem (30°C - 50°C), mostrando desta forma que as condições de lavagem não são satisfatórias, embora substâncias hidrofílicas possam estar sendo solubilizadas, as quais estão presentes em concentrações menores que 1 phr. Quando a temperatura de lavagem é elevada (80°C), mesmo após o envelhecimento os valores de RT aumentam.

A Tabela 5 também mostra o tempo de lavagem necessário para se atingir os valores constantes de RT. Com apenas 10 minutos de lavagem a 80°C e secagem a 100°C , obtem-se o maior valor de RT que foi de 25 MPa.

A temperatura e o tempo de lavagem são fatores importantes, quando as placas de borracha são submetidas a condições de envelhecimento. Em temperaturas de lavagem entre 30°C - 50°C , os valores de RT decrescem 94%, após um período de 24 horas de lavagem. Contudo, um aumento de 12% nos valores de RT é observado logo após 10 minutos de lavagem a 80°C .

Os experimentos realizados mostram que a lavagem e a secagem melhoram significativamente os valores de RT das placas de borracha com 2 mm de espessura, sendo que as melhores condições são: lavagem 80°C durante 10 minutos com posterior secagem a 100°C .

4.3 - SECAGEM.

Embora no item anterior ficou definida a temperatura de

secagem como sendo 100°C, neste item será estudado o efeito da secagem nos valores de RT e definido o melhor tempo.

As placas de borracha foram obtidas da mesma forma que no item anterior e todas foram lavadas a 80°C durante uma hora. Em seguida estudou-se o tempo de secagem em função dos respectivos valores de RT, nas seguintes temperaturas: 30°C, 70°C e 100°C, em intervalos de tempo de 24 horas, 7 horas e 3 horas, respectivamente. Também estudou-se o efeito dessas três temperaturas de secagem nos valores de RT após o processo de envelhecimento.

A Figura 4 obtida a partir dos dados da Tabela 6, mostra a influência do tempo de secagem a 100°C com e sem envelhecimento,

Tabela 6 - Resistência à tração em função do tempo de secagem a 100°C.

Tempo de secagem (h)	Resistência à tração (MPa)	
	sem envelhecimento	com envelhecimento
0	15,3	12,5
0,5	22,8	16,1
1	24,3	17,5
1,5	24,7	—
2	23,2	14,4
3	21,4	16,4

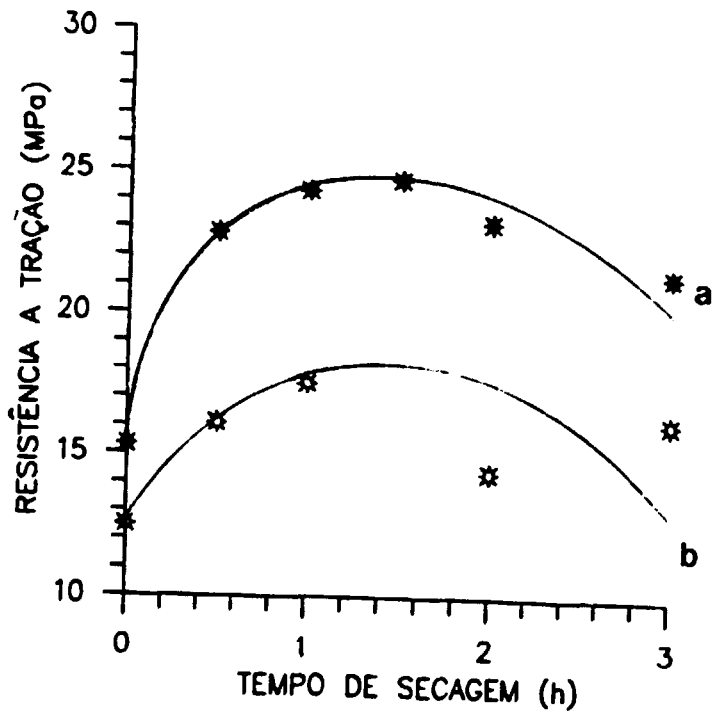


Figura 4 - Efeito do tempo de secagem a 100°C na RT.
 a-) sem envelhecimento.
 b-) com envelhecimento.

nos valores de RT das placas de borracha. Placas secas a 100°C , sem envelhecimento, atingem um valor máximo de RT de 25 MPa com uma hora e meia de secagem, decrescendo em seguida devido a ocorrência da degradação polimérica causada pela termo-oxidação. Comportamento semelhante pode ser observado, quando estas mesmas placas sofrem processo de envelhecimento. A RT aumenta inicialmente até um valor máximo de 18 MPa após uma hora e meia de

secagem e a partir deste valor decresce.

Na Figura 5, obtida da Tabela 7, observa-se o efeito da secagem a 70°C com e sem envelhecimento. Ocorre um aumento na RT de 15 MPa para 23 MPa durante a primeira hora de secagem, a qual permanece constante entre o período de 1 a 6 horas de secagem. Comportamento semelhante é observado quando as placas de borracha são envelhecidas após lavagem e secagem, onde o patamar é atingido em apenas 30 minutos com um valor de 19 MPa.

Tabela 7 - Resistência à tração em função do tempo de secagem a 70°C.

Tempo de secagem (h)	Resistência à tração (MPa)	
	sem envelhecimento	com envelhecimento
0	15,3	12,5
0,5	—	18,8
1	23,4	13,4
2	22,9	—
3	23,4	19,0
3,5	22,5	—
4	23,2	—
4,5	22,8	—
5	22,5	19,0
7	23,9	18,9

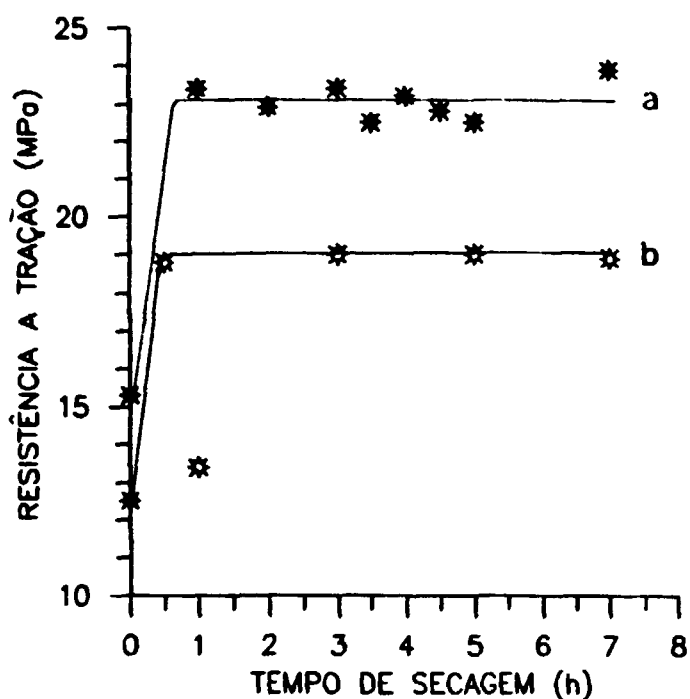


Figura 5 - Efeito do tempo de secagem a 70°C na RT.

a-) sem envelhecimento.

b-) com envelhecimento.

A Figura 6, obtida da Tabela 8, mostra o efeito da secagem a 30°C. Observa-se que não houve mudanças nos valores de RT em função do tempo de secagem, mantendo valores constantes de 15 MPa e 12,4 MPa, para placas sem e com envelhecimento, respectivamente. Há apenas uma redução de 20% na RT, quando submetidas ao envelhecimento, que independem do tempo de secagem a 30°C, devido a ocorrência da degradação termo-oxidativa causado pelo calor e pelo oxigênio do ar presentes.

Tabela 8 - Resistência à tração em função do tempo de secagem a 30°C.

Tempo de secagem (h)	Resistência à tração (MPa)	
	sem envelhecimento	com envelhecimento
0	15,3	12,5
3	15,0	12,2
6	14,6	—
7	—	14,5
8	13,9	—
16	14,8	—
18	14,8	12,0
21	15,5	—
24	14,6	13,5

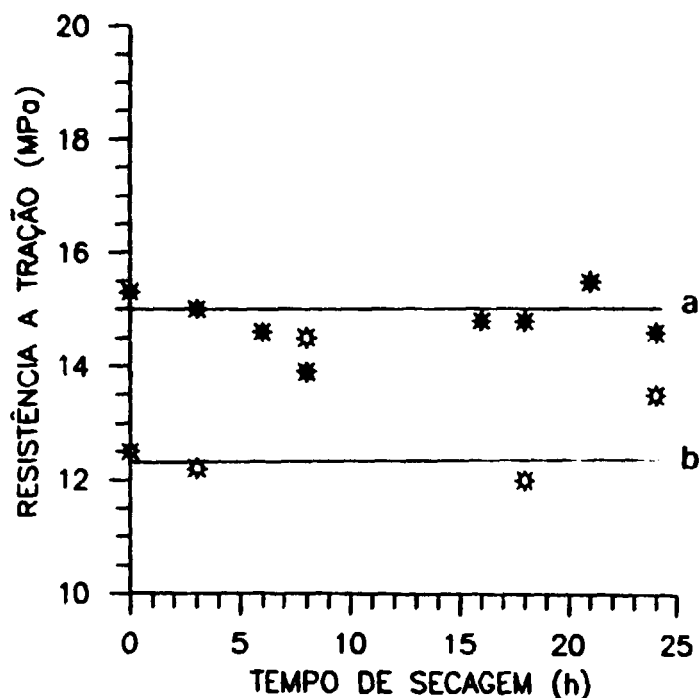


Figura 6 - Efeito do tempo de secagem a 30°C na RT.
 a-) sem envelhecimento.
 b-) com envelhecimento.

A Tabela 9, mostra o efeito da temperatura de secagem nos valores de RT máximos das placas de borracha envelhecidas e não envelhecidas. É importante observar que o tempo de secagem entre 60-90 minutos é suficiente para se obter um valor de RT máximo em temperaturas de secagem entre 70°C - 100°C. Observa-se também que o valores de RT máximos, das placas envelhecidas ou não, aumenta com a temperatura de secagem. Wahab e colaboradores

[23] estudando o efeito da secagem em filmes obtidos a partir do LBN vulcanizado com raios gama, sugere que este aumento dos valores de RT em função do aumento da temperatura de secagem é devido à redução no conteúdo de umidade, que promove por sua vez uma melhor adesão entre as partículas de borracha.

Tabela 9 - Efeito das condições de secagem nas placas de borracha.

Parâmetro	Temperatura de secagem		
	30 °C	70 °C	100 °C
RT (máxima)	15 MPa	23 MPa	25 MPa
RT (máxima)*	12 MPa	19 MPa	19 MPa
Tempo para atingir RT (máxima)	0	1 hora	1,5 hora

*Com envelhecimento.

Quando as placas são somente lavadas a 80°C por uma hora, a RT é de 15 MPa. Quando são somente secas a 100°C por uma hora e meia, a RT é de 25 MPa. Isto mostra que o processo de secagem a 100°C é mais eficiente do que o processo de lavagem a 80°C, mostrando desta forma que o conteúdo de água afeta mais os valores de RT do que a presença de substâncias hidrofílicas,

presentes em baixa concentração.

Dentre as temperaturas de secagem estudadas, a que apresentou melhor valor de RT foi de 100°C durante 60-90 minutos. Contudo secagens realizadas a 70°C mostraram que os valores de RT são próximos dos correspondentes à secagem a 100°C, com a vantagem de serem constantes a partir de 30 minutos até 7 horas de secagem.

As melhores condições de lavagem e secagem definidas são, respectivamente, 80°C durante 10 minutos e 100°C durante uma hora e meia. Nos experimentos realizados nos dois capítulos seguintes, estas condições foram utilizadas, apenas que o tempo de lavagem foi de uma hora.

CAPÍTULO 5

EFEITO DO ANTIOXIDANTE

Todos os materiais poliméricos estão sujeitos à degradação oxidativa, mais intensa ou menos intensa dependendo do polímero, durante o processo de fabricação, a estocagem e a utilização [25].

Embora o LBN possua em sua constituição um antioxidante natural, as resinas [15], os artefatos fabricados tanto pelo processo convencional na presença de enxofre e calor, como o induzido por radiação ionizante estão sujeitos à oxidação polimérica, necessitando desta forma a adição de antioxidantes disponíveis no mercado. A oxidação da borracha, além de tornar a superfície do material pegajosa, provoca o decréscimo das propriedades mecânicas.

Quando se pensa em adicionar uma substância ao LBN, um antioxidante por exemplo, é necessário considerar o efeito tanto na viscosidade, que é um parâmetro importante no processo de fabricação, como nas propriedades mecânicas dos artefatos, antes e após o processo de envelhecimento, que permitem avaliar a qualidade. O LBN é uma dispersão de partículas de borracha natural em meio aquoso, a qual é estabilizada por uma fina camada proteica presente na superfície, que contém cargas elétricas. Qualquer agente, físico ou químico, que seja capaz de perturbar estas

cargas elétricas, presentes na superfície das partículas de borracha, como calor, agitação, adição de substâncias, etc., será capaz de desestabilizar o LBN e conseqüentemente alterar as propriedades finais dos artefatos.

O LBN comercial possui em sua composição 40% de água e 60% de sólidos que são 95% constituídos por moléculas de borracha e 5% são proteínas, resinas, cinzas, açúcares, etc. No processo alternativo de vulcanização induzido com radiação ionizante, formam-se espécies redutoras, H^{\bullet} , e oxidantes, HO^{\bullet} e H_2O_2 , na radiólise da água [18,19], que reagem com o antioxidante natural, o qual não é suficiente para evitar a oxidação [22].

Neste capítulo será estudado o efeito de três antioxidantes comerciais, em função dos valores de RT de placas de borracha com 2 mm de espessura, envelhecidas, obtidas com LBN vulcanizado com raios gama com dose de 9 kGy, na presença de 3,0 phr de An-B/O, 1 phr de HPT-B/O, 2 phr de KOH. Também será avaliada a eficiência do melhor antioxidante nas diferentes condições de vulcanização, como tipo de radiação ionizante e do radiosensibilizador.

5.1 - OXIDAÇÃO POLIMÉRICA.

Degradação polimérica pode ocorrer como conseqüência da ação de vários agentes físicos e químicos. Portanto, pode ser classificada em: térmica, fotoquímica, radiolítica, oxidativa,

etc.

A degradação térmica ocorre quando o polímero é submetido a altas temperaturas. O processo inicial consiste na absorção de energia pela molécula polimérica, conseqüentemente ocorre a excitação molecular e, em seguida, a formação de radicais poliméricos.

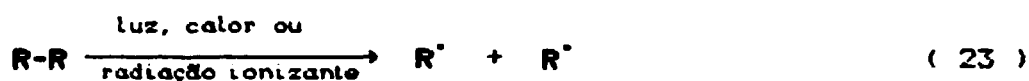
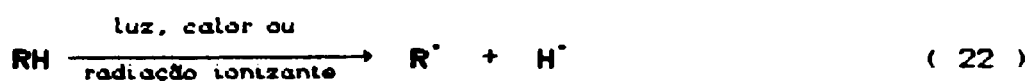
Degradação fotoquímica, induzida pela luz, ocorre quando polímeros são irradiados com luz visível ou ultravioleta e absorvem energia. A luz é absorvida por grupos cromóforos presentes nas macromoléculas. Isto torna o processo de degradação fotoquímica seletiva, ou seja, é necessário que haja grupos cromóforos que absorvam a energia luminosa para que se iniciem as reações fotoquímicas.

Degradação radiolítica é induzida por radiações de alta energia, tais como radiação eletromagnética (raios X, raios gama) ou partículas (alfa, elétrons rápidos, neutrons, produtos de fissão nuclear). A existência de grupos cromóforos não é pré-requisito como no caso da fotodegradação, porque a absorção de energia não é seletiva. A extensão e o tipo de alterações físicas e químicas dependem da composição química do material irradiado e da característica da radiação.

Como os materiais poliméricos estão em constante contato com o oxigênio na presença de luz e/ou de calor ambientais, em condições de fabricação, processamento e uso, a degradação oxidativa é um processo mais freqüente em polímeros.

A degradação oxidativa é uma reação em cadeia via

radicais livres. A etapa de iniciação consiste na absorção de energia, excitação e conseqüentemente a formação do radical polimérico e de um átomo de hidrogênio (reação 22). A outra possibilidade de formação de radicais poliméricos é quando a radiação quebra a cadeia polimérica em duas partes e conseqüentemente o peso molecular do polímero é reduzido (reação 23), provocando alterações em suas propriedades.



Na reação de propagação, os radicais R^\cdot formados, reagem facilmente com as moléculas de O_2 , formando radicais peroxil (RO_2^\cdot) conforme a reação 24, os quais abstraem um átomo de hidrogênio de uma molécula polimérica, com formação de novos radicais alquil (reação 25).



Quando a molécula de RO_2H entra em contato com a luz ou calor, radicais RO^\cdot e HO^\cdot são formados conforme reação (26), os quais são altamente reativos e possuem um tempo de vida muito curto. Os radicais RO^\cdot e HO^\cdot também reagem com as moléculas



poliméricas, formando novos radicais poliméricos conforme as reações (27) e (28).

As reações de terminação consistem na combinação dos radicais formados, sendo que as principais são: (29), (30) e (31). Os produtos das reações (29) e (30) podem quebrar-se



na ligação O-O, ocasionando diminuição do peso molecular do polímero.

O látex de borracha natural comercial contém cerca de 40% de água. Quando a água é irradiada produz um certo número de espécies ativas, tais como o radical hidrogénio (H^\cdot) e o radical hidroxila (HO^\cdot). O radical HO^\cdot é um agente oxidante, enquanto que o radical H^\cdot é um forte agente redutor. O látex de borracha natural contém um antioxidante natural que é oxidado quando irradiado, perdendo a sua atividade [22].

Os antioxidantes primários que são utilizados no processo de vulcanização do LBN, tem como objetivo reagir com os radicais ROO^\cdot formados durante a oxidação polimérica, reação

(32), impedindo a formação de outros radicais poliméricos (R^\bullet), através da reação de abstração do átomo de hidrogênio (reação 25).



A molécula do antioxidante (AH) reage com os radicais peroxil, formando radicais do antioxidante (A^\bullet), que são inativos.

Os artefatos de borracha produzidos pelo processo alternativo de vulcanização induzida com radiação ionizante, sofrem degradação radiolítica e oxidativa simultaneamente durante a etapa de irradiação na presença de ar. A degradação radiolítica ocorre tanto na ausência como na presença do ar, porque a radiação interage diretamente com a molécula polimérica provocando cisões homolíticas, com formação de radicais (reação 22 ou 23) e alteração das propriedades. Em altas doses ocorre o excesso de reticulação, com conseqüente perda da elasticidade [26]. A degradação oxidativa ocorre conforme as reações 22-31, porque os radicais poliméricos formados reagem com o oxigênio do ar. Esses artefatos também estão sujeitos à degradação oxidativa durante a estocagem e o período de utilização.

Portanto, no item seguinte será estudado o efeito do tipo e da concentração dos antioxidantes, na degradação oxidativa de placas obtidas pelo método de derrame, visando melhorar a qualidade do artefato. A adição do antioxidante foi logo após a irradiação, a qual anula o efeito do antioxidante.

5.2 - EFEITO DO TIPO E DA CONCENTRAÇÃO DOS ANTIOXIDANTES.

O primeiro uso de antioxidantes ocorreu na indústria de pneus há 50 anos atrás, embora o LBN contenha um antioxidante natural. As reações de oxidação são indesejáveis porque provocam pegajosidade e decréscimo nas propriedades mecânicas dos artefatos fabricados, diminuindo com isso sua vida útil ou impossibilitando o seu uso.

Em geral, os antioxidantes são classificados como: antioxidantes primários e secundários. A função dos antioxidantes primários é de capturar os radicais RO_2^{\cdot} (reação 32) produzindo desta forma produtos inativos. Os fenóis estericamente bloqueados e as aminas aromáticas secundárias são os antioxidantes primários mais empregados na indústria. Tioéteres e fosfitos/fosfonitos são antioxidantes secundários com a função de decompor os hidroperóxidos formados (reação 25).

A eficiência de três antioxidantes primários comerciais: Irganox 1520, Vulcanox BKF e Vulcanox SP, disponíveis comercialmente para o LBN foi estudada em função dos valores de RT de placas de borracha com 2 mm de espessura. A faixa de concentração estudada foi de 0-2,0 phr.

O látex La foi vulcanizado com raios gama, com uma dose de 9 kGy, na presença de 3,0 phr de An-R/0,1 phr de HPT-B/0,2 phr de KOH, conforme a metodologia B, descrita no Capítulo 3, item 3.3. Os antioxidantes, Irganox 1520 e o Vulcanox SP, foram adicionados ao látex, logo após as irradiações, na forma de

emulsão, enquanto que o Vulcanox BKF foi adicionado na forma de dispersão. As placas de borracha obtidas pelo método de derrame, foram lavadas com água destilada a 80°C durante uma hora e secas a 100°C durante uma hora e meia. Em seguida foram envelhecidas durante 7 dias a 70°C.

A Figura 7, obtida da Tabela 10, mostra o efeito da concentração de cada antioxidante na RT das placas de borracha. A

Tabela 10 - Efeito da concentração dos antioxidantes na RT das placas de borracha.

Concentração do antioxidante (phr)	Resistência à tração (MPa)		
	Vulcanox SP	Vulcanox BKF	Irganox 1520
0	11,6	11,6	11,6
0,2	13,8	9,0	15,7
0,4	14,4	7,4	15,3
0,6	14,2	6,4	15,1
0,8	14,2	6,4	14,8
1,0	14,0	5,9	14,6
1,5	13,4	6,1	14,0
2,0	13,0	4,8	13,6

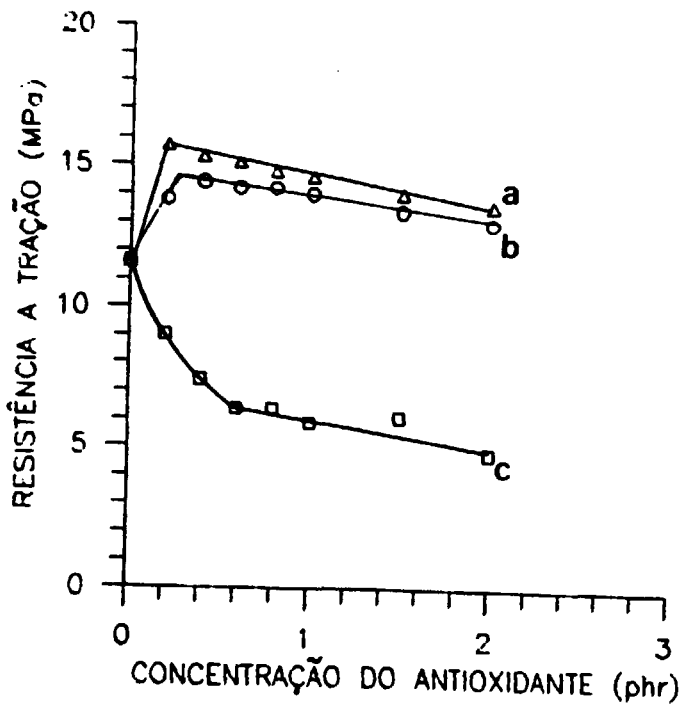


Figura 7 - Efeito do antioxidante na RT das placas de borracha

- a-) Irganox 1520.
- b-) Vulcanox SP.
- c-) Vulcanox BKF.

medida que se aumenta a concentração dos antioxidantes Irganox 1520 e Vulcanox SP, os valores de RT aumentam de 11,6 MPa para um máximo de 15,7 MPa e 14,7 MPa, correspondendo à concentração de 0,20 phr e 0,28 phr, respectivamente. A partir destas concentrações os valores de RT decrescem ligeiramente e, com 2,0 phr de antioxidantes a RT é de 13,3 MPa. Thomas [27] observou que quando o conteúdo de substâncias sólidas não borracha aumenta,

os valores de RT das placas de borracha decrescem ligeiramente, porque a presença dessas substâncias dificulta um maior emaranhamento entre as cadeias poliméricas inter-partículas e, conseqüentemente, ocorre uma menor adesão entre as partículas de borracha [23]. Desta forma, o decréscimo observado nos valores de RT quando as concentrações de Irganox 1520 e Vulcanox SP são maiores que 0,3 phr é causado pela mesma razão.

Por outro lado, observa-se que à medida que se aumenta a concentração do antioxidante Vulcanox BKF, os valores de RT decrescem de 11,6 MPa até 4,8 MPa com a adição de 2,0 phr. É interessante ressaltar qual a forma física que os antioxidantes foram adicionados ao látex (Tabela 11). O Irganox 1520 e o Vulcanox SP foram adicionados na forma de emulsão, e o Vulcanox BKF na forma de dispersão. Sumbogo e colaboradores [22], mostraram que a adição de antioxidantes quer seja na forma de dispersão ou de emulsão, não alterou os valores de RT dos filmes; portanto, pode-se concluir que o processo de moagem do Vulcanox BKF comercial não foi eficiente. As partículas do antioxidante impediram a adesão das partículas de borracha.

A Tabela 11 mostra algumas propriedades dos antioxidantes utilizados e as respectivas concentrações associadas à RT máxima. Entre os três antioxidantes estudados, o que apresentou maior eficiência foi o Irganox 1520, porque promoveu um aumento máximo de 34% da RT (11,6 MPa para 15,7 MPa) com apenas 0,20 phr, enquanto que o Vulcanox SP promoveu um aumento máximo de 27% da RT (11,6 MPa para 14,7 MPa) com a adição de 0,28 phr.

Tabela 11 - Propriedades dos antioxidantes.

Parâmetros	Antioxidantes		
	Irganox 1520	Vulcanox SP	Vulcanox BKF
Forma física	líquido viscoso	líquido viscoso	pó
Forma física de adição ao látex	emulsão em* água	emulsão em* água	dispersão# em água
RT (máxima)	15,6 MPa	14,7 MPa	11,6 MPa
Aumento da RT	34 %	27 %	0 %
Concentração ⁺	0,2 phr	0,28 phr	0 phr

*Emulwin foi utilizado como emulsificante.

#O pó foi moído em moinho de bolas por 70 horas.

+Necessária para se obter RT máxima.

5.3 - COMPORTAMENTO DO IRGANOX 1520 NO LBN VULCANIZADO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.

No item anterior ficou definido que 0,20 phr de Irganox 1520 é suficiente para promover um aumento na RT de 34% em placas de borracha envelhecidas, quando o látex L₈ foi vulcanizado com raios gama na presença do sistema An-B/HPT-B/KOH. Neste item será estudado o comportamento quando 0,20 phr de Irganox 1520 é adicionado sob a forma de emulsão, ao látex vulcanizado com feixe de elétrons ou raios gama, na presença de três sistemas diferentes de radiosensibilizadores: CCl₄/LK, An-B/KOH e An-B/HPT-B/KOH. A

eficiência desse antioxidante nestas diferentes condições de vulcanização foi avaliada em função dos valores de RT de placas envelhecidas durante 7 e 14 dias. A Tabela 12, mostra o comportamento do Irganox 1520 nessas diferentes condições de vulcanização.

O processo de vulcanização pode ser induzido com radiações ionizantes, feixe de elétrons ou raios gama, que apresentam taxas de dose diferentes, da ordem de 10.000 vezes. Na vulcanização com raios gama, na presença de An-B/HPt-B/KOH sem a adição do antioxidante e sem envelhecimento, a RT é ligeiramente menor (18,0 MPa) do que quando a vulcanização é induzida com feixe de elétrons (18,7 MPa); isto porque em taxas de dose elevadas a concentração residual do An-B é diminuída de tal maneira que não afeta as propriedades finais do artefato [21]. Quando se compara os valores de RT após o envelhecimento das placas vulcanizadas com ambas as radiações, não se observa diferença na resistência à oxidação porque, para ambas radiações, as respectivas perdas nos valores de RT provocadas pelo envelhecimento após 7 e 14 dias são 14% e 24%, respectivamente. Entretanto, os valores de RT são diferentes na vulcanização induzida com feixe de elétrons (DV = 40 kGy). A RT após o envelhecimento durante 7 e 14 dias foram 16,0 MPa e 14,3 MPa, respectivamente. Na vulcanização induzida com raios gama (DV = 9 kGy), os respectivos valores de RT após o envelhecimento a 7 e 14 dias foram 15,4 MPa e 13,6 MPa. Quando se adiciona o antioxidante, embora as perdas de RT sejam menores para a vulcanização induzida com raios gama, 6% e 8%, no envelhecimento

Tabela 12 - Comportamento do antioxidante em diferentes condições de vulcanização.

Amostra	RT (MPa)		Perda na RT	RT (MPa)	Perda na RT
	0 dias	7 dias		14 dias	
S *	23,9	23,9	0%	22,5	6%
e-/An-B/KOH/HPt-B*	18,7	16,0	14%	14,3	24%
e-/An-B/KOH/HPt-B	18,5	17,3	7%	16,7	10%
γ /CCI ₄ /LK *	16,1	14,2	12%	11,7	27%
γ /CCI ₄ /LK	16,5	15,1	9%	14,7	11%
γ /An-B/KOH/HPt-B *	18,0	15,4	14%	13,6	24%
γ /An-B/KOH/HPt-B	18,1	17,1	6%	16,6	8%
γ /An-B/KOH *	18,4	15,4	16%	12,6	32%
γ /An-B/KOH	18,1	16,3	10%	15,4	15%

* Sem antioxidante.

* Amostra vulcanizada pelo processo convencional.

a 7 e 14 dias respectivamente, os valores da RT após o envelhecimento são os mesmos para a vulcanização induzida com ambos os tipos de radiação. Após 7 dias de envelhecimento a RT é de 17,1 MPa e após 14 dias é de 16,6 MPa. Como é esperado, o antioxidante aumentou a resistência oxidativa das placas vulcanizadas com radiação ionizante, na presença de An-B/HPt-B/KOH, mas se mostrou ligeiramente mais eficiente na vulcanização induzida com raios gama.

Na vulcanização induzida com raios gama, a presença ou a

ausência do antioxidante não altera os valores de RT, sem envelhecimento para os três sistemas de radiosensibilizador: An-B/HPt-B/KOH e An-B/KOH (18,0 MPa), CCl_4/LK (16,1 MPa). Apenas que o An-B é um radiosensibilizador mais eficiente, porque promove uma maior densidade de reticulação [27]. Entretanto, na ausência de antioxidante, a presença do HPt-B aumenta a resistência oxidativa, porque as perdas de RT após 7 e 14 dias de envelhecimento são respectivamente: 14% e 24% para o An-B/HPt-B/KOH, 16% e 32% para o An-B/KOH e 12% e 27% para o CCl_4/LK . Essas diferenças na perda de RT após o envelhecimento são atribuídas às diferenças de densidade de reticulação promovidas pelos diferentes sistemas de radiosensibilizadores, porque quanto menor a densidade de reticulação, maior será a perda da RT após o envelhecimento [27]. A densidade de reticulação também diminui com o tempo de envelhecimento porque ocorre reações de oxidação. Outro fator que pode ser considerado é a resistência oxidativa das ligações de reticulação promovidas pelo CCl_4 e pelo An-B que são diferentes. Quando a vulcanização é induzida na presença de CCl_4 , a reticulação envolve ligações C-C, e na presença do An-B ocorre a enxertia formando oligômeros entre as cadeias poliméricas. Também a adição do antioxidante melhorou significativamente a resistência oxidativa das placas vulcanizadas com raios gama na presença dos três sistemas de radiosensibilizador. As perdas de RT após 7 e 14 dias foram respectivamente de: 6% e 8% para o An-B/HPt-B/KOH, 9% e 11% para o CCl_4/LK e 10% e 15% para o An-B/KOH. O antioxidante é mais eficiente na vulcanização induzida com raios gama, na

presença do An-B/HPt-B/KOH , porque proporciona uma maior resistência oxidativa, com RT de 16,6 MPa após 14 dias de envelhecimento, enquanto que o An-B/KOH apresenta RT de 15,4 MPa e o CCl₄ de 14,7 MPa.

No processo de vulcanização induzida com radiação ionizante, o Irganox 1520 apresenta maior eficiência na presença de An-B/HPt-B/KOH quando irradiado com raios gama. Quando se compara a resistência oxidativa desse sistema com a da vulcanização realizada na presença de enxofre, observa-se que no processo convencional, além dos valores de RT após o envelhecimento de 7 e 14 dias serem maiores, 23,9 MPa e 22,5 MPa, respectivamente, não ocorre perda de RT após 7 dias de envelhecimento.

O motivo desta grande resistência oxidativa, é que durante o processo de envelhecimento na presença de ar ou de oxigênio, as cadeias poliméricas já reticuladas quebram, e algumas cadeias são novamente reticuladas, porque estão presentes no composto ingredientes de re-vulcanização [27].

CAPÍTULO 6

EFEITO DO RADIOSENSIBILIZADOR

Neste capítulo será estudado o efeito de cada componente do radiosensibilizador An-B/HPt-B/KOH, empregado na vulcanização do LBN induzido com radiação ionizante, com o objetivo de definir a melhor metodologia de formulação e de avaliar a estabilidade coloidal do látex vulcanizado, a qual afeta as condições de fabricação e a qualidade dos artefatos.

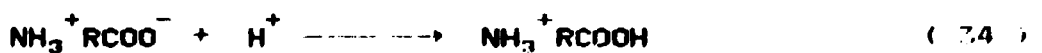
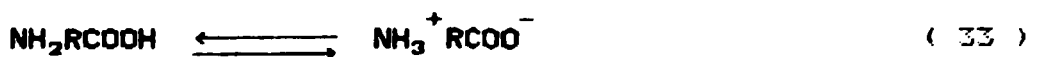
Este radiosensibilizador é considerado o melhor, dentre todos os estudados, porque diminui a DV abaixo de 10 kGy quando a vulcanização é induzida com raios gama, tornando este processo viável economicamente [8]. Também apresenta a melhor resistência oxidativa quando o Irganox 1520 é utilizado como antioxidante. Entretanto, tanto o An-B como o HPt-B, quando são adicionados ao látex, promovem a coagulação e afetam as propriedades mecânicas dos artefatos fabricados [24]. Por isso, a presença do KOH é necessária para minimizar esse efeito, o qual é o melhor estabilizante para ambos os componentes do radiosensibilizador [24,8].

6.1 - ESTABILIDADE COLOIDAL DO LBN.

O LBN é uma dispersão coloidal de partículas de borracha em água. A manutenção da estabilidade coloidal é muito importante para a indústria de látex. A redução da estabilidade coloidal, acarreta redução da estabilidade mecânica (estabilidade à agitação), aumento de viscosidade, podendo ocorrer a coalescência do látex. A qualidade final dos artefatos está diretamente relacionada com a estabilidade química do LBN.

A característica essencial comum a todas as dispersões coloidais é a grande relação área/volume das partículas. Nas superfícies de separação (interface) entre a fase dispersa e o meio de dispersão, manifestam-se fenômenos de superfície característicos, tais como: efeito de adsorção e dupla camada elétrica. Esses fenômenos são de grande importância na determinação das propriedades como um todo, como por exemplo a própria estabilidade coloidal. A dupla camada elétrica e o movimento Browniano tem importante papel na estabilidade coloidal do LBN, embora existam outros fatores. A estabilidade coloidal do LBN é determinada pelo balanço que existe entre forças repulsivas e atrativas entre duas partículas de borracha, isto é, é determinada pela tendência em coalescer. As forças atrativas são do tipo Van der Waals. As forças repulsivas que conferem estabilidade coloidal ao LBN podem ser de quatro tipos: eletrostática, estérica, solvatação e estabilização por exclusão [28].

Na estabilidade eletrostática, cargas de mesmo sinal presentes na superfície das partículas de borracha, e cargas elétricas opostas às das partículas presentes no meio de dispersão (dupla camada elétrica) são responsáveis pela estabilidade do LBN. A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando posta em contato com um meio polar. A origem desta carga elétrica pode ser através da ionização, da adsorção e da dissolução de ions na superfície das partículas [29]. No caso do LBN, estas cargas são provenientes da ionização da camada proteica que envolve as partículas de borracha. A natureza anfotérica da camada proteica (reação 33) , confere-lhes cargas elétricas negativas quando o meio é alcalino (reação 35), e cargas elétricas positivas quando o meio é ácido (reação 34). A Figura 8 mostra este comportamento.



A dupla camada elétrica pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões, isto é, uma região interna que pode incluir ions adsorvidos, e uma região difusa na qual os ions encontram-se distribuidos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. Estas cargas elétricas na

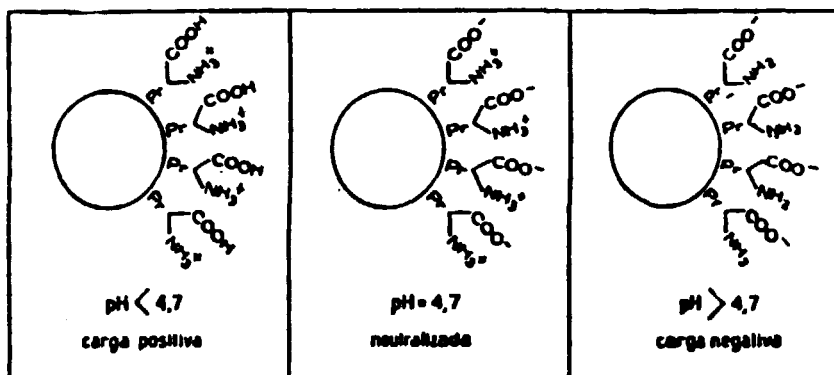


Figura 8 - Natureza anfotérica da camada proteica das partículas de borracha.

superfície mantém o sistema estável devido a mútuas repulsões entre as partículas de borracha.

Um outro fator importante para manter a estabilidade do LBN é o movimento Browniano, que consiste em cada partícula seguir uma complicada trajetória irregular em zigue-zague, como consequência de colisões ao acaso com as moléculas da fase dispersa, com outras partículas e com as paredes do recipiente. Tem-se registrado a velocidade das partículas do LBN como sendo de 12 microns/segundo, quase 1 mm/minuto [30]. O deslocamento das partículas pode ser reduzido sensivelmente com a adição de álcalis fortes, ou pode deixar de existir com adição de ácidos, quando

ocorre a coagulação. Agitações mecânicas fortes (acima de 1000 rpm) reduzem também este movimento, devido ao aumento da energia cinética média das partículas, que é suficiente para vencer as forças de repulsão elétrica.

Na estabilidade estérica a presença de substâncias macromoleculares, adsorvidas ou combinadas na superfície das partículas de borracha, evitam a coalescência; enquanto que na estabilidade por exclusão a barreira mecânica entre as partículas de borracha é criada pela presença de substâncias macromoleculares no meio de dispersão. Na estabilidade por solvatação, as moléculas de água próximas à superfície das partículas de borracha criam uma barreira mecânica, impedindo o contato entre duas partículas. Nem sempre é possível determinar qual dessas forças é predominante, embora a estabilidade eletrostática pode ser considerada a mais atuante.

Coalescência ou Coacervação é a desestabilização irreversível do LBN, de tal maneira que as partículas de borracha se aglomeram e coalescem em grande quantidade. De uma forma geral é a passagem do LBN do seu estado líquido para o estado sólido. A Coalescência ou Coacervação pode processar-se segundo três formas distintas: gelificação, floculação e coagulação (Figura 9). Quando ocorre a passagem do estado líquido para um estado sólido uniforme, com a mesma forma do recipiente, porém com o volume contraído, pois houve a saída de água, tem-se o que se chama de gelificação. É o que ocorre quando placas de borracha são obtidas pelo método do derrame. Ao passo que quando o fenômeno acontece

instantaneamente, sem variação de forma e volume, tem-se a coagulação, com a formação de grandes grupos de partículas de borracha. Já na floculação, há formação de um grande número de pequenos flocos de partículas.

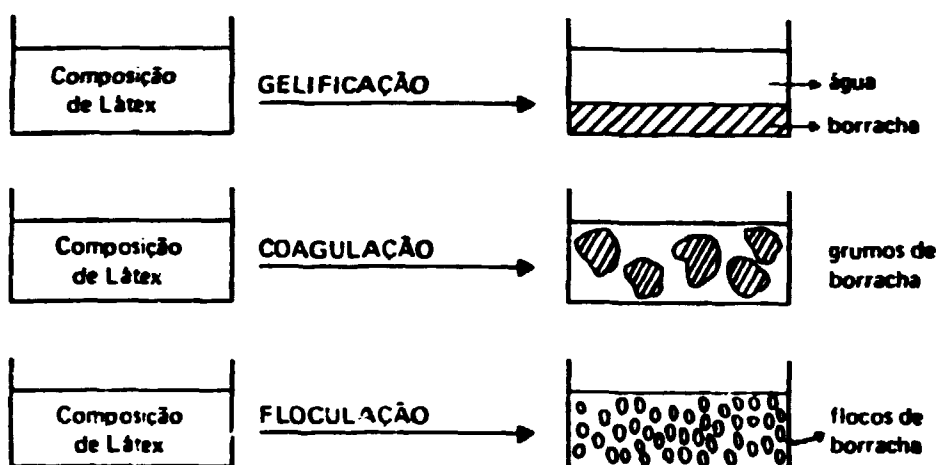


Figura 9 - Processos de Coacervação do LBN.

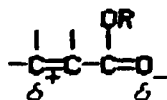
Como a estabilidade do látex é devida, principalmente, às cargas de mesma polaridade provocada pela ionização das proteínas, qualquer substância adicionada ao látex que seja capaz de perturbar esta camada proteica, desestabilizará o sistema. Zhonghai e Makuuchi [24] mostraram que o KOH tem um excelente

efeito estabilizante contra o An-B, que é o melhor radiosensibilizador utilizado na vulcanização do LBN induzida por radiação ionizante. Um possível mecanismo da atuação do An-B como um agente desestabilizante do LBN será discutido a seguir [10,31].

A fórmula molecular do acrilato de n-butila é:

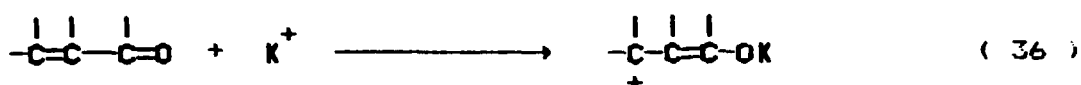


As duplas ligações $\text{C}=\text{C}$ são ativadas por grupos substituintes que cedem elétrons e desativadas pelos grupos que retiram elétrons. No caso do An-B, tem-se o grupo $\text{C}=\text{O}$, que é um forte receptor de elétrons. Portanto, há de se esperar que a nuvem eletrônica se concentre mais no grupo $\text{C}=\text{O}$, criando polaridade na molécula, que



permite a interação com a proteína levando, conseqüentemente, à desestabilização do látex.

Quando KOH é adicionado ao látex na forma de uma solução a 10%. O KOH já se encontra ionizado. O grupo $\text{C}=\text{O}$ presente na molécula de An-B desativa a dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, fazendo com que haja predominância da adição eletrofílica em relação à adição nucleofílica. A reação 36 é a reação predominante, com a formação de uma carga positiva.



No passo seguinte da adição eletrofilica, o ion negativo (HO^-), liga-se preferencialmente ao átomo de carbono β (reação 37).



É esperado que o HPt-B também desestabilize o látex, através de pontes de hidrogénio com a camada proteica das particulas de borracha, aumentando desta forma o tamanho específico das particulas e conseqüentemente redução do movimento Browniano. No item seguinte será estudado o efeito da adição desses dois radiosensibilizadores na RT de placas de borracha.

6.2 - EFEITO DA ADIÇÃO DOS COMPONENTES DO RADIOSENSIBILIZADOR.

Zhongai e Makuuchi [24], mostraram que a adição de An-B desestabiliza o LBN. Após 7 dias de adição de apenas 1,6 phr de An-B a viscosidade aumentou de 15 cPs para 110 cPs. Dentre os 6 compostos estudados para estabilizar o LBN na presença de até 5

phr de An-B, o KOH mostrou-se o mais eficiente. Aroonvisoot e Makuuchi selecionaram o HPt-B como sendo o melhor co-radiosensibilizador para o An-B [8].

O estudo relativo ao efeito da concentração de cada um dos componentes desse sistema de radiosensibilizador, An-B/HPt-B/KOH, na vulcanização induzida tanto com raios gama como com feixe de elétrons, foi realizado por outros pesquisadores do mesmo grupo de pesquisa do IPEN [21,32]. Desses experimentos ficou definido qual a melhor concentração de cada componente e as respectivas DV. O radiosensibilizador definido neste estudo é constituído de 3,0 phr de An-B/0,1 phr de HPt-B/0,2 phr KOH.

Como a adição de compostos ao látex pode desestabilizá-lo afetando as qualidades finais do artefato, neste item será estudado a seqüência de adição dos componentes, em função da RT, com o objetivo de definir a melhor metodologia de formulação.

6.2.1 - HPt-B.

O objetivo desta experiência foi de verificar se o HPt-B desestabiliza o látex afetando os valores de RT das placas de borracha e qual a contribuição do KOH na estabilização do látex contendo HPt-B. Portanto, duas séries de nove amostras foram preparadas com o látex L₉, adicionando o HPt-B antes e depois do KOH, conforme a metodologia C e a metodologia B descritas no

Capítulo 3, item 3.3. As amostras foram vulcanizadas com raios gama em um intervalo de dose de 0-100 kGy na presença de ar e a temperatura ambiente. As placas de borracha de 2 mm de espessura foram lavadas e secas segundo as melhores condições de lavagem e secagem. Os corpos de provas, foram submetidos a ensaios de tração.

Como já foi discutido no item 6.1, a estabilidade do látex é devida, principalmente, pela presença de cargas de mesma polaridade provocada pela ionização das proteínas, que constituem uma fina camada na superfície das partículas de borracha. Qualquer substância adicionada que seja capaz de perturbar esta camada proteica, desestabilizará o LBN.

Zhonghai e Makuuchi [24], mostraram que o KOH tem um excelente efeito estabilizante. Eles observaram que a estabilidade do látex de borracha natural decresce quando monômeros hidrofílicos polifuncionais, tais como o diacrilato de neopentilglicol é adicionado ao látex. Essa desestabilização é devida a formação de pontes de hidrogênio entre as partículas de borracha, através das moléculas de diacrilato de neopentilglicol, as quais estão presentes na superfície das partículas. A estabilidade pode ser melhorada pelo aumento da solubilidade do diacrilato de neopentilglicol na fase orgânica, com a adição de solventes, como a ligroína e o benzeno. Contudo a ligroína e o benzeno não estabilizam o látex quando o An-B é adicionado. Isso significa que essa desestabilização não é causada por pontes de hidrogênio entre as partículas de borracha. O fato do KOH atuar como um excelente estabilizante contra o An-B, sugere que ocorre

interações específicas entre as moléculas de An-B, adsorvidas na superfície das partículas, e os grupos carboxílicos que estão também localizados na superfície das partículas. A função do KOH é promover a adição eletrofílica nas moléculas de An-B, mantendo intactas as cargas das proteínas.

A Figura 10, obtida a partir dos dados da Tabela 13, mostra a influência da ordem de adição entre o HPt-B e o KOH, nos valores de RT, quando a dose de irradiação variou de 0 a 100 kGy.

Tabela 13 - Efeito da dose na RT de placas de borracha.

Dose (kGy)	Resistência a tração (MPa)	
	HPt-B adicionado antes do KOH	HPt-B adicionado depois do KOH
0	2,9	3,7
3	12,2	7,5
5	16,5	11,2
8	22,5	15,8
12	21,8	14,6
30	20,4	15,5
45	19,4	13,6
70	17,5	12,1
100	14,8	10,3

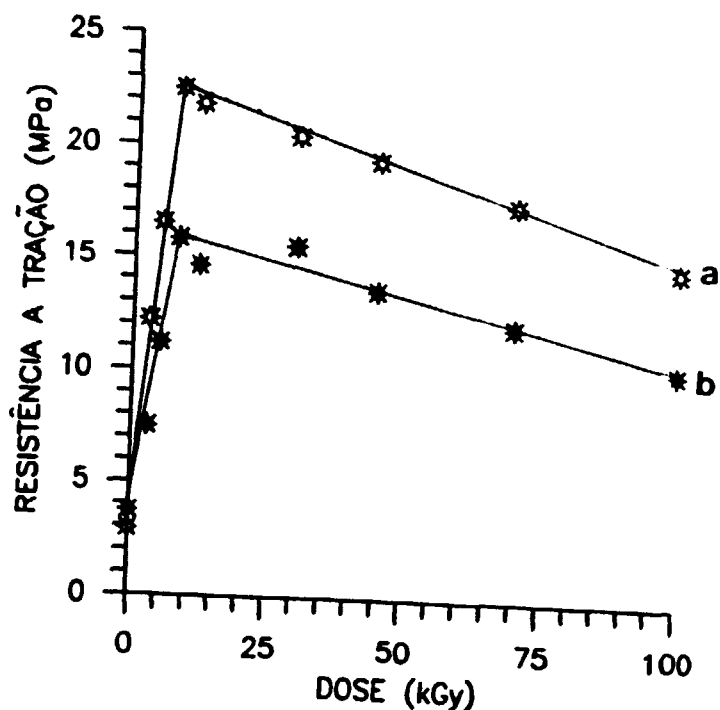


Figura 10 - Efeito da adição do HPt-B na RT de placas de borracha.

- a-) após o KOH.
- b-) antes do KOH.

Em ambas as curvas, correspondentes à adição do HPt-B antes e após a adição do KOH, a RT inicialmente aumenta com o aumento da dose de irradiação, atingindo um valor máximo, e a partir desse ponto começa a decrescer. Puig [33] e Makuuchi [26] mostraram que essa queda nos valores de RT devido ao aumento da dose de irradiação, é por causa do excesso de reticulação, que dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas.

É interessante notar que a DV não é alterada quando o HPT-B é adicionado, antes ou depois do KOH, permanecendo constante em 9 kGy. Entretanto, a RT máxima decresce 30%, quando o HPT-B é adicionado antes do KOH, mostrando que o HPT-B desestabiliza o látex, mas não influencia no grau de reticulação. A partir deste fato, podemos pensar que a presença do KOH impede que o HPT-B interaja com as partículas dificultando a adesão entre elas, mas não afeta a função de co-radiosensibilizador do HPT-B.

A adição do HPT-B deve ser feita após a adição da solução de KOH a 10% ao látex, conforme a metodologia B, descrita no item 3.3 do Capítulo 3.

6.2.2 - An-B.

Guedes e Souza [34], mostraram que a viscosidade do L_p contendo An-B diminui proporcionalmente com o aumento da dose de irradiação, porque os raios gama interagem com o An-B diminuindo a sua concentração residual. Por isso, é importante estudar também a influência do An-B, durante o período que antecede a irradiação, na estabilidade do látex.

Neste item, estudou-se o efeito do tempo de contato do An-B com o látex L_p antes de ser irradiado com raios gama na RT de placas de borracha de 2 mm de espessura. Duas séries de nove amostras foram preparadas conforme a metodologia A e a metodologia B, descritas no Capítulo 3, item 3.3. foram vulcanizadas com raios

gama no intervalo de dose de 0 a 120 kGy. Placas de borracha, lavadas e secas nas melhores condições de lavagem e secagem, definidas no Capítulo 4, foram preparadas e obtidos corpos de prova necessários para os ensaios de RT. Na metodologia A, o tempo de contato do An-B com o látex foi de 18 horas antes de ser irradiado, enquanto que na metodologia B, este tempo foi de 2 horas. A Figura 11, obtida a partir dos dados da Tabela 14, mostra a influência desse tempo de contato do An-B na RT das placas. Para

**Tabela 14 - Tempo de contato do An-B antes da irradiação:
RT em função da dose.**

Tempo de contato			
18 horas		2 horas	
Dose (kGy)	RT (MPa)	Dose (kGy)	RT (MPa)
0	3,7	0	2.8
10	22,5	8	25.2
19	23,4	16	25.4
24	23,3	20	24.5
29	22,0	25	24.0
35	20,5	30	23.7
59	20,3	50	22.3
84	18,8	70	21.2
120	16,3	100	18.7

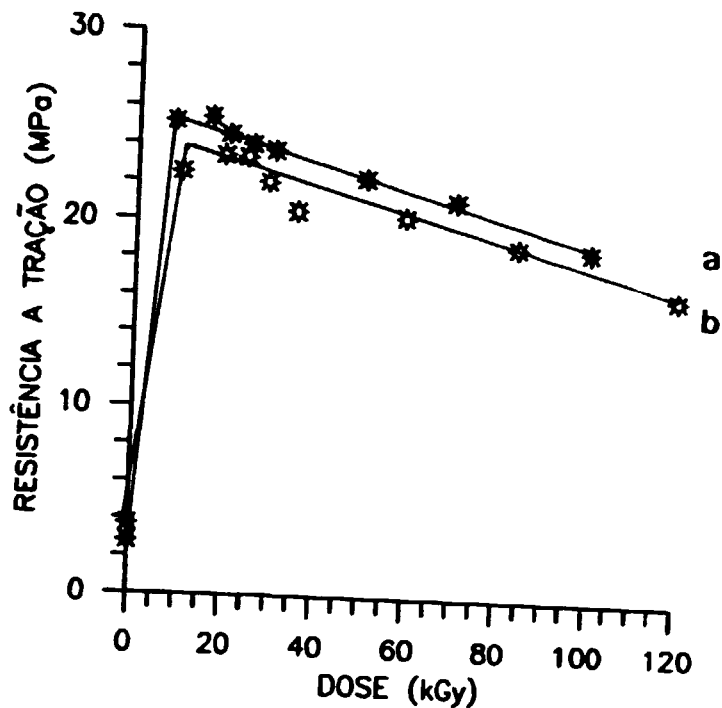


Figura 11 - Efeito do tempo de contato do An-B com o látex antes da irradiação.

a-) 2 horas.

b-) 18 horas.

ambos os tempos de contato, observa-se um aumento nos valores de RT com o aumento da dose de irradiação, atingindo um máximo e logo em seguida, os valores de RT começam a decrescer, como consequência do excesso de reticulação [26].

A Figura 11, também mostra que com 2 horas de contato, a DV é de 9 kGy e a RT é de 25,3 MPa. Quando o An-B é adicionado antes do amadurecimento do látex formulado, com o tempo de contato

de 18 horas, a DV aumenta para 12 kGy e a RT decresce para 23,9 MPa. A presença do An-B, mesmo com a adição de 0,20 phr de KOH, por um período de 18 horas antes da irradiação, altera a estabilidade do látex de forma que ocorre um aumento de DV e decréscimo das propriedades mecânicas das placas, indesejáveis. Supõe-se que a interação com a camada elétrica das partículas, dificulta a adesão entre elas e impede a participação do An-B na reticulação.

Assim, a melhor metodologia de adição dos componentes do radiosensibilizador ao látex, na vulcanização induzida com raios gama, é a seguinte: a solução de KOH a 10% deve ser adicionada primeiro ao látex, em seguida o HPt-B, deixando-o em contato com o látex durante 18 horas e por último o An-B que permanece apenas 2 horas em contato com o látex antes de ser irradiado.

6.3 - EFEITO DO TEMPO DE ESTOCAGEM NA ESTABILIDADE DO LÁTEX VULCANIZADO.

Neste item será estudado o efeito do tempo de estocagem do látex vulcanizado com raios gama (DV = 9 kGy) e com feixe de elétrons (DV = 40 kGy), na viscosidade e na RT de placas de borracha de 2 mm. O intervalo de tempo estudado após a irradiação foi de 0-120 dias. O radiosensibilizador utilizado foi An-B/HPt-B/KOH. O látex L₈ foi formulado segundo a melhor metodologia definida no item anterior. O antioxidante utilizado foi o Irganox 1520, em uma concentração de 0,20 phr, conforme

descrito no Capítulo 5.

A Figura 12, obtida a partir dos dados da Tabela 15, mostra a influência do tempo de estocagem na viscosidade, quando o látex foi irradiado com raios gama e com feixe de elétrons, na ausência e na presença do antioxidante. A viscosidade nas três curvas aumenta até um determinado valor máximo, e a partir daí, voltam aos seus respectivos valores iniciais de viscosidade. Como pode ser observado, ocorre um processo reversível de desestabilização do látex, após a irradiação.

Quando o látex é vulcanizado com raios gama, e não contém antioxidante, observa-se a menor perturbação reversível da viscosidade. Após 5 dias do término da irradiação, a viscosidade aumentou de 4,0 cPs para 9,1 cPs. Sumbogo e outros [22], observaram que o pH do LBN diminuiu ligeiramente com o aumento do tempo de estocagem, para o LBN vulcanizado com raios gama, na presença de An-B, com ou sem antioxidante. Esse decréscimo nos valores de pH indica a ocorrência de perturbação na camada superficial elétrica das partículas de borracha.

Quando o látex é vulcanizado com feixe de elétrons na ausência de antioxidante, observa-se a maior perturbação na viscosidade, a qual é reversível após 70 dias de estocagem. A viscosidade aumenta de 6,2 cPs para 41,7 cPs após 8 dias de estocagem. O fato de a irradiação com feixe de elétrons causar uma maior perturbação na estabilidade coloidal do látex do que a vulcanização com raios gama, é atribuída à grande diferença entre as taxas de dose que é da ordem de 10.000 vezes. Em taxas de dose

Tabela 15 - Viscosidade do látex irradiado em função do tempo de estocagem.

Tempo de estocagem (dias)	Viscosidade (cPs)		
	Feixe de elétrons	Raios* gama	Raios gama
0	6,2	3,6	4,0
1	—	22,9	—
2	8,0	25,8	—
3	14,4	—	—
5	—	27,6	9,1
6	29,2	24,9	7,8
7	—	15,6	—
8	41,7	—	—
9	39,9	15,3	5,4
10	29,4	—	—
11	—	—	4,8
12	—	—	4,3
13	—	11,1	3,8
16	19,7	—	—
19	—	—	3,2
22	12,0	—	—
25	—	—	3,0
27	—	3,3	—

* Com antioxidante.

Continuação da Tabela 15

Tempo de estocagem (dias)	Viscosidade (cPs)		
	Feixe de elétrons	Raios [*] gama	Raios gama
35	—	3,0	—
44	—	2,9	—
56	5,5	—	—
59	—	—	2,9
68	—	—	2,7
69	4,0	—	—
72	—	—	4,2
83	4,2	—	—
86	—	—	4,5
97	4,3	—	—
100	—	—	2,4
105	4,1	—	—
108	—	—	2,5

* Com antioxidante.

mais elevadas é esperado a formação de espécies radiolíticas em maior concentração, as quais podem ser adsorvidas na superfície das partículas, acarretando um aumento da viscosidade como consequência do aumento do tamanho da partícula [33]. A dessorção dessas espécies é um processo lento.

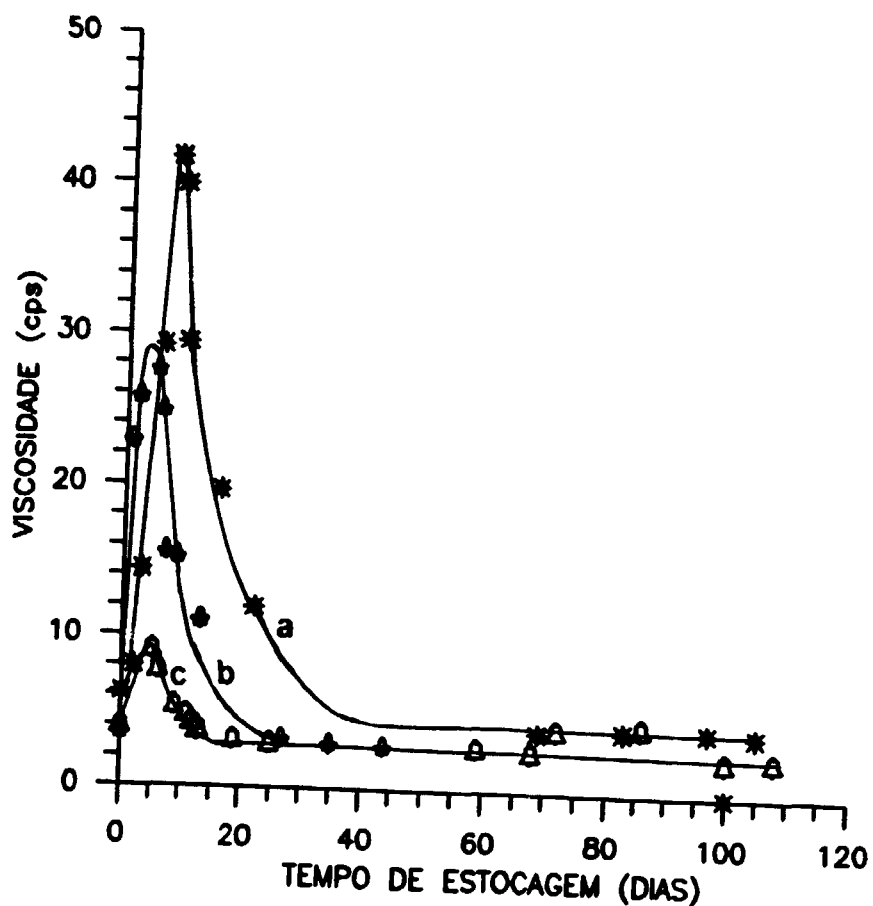


Figura 12 - Viscosidade do látex irradiado em função do tempo de estocagem.

a-) com elétrons.

b-) com raios gama e antioxidante.

c-) com raios gama.

É interessante observar o efeito do antioxidante, quando o látex é vulcanizado com raios gama. A presença do antioxidante aumenta o período de perturbação reversível de viscosidade, de 15 dias para 30 dias e promove uma maior perturbação na viscosidade.

Com o antioxidante, a viscosidade aumenta de 3,6 cPs para 27,6 cPs após 5 dias de estocagem, enquanto que na ausência do antioxidante a viscosidade aumenta de 4,0 cPs para 9,1 cPs no mesmo período de estocagem. Se a molécula do antioxidante, com peso molecular de 424,7, for adsorvido na superfície das partículas, o tamanho da partícula aumentará provocando um acentuado aumento da viscosidade e a dessorção do antioxidante é mais lenta que a das espécies radiolíticas.

No experimento seguinte é possível observar a influência do tempo de estocagem na RT de placas de borracha vulcanizadas com radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) na ausência de antioxidante. As placas de borracha vulcanizadas com radiação ionizante foram preparadas, com o mesmo látex do experimento anterior de forma a observar se há alguma relação entre a viscosidade do látex e a RT das placas.

A Figura 13, obtida a partir dos dados da Tabela 16, mostra a influência do tempo de estocagem na RT de placas vulcanizadas com raios gama e com feixe de elétrons.

Na vulcanização induzida tanto com raios gama como com feixe de elétrons, observa-se um decréscimo nos valores de RT após 7 dias de estocagem. A amostra irradiada com raios gama apresenta um valor inicial de RT de 17 MPa, enquanto que a irradiada com feixe de elétrons um valor de 17,5 MPa. Esses valores de RT decrescem à medida que o tempo de estocagem aumenta, até atingirem um valor mínimo de 13,3 MPa para a amostra irradiada com raios gama e 11,6 MPa para a amostra irradiada com feixe de elétrons.

Tabela 16 - Efeito do tempo de estocagem na RT do látex vulcanizado.

Tempo de estocagem (dias)	Resistência à tração (MPa)	
	Irradiado com γ	Irradiado com e^-
0	17,0	17,5
7	13,3	11,6
14	13,9	—
21	13,2	13,8
70	18,4	19,4

Após 70 dias de estocagem, os valores de RT começam a aumentar atingindo valores de RT de 18,4 MPa e 19,4 MPa, respectivamente para a amostra irradiada com raios gama e com feixe de elétrons.

É importante observar que a alteração da RT é inversamente proporcional à da viscosidade. Quanto maior a viscosidade menor a RT e vice-versa, mostrando que a estabilidade do látex, que pode ser avaliada através da viscosidade, influencia na qualidade dos artefatos.

No processo de vulcanização induzido com radiação ionizante ocorre um processo reversível de desestabilização do látex que perdura durante 20 dias (raios gama) ou 40 dias (feixe de elétrons) e é mais acentuado quando o látex é irradiado com feixe de elétrons.

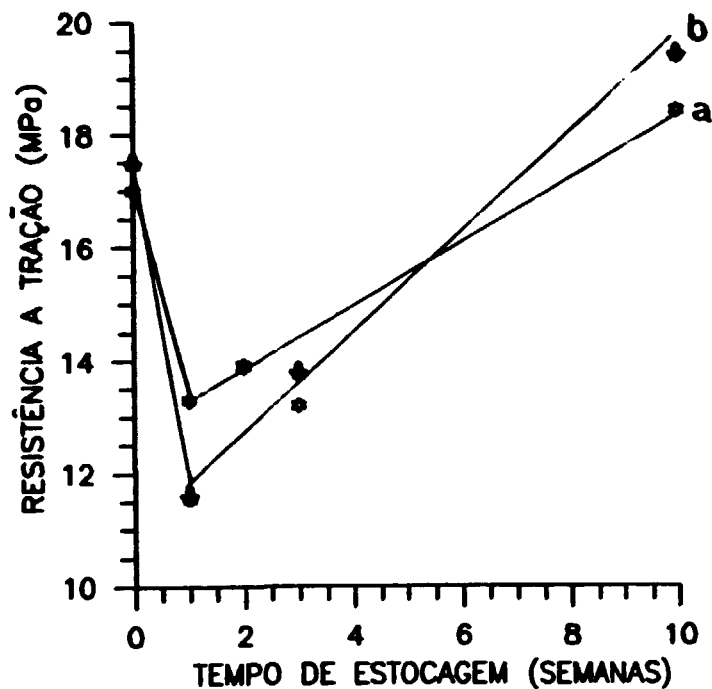


Figura 13 - Efeito do tempo de estocagem na RT.

a-) raios gama.

b-) feixe de elétrons.

Cabe ressaltar que ambas as experiências realizadas neste item continuarão sendo realizadas, até que os valores de viscosidade sejam indesejáveis. Mas pode-se afirmar que o látex vulcanizado com raios gama, nas melhores condições já definidas, mantém a estabilidade entre 20 dias e 110 dias no mínimo, após a irradiação.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

O látex de borracha natural encontra aplicações industriais, apenas quando é vulcanizado. O processo convencional de vulcanização, empregado mundialmente, é o realizado na presença de enxofre e calor. Um processo alternativo de vulcanização é o induzido com radiação ionizante, raios gama ou feixe de elétrons, que necessita da presença do radiosensibilizador para torná-lo viável economicamente. Os produtos obtidos por este processo, apresentam melhores propriedades relativas aos aspectos de saúde, toxicológicos e ambientais em relação aos obtidos pelo processo convencional. Na ausência de radiosensibilizador, o látex é vulcanizado com radiação ionizante em doses em torno de 200 kGy [13]. Portanto, o tempo de exposição é muito longo e o processo não é econômico. Contudo, a adição de radiosensibilizadores pode reduzir a DV para valores menores que 20 vezes, porque produzem muitos radicais durante a radiólise, promovendo um maior grau de reticulação entre as moléculas de borracha. O melhor radiosensibilizador estudado até agora foi o An-B, na presença de KOH que tem a função de impedir a coalescência do látex, porque reduz a DV para 10-15 kGy com boas propriedades mecânicas e alta transparência [24]. Com a adição de HPt-B, que funciona como um co-radiosensibilizador, essa mesma DV decresce para 9 kGy,

tornando esse processo alternativo viável economicamente [8].

A RT é a propriedade mais sensível às alterações dos parâmetros do processo de vulcanização do LBN induzida com radiação ionizante, e nos dá uma idéia a respeito da qualidade dos artefatos fabricados por este processo. Contudo, os valores de RT também são influenciados pelas condições de lavagem e secagem das placas, porque tanto o conteúdo de água como a presença de materiais hidrofílicos solúveis diminuem os valores de RT.

O processo de lavagem e secagem das placas de borracha melhora significativamente os valores de RT. A lavagem tem como objetivo solubilizar substâncias solúveis hidrofílicas presentes nas placas, enquanto que a secagem reduz o conteúdo de umidade devido à lavagem. Com isso, há uma melhor adesão entre as partículas e um maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas.

À medida que se aumenta a temperatura de lavagem das placas, aumenta também a sua eficiência. Dentre as temperaturas estudadas (30°C, 50°C e 80°C), placas que foram lavadas com água destilada a 80°C durante apenas 10 minutos, apresentaram os maiores valores de RT (25 MPa).

O tempo de lavagem é um parâmetro importante, quando as placas passam por um processo de envelhecimento, ou seja, quanto maior for o tempo de lavagem, menor será o seu valor de RT. Esse conteúdo de água, presentes nas placas de borracha após a lavagem a 80°C, reduz acentuadamente os valores de RT, de 25 MPa para 18 MPa, quando são envelhecidas. A água retida nas placas facilita a oxidação polimérica.

Dentre as temperaturas de secagem estudadas (30°C, 70°C e 100°C), a que apresentou melhor eficiência foi a 100°C durante uma hora e meia, quando as placas atingiram um valor de RT igual a 24,7 MPa.

Os artefatos produzidos com LBN são muito suscetíveis à oxidação, acarretando com isso diminuição do seu tempo de vida útil. O LBN possui um antioxidante natural em sua composição, que é destruído durante a etapa de irradiação. Por isso, há necessidade de se adicionar um antioxidante comercial, logo após a irradiação. Dentre os antioxidantes primários estudados (Irganox 1520, Vulcanox SP e Vulcanox BKF), que tem a função de reagir com os radicais ROO^\bullet , formados na oxidação polimérica, o que apresentou melhores valores de RT, após o envelhecimento, foi o Irganox 1520, necessitando apenas de uma concentração de 0,20 phr para atingir o melhor valor de RT de 15,7 MPa. A presença do Irganox 1520 permitiu um aumento de 35% na RT. O efeito do antioxidante foi estudado em função de valores de RT de placas de borracha, após 7 e 14 dias de envelhecimento, em diferentes sistemas de radiosensibilizadores, irradiados com raios gama e com feixe de elétrons. Na vulcanização com radiação ionizante, a presença ou ausência do antioxidante não altera os valores de RT, para todos os sistemas de radiosensibilizadores estudados (CCI₄\LK, An-B\KOH e An-B\HPT-B\KOH). Enquanto que, após o processo de envelhecimento esses sistemas de radiosensibilizadores apresentaram diferenças na resistência oxidativa. Essas diferenças ocorrem porque os radiosensibilizadores promovem diferentes

densidade de reticulação e promovem diferentes tipos de reticulação. Quanto menor a densidade de reticulação, maior será a perda da RT após o envelhecimento. Na presença de CCl_4 , a reticulação envolve ligações C-C, enquanto que na presença do An-B ocorre a enxertia de monômeros entre as cadeias poliméricas. Essas ligações podem apresentar diferenças na resistência oxidativa. O antioxidante Irganox 1520 é o antioxidante mais eficiente na vulcanização induzida com raios gama na presença de An-B/HPt-B/KOH.

O melhor sistema de radiosensibilizador para a vulcanização induzida com radiação ionizante, que se tem conhecimento da literatura internacional é o An-B\HPt-B\KOH [8]. Há três componentes, cada um com uma função. O KOH é o melhor estabilizante para o látex, quando é adicionado o An-B com a função de radiosensibilizador [24]. O HPt-B tem a função de co-radiosensibilizador do An-B [8]. Na formulação do látex, além da concentração dos reagentes, já definida, a sequência de adição e o tempo de contato dos reagentes com o látex antes da irradiação, afeta a viscosidade do látex e a qualidade final dos artefatos.

Este estudo foi realizado em função do efeito da dose (0-120 kGy) na RT de placas de borracha, em duas etapas. Na primeira etapa, estudou-se o efeito da adição do HPt-B antes e após o KOH. Na segunda etapa, estudou-se o efeito do tempo de contato do An-B com o látex, antes da irradiação.

É interessante notar que a DV não é alterada quando o

HPT-B é adicionado antes ou depois do KOH, permanecendo em 9 kGy. Entretanto, a RT máxima decresce 30%, de 22,5 MPa para 15,8 MPa, quando o HPT-B é adicionado antes do KOH. A presença do KOH impede que o HPT-B interaja com as partículas, dificultando a adesão entre elas, mas não a função de co-radiosensibilizador do HPT-B.

Quando o An-B é mantido apenas duas horas em contato com o látex antes de irradiação, a DV é de 9 kGy e a RT é de 25,3 MPa. Quando esse tempo de contato é de 18 horas, a DV aumenta para 12 kGy e a RT decresce para 23,9 MPa, mesmo na presença de 0,20 phr de KOH. Supõe-se que a interação com a camada elétrica das partículas, dificulta a adesão entre elas, impedindo a participação do An-B na reticulação.

Assim a melhor metodologia de adição dos componentes do radiosensibilizador ao látex, na vulcanização induzida com raios gama, é a seguinte: a solução de KOH a 10% deve ser adicionada primeiro ao látex, em seguida o HPT-B, deixando-o em contato com o látex durante 18 horas, e por último o An-B que permanece apenas 2 horas em contato com o látex, antes de ser irradiado.

O último aspecto a ser estudado, de interesse industrial, foi o efeito da estocagem na estabilidade do látex, vulcanizado com radiação ionizante. Amostras irradiadas com raios gama, na presença e na ausência do antioxidante Irganox 1520 e, com feixe de elétrons, mostraram aumento de viscosidade em função do aumento do tempo de estocagem. Contudo essa desestabilização é um processo reversível.

Os valores de viscosidade mostraram que a irradiação com

feixe de elétrons, cuja taxa de dose é 10.000 vezes maior que a com raios gama, produziu a maior perturbação reversível na estabilidade do látex, com duração de 40 dias. A viscosidade aumenta de 6,2 cPs para 41,7 cPs em 8 dias. Ocorre uma maior adsorção de espécies radiolíticas formadas em maior concentração, alterando acentuadamente os valores de viscosidade pelo aumento do peso das partículas de borracha.

Também na vulcanização com raios gama ocorre esse fenômeno, apenas que a perturbação reversível dura somente 15 dias e a viscosidade aumentou de 4,0 cPs para 9,1 cPs, em 5 dias. Entretanto, a adição do Irganox 1520 aumenta tanto esse período de perturbação para 30 dias, como o valor máximo de viscosidade, de 3,6 cPs para 27,6 cPs. É interessante frisar que após o período de perturbação de até um mínimo de 110 dias após a irradiação, a viscosidade do látex vulcanizado com feixe de elétrons e raios gama (ausência/presença do antioxidante) não se alterou, mantendo um valor em torno de 4,0 cPs e 2,5 cPs, respectivamente.

Quando se investigou o tempo de estocagem na RT das placas, observou-se que durante 7 dias de estocagem, a RT decresceu de 17,5 MPa para 11,6 MPa (feixe de elétrons) e de 17,0 MPa para 13,3 MPa (raios gama). Após 7 dias de estocagem, a RT aumentou, atingindo um valor de 18,4 MPa (raios gama) e 19,4 MPa (feixe de elétrons), com 40 dias de estocagem. É importante ressaltar, a relação inversa entre a viscosidade do látex e a RT das placas. A estabilidade do látex pode ser avaliada através da viscosidade, a qual influencia a qualidade dos

artefatos.

No processo de vulcanização induzido com raios gama, na presença do An-B/HPt-B/KOH contendo Irganox 1520, ocorre uma desestabilização coloidal reversível durante um mês, mantendo-se estável até no mínimo 110 dias de estocagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PENDLE, T. D. The natural latex industry and its future prospects, *Japan Atomic Energy Research Institute.*, 1989. (JAERI-M-89-228). p. 27-41.
- [2] O ESTADO DE SÃO PAULO. 29/05/91. Suplemento Agrícola, ano 34, número 1885. pag. 4-6.
- [3] BRASIL. MINISTERIO DA INDUSTRIA E DO COMERCIO. SUPERINTENDENCIA DA BORRACHA. *Curso básico em tecnologia de elastômeros. s.1, s.d. vol. VI.*
- [4] RIDWAN, M. Pilot scale experiments on radiation vulcanization of NR latex. *Radiat. Phys. Chem.*, 25(4-6):887-92, 1985.
- [5] TSHUSHIMA, K.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Commercialization of productive rubber gloves by radiation vulcanization. Takasaki, *Japan Atomic Energy Research Institute.*, 1989. (JAERI-M-89-228). p. 127-131.
- [6] UTAMA, M. Irradiated latex and its application. Viena, *International Atomic Energy Agency*, 18/01/90. (IAEA-RU-2080). Final Report.

- [7] DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K. *Development of new sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex. Final report to IAEA and to JAERI, 1987.*
- [8] AROONVISOOT, P. & MAKUUCHI, K. Selection of hydroperoxides as co-sensitizer for n-butyl acrylate. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute., 1989. (JAERI-M-89-228). p. 305-318.
- [9] ARAÚJO, S. C.; CANAVEL, V.; SOUZA, A.; GUEDES, S. M. L. Radiovulcanização do látex de borracha natural: raios gama x feixe de elétrons. In: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. *Engenharia e Ciências dos Materiais: Anais do X congresso brasileiro de...* realizado em Águas de Lindóia, 6-9 dezembro, 1992. São Paulo, 1992. v. 2, p. 960-963.
- [10] TODOROV, M. I. The mechanism of radiation vulcanization of latex. In *second Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. DOBO, J. & HEDVIG, P. (ed.), Akademiai Kiado, Budapest, 1967, pag. 749-756.
- [11] LAMM, A. & LAMM, B. *Applications des rayonnements en France*, 1:139-147, 1966.
- [12] JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex: Proceedings of the*

International Symposium on ... held in Tokyo and Takasaki,
26-28 July, 1989. Tokyo, 1990.

- [13] SOUZA, A.; CANAVEL, V.; ARAUJO, S. C.; GUEDES, S. M. L.
Efeito de Radiosensibilizadores na vulcanização do látex de
borracha natural induzida com raios gama. In: ASSOCIAÇÃO
BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. *Energia Nuclear: anais do IV
Congresso Geral de...* realizado no Rio de Janeiro, 5-10 de
Julho, 1992. Rio de Janeiro, 1992. v. 1 p. 345-348.
- [14] ARAUJO, S. C.; SOUZA, A.; CANAVEL, V.; GUEDES, S. M. L.
Estabilidade do látex de borracha natural vulcanizado com
radiação ionizante na presença do radiosensibilizador
An-B/HPt-B/KOH. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLIMEROS.
Polímeros: anais do II Congresso Brasileiro de... a ser
realizado em São Paulo, 5-8 outubro, 1993. São Paulo, 1993.
a ser impresso.
- [15] HOFMANN, W. *Vulcanization and Vulcanizing Agents*. Palmerton
Publishing Co. Inc., New York, 1967.
- [16] MOHID, N.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Effect of
Non-Rubber Components on Sensitized RVNRL, *Japan Atomic
Energy Research Institute.*, 1989. (JAERI-M-89-228). p.
157-163.

- [17] YAMASAKI, M. C. R. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. *Aplicações Industriais da Radiação*. (Apostila Técnica).
- [18] SPINKS, J. W. T. & WOODS, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1990.
- [19] DENARD, A.R. & JAYSON G. G. *Fundamentals of radiation Chemistry*. London/London Butterworths, 1972.
- [20] SIRI-UPATHUM, C.; MAKUUCHI, K.; ISHIGAKI, I. Radiation vulcanization mechanism of liquid isoprene with 2-ethylhexyl acrylate. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute., 1989. (JAERI-M-89-228). p. 336-349.
- [21] ARAÚJO, S. C. Vulcanização do Látex de Borracha Natural induzida com feixe de elétrons, São Paulo 1993 (Dissertação de Mestrado-IPEN/CNEN-SP).
- [22] SUMBOGO, D. E.; SUNDARDI, F.; UTAMA, M. Effect of antioxidant on the aging property of rubber film prepared from radiation vulcanized natural rubber latex. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute., 1989. (JAERI-M-89-228). p. 234-244.

- [23] AB WAHAB, S. B. H.; MAKUUCHI, K.; DEVENDRA, R.; PANSA, C. P. Effect of heating and leaching on mechanical properties of radiation vulcanized natural rubber latex film. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute., 1989. (JAERI-M-89-228). p. 216-224.
- [24] ZHONGHAI, C. & MAKUUCHI, K. n-butyl acrylate as a sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute., 1989. (JAERI-M-89-228). p. 326-335.
- [25] CIBA GEIGY S.A. *Degradação de Polímeros e Princípios de estabilização*. (Apostila Técnica).
- [26] MAKUUCHI, K. & NAKAYAMA H. Radiation processing of polymer latex. *Progress in Organic Coatings*, 11: 241-265, 1983.
- [27] THOMAS, E. V. Effect of non-rubber solids and stabilizing agents on radiation vulcanization of natural rubber latex. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute., 1989. (JAERI-M-89-228). p. 178-188.
- [28] BUSCALL, R.; CORNER, T.; STAGEMAN, J. F. *Polymer colloids*. Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1985.

- [29] SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Colóides*, Ed. Edgard Blucher LTD. São Paulo, S.P., 1975, p. 102-127.
- [30] CALVI, L. C. Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha (ABTB). *Princípios básicos sobre a tecnologia*. Boletim técnico número 45 (1990).
- [31] MORRISON, R. & BOYD, R. *Química Orgânica*. 7. ed. Compostos de carbonilo insaturados α,β . Fundação Calouste Gulbenkian, 1973. p. 1031-1052.
- [32] SOUZA, A. Comunicação pessoal.
- [33] PUIG, J. R. Radiation Curing of Natural Rubber Latex, *Atomic Energy Review*, 9 (2) (1971), pag. 337-379.
- [34] GUEDES, S. M. L. & SOUZA, A. A influência do sensibilizador radiolítico na vulcanização do látex de borracha natural induzido por radiação ionizante. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLÍMEROS. *Polímeros: anais do 1 Congresso Brasileiro de...*, realizado em São Paulo, 5-7 de Novembro, 1991. São Paulo, 1991 v.1 p. 174-178.



M20141

Cidade Universitária - "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11049 - Pinheiros
Telefone (FABX) 211-8011 - End. Telegráfico IPENUCLEAR
Telex (11)83802 - IPEN - BR
São Paulo - Brasil