



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**COMPORTAMENTO DO An-B/KOH/HPt-B NA  
VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL  
INDUZIDA COM RAIOS GAMA**

**ÁUREA DE SOUZA**

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

**Orientador:  
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes**

**São Paulo  
1994**

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

COMPORTAMENTO DO An-B/KOH/HPt-B NA VULCANIZAÇÃO  
DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA COM  
RAIOS GAMA.

Aurea de Souza



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

Orientadora: Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

SÃO PAULO

1994

A Dra Selma Matheus Loureiro Guedes

Exemplo maior de dedicação e esforço

minha homenagem

Aos meus pais

dedico

## AGRADECIMENTOS

Eng. CARLOS BAZZI, por sua compreensão e incentivo nos momentos difíceis.

Eng. CARLOS G. SILVEIRA e Eng. ELIZABETH S. RIBEIRO, pela irradiação das amostras.

MSc. MARIA CRISTINA ROSA YAMASAKI e CLÉLIA APARECIDA CAMPOS na contribuição de literaturas e informações.

MSc. CÉLIA MARINA NAPOLITANO e ADELINA MIRANDA, pelo empréstimo de equipamentos indispensáveis no desenvolvimento dos trabalhos de laboratório.

CRISTIANE MÁRCIA FERREIRA, pelo auxílio prestado no laboratório.

KARLA MATURANA IURCIC, pela ajuda prestada nas ilustrações.

CNPq, pela concessão da bolsa de Mestrado.

IPEN, pela oportunidade de realizar este trabalho.

JOHNSON & JOHNSON, pela doação do látex.

PENWALTT, TINTAS CORAL S.A., pela doação de reagentes.

---

## SUMÁRIO

---

RESUMO	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
1 INTRODUÇÃO	1
2 VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL	6
2.1 O LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.	6
2.2 PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO.	17
2.3 O RADIOSENSIBILIZADOR.	25
3 PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.	35
3.2 FORMULAÇÃO DO LÁTEX.	35
3.3 IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS.	38
3.4 PREPARAÇÃO DAS PLACAS DE BORRACHA.	38
3.5 ENSAIOS MECÂNICOS.	39
3.6 FRAÇÃO DE VOLUME.	41
3.6.1 Cálculo da fração de volume.	42
3.6.2 Determinação do tempo de imersão no solvente.	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX NA AUSÊNCIA DE RS.	47
4.2 EFEITO DO ACRILATO DE n-BUTILA.	59
4.3 EFEITO DO KOH.	72
4.4 EFEITO DO HIDROPERÓXIDO DE t-BUTILA.	85

5	CONCLUSÕES	83
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

COMPORTAMENTO DO An-B/KOH/HPt-B NA VULCANIZAÇÃO  
DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA COM  
RAIOS GAMA.

Áurea de Souza

RESUMO

O látex de borracha natural foi vulcanizado na ausência e na presença de radiosensibilizador (RS), com raios gama provenientes de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , tipo panorâmica, em um intervalo de taxa de dose entre 1,20 kGy/h-1,33 kGy/h. Os componentes do RS utilizados foram três: o acrilato de n-butila (An-B), o estabilizante KOH e o co-RS hidroperóxido de t-butila (HPt-B). O objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência e o comportamento de cada componente do RS na reticulação do látex irradiado, através dos ensaios de resistência a tração (RT), fração de volume e deformação permanente.

Na ausência do RS a dose de vulcanização (DV), correspondente à RT máxima é da ordem de 180 kGy. Entretanto, na presença de 3,5 phr de An-B/0,2 phr de KOH/0,1 phr de HPt-B, a DV reduziu para 8 kGy. O RS reduziu a DV de 96 %, mostrando a sua elevada eficiência na reticulação.

Na ausência do RS, ocorre a reticulação direta entre

radicais macromoleculares adjacentes. Na presença do RS, o An-B participa na reticulação através de pontes acrílicas entre as macromoléculas. O estabilizante KOH hidrolisa o lipídio, formando micelas que protegem a proteína. Entretanto, o excesso de KOH promove a desnaturação da proteína que é indesejável. O co-RS, HPt-B, introduz grupos funcionais,  $C=O$  e  $C-O-C$ , através da oxidação provocada pelo peróxido, que formam pontes de hidrogênio com a proteína. Na presença do RS ocorrem, simultaneamente, 3 formas de reticulação: a direta, a por pontes acrílicas e a por pontes de hidrogênio.



n-BA/KOH/t-BHP BEHAVIOUR IN THE NATURAL RUBBER LATEX  
VULCANIZATION BY GAMMA RAY

AUREA DE SOUZA

ABSTRACT

Natural rubber latex was vulcanized in the absence and in the presence of sensitizer (S), with gamma ray from  $^{60}\text{Co}$  source, panoramic type, at the dose rate range of 1,20-1,33 kGy/h. The components of used S were n-butyl acrylate (n-BA), the KOH as stabilizer and t-butyl hydroperoxide (t-BHP) as co-S. The purpose of this work was to study the efficiency and the behaviour of each component of S in the irradiated latex crosslinking by tensile strenght ( $T_b$ ), volume fraction and permanent set.

In the absence of S the vulcanization dose (VD), correspondent to the maximum  $T_b$  is about 180 kGy. However, in the presence of 3,5 phr n-BA/0,2 phr KOH/0,1 phr t-BHP, the VD decrease to 8 kGy. The S decreased to VD at 96 %, showing your high crosslinking efficiency.

In the absence of S occur straight crosslinking between macromolecular adjacent radicals. In the presence of S, the n-BA participates in the crosslinking through acrylic bridges between

macromolecules. The KOH stabilizer hydrolyses as lipid forming micelles which protect the protein. However, the excess of KOH promotes the protein denaturation that is undesired. The co-S, t-BHP, inserts the functional groups as  $C=O$  and  $C-O-C$ , through the oxidation caused by peroxide which form hydrogen bridges with the protein. In the presence of S occur, simultaneously, three crosslinking ways: the straight, by acrylic and hydrogen bridges.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O látex de borracha natural ou simplesmente látex, é um metabólito secundário produzido por seringueiras do gênero *Hevea* e da espécie *brasiliensis*, originária da região setentrional da América do Sul. Trata-se de uma dispersão coloidal estável em um meio essencialmente aquoso, cuja fase dispersa é constituída por moléculas poliméricas de 1,4 cis - poliisopreno [1]. Nos dias de hoje, os países asiáticos são os maiores produtores de látex. Produzem cerca de 3,5 milhões de toneladas por ano, que representam aproximadamente 92% da produção mundial [2]. O Brasil produz 35 mil toneladas por ano, que correspondem a 1% da produção mundial e 30% do consumo interno [2,3].

Para a obtenção de artefatos de borracha com boas propriedades mecânicas é necessário transformar as propriedades plásticas da borracha em elásticas. O processo que promove esta transformação é o conhecido "processo térmico de vulcanização", na presença de enxofre e calor, descoberto por Charles Goodyear em 1839, que é o mais empregado mundialmente [1]. Esse processo consiste em formar uma rede tridimensional entre as moléculas poliméricas da borracha através de pontes de enxofre [4,5]. Os principais artefatos produzidos a partir do látex vulcanizado na presença de enxofre, são luvas cirúrgicas, luvas para examinar, luvas domésticas, cateteres, preservativos, bexigas e balões.

Contudo, esses artefatos produzidos por esse processo acarretam problemas ambientais quando são incinerados, pois liberam gases tóxicos ( $SO_x$ ,  $NO_x$ ) e cinzas poluentes ( $ZnO$ ), além do que, quando esses artefatos estão em contato com as células do organismo humano, causam sérias irritações porque o enxofre é responsável pela alta citotoxicidade [6,7]. Por isso, os pesquisadores asiáticos, principalmente os japoneses, estão desenvolvendo um processo alternativo de vulcanização do látex, induzido com radiação ionizante (VLBNR), desde os anos 80.

Este processo alternativo também consiste em promover a rede tridimensional entre as moléculas da borracha, através de radicais formados na interação da radiação ionizante com o látex [8]. Por isso esse processo alternativo apresenta vantagens porque os artefatos não causam problemas ambientais e nem toxicológicos, além de apresentarem propriedades óticas melhores e propriedades mecânicas semelhantes aos fabricados pelo processo convencional [7,9].

A dose de vulcanização (DV) é a dose de irradiação que corresponde a máxima resistência à tração na ruptura (RT). A DV para o látex é cerca de 200 kGy, o que torna o processo VLBNR inviável do ponto de vista econômico. Entretanto DV menores que 10 kGy torna viável este processo, quando a vulcanização é induzida com raios gama [10]. Compostos com alto valor de  $G_{\text{radical}}$  (quantidade de radicais livres formados por 100 eV de energia absorvida), quando são adicionados ao látex diminuem a DV. Estes compostos são denominados de radiosensibilizadores

(RS).

Devendra e Makuuchi [10] investigaram a eficiência do tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) e dos seguintes monômeros acrílicos monofuncionais: acrilato de 2-etilhexila (A2-EH) e acrilato de n-butíla (An-B). Tais monômeros reduziram significativamente a DV. Entre esses dois monômeros acrílicos estudados o An-B apresentou-se o mais vantajoso. Com apenas uma concentração de 5 phr ("per hundred rubber" - porcentagem em borracha seca), o An-B reduz a DV para 10 kGy, cerca de 95 %. Entretanto, o An-B altera a estabilidade coloidal do látex, que afeta significativamente a qualidade do artefato. A presença de 0,2 phr de hidróxido de potássio (KOH) mantém uma estabilidade coloidal satisfatória do látex na presença de até 5 phr de An-B [11].

Com o intuito de reduzir a DV ainda mais, foi estudado o efeito de peróxidos inorgânicos [12,13] e hidroperóxidos orgânicos [14], como co-RS do  $\text{CCl}_4$  e do An-B, respectivamente. Esses compostos são muito reativos e formam facilmente radicais livres, acelerando assim o processo de reticulação induzido pela radiação ionizante. Os hidroperóxidos orgânicos, especificamente o hidroperóxido de t-butíla (HPT-B), utilizado como co-RS do An-B, foi o mais eficiente porque com apenas 0,1 phr reduziu a DV de 200 kGy para 8 kGy, tornando o processo VLBNR viável economicamente.

As radiações ionizantes mais empregadas em processos industriais são, raios gama, provenientes de fonte de  $^{60}\text{Co}$ , e

feixes de elétrons provenientes de máquinas aceleradoras. O comportamento do sistema RS varia de acordo com o tipo da radiação [15]. Do ponto de vista econômico, raios gama apresentam maiores vantagens sobre feixes de elétrons quando se trata da vulcanização do látex [16,17].

Devido a importância que o RS tem no processo alternativo e da possibilidade dele alterar a estabilidade coloidal do látex, o que implica em artefatos de menor qualidade, neste trabalho foi estudado o efeito e o comportamento de cada componente do sistema RS, constituído por An-B/KOH/HPt-B, onde o An-B é o RS propriamente dito, o HPt-B é o co-RS e o KOH é o estabilizante, no processo alternativo VLBNR. Esse sistema RS apresenta uma alta eficiência onde consegue reduzir a DV 96 %, tornando o processo alternativo viável comercialmente e, mantendo boas propriedades dos artefatos.

O efeito de cada componente do RS foi estudado em função da RT, da DV, da deformação permanente (DP) e da fração de volume (FV), quando a concentração e a dose de irradiação variaram. Desta forma foi possível estabelecer as melhores condições de vulcanização. A RT é a propriedade mecânica mais sensível à variação dos parâmetros de vulcanização [18], por isso permite determinar a DV que é utilizada em cálculos de custo do processo. A DP quantifica a porcentagem de borracha que mantém propriedades plásticas. A FV permite obter informações a respeito de quanto reticulou [19,20].

O comportamento de cada componente do sistema RS foi

discutido em função de suas reações químicas com as substâncias presentes no látex.

## CAPÍTULO 2

### VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

Neste capítulo serão abordados alguns aspectos do látex que é a matéria prima natural renovável utilizada, além de noções gerais sobre dois processos de vulcanização. Um é empregado mundialmente e ocorre na presença de enxofre e calor. O outro é um processo alternativo induzido com radiação ionizante, que se encontra em desenvolvimento [7,18]. Como no processo alternativo há necessidade do uso do RS, será também discutido a importância e o comportamento de alguns RS já utilizados.

#### 2.1 - O LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.

O látex de borracha natural concentrado a 60 % é o látex disponível comercialmente e aniônico, que foi utilizado neste trabalho. A obtenção do látex comercial envolve as seguintes etapas: plantio, coleta, preservação e concentração [17,21]. Em seguida serão abordados alguns aspectos de cada etapa.

O látex de borracha natural é um produto do metabolismo de vários vegetais, como mostra a tabela 1 [22]. A principal fonte natural de látex é a seringueira oriunda do Brasil, produzindo cerca de 1 tonelada de borracha /Ha/ano. Trata-se de uma árvore alta, cerca de 35 metros de altura, com tronco retilíneo de 30 cm de diâmetro e pode durar cerca de 100 anos



Tabela 1 - Vegetais produtores de látex.

FAMILIA	ESPECIE	BORRACHA	ORIGEM
Apocináceas	Hancornia speciosa	Mangabeira	Brasil
Apocináceas	Funtumia elastica	Mangabeira	Africa
Apocináceas	Landolphi owariensis	Camerum	Africa
Apocináceas	Dyera costulata	Jelutong	Asia
Compostas	Partheniu argentatum	Guaiúle	Estados Unidos
Compostas	Taraxacum kok-saghyz	Kok-saghyz	Rússia
Euforbiáceas	Hevea brasiliensis benthamiana guianensis etc.	Seringueira	Brasil
Euforbiáceas	Manihot dichotoma glaziovii piauiensis	Maniçoba	Brasil
Moráceas	Castilloa ulei	Caucho	Brasil
Moráceas	Ficus elastica	Rambong	Asia

[1]. Essas árvores começam a produzir látex após 7 a 8 anos de plantio [1]. As seringueiras obtidas por reprodução sexuada não apresentam, na sua grande maioria, um alto índice de produção. Este fato, leva à necessidade de recorrer a métodos que promovam o desenvolvimento de seringueiras com alto índice de produção de látex, dentre os quais o mais empregado é a enxertia por borbulhia [1]. Este tipo de enxerto [23] consiste em uma única gema. Com um canivete corta-se a casca da hospedeira; levanta-se a casca e cuidadosamente se introduz a borbulhia. Em seguida

amarra-se com firmeza.

No desenvolvimento de um clone que leva cerca de 10 anos, são considerados aspectos botânicos, económicos e funcionais, tais como: a produção de látex, a resistência a doenças, a resistência a variações climáticas, a velocidade de crescimento e o tempo para o início da produção [1]. A Malásia foi quem desenvolveu esta tecnologia de aperfeiçoamento do plantio de seringueiras e produção de látex e, hoje, detém o mercado mundial de látex. Além de exportar látex de alta qualidade também exporta artefatos obtidos desta matéria prima [24].

O látex está contido no sistema de vasos laticíferos da árvore, que se encontram na região do liber do tronco da seringueira. A figura 1 apresenta a secção do tronco maduro de uma seringueira, que é constituído de cinco regiões [22]:

- 1 - Casca ou córtex, camada protetora constituída de células de cortiça.
- 2 - Liber, constituído de células enrijecidas e de vasos laticíferos.
- 3 - Câmbio, constituído por células em constante estado de subdivisão. Esta camada é responsável pela expansão radial do tronco.
- 4 - Alburno, parte preponderante do tronco, que encerra vários elementos condutivos.
- 5 - Cerne, parte central morta.

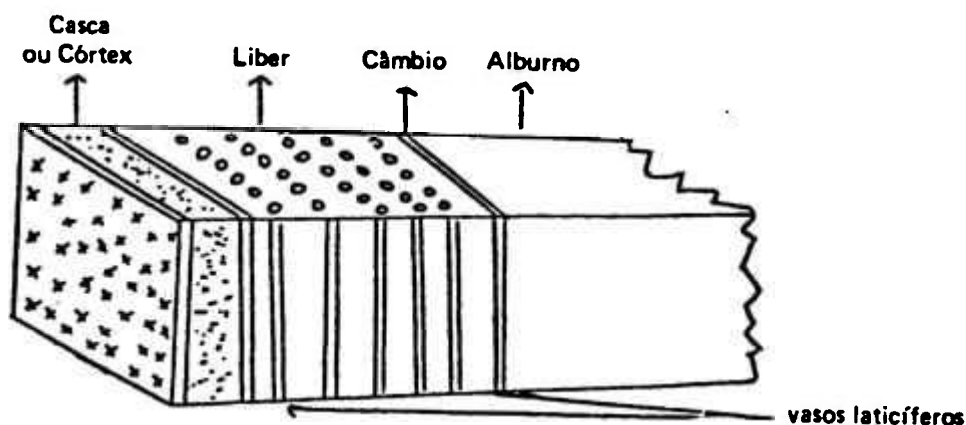


Figura 1 - Secção do tronco maduro de uma seringueira.

Denomina-se recoleção o método empregado para a extração do látex da seringueira. A recoleção mais empregada é o tipo sangria que é realizada através de uma incisão no córtex com faca apropriada (goiva, jebong, etc.), até atingir as primeiras camadas de vasos laticíferos sem ferir o câmbio. O látex é expelido dos vasos sob a ação de considerável pressão osmótica e é imediatamente recolhido em "tigelinhas". Os vasos recarregam-se rapidamente, podendo sofrer uma nova sangria em 24 horas.

A coacervação do látex é a passagem do seu estado líquido para o estado sólido através da saída de água, provocando a coalescência entre as partículas de borracha. Para evitar a

coacervação do látex nos primeiros estágios de coleta, que pode ocorrer devido ao ataque de bactérias, pois o soro do látex contém elementos propícios à proliferação desses microorganismos unicelulares, (proteínas, açúcares e sais), utilizam-se álcalis (amônia - 1,6% de  $\text{NH}_3$  na fase líquida, soda ou potassa) e bactericidas ( 0,2 % de pentaclorofenato de sódio combinado com 0,2% de  $\text{NH}_3$ ). O uso de álcalis mantém o pH acima de 10 e impede a sobrevivência da maioria das bactérias.

A coacervação também ocorre devido a fatores químicos e físicos durante o período de estocagem, onde os mais importantes a serem mantidos são: a alta densidade de cargas negativas na superfície das partículas da borracha e a barreira mecânica constituída pelas moléculas de água. A adição de amônia proporciona a hidrólise lenta dos lipídios, formando sabões de ácidos graxos, que são adsorvidos pela superfície das partículas. Este fato, aumenta a estabilidade mecânica do látex preservado com amônia, quando é concentrado, estocado ou processado [25]. Assim a amônia é considerada o melhor preservativo para o látex.

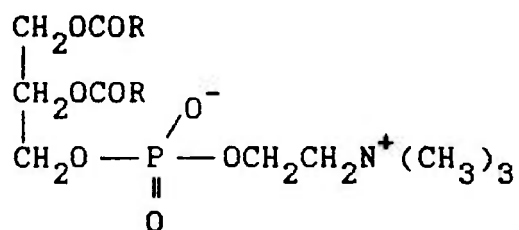
O látex apresenta, originalmente, 35 a 40% de teor de sólidos totais. Contudo, por motivos econômicos, o látex é comercializado com valores acima de 60% de teor de sólidos totais. Os processos de concentração do látex empregados são:

1 - *Eletro-decantação*: neste processo, a força repulsiva das partículas de borracha, que mantém a homogeneidade da dispersão coloidal, é sobrepujada por um campo elétrico.

- 2 - *Evaporação*: sabões e álcalis são adicionados, a fim de evitar a coacervação das partículas de borracha. Aquece-se o látex para evaporar cerca de 50% da fase aquosa. O látex deve ser mantido em agitação, para evitar a formação de películas, como também a secagem junto às paredes do recipiente.
  
- 3 - *Cremagem*: consiste na separação gravitacional das partículas de borracha. São empregados os seguintes agentes de cremagem os quais são substâncias mucilaginosas: alginato de sódio, metil-celulose, goma tragacanto, farinha de semente de jutaí.
  
- 4 - *Centrifugação*: é o mais importante dos métodos presentemente disponíveis para a concentração do látex, abrangendo praticamente 88% da produção da Malásia. 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 com uma centrífuga de alta rotação.

Como o látex é uma dispersão coloidal estável em um meio essencialmente aquoso, proveniente do metabolismo de árvores, a fase dispersa é constituída por partículas compostas de lipídios, proteínas e moléculas poliméricas [1]. Tristram [26,27] apresenta em seu trabalho, ensaios de alguns pesquisadores que mostram a presença de grupos fosfatídicos no látex, que podem ser provenientes de fosfolipídios. Os fosfolipídios são lipídios constituídos por uma "cabeça" que é a parte polar e uma "cauda"

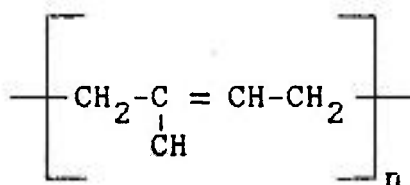




*lecitina*

onde R representa as cadeias de ácidos graxos.

Quanto à molécula polimérica do látex, que participa na formação da rede tridimensional de ligações cruzadas na vulcanização, trata-se do 1,4 cis - poliisopreno, cuja fórmula molecular é:



*1,4 cis-poliisopreno*

onde  $n \sim 15000$  e o peso molecular médio é de aproximadamente 1 milhão.

Para um entendimento maior do processo de vulcanização, é importante ter uma idéia da estrutura das partículas do látex.

Gorton e Pendle compararam a partícula do látex com a membrana celular [30]. Por este motivo, será dada uma noção sobre o comportamento dos lipídios e das proteínas na água e como se encontram as moléculas poliméricas nesse meio. Os lipídios são substâncias orgânicas oleosas ou gordurosas, insolúveis em água. Algumas proteínas também são insolúveis em água, como ocorre no látex.

Tanto os lipídios como as proteínas são moléculas anfipáticas. As moléculas anfipáticas são aquelas que possuem grupos hidrofílicos responsáveis pela parte polar da molécula e grupos hidrofóbicos, responsáveis pela parte não-polar da molécula. Quando tais moléculas encontram-se em um meio aquoso, formam estruturas de tal forma que os grupos hidrofílicos ficam em contato com a água e os grupos hidrofóbicos, assim como as moléculas poliméricas que são não-polares, se localizam no núcleo da partícula, como mostra a figura 2 [31].

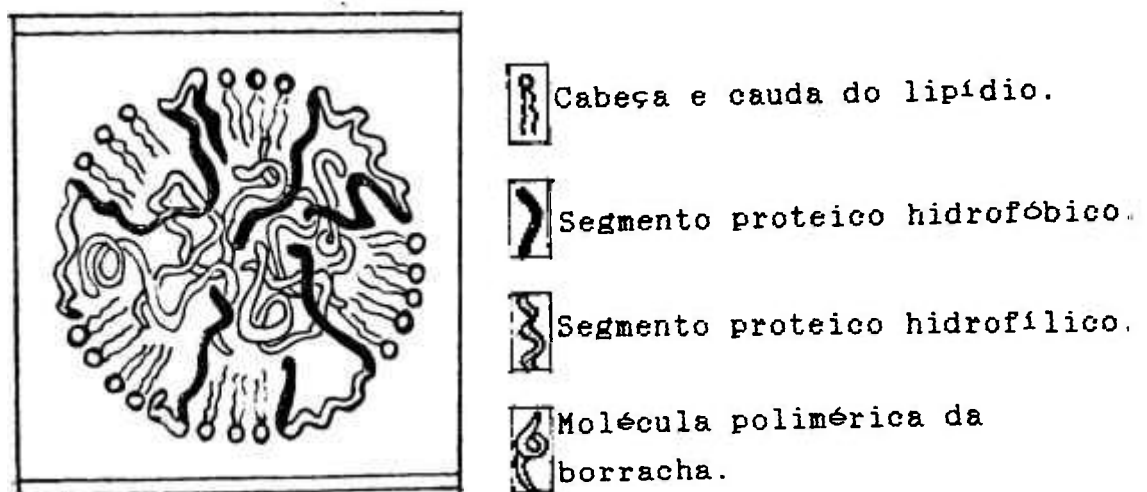


Figura 2 - Esquema da estrutura da partícula de borracha do látex.



A localização interna dos grupos não-polares provenientes tanto das moléculas anfipáticas como das moléculas poliméricas da borracha, é consequência da formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água circunvizinhas e da associação delas com os grupos hidrofílicos. O fato das moléculas de água circunvizinhas formarem pontes de hidrogênio entre si é que fornece a força motriz para a formação e a estabilização dessas estruturas [31].

O látex de borracha natural pode ser aniônico, catiônico e neutro, os quais são utilizados em diferentes aplicações [22]. O látex aniônico é naturalmente encontrado. Quando o látex é aniônico, as partículas são carregadas negativamente, isto cria um potencial repulsivo entre as partículas que as mantém suspensas no meio dispersivo e mantém a estabilidade coloidal do látex [31].

A estabilidade coloidal é um fator muito importante na indústria do látex. Quando é diminuída pode afetar a estabilidade mecânica de tal maneira a provocar coacervação em etapas de processo que envolvem agitação mecânica. Também ensaios realizados por Canavel [32], mostraram que a resistência à tração na ruptura de placas de borracha de 2 mm de espessura, obtidas pelo método de derrame é uma função da estabilidade coloidal do látex.

A medida da viscosidade é o método mais adequado para determinar a estabilidade coloidal do látex. Porém deve-se ressaltar que o látex, assim como qualquer outra dispersão que

contém mais do que 25 % (em volume) de fase dispersa, trata-se de um fluido não-newtoniano. Tais fluidos apresentam valores de viscosidade dependentes da velocidade de cisalhamento. Essa viscosidade algumas vezes é chamada de viscosidade aparente. Portanto, o comportamento viscosimétrico do látex não pode ser descrito pela viscosidade medida em uma única velocidade de rotação, mas tem que ser descrito por várias medidas de viscosidade obtidas em diferentes velocidades rotacionais [25]. Um método prático utilizado pela indústria, que permite ter uma idéia do comportamento viscosimétrico do látex, consiste em medir a viscosidade em uma baixa e em uma alta velocidade de rotação do "spindle". Por exemplo, no viscosímetro Brookfield as viscosidades podem ser medidas em velocidades rotacionais de 12 r.p.m e de 60 r.p.m.

O tamanho médio das partículas, que varia entre 0,25 a 0,80  $\mu\text{m}$  [30], também influencia a estabilidade mecânica. Quando não se quer comprometer a estabilidade deve-se utilizar agitação lenta.

A adição de substâncias que neutralizam as cargas negativas presentes na superfície da partícula, ácidos e o An-B, como também a ausência da barreira mecânica provocada pela evaporação da água, desestabilizam o látex irreversivelmente. Fatores físicos e químicos afetam a estabilidade do látex porque alteram a densidade de cargas superficiais das partículas ou porque diminuem a barreira mecânica entre as partículas.

Os artefatos de borracha fabricados a partir do látex

após o processo de pré-vulcanização, são obtidos através da coacervação que envolve a coalescência entre as partículas. Porém, para a obtenção de artefatos com boas propriedades mecânicas, não basta apenas promover um grau de reticulação satisfatório e a coalescência entre as partículas. Também, é necessário alcançar a coesão efetiva entre elas [25]. Para ocorrer essa coesão entre as partículas é necessário a remoção dos compostos não-borrachosos que não são eliminados durante a coacervação. Estes compostos são em grande maioria solúveis em água, e portanto, após a obtenção do artefato faz-se necessário banhá-lo em água destilada à 80 °C por aproximadamente 1 hora [25,33,34]. Em seguida, o artefato deve ser aquecido à uma temperatura da ordem de 100°C por cerca de 1 hora para assegurar a saída de água, inclusive a que se encontra entre os interstícios das partículas de borracha [34]. O calor também contribui para proporcionar energia suficiente ao meio para efetuar a fusão entre as partículas de borracha. Quanto mais efetiva for a fusão maior a resistência à tração.

## 2.2 - PROCESSOS DE VULCANIZAÇÃO.

A vulcanização do látex é um processo que consiste em promover ligações químicas intermoleculares, ou seja, ligações cruzadas entre as moléculas poliméricas, de uma forma

tridimensional. Esse processo permite grandes transformações nas propriedades do polímero, que concedem ao produto acabado melhores propriedades. Por exemplo, as propriedades plásticas são transformadas em propriedades elásticas, a solubilidade diminui, a resistência à tração na ruptura aumenta, a alongação diminui, etc. [4,5,35].

Na vulcanização convencional são utilizadas substâncias denominadas de "agentes de vulcanização", as quais promovem as ligações químicas intermoleculares, através de pontes de átomos de enxofre, na presença de calor. Utilizam-se também agentes auxiliares de vulcanização, com funções específicas no processo de vulcanização e com o objetivo de promover qualidades desejadas no produto acabado, como aceleradores e ativadores de vulcanização, antioxidantes, pigmentos, plastificantes, odorantes, desmoldantes, agentes ignífugos, etc.. Os agentes de vulcanização se classificam em 3 grupos: enxofre, doadores de enxofre e agentes não sulfurados.

O enxofre é o agente de vulcanização mais comum e o mais empregado na vulcanização de elastômeros insaturados. Por uma questão de custo, utiliza-se na maioria dos casos, o enxofre rômico. O enxofre amorfo, 10 vezes mais caro, é utilizado nos casos em que as misturas cruas devem ser armazenadas por certos períodos conservando a adesão [1]. Quando se quer melhorar a resistência ao envelhecimento, utiliza-se compostos que contêm enxofre, conhecidos por agentes de vulcanização doadores de enxofre, os quais ao se decomporem em determinadas temperaturas,

liberam quantidades apreciáveis de enxofre que promovem a reticulação. Quando são utilizados estes compostos, o enxofre elementar pode ser reduzido ao mínimo, ou mesmo eliminado. Alguns óxidos metálicos e peróxidos orgânicos são utilizados como agentes de vulcanização não sulfurados. Os óxidos metálicos como o óxido de zinco, óxido de magnésio, óxido de chumbo (óxido litúrgico), etc., são utilizados na cura de policloropreno, de borrachas nitrílicas carboxiladas e do hypalon [1]. Dentre os peróxidos orgânicos utilizados na cura de elastômeros que não possuem insaturações e nem grupos funcionais reativos, como as siliconas e o poli(etileno-propileno), destacam-se o peróxido de dicumila e o peróxido de benzoíla [1]. Certas substâncias bifuncionais, como a resina epóxi, as resinas fenólicas, a quinonadioxina, e o carbamato de hexametilenodiamina são agentes de vulcanização empregados na vulcanização de borrachas nitrílicas, butílicas, fluoradas e outras [1].

O processo térmico convencional de vulcanização pode ser aplicado tanto para a borracha seca como para o látex, que são constituídos do mesmo polímero natural, o 1,4 cis - poliisopreno. As propriedades gerais dos artefatos obtidos da borracha seca ou do látex são as mesmas. Entretanto, do ponto de vista tecnológico, há uma grande diferença porque o látex é uma dispersão coloidal e a borracha seca é sólida. Como a vulcanização de ambos requer a adição dos mesmos ingredientes fundamentais, a técnica de mistura varia. Por exemplo, no látex os ingredientes sólidos são introduzidos sob a forma de dispersão

e os líquidos sob a forma de emulsão. Além disto, face à natureza coloidal do látex, outros ingredientes específicos de processamento tornam-se necessários, como estabilizantes, umectantes, gelificantes, coagulantes, etc. [1,22]. Por outro lado, os ingredientes sólidos são misturados na borracha seca em um misturador chamado "bambury" [4]. Comparando-se as técnicas de processamento do látex e da borracha seca, pode-se destacar o seguinte:

- a) o processamento do látex requer apenas maquinário leve e simples, ao contrário do equipamento pesado e de alto custo utilizado na transformação da borracha seca e que consome grandes quantidades de energia;
- b) a não necessidade da etapa de mastigação no processamento do látex significa não apenas economia em equipamento, energia e tempo, mas também um vulcanizado com melhor resistência ao envelhecimento, além da manutenção da característica original do alto peso molecular, resultando produtos de maior qualidade;
- c) a dificuldade da secagem dos depósitos de látex restringe o seu uso à produção de artefatos pouco espessos;
- d) a remoção de água, quando ocorre gelificação, acarreta normalmente encolhimento do artefato obtido a partir do látex.

Artefatos com espessuras da ordem de centímetros são obtidos a partir da borracha seca. Artefatos cuja espessura

atinge até 8 mm são obtidos a partir do látex [36]. Dentre os artefatos produzidos a partir da borracha seca, destacam-se: pneus, copos de borracha para freios hidráulicos, retentores, anéis de vedação, correias de transmissão, correias transportadoras e mangueiras [1,22]. Dos artefatos produzidos a partir do látex destacam-se: luvas para examinar, luvas domésticas, luvas cirúrgicas, balões, preservativos, bexigas e cateteres [18].

Embora o processo térmico convencional de vulcanização do látex na presença de enxofre predomina na indústria, traz sérios problemas ambientais e toxicológicos, os quais são preocupantes há algumas décadas. Desde a década de 80, já vem sendo desenvolvido um processo alternativo de vulcanização, com vantagens econômicas, produzindo artefatos com melhores qualidades. Esse processo alternativo é a reticulação do látex induzida com radiação ionizante, que ocorre à temperatura ambiente [18]. A reticulação do látex ou da borracha seca é um processo conhecido por vulcanização, porque há necessidade de aquecimento, quando os agentes de vulcanização são enxofre ou doadores de enxofre. Quando a reticulação é induzida com raios gama, não há necessidade de calor e o termo *vulcanização* não é adequado. Embora o termo *reticulação* é o mais adequado para o processo alternativo, o termo *vulcanização* também será usado porque é consagrado. Outro termo utilizado no processo térmico convencional e não é adequado para o processo alternativo, porque a reticulação ocorre em uma única etapa que é a da

irradiação, é o termo *pré-vulcanizado*.

A interação da radiação ionizante (feixe de elétrons e raios gama) com o látex, também promove a reticulação entre as moléculas poliméricas da borracha, que estão contidas nas partículas dispersas na fase aquosa, à temperatura ambiente. Também no processo alternativo, a reticulação ocorre através de reações que envolvem radicais livres, os quais são formados na radiólise, mas não é esperada a formação de pontes através de átomos de carbono, na ausência do radiosensibilizador.

A International Atomic Energy Agency (IAEA) e os países asiáticos, principalmente o Japão, há aproximadamente 10 anos, vem estudando parâmetros para tornar o processo VLBNR competitivo economicamente com o processo térmico convencional, e atualmente as pesquisas acentuam-se em três aspectos [18]:

- a) melhorar a qualidade dos artefatos;
- b) desenvolver irradiadores mais baratos;
- c) desenvolver RS que promovam a diminuição da dose de vulcanização.

Esse processo alternativo apresenta vantagens do ponto de vista de propriedades, de produção e econômico. Os artefatos fabricados apresentam as seguintes vantagens relacionadas com os aspectos toxicológico e ambiental [7]:

- a) não contém S, ZnO e nitrosaminas, portanto quando incinerados não produzem poluentes atmosféricos;



b) apresentam baixa citotoxicidade. Por isso encontram aplicações na fabricação de suprimentos médicos, artefatos que estarão em contato com alimentos e, brinquedos que poderão ser levados à boca.

Esses artefatos também apresentam uma maior transparência (98 % contra 75 % pelo processo convencional) e maciez. Por isso encontram muitas aplicações médicas, como balões óticos a LASER, drenos, luvas, cateteres, etc.

Do ponto de vista de produção as vantagens são as seguintes o látex irradiado apresenta maior estabilidade química, menor consumo de produtos químicos durante o processo de vulcanização, o processo é mais simples e por isso oferece melhores condições de controle. Enquanto no processo alternativo a vulcanização ocorre em uma única etapa à temperatura ambiente, no processo convencional há duas etapas de vulcanização: a pré-vulcanização e a pós-vulcanização com relação à moldagem do látex, as quais envolvem maior tempo e maior consumo de energia. Portanto, o processo alternativo é mais simples e consome menos energia do que o processo térmico convencional. As figuras 3 e 4 mostram os diagramas de bloco para ambos os processos, na obtenção de artefatos pelo método de imersão.

Entretanto, quando o látex é exposto à radiação ionizante, o tempo de exposição para obter um grau satisfatório de reticulação, é muito longo. Isto significa um obstáculo econômico para a aplicação industrial do processo alternativo. Cálculos realizados indicam que doses menores que 10 kGy tornam o

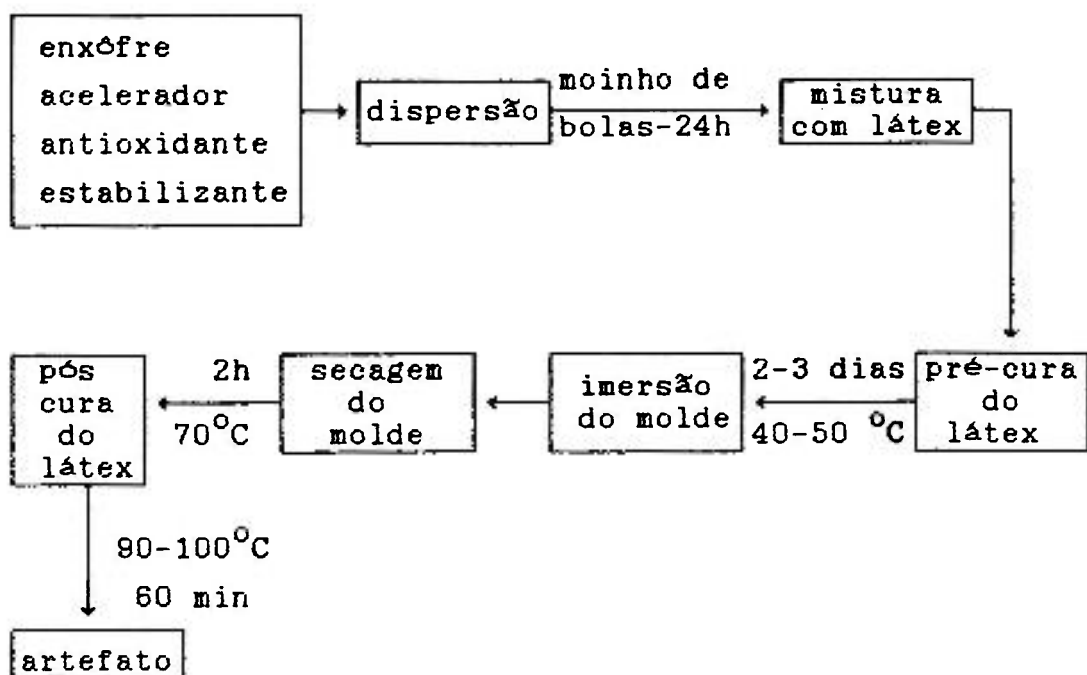


Figura 3 - Processo térmico convencional de vulcanização do látex.

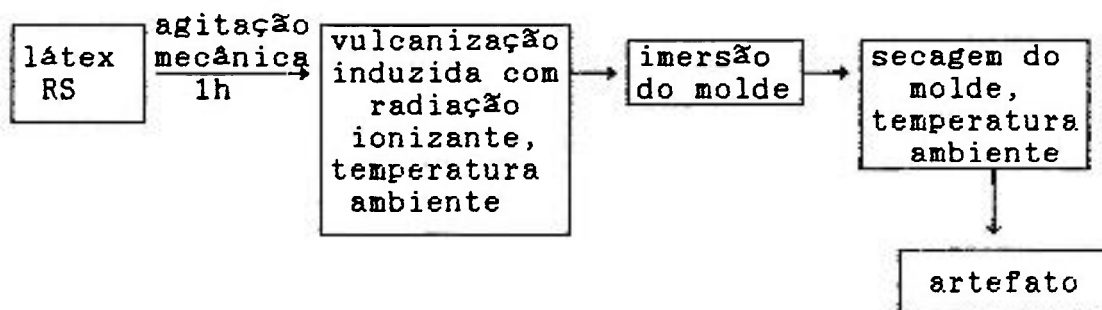


Figura 4 - Processo alternativo de vulcanização do látex.

processo competitivo com o convencional, quando a radiação ionizante utilizada é raios gama [10,14]. Contudo, este obstáculo econômico pode ser superado com a adição de compostos com alto valor de  $G_{\text{radical}}$ , denominados de radiosensibilizadores. Esses compostos, além de diminuir a DV, devem manter a estabilidade coloidal do látex e as propriedades dos artefatos [11,14].

### 2.3 - O RADIOSENSIBILIZADOR.

Quando a vulcanização do látex é induzida com radiação ionizante, a DV é da ordem de 200 kGy [10]. Mesmo na ausência de RS a reticulação ocorre mas o processo é anti-econômico. Formam-se radicais livres devido a transferência de energia da radiação ionizante para o sistema eletrônico do átomo ou da molécula. Por isso, após a irradiação o látex não se torna radioativo podendo ser manuseado em seguida. A interação da radiação ionizante com a matéria promove eventos físico-químicos, em nível atômico, os quais são complexos e podem ser divididos em três estádios consecutivos e distintos [37]:

*estádio físico* ( $10^{-18}$  s a  $10^{-15}$  s): pela ação da radiação sobre a matéria ocorre transferência de energia. A energia transferida provoca excitações moleculares e ionizações. As espécies primárias formadas com alta energia são muito instáveis, sofrendo reações secundárias, tanto espontaneamente como por colisões com moléculas vizinhas.

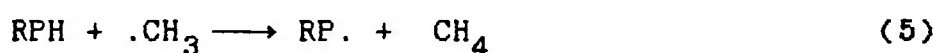
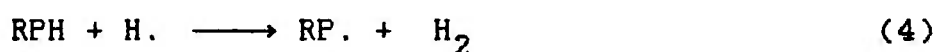
*estádio físico-químico* ( $10^{-15}$  s a  $10^{-11}$  s): produzem-se espécies secundárias reativas (H., espécies excitadas e iônicas, radicais livres, etc.) que podem se originar de uma única reação ou podem resultar de uma sucessão complexa de reações.

*estádio químico* ( $10^{-11}$  s em diante): se inicia quando o sistema restabelece o equilíbrio térmico que havia sido alterado pela transferência de energia da radiação. As espécies reativas continuam a reagir entre si e com outras espécies vizinhas.

Os radicais poliméricos responsáveis pela reticulação são formados no *estádio físico-químico*, como consequência direta ou indireta da interação da radiação ionizante. Quando a interação é direta com as moléculas poliméricas (RPH), elas se excitam no *estádio físico* (reação 1) e ocorre a cisão homolítica de ligações C—H (reação 2) e de ligações C—C (reação 3), no *estádio físico-químico*. Portanto, todas as espécies têm uma alta energia cinética.



Os radicais poliméricos também são formados pela ação indireta da radiação, preferencialmente no *estádio físico-químico*, quando radicais  $\cdot\text{CH}_3$  e principalmente H. com alta energia cinética, colidem com as moléculas poliméricas e arrancam outros H. (reações 4 e 5).



Esses radicais são formados dentro da partícula, provenientes de moléculas orgânicas (reação 2 e 3), ou no meio disperso, como consequência da radiólise da água (reação 7 a 9) [35].



Fótons ou elétrons provenientes da radiação ionizante, podem arrancar um elétron da molécula de água, ionizando-a (reação 6), no *estádio físico*. As moléculas excitadas de água,  $\text{H}_2\text{O}^*$ , formadas pela interação direta da radiação ionizante (reação 7), no *estádio físico*, ou pela recombinação de radicais

com alta energia (reação 8), no *estádio físico-químico*, podem perder o excesso de energia através de mecanismos vibracionais internos ou transferi-lo para outras moléculas (reação 10). Podem também sofrer cisões homolíticas (reação 9) com a formação de radicais no *estádio físico-químico*. Esses radicais possuem energia cinética suficiente para migrar, penetrar na partícula de borracha, colidir e arrancar outros átomos de H formando radicais poliméricos [12,37].

As reações de reticulação ocorrem preferencialmente no *estádio físico-químico* do que no *estádio químico*. São reações que envolvem as 6 combinações possíveis entre 3 radicais poliméricos, R., PH. e RP. e podem ser representadas assim:



Durante a radiólise do látex a cadeia carbônica das moléculas poliméricas são rompidas (reação 3) mas, a reticulação ocorre em maior grau transformando as propriedades plásticas em elásticas. Na ausência de RS é esperado que a reticulação não ocorra através de pontes de átomos mas seja uma ligação direta entre as moléculas poliméricas [38].

Para diminuir a DV é preciso aumentar a densidade de radicais, com a adição de compostos com alto valor de  $G_{\text{radical}}$ , que são considerados radiosensibilizadores para a vulcanização induzida com radiação ionizante.

Um dos primeiros RS estudados por Devendra e Makuuchi

[10] foi o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), porque o  $G_{\text{radical}}$  é igual a 70,0 enquanto que para o clorofórmio, 1,2 dicloreto de etano e para a borracha seca são respectivamente: 59,5; 41,0 e 0,5 [36]. Esses valores mostram que a quantidade de átomos de cloro na molécula do RS favorece a formação de radicais e, que na radiólise da borracha seca forma-se uma quantidade de radicais 140 vezes menor que na radiólise do  $\text{CCl}_4$ . Quando o látex é irradiado na ausência do RS, a DV é da ordem de 200 kGy. A adição de 5 phr de  $\text{CCl}_4$  combinado com 0,1 phr de laurato de potássio (LK) reduz a DV para 40 kGy. Embora ocorra uma redução de 80% na DV, ainda assim o custo de irradiação é muito alto. O  $\text{CCl}_4$  também não é recomendável, devido ao fato deste composto ficar retido na forma de traços, tornando o artefato tóxico.

Como doses menores que 10 kGy tornam o processo alternativo viável economicamente, foram investigados novos compostos RS, dentre os quais os monômeros acrílicos apresentaram efeitos promissores para reduzir a DV. Estes compostos promovem reações de reticulação através de pontes monoméricas, como sugerido por Makuuchi [8,16].

Os monômeros acrílicos podem ser mono, di, tri ou polifuncionais, conforme o número de grupos acrílicos presentes na molécula. Os monômeros di, tri e polifuncionais não são indicados para serem utilizados na fabricação de artefatos de borracha, pois devido ao fato de possuírem mais do que um grupo acrílico, permitem um elevado grau de reticulação responsável pela rigidez do material e pelo acentuado efeito de encolhimento.

Desta forma, uma vez que a propriedade elástica é muito importante para os artefatos de borracha, recomenda-se a utilização de um monômero acrílico monofuncional. Além da funcionalidade, outros aspectos são importantes na seleção do monômero, considerando as diversas aplicações e o processamento, tais como: viscosidade, solubilidade, volatilidade, ponto de chama, odor, propriedades toxicológicas,  $G_{\text{radical}}$ , temperatura de transição vítrea do homopolímero, percentagem de encolhimento durante a homopolimerização e tensão superficial da borracha [39].

Devendra e Makuuchi [10] estudaram o efeito do acrilato de 2-etilhexila (A2-EH) como RS no processo VLBNR. Verificaram que com o aumento da concentração do monômero há uma redução significativa na DV porém, ocorre também uma redução na RT, porque ocorre a formação de homopolímero que atua como plastificante. Das concentrações estudadas, foi verificado que 5 phr de A2-EH mantém a RT em um valor aceitável de 20 MPa, para filmes com 1 mm de espessura, reduz a DV de 200 kGy para 20 kGy. Para evitar a formação do homopolímero acrílico e aumentar a eficiência do A2-EH como RS, foi estudado o efeito da adição do  $\text{CCl}_4$  na formação do gel de A2-EH em uma dose de irradiação de 30 kGy [10], já que o  $\text{CCl}_4$  é um agente de transferência de cadeia em reações de polimerização. Foi evidente a redução da formação do gel de A2-EH, em uma concentração de 5 phr com 1 phr de  $\text{CCl}_4$ , como mostra a tabela 2. Apenas 20 % de  $\text{CCl}_4$  reduziu a formação do gel de A2-EH em 99 % .

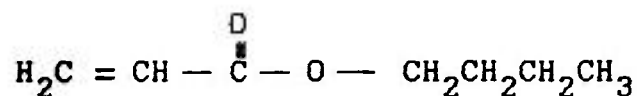


Tabela 2 - Conteúdo de gel da mistura de A2-EH e  $CCl_4$  a 30 kGy [10].

AMOSTRA	CONTEÚDO DE GEL EM TOLUENO, %
A2-EH	75,8
A2-EH + $CCl_4$ (5:1)	0,7

Então foi investigado o efeito desta combinação na fração de volume de filmes de látex vulcanizados em várias doses de irradiação. O grau de reticulação aumentou significativamente na presença do sistema A2-EH/ $CCl_4$ . 1 phr  $CCl_4$ /4-6 phr A2-EH reduz a DV abaixo de 10 kGy com insignificante redução da RT. Entretanto a alta concentração de A2-EH torna o processo VLBNR anti-econômico, além de causar fortes irritações na pele devido ao fato de apresentar baixa pressão de vapor, que impede a remoção de seus resíduos. Como é característico dos monômeros acrílicos, o A2-EH também apresenta um forte odor que permanece nos artefatos de borracha.

Desta forma, foi necessário o desenvolvimento de outros RS à base de monômero acrílico. Dentre os monômeros estudados, o que apresentou maior eficiência na reticulação do látex foi o An-B [11], cuja fórmula molecular é:



*acrilato de n-butila*

embora o An-B também seja tóxico, a alta pressão de vapor permite remover os resíduos monoméricos.

Como a estabilidade do látex decresce na presença do An-B, coagulando-o em poucas horas [11], foi necessário estudar qual o melhor estabilizante. Dentre os 6 surfactantes estudados, o KOH é suficiente para estabilizar o látex na presença de 5 phr de An-B [11].

Quando o acrilato de neopentilglicol (AN-PG), que é um monômero polifuncional hidrofílico, é adicionado ao látex, a estabilidade coloidal também decresce, porque quando é adsorvido na superfície das partículas de látex, forma pontes de hidrogênio com outras partículas de borracha [11]. Contudo, este problema pode ser solucionado solubilizando-o na fase orgânica do látex, que permite sua atuação dentro da partícula de borracha. O benzeno é um excelente solvente para aumentar a solubilidade, além de atuar como um capturador de energia de excitação, evitando a polimerização do monômero na presença da radiação [37]. A ligroína também é eficiente na solubilização do AN-PG. Entretanto, estes solventes não estabilizam o látex na presença de An-B, mas o KOH sim. Isto significa que o An-B não promove

pontes de hidrogênio entre as partículas do látex, mas interage fortemente com os grupos carboxílicos presentes na superfície das partículas, de tal forma que tanto a adição de benzeno como a adição de ligroína não solubiliza o An-B. O KOH é um excelente estabilizante porque impede essa interação, neutralizando as cargas dos grupos carboxílicos ou saponificando o An-B que é uma molécula polar.

A adição de 5 phr de An-B e 0,2 phr de KOH no processo VLBNR diminui a DV para 10 kGy com um ligeiro aumento da RT máxima [11]. Porém há necessidade de reduzir ainda mais a DV para tornar o processo VLBNR economicamente viável. Portanto, foram investigados compostos para atuarem como co-radiosensibilizador no sistema An-B/KOH tais como peróxidos. O  $H_2O_2$ , que é um peróxido inorgânico se mostrou ineficiente na presença de 1 phr de  $CCl_4$ /1 phr de An-B [13]. O aumento da concentração de  $H_2O_2$ , de 0 a 40 phr, quando o látex é irradiado com 20 kGy, provoca um decréscimo acentuado da RT, indicando que o  $H_2O_2$  inibe o processo de reticulação [13]. Por outro lado, a presença de 2,5 phr de  $H_2O_2$  a 30 quando varia-se a dose de 0 a 40 kGy, não influencia o processo de reticulação, porque tanto a DV como a RT não são alteradas [12].

A outra classe de compostos investigada foi o hidroperóxido orgânico que é muito reativo e, por este motivo, forma facilmente radicais livres na presença de luz, calor, radiação, etc. Estes radicais são formados através da clivagem homolítica da ligação oxigênio-oxigênio [40]. Dos hidroperóxidos

orgânicos selecionados, o hidroperóxido de t-butíla (HPt-B,  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ ) apresentou maior eficiência como co-radiossensibilizador [14], porque possui o maior conteúdo de oxigênio ativo, 12,25 %, favorecendo a formação, em maior quantidade, de radicais livres. A adição de apenas 0,1 phr de HPt-B antes da adição de An-B na presença de KOH, reduz a DV para 8 kGy com aumento da RT máxima [14].

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - LÁTEX DE BORRACHA NATURAL.

O látex utilizado foi o comercial, aniônico, concentrado a 60%, nacional, proveniente de Ituberá, Bahia, doado pela JOHNSON & JOHNSON. Apresenta alto teor de amônia e, contém 60,4% de borracha seca e 61,6% de sólidos totais. A tabela 3 mostra a constituição e as propriedades do látex utilizado, fornecidas pela JOHNSON & JOHNSON.

#### 3.2 - FORMULAÇÃO DO LÁTEX.

As amostras de látex foram preparadas utilizando-se os seguintes reagentes: água destilada em um destilador da Quimis, modelo Q. 341.22;  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{KOH}$  da MERCK; HPt-B doado pela Pennwalt S/A e An-B doado pela Coral S/A. Todos esses reagentes são de grau analítico e não foram submetidos a nenhum processo de purificação.

Foram preparadas 4 séries de amostras. Em uma das séries o látex foi vulcanizado na ausência de RS, enquanto que nas outras três séries foi estudado o efeito da concentração de um dos componentes do RS na vulcanização do látex, quando as

Tabela 3 - Constituição e propriedades do látex.

ESPECIFICAÇÕES	VALORES
Teor de borracha seca	60,4 %
Teor de sólidos totais	61,6 %
Teor de coágulos	0,02 %
Teor de magnésio	8,00 ppm
Teor de zinco	66,00 ppm
Alcalinidade (% de $\text{NH}_4\text{OH}$ )	1,93 %
Número de KOH	0,56
pH (25°C)	10,56
Estabilidade mecânica	1860 s

concentrações dos outros componentes foram fixas. A formulação de cada série é descrita em seguida:

*SÉRIE A - Ausência de RS:* o látex apenas foi diluído a 50% de sólidos totais com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 1% .

*SÉRIE B - Efeito da concentração do An-B:* foram preparadas amostras de látex com concentrações diferentes de An-B: 1; 2; 3,5 e 5 phr e fixada a concentração de KOH em 0,2 phr. Inicialmente o KOH foi adicionado ao látex e

mantido sob agitação branda durante 15 minutos com um agitador mecânico da Fisatom, modelo 710. Em seguida foi acrescentado o An-B nas concentrações correspondentes ficando sob agitação lenta por 1 hora. Todas as amostras foram diluídas a 50% de sólidos totais com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 1% e ficaram em repouso por 16 horas. Em seguida, o látex formulado foi distribuído nos porta-amostras e irradiado.

*SERIE C - Efeito da concentração de KOH:* foram estudadas 6 concentrações diferentes de KOH: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 phr, enquanto que a concentração de An-B foi fixada em 3,5 phr. O procedimento experimental foi descrito na série B. Em seguida, o látex formulado foi distribuído nos porta-amostras e irradiado.

*SERIE D - Efeito da concentração de HPt-B:* as amostras de látex foram preparadas com 4 concentrações diferentes de HPt-B: 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 phr. A concentração de KOH foi fixada em 0,2 phr e a de An-B em 3,5 phr. Após a adição do KOH ao látex foi adicionado o HPt-B nas concentrações correspondentes ficando sob agitação por 1 hora. As amostras ficaram em repouso por 16 horas. Em seguida foi acrescentado o An-B em cada amostra, que permaneceu sob agitação por 1 hora e em repouso por 16 horas. Nesta série também a concentração de sólidos

totais foi reduzida a 50 %, com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a 1 %. O procedimento seguinte foi distribuir o látex formulado em porta-amostras e irradiar.

### 3.3 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS.

A vulcanização do látex foi induzida com raios gama provenientes de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , cuja atividade inicial foi de 5000 Ci (07/91), tipo Panorâmica da Yoshizawa Kiko Co LTD., em um intervalo de taxa de dose (TD) entre 1,20 kGy/h e 1,33 kGy/h. Todas as irradiações foram realizadas à temperatura ambiente, na presença de ar. Após as amostras de látex serem formuladas, tanto na presença como na ausência de RS, foram irradiadas em porta-amostra de vidro pyrex com tampa plástica rosqueável, de aproximadamente  $100 \text{ cm}^3$ . O intervalo de dose para a série A foi de 0-300 kGy, para série B de 0-200 kGy enquanto que para as outras duas séries foi de 0-80 kGy.

### 3.4 - PREPARAÇÃO DAS PLACAS DE BORRACHA.

Após a irradiação todas as amostras permaneceram em repouso durante 24 horas. Em seguida, foram filtradas em uma peneira de aço inox de 115 Mesh e, derramadas em placas de vidro pyrex de dimensões internas de 17,0 cm x 19,0 cm x 0,3 cm. Para se manter a uniformidade da espessura dos corpos de prova, dentro dos limites toleráveis pela norma MB-57 que é de 0,08 cm entre os



valores máximo e mínimo de um mesmo corpo de prova, os porta-amostras de vidro pyrex, contendo látex vulcanizado foram colocados sobre prateleiras de vidro adequadamente nivelados.

As placas de borracha obtidas após a coacervação do látex, à temperatura ambiente (TA) durante 4 dias aproximadamente, foram lavadas com água destilada a 80°C por 1 hora em um banho ultratermostático da Fanem Ltda, modelo 111, para retirada de substâncias solúveis. Em seguida, colocadas em um varal de nylon à TA por 24 horas para saída da água superficial. Após este período, foram aquecidas a 100°C por 1 hora em uma estufa da Fanem Ltda, com circulação interna de ar, para promover a saída da água ainda restante. As placas foram pulverizadas com talco industrial para diminuir a oxidação da superfície durante a secagem, que provoca a pegajosidade.

A partir dessas placas de borracha foram obtidos corpos de prova adequados para os ensaios mecânicos e para a determinação de fração de volume.

### 3.5 - ENSAIOS MECANICOS.

Os ensaios mecânicos realizados em um dinamômetro da INSTRON, modelo 1125, segundo a norma MB-57 (outubro/1990) foram dois: RT e DP. A RT é o ensaio mecânico mais sensível quando parâmetros da vulcanização como dose, taxa de dose, concentração de RS, etc. são alterados [34]. A DP mostra a porcentagem da

borracha que ainda mantém propriedades plásticas, a qual diminui com o aumento do grau de reticulação.

Os corpos de prova foram cortados com uma faca apropriada da Parabor, modelo C em uma prensa hidráulica manual da Siwa. Em cada placa de borracha foram cortados uma média de 7 corpos de prova.

Foram feitas medidas de espessura em 3 pontos da secção de prova de cada corpo de prova com um Micrômetro vertical da Ozaki Seissakusho Co, Ltd, modelo Peacock - Upright Dial Gauge (0,01 x 2 mm). O corpo de prova foi submetido a uma força de tração até à ruptura e a RT, em MPa, foi calculada segundo a equação 12:

$$RT = - \frac{F}{E \times L} \times 9,8 \quad (12)$$

onde: F - força em Kgf necessária para romper o corpo de prova.

E - Espessura, em mm, do corpo de prova.

L - Largura da secção, em mm, do corpo de prova, que é constante e definida pelo cunho de tração. Neste trabalho o valor foi de 6 mm.

9,8 - Fator de transformação de unidade ( Kgf/mm<sup>2</sup> para MPa).

Na obtenção do valor de DP, foi marcado um comprimento de 37 mm na secção de prova de cada corpo de prova antes do ensaio de tração. Após a ruptura foram unidas as 2 partes, que

permaneceram em repouso durante 10 minutos à TA e, a distância entre as duas marcas foram medidas com uma régua cuja precisão é de 0,5 mm. A DP, em %, foi calculada segundo a equação 13:

$$DP = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad (13)$$

onde:  $l_0$  - comprimento inicial em mm.

$l$  - comprimento final em mm.

Tanto o valor da RT como o da DP correspondente a cada dose de irradiação, é um valor médio obtido entre os valores de todos os corpos de prova provenientes da mesma placa de borracha, que foram em média 7 corpos de prova.

### 3.6 - ENSAIOS DE FRAÇÃO DE VOLUME.

A partir da determinação da fração de volume (FV), é possível calcular a densidade de reticulação [13,19] e a velocidade de vulcanização da borracha [41], mostrando a relação existente entre a FV e o grau de reticulação. Este simples ensaio consiste em determinar a relação entre o volume do corpo de prova antes e após a imersão em um solvente, por um período adequado. As moléculas poliméricas da borracha se encontram emaranhadas fisicamente. Quando elas são reticuladas ocorre uma ligação química entre elas que impede que se desenrolem na presença do

solvente [42] e, conseqüentemente, o aumento do volume será menor.

Para a obtenção dos resultados de FV, foram utilizados corpos de prova circulares, com diâmetro de 25 mm, que foram imersos em um solvente compatível com o polímero. O solvente utilizado foi o tolueno, de grau analítico da Merck, cuja densidade é de 0,87 g/cm<sup>3</sup>. Os corpos de prova foram cortados manualmente com um vazador intercambiável em aço temperado da Krause, modelo VD 02. Em cada placa de borracha foram cortados 4 corpos de prova. A FV foi calculada para cada corpo de prova e obtida a média entre esses 4 valores.

### 3.6.1 - CÁLCULO DA FRAÇÃO DE VOLUME.

Para a determinação da FV, o corpo de prova foi pesado em uma balança analítica e imerso em tolueno, por um período que foi estabelecido no item 3.6.2. Após este período, o corpo de prova foi retirado do solvente e seco com papel de filtro, para eliminar o excesso de tolueno da superfície e, rapidamente pesado.

O cálculo da FV é expresso pela equação 14 [10,14]:

$$FV = \frac{V_b}{V_b + V_s} = \frac{m_{ba}/d_b}{(m_{ba}/d_b) + (m_{bd} - m_{ba})/d_s} \quad (14)$$

onde:  $V_b$  é o volume, em ml, do corpo de prova antes da imersão.  
 $V_s$  é o volume, em ml, do solvente no corpo de prova.  
 $m_{ba}$  é a massa, em g, do corpo de prova antes da imersão.  
 $d_b$  é a densidade da borracha ( $0,93 \text{ g/cm}^3$ ) [12].  
 $m_{bd}$  é a massa, em g, do corpo de prova após a imersão.  
 $d_s$  é a densidade do tolueno ( $0,87 \text{ g/cm}^3$ ).

### 3.6.2 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO NO SOLVENTE.

Um tempo mínimo de imersão deve ser estabelecido de tal forma que o aumento do corpo de prova, consequência do desemaranhamento das moléculas poliméricas, seja máximo. Esse tempo de imersão varia com o grau de reticulação.

A equação 14 mostra que dentre as 4 variáveis somente a massa do corpo de prova após a imersão,  $m_{bd}$ , é que varia com o tempo de imersão. Por isso a determinação do tempo de imersão para corpos de prova com diferentes graus de reticulação foi realizada em função dessa massa.

Para a determinação do tempo de imersão em tolueno, foram utilizados 4 corpos de prova de borracha com diferentes concentrações de RS e diferentes doses de irradiação, as quais foram preparadas nas seguintes condições com o objetivo de variar o grau de reticulação:

*cp 1* - Ausência de RS e Dose = 0 kGy.

*cp 2* - Ausência de RS e Dose = 10 kGy.

*cp 3* - RS = 3,5 phr An-B/0,2 phr KOH. Dose = 60 kGy.

*cp 4* - RS = 3,5 phr An-B/0,2 phr KOH/0,1 phr HPt-B.  
Dose = 60 kGy.

O *cp 1* não foi reticulado por não ter sido irradiado. O *cp 2*, mesmo não contendo RS foi irradiado com uma baixa dose, promovendo um baixo grau de reticulação. O *cp 3* e o *cp 4* contém RS diferentes e foram irradiados com 60 kGy, com o objetivo de se obter diferentes graus de reticulação elevados.

Esses 4 corpos de prova foram pesados em uma balança analítica da Mettler, modelo ( $d = 10^{-4}$ g), antes da imersão. Em seguida foram colocados separadamente em bequeres de 200 ml contendo 150 ml de tolueno. A cada intervalo de 1 hora, os corpos de prova foram retirados do tolueno, secos com papel de filtro para remover o excesso de tolueno na superfície, e pesados na balança analítica. A figura 5, obtida da tabela 4, mostra a influência do grau de reticulação no tempo de imersão dos corpos de prova em tolueno.

Com o *cp 1*, que não foi reticulado observou-se um elevado aumento da massa de tolueno durante as primeiras 4 horas de imersão. O *cp 2*, que deve estar ligeiramente reticulado, apresentou o mesmo aumento da massa de tolueno até as primeiras 3 horas e, a partir desse tempo o aumento foi menor. O *cp 3* e o *cp 4*, com graus de reticulação maiores que o do *cp 1* e o do *cp 2*,

Tabela 4 - Massa dos corpos de prova em função do tempo de imersão em tolueno.

Tempo de imersão em Tolueno (h)	massa após a imersão (g)			
	corpo de prova			
	1	2	3	4
0	0,6	0,5	1,0	1,0
1	3,3	2,2	2,7	3,2
2	4,1	6,8	4,0	3,8
3	6,5	8,0	4,5	4,1
4	10,0	9,1	5,1	4,3
5	-	9,6	5,4	4,3
6	-	10,0	5,5	-
7	-	-	5,5	-

apresentaram comportamentos semelhantes até as 2 primeiras horas de imersão, mas o aumento de massa do tolueno foi bem menor que no *cp 1* e no *cp 2*. A massa do *cp 3* que tem um grau de reticulação (FV = 16 %) menor que o *cp 4* (FV = 17%) (Capítulo. 4, figuras 10 e 21 ), se tornou constante a partir de 5 horas de imersão. A massa do *cp 4* se tornou constante a partir de 2 horas. Esses ensaios mostraram que até 2 horas de imersão é impossível distinguir graus de reticulação diferentes através da FV. A partir de 6 horas de imersão em tolueno, as diferenças entre as massas de tolueno presentes nos

corpos de prova foram acentuadas. Por isso, desses ensaios preliminares foi definido que o tempo de imersão em tolueno, para a determinação da FV dos corpos de prova de borracha, reticuladas ou não, foi de 6 horas. Acima desse tempo, esses mesmos corpos de prova se tornaram muito frágeis.

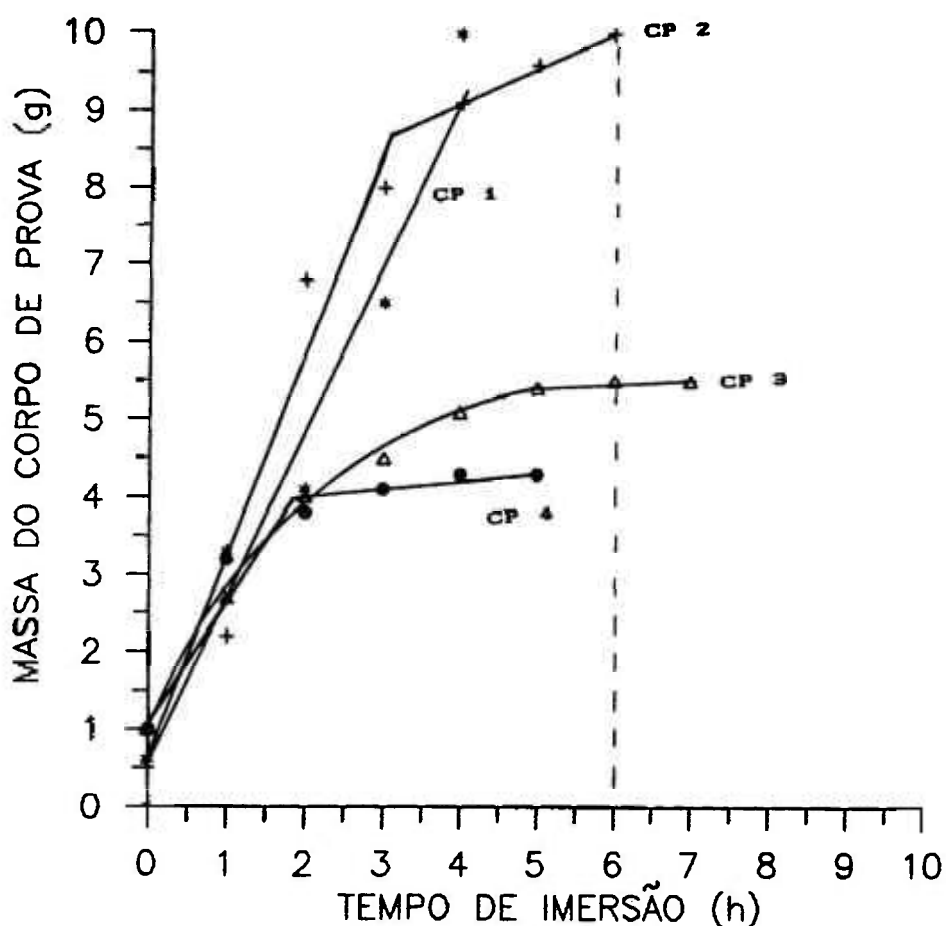


Figura 5 - Determinação do tempo de imersão em tolueno.



## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais serão apresentados e discutidos quando a vulcanização de um látex nacional foi induzida com raios gama na ausência e na presença do RS. Como o sistema de RS utilizado neste trabalho foi constituído por três substâncias químicas com funções diferentes, foi estudado o efeito e o comportamento de cada um deles. Quando as concentrações e as doses de irradiação foram variadas, a RT, a DV, a DP e a FV foram determinadas.

A partir desses ensaios estudou-se o efeito da concentração de cada componente do RS na redução da DV, na qualidade das placas e na reticulação, como também o comportamento de cada componente RS nesse processo, através de interações químicas com as substâncias presentes.

#### 4.1 - VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX NA AUSÊNCIA DO RS.

A vulcanização induzida com radiação ionizante consiste em formar uma estrutura adequadamente reticulada, que ocorre através de ligações químicas covalentes. Na ausência de RS a reticulação ocorre através de ligações entre os átomos de carbono poliméricos, mas a dose de irradiação é elevada. Também é

interessante mostrar a diferença entre a vulcanização da borracha seca e do látex quando é induzida com radiação ionizante. Na ausência de RS a vulcanização da borracha seca é menos eficiente que a do látex, porque a radiólise da água contribui para a formação de espécies altamente reativas (OH., H.), as quais aumentam a densidade de radicais poliméricos, como discutido no capítulo 2, ítem 2.3. Além do que, estes radicais poliméricos no látex possuem maior mobilidade, aumentando assim, a probabilidade de recombinação entre eles.

Quando ocorre a reticulação do látex induzida com radiação ionizante, as propriedades da borracha são alteradas. Tanto a FV como a RT aumentam enquanto que a DP diminui. A tabela 5 apresenta os valores de RT, FV e DP em função da dose de irradiação. A Figura 6, obtida da tabela 5, mostra as curvas de RT e FV em função da dose quando o látex é vulcanizado na ausência de RS. Observa-se que a FV aumenta sempre com o aumento da dose. Isto mostra que raios gama são agentes de vulcanização e podem substituir o enxofre, que necessita de calor, porque a FV está relacionada matematicamente com a densidade de reticulação, através da equação de Flory e Rehner [19]. Quando os ensaios de FV são realizados com benzeno obtém-se a seguinte equação experimental [13,19]:

$$D_r = K \times FV^{-5/3} \quad (15)$$

Tabela 5 - Valores de RT, FV e DP em função da dose.

DOSE (kGy)	RT (MPa)	FV (%)	DP (%)
0	1,7	5,0	60,1
10	4,1	5,7	32,4
20	5,9	6,0	22,5
40	6,5	9,0	13,5
60	7,9	9,6	10,8
80	8,2	11,0	9,9
100	11,0	12,0	8,1
120	11,6	12,6	-
140	12,0	13,4	7,2
160	12,2	14,0	6,3
200	12,6	15,0	6,3
230	12,0	15,3	4,5
240	11,5	15,0	3,6
260	11,4	16,0	4,5
300	10,7	15,6	2,7

onde  $D_r$  é a densidade de reticulação e  $K = 4,71 \times 10^{20}$  para o sistema benzeno/borracha natural. Como os ensaios de FV foram realizados em tolueno [10,14] não é possível determinar a  $D_r$ , mas é possível observar que no intervalo de dose entre 0 e 300 kGy a densidade de reticulação aumenta em função da dose, quando a vulcanização do látex é

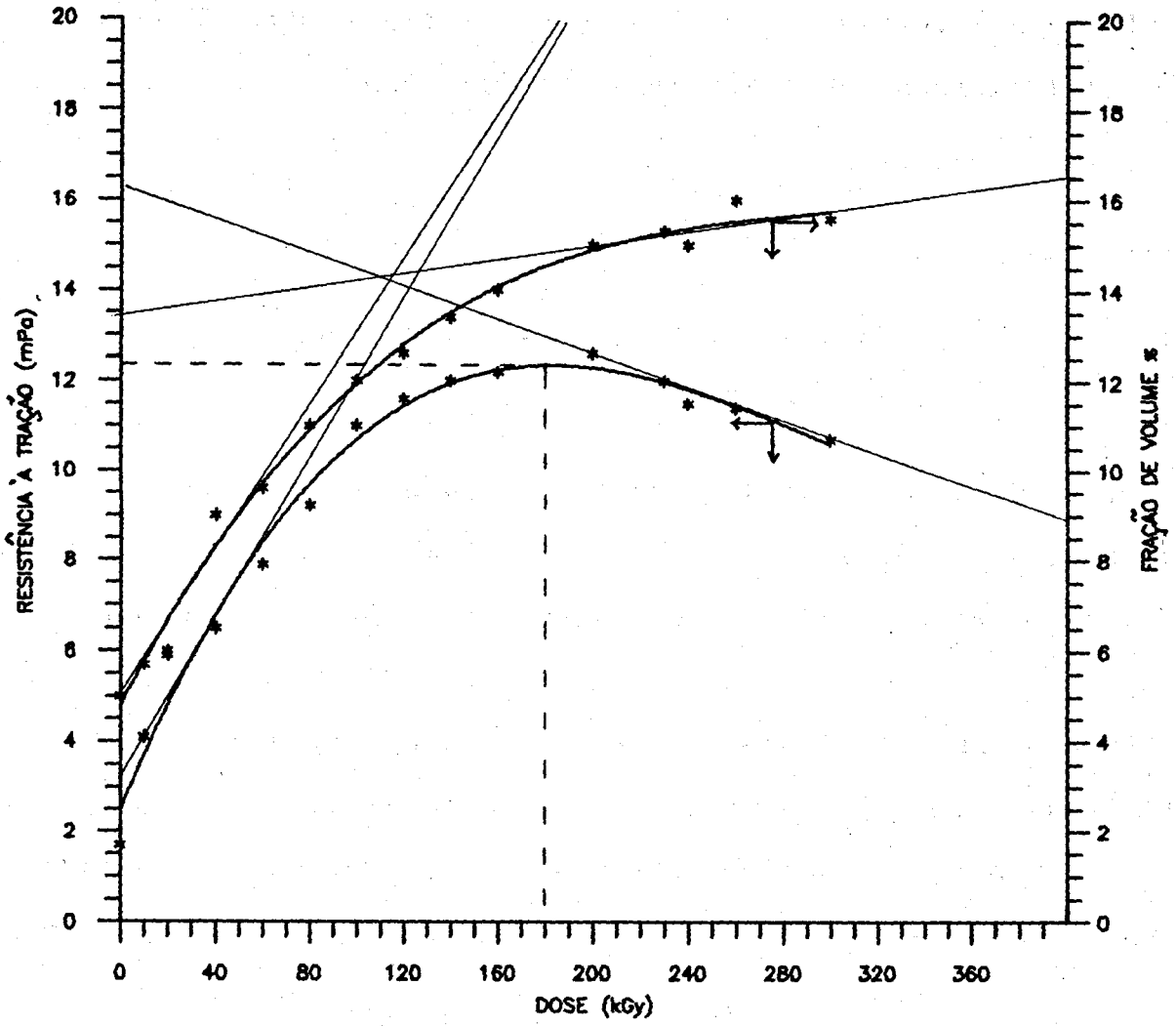


Figura 6 - Efeito da dose na RT e na FV.

induzida na ausência de RS. Esse aumento não é linear, indicando que nem toda a energia absorvida é utilizada para promover a reticulação. Entre os intervalos de dose de 0-50 kGy ( equação 16) e 200-300 kGy ( equação 17) pode-se observar uma relação linear entre FV e a dose (D) que é expressa da seguinte forma:

$$FV_{(0-50)} = 0,08 D + 5 \quad (16)$$

$$FV_{(200-300)} = 0,008 D + 13,4 \quad (17)$$

A relação entre os coeficientes angulares dessas retas, mostra que em doses até 50 kGy o aumento da densidade de reticulação, por unidade de dose, é dez vezes maior que no intervalo de 200 a 300 kGy.

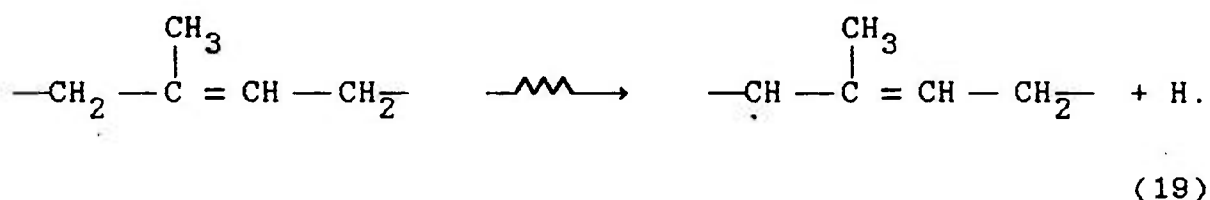
Em doses elevadas, embora a quantidade de energia é maior, nota-se que uma maior parte desta energia não é utilizada na promoção da reticulação. O G de reticulação,  $G_r$ , definido na equação 18, é constante nos intervalos de dose 0-50 kGy e 200-300 kGy e,  $G_{r(0-50 \text{ kGy})} > G_{r(200-300 \text{ kGy})}$ .

$$G_r = \frac{n^\circ \text{ de reticulações}}{100 \text{ eV}} \quad (18)$$

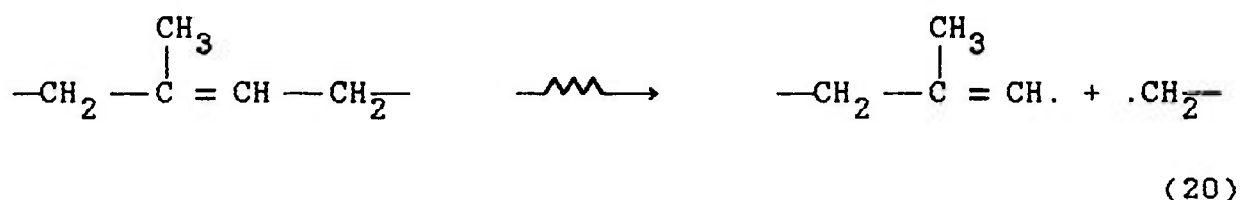
Portanto à medida que se eleva a dose, a quantidade de radicais formados é maior, mas deve estar ocorrendo reações que não

favorecem a reticulação.

PUIG [38] sugeriu mecanismos de formação de radicais, que ocorrem pela interação direta ou indireta da radiação, além de propor também possíveis estruturas reticuladas. Uma primeira possibilidade de formação do radical polimérico na interação direta da radiação é através da cisão da ligação C-H do grupo metilênico (reação 19).

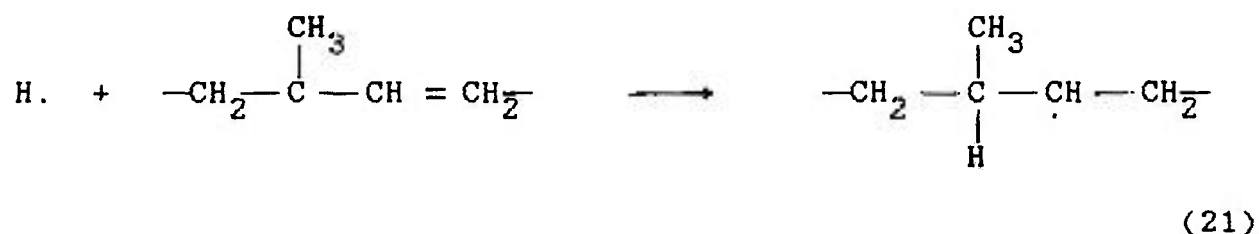


Uma outra possibilidade é a ocorrência da cisão da cadeia principal (reação 20):

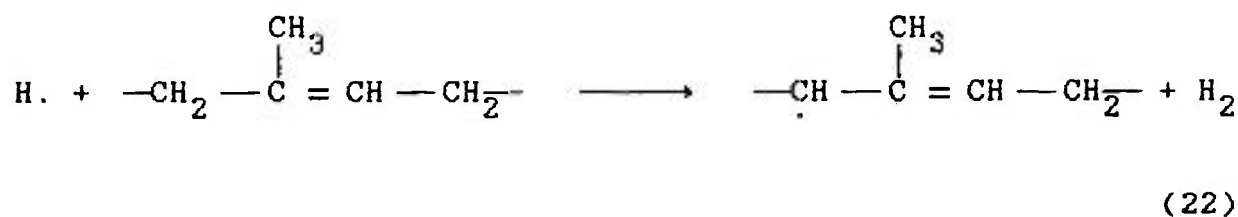


Os radicais poliméricos podem ser formados indiretamente através de reações químicas que envolvem radicais altamente energéticos, como o H., e a molécula polimérica da borracha. Esses H. são formados na radiólise da H<sub>2</sub>O, das proteínas, dos lipídios e do 1,4 cis-poliisopreno. Basicamente 2 tipos de reações

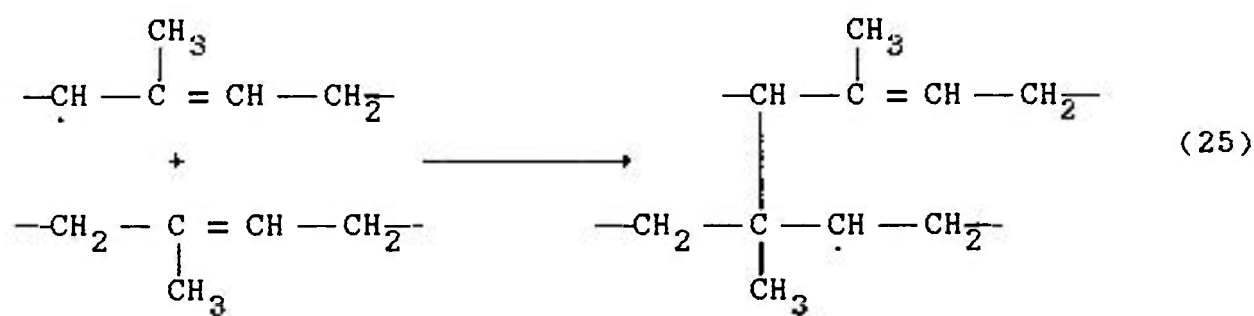
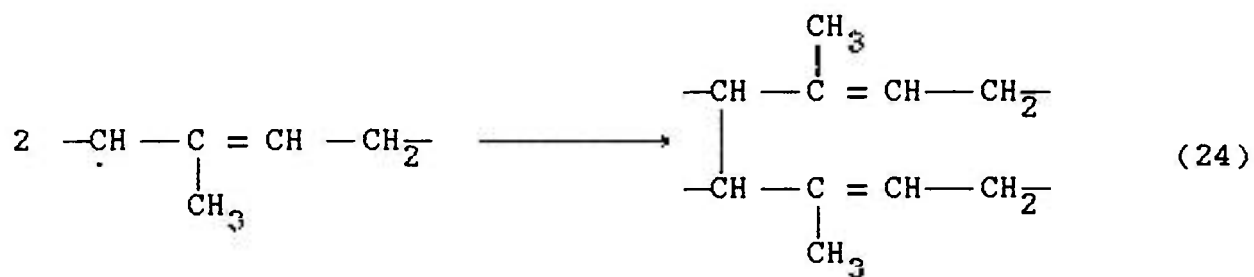
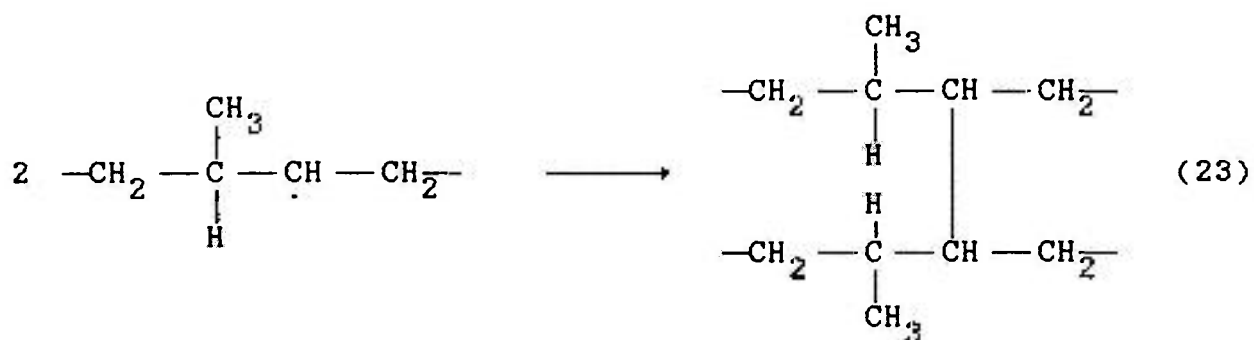
químicas ocorrem: a adição do H. na dupla ligação do 1,4 cis-poliisopreno:



e a abstração de um átomo de H da cadeia polimérica pelo H. com elevada energia cinética:



As possíveis recombinações entre os radicais poliméricos para a formação da estrutura reticulada, sugerida por PUIG [38], envolvem reações entre eles ( reação 23 e 24) e o ataque às moléculas poliméricas (reação 25).





Em doses elevadas a quantidade de radicais formados é tal que a probabilidade do H. reagir com os radicais poliméricos é maior, diminuindo a ocorrência das reações de reticulação 23, 24 e 25.

As medidas de RT estão relacionadas com a densidade de reticulação como também com a coesão entre as partículas. A Figura 6 mostra que a RT aumenta em função da dose até atingir um máximo de 12,3 MPa com 180 kGy, que é a DV e, em seguida decresce. Entre os intervalos de dose de 0-50 kGy (equação 26) e 200-300 kGy (equação 27) pode-se observar uma relação linear entre a RT e a D:

$$RT_{(0-50)} = 0,095 D + 3,2 \quad (26)$$

$$RT_{(200-300)} = -0,020 D + 16,3 \quad (27)$$

Doses até 50 kGy é possível observar que o aumento da FV e da RT em função do aumento da dose é o mesmo, mostrando que toda a reticulação contribui no aumento da RT. Este fato pode ser estendido até cerca de 100 kGy. Entretanto a partir desta dose, o grau de reticulação atingido começa a interferir na coesão inter-partículas, de tal forma que a partir de 180 kGy a RT começa a decrescer e a FV ou a densidade de reticulação continua aumentando. No intervalo de dose de 180 kGy a 300 kGy, as

moléculas poliméricas estão excessivamente reticuladas. Isto impede o rearranjo molecular cristalino, durante o ensaio, como também diminui a mobilidade molecular, dificultando assim a interação física inter-partículas, que é determinante na coesão das partículas [43].

A DP é um ensaio mecânico, usado para elastômeros, que permite avaliar o deslocamento relativo das moléculas poliméricas. Quanto maior a DP mais plástico é o material, pois ocorreu um maior deslocamento relativo entre as moléculas.

A Figura 7, obtida da tabela 5, mostra a DP da borracha obtida do látex irradiado na ausência do RS em função da dose. Nota-se que a DP diminui acentuadamente com o aumento da dose, de 60 % para 13,5 % com 40 kGy. Isto ocorre devido ao fato que com apenas uma dose de 40 kGy, na ausência de RS, apenas cerca de 13 % das moléculas se deslocaram irreversivelmente. A partir de 40 kGy a DP continua decrescer, porém lentamente, com o aumento da dose. No intervalo de 40-300 kGy a DP decresceu de 13,5 % para 2,7 %. Da mesma forma, na figura 7, pode-se observar duas regiões onde a relação entre DP e D é linear. No intervalo de 0-20 kGy (equação 28) e de 100-300 kGy (equação 29) os respectivos coeficientes angulares das retas são 2,4 e 0,028. Portanto a redução da % da DP por unidade de dose é 86 vezes maior para doses até 20 kGy do que entre 100-300 kGy.

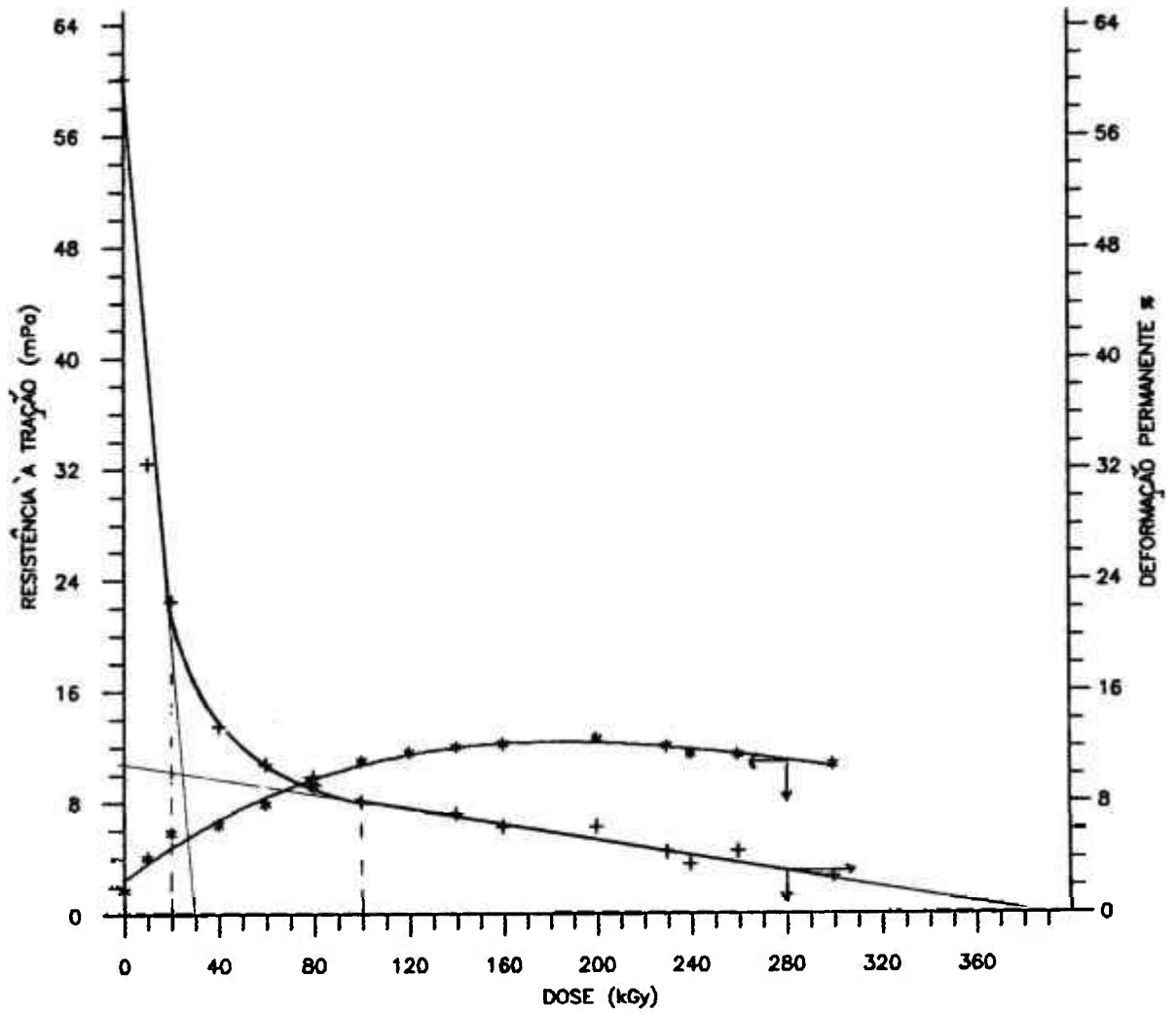


Figura 7 - Efeito da dose na RT e na DP.

$$DP_{(0-25)} = - 2,4 D + 60 \quad (28)$$

$$DP_{(100-300)} = - 0,028 D + 11 \quad (29)$$

Com apenas uma dose de 20 kGy, na ausência de RS, foi atingido um grau de reticulação pequeno, porém suficiente para "prender" as moléculas umas com as outras, de tal forma que quando são submetidas a um esticamento até a ruptura apenas 22 % se deslocam entre si de forma irreversível. Como é esperado, a reticulação induzida com radiação ionizante, ocorre de forma homogênea no látex e em cada partícula, porque este pequeno grau de reticulação é suficiente para "prender" cerca de 80 % das moléculas poliméricas, o que reduz a plasticidade a 20 %. Entretanto é suficiente para proporcionar uma RT de apenas 5,0 MPa. O aumento do grau de reticulação no intervalo de 20-100 kGy, favorece diretamente o aumento da RT e muito pouco contribui para a redução DP. Apenas uma pequena % das reticulações que ocorrem contribui para "prender" novas partes das moléculas poliméricas ou mesmo novas moléculas poliméricas. A maioria das reticulações torna a borracha mais resistente à ruptura.

A partir de 100 kGy, o grau de reticulação começa a impedir a mobilidade de algumas moléculas diminuindo a coesão

inter-partículas, a tal ponto que em 180 kGy a RT atinge um máximo e começa a decrescer. De 180 a 300 kGy, embora a RT decresce, predomina a reação de reticulação (reação 11) sobre a degradação (reação 12), porque a FV continua a aumentar e a DP continua a decrescer com o aumento da dose. Portanto os ensaios mostram claramente que a partir da DV a RT decresce, não porque predomina a cisão da cadeia principal, como é esperado em altas doses, mas porque o excesso de reticulação impede o entrelaçamento de moléculas inter-partículas afetando a coesão entre as partículas.

#### 4.2 - EFEITO DO ACRILATO DE n-BUTILA.

Com o intuito de reduzir a DV, foi necessário o desenvolvimento de um RS. Dentre os compostos estudados, o acrilato de n-butíla (An-B), trouxe resultados promissores para o processo alternativo.

Neste trabalho, houve o interesse em verificar qual a concentração mínima necessária de An-B para a obtenção de artefatos com boas propriedades mecânicas e uma baixa DV, além de estudar o seu comportamento na vulcanização do látex. A literatura informa que, com apenas 5 phr de An-B na presença de 0,2 phr de KOH, a DV reduz para 10 kGy.

A tabela 6 mostra os valores de RT e DP do látex irradiado no IPEN, na presença de 0,2 phr de KOH, com variação da concentração de An-B, na ausência de HPt-B.

Tabela 6 - Efeito da dose na RT e na DP em função da [An-B].

DOSE (kGy)	CONCENTRAÇÃO de An-B (phr)							
	1,0		2,0		3,5		5,0	
	RT(MPa)	DP(%)	RT(MPa)	DP(%)	RT(MPa)	DP(%)	RT(MPa)	DP(%)
0	0,5	57,4	0,8	53,1	1,3	56,8	1,1	57,1
5	4,1	23,5	6,7	14,6	10,3	10,4	8,3	8,0
10	7,5	14,4	10,7	10,4	16,0	8,1	13,6	8,5
20	11,9	9,9	14,4	9,2	15,5	7,6	12,7	6,7
40	14,1	8,5	15,9	8,1	13,5	6,3	9,4	5,4
60	15,4	8,1	16,0	6,7	11,7	4,5	7,9	3,6
80	15,7	8,1	15,1	5,8	-	-	5,6	-
110	14,7	4,5	-	-	-	-	-	-
130	13,0	3,6	-	-	-	-	-	-
150	11,3	3,6	-	-	-	-	-	-
200	8,7	3,1	-	-	-	-	-	-

A figura 8, obtida da tabela 6, mostra a RT em função da dose, quando o látex é irradiado na presença de 0,2 phr de KOH e as concentrações de An-B foram 1,0; 2,0; 3,5 e 5,0 phr. Observa-se que com o aumento da concentração de An-B a RT máxima é alcançada em doses menores, cerca de 10 kGy, em relação à do látex irradiado na ausência de RS que é 180 kGy (figura 6). Isto mostra que a presença do An-B contribui para o aumento da densidade de reticulação em baixas doses. Este aumento na densidade de reticulação está, preferencialmente, em função de pontes monoméricas. Estas pontes possuem duplas ligações que servem como sítios ativos, favorecendo assim, a ligação de um outro radical polimérico na estrutura tridimensional, como mostra a figura 9 [44].

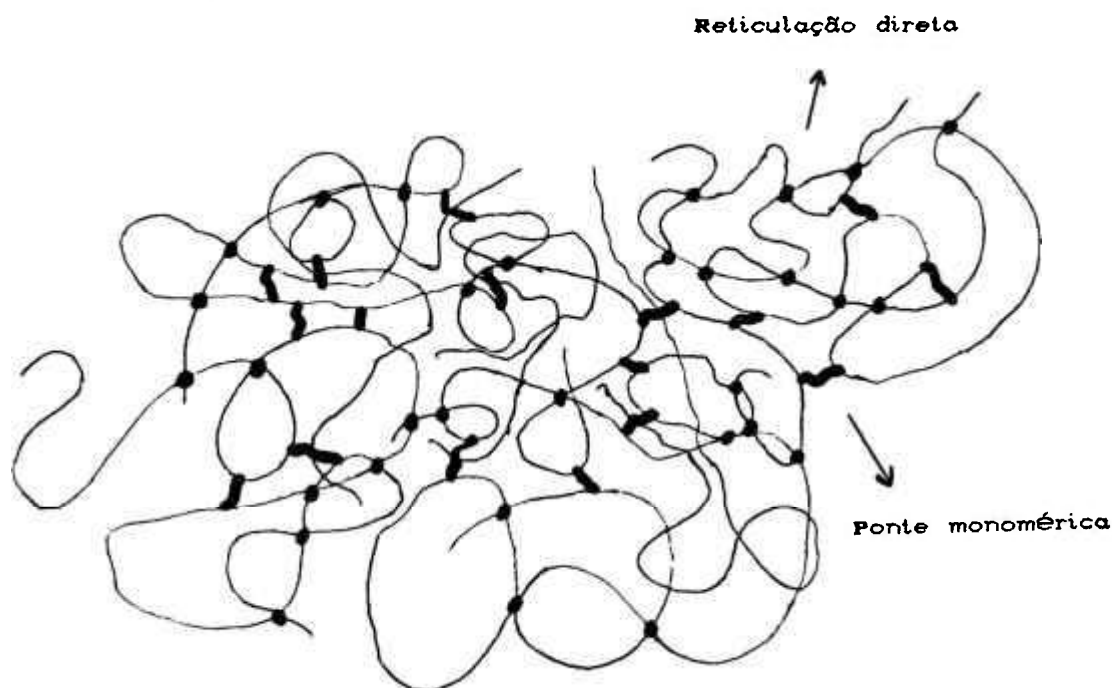


Figura 9 - Reticulação do látex na presença de An-B.

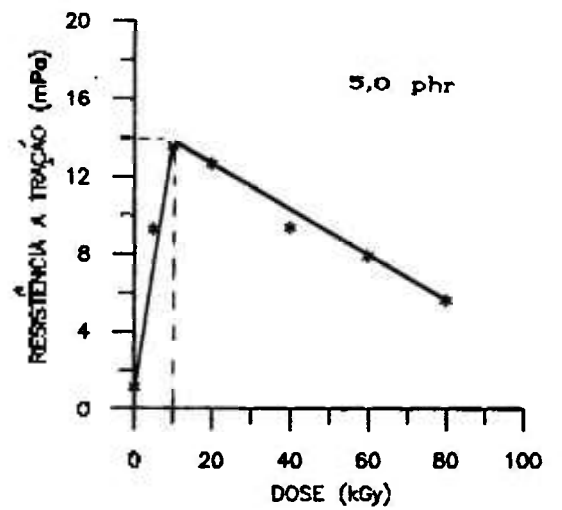
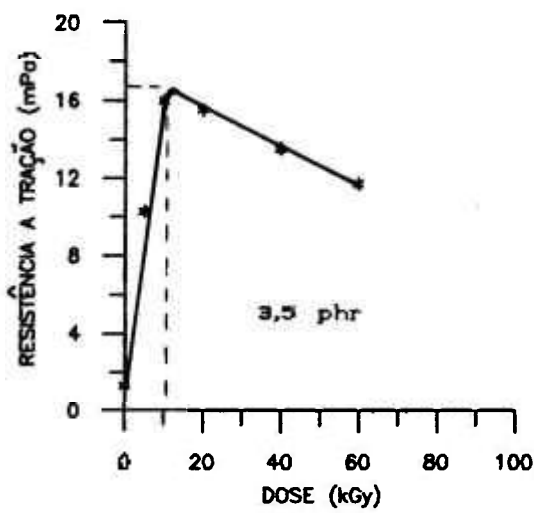
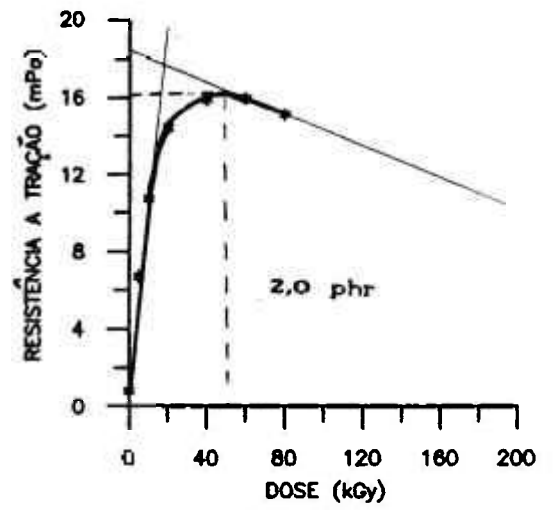
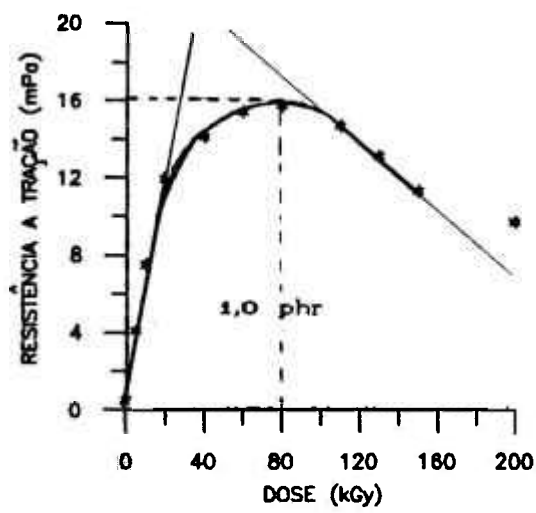


Figura 8 - Efeito da dose na RT da borracha reticulada em diferentes [An-B].



Observa-se que à medida que a concentração de An-B diminui, o efeito da dose na RT se aproxima do efeito na ausência de RS. Verifica-se também que entre os intervalos de dose 0-20 kGy e 0-10 kGy, correspondentes às concentrações de 1,0 e 2,0 phr, respectivamente, existe uma relação linear entre a RT e a dose, expressa pelas equações 30 e 31:

$$RT_{(0-20)} = 0,564 D + 0,58 \quad (30)$$

$$RT_{(0-10)} = 0,990 D + 0,98 \quad (31)$$

Os coeficientes angulares destas retas são, respectivamente, 6 e 10 vezes maior do que o correspondente ao da reta na ausência de RS (figura 6). Este fato expressa a nítida atuação do An-B no grau de reticulação. A partir dessas doses a RT apresenta um comportamento similar ao da RT na ausência do RS, devido ao consumo total de An-B.

Entretanto, quando utiliza-se 3,5 phr e 5,0 phr de An-B, observa-se uma acentuada mudança no comportamento da RT, principalmente próximo à DV. Em baixas concentrações de An-B ou na ausência de RS, há um nítido intervalo de dose, menor com o aumento da concentração de An-B, correspondente a um grau de reticulação, que influencia a RT de tal forma que a partir da DV a RT decresce. Em concentrações de An-B maiores ou iguais a

3,5 phr, não se observa esse intervalo, mostrando que a velocidade de reticulação é muito elevada, de tal forma que doses ligeiramente maiores que a DV produz um decréscimo acentuado da RT. Nota-se que entre o intervalo de dose de 0-10 kGy, para ambas concentrações, também existe uma relação linear entre a RT e a dose, expressa pelas equações 32 e 33:

$$RT_{(0-10)} = 1,470 D + 1,57 \quad (32)$$

$$RT_{(0-10)} = 1,247 D + 1,37 \quad (33)$$

Verifica-se que os coeficientes angulares destas retas são da ordem de 15 (3,5 phr de An-B) e 13 (5 phr de An-B) vezes maior que o da reta correspondente ao látex irradiado na ausência de RS, mostrando uma maior eficiência no grau de reticulação. Nestas concentrações há um aumento da quantidade de pontes oligoméricas em baixas doses, promovendo um maior grau de reticulação por unidade de dose.

A figura 10, obtida da tabela 7, mostra o efeito da dose na FV do látex irradiado na presença de diferentes concentrações de An-B. Observa-se que a FV aumenta com a dose. É evidente o acentuado aumento da densidade de reticulação na presença de An-B, em baixas doses, pois com apenas 20 kGy, na presença de pelo menos 1 phr de An-B, consegue atingir cerca de 90 % da FV

possível. Verifica-se também, uma relação linear entre a FV e a dose, em um intervalo de dose de aproximadamente 0-20 kGy, para todas as concentrações, mostrando que toda a energia fornecida pela radiação está sendo utilizada para o aumento da densidade de reticulação.

Tabela 7 - Efeito da dose na FV<sup>(a)</sup> em função da [An-B].

DOSE (kGy)	CONCENTRAÇÃO DE An-B (phr)			
	1,0	2,0	3,5	5,0
0	6,0	8,0	8,6	9,0
5	7,0	12,5	11,0	12,2
10	10,0	11,0	13,0	15,0
20	14,0	13,0	15,0	17,0
40	15,6	13,3	15,0	16,0
60	14,6	14,6	16,0	17,0
80	14,6	15,0	-	17,6
110	15,7	-	-	-
130	16,0	-	-	-
150	16,0	-	-	-
200	16,0	-	-	-

(a) FV em % .

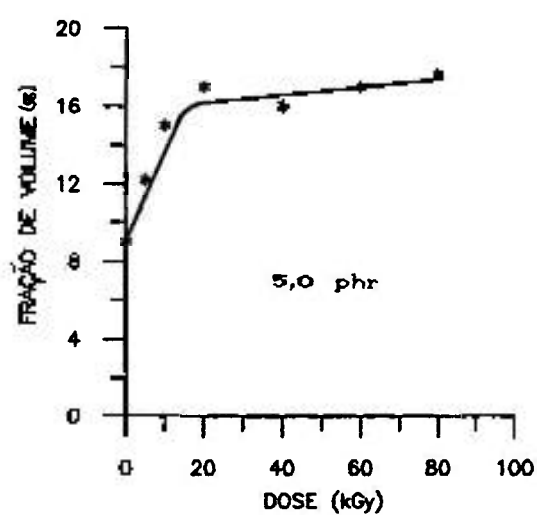
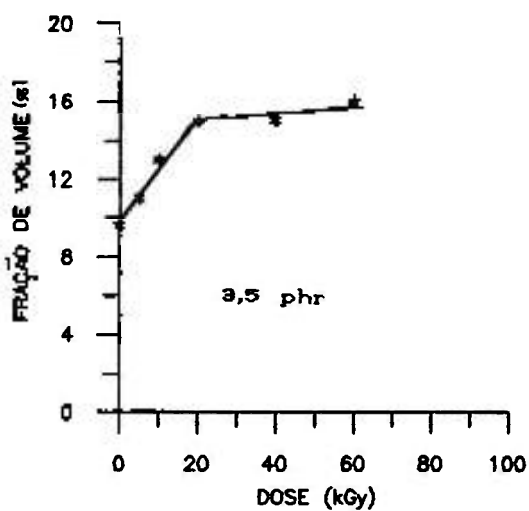
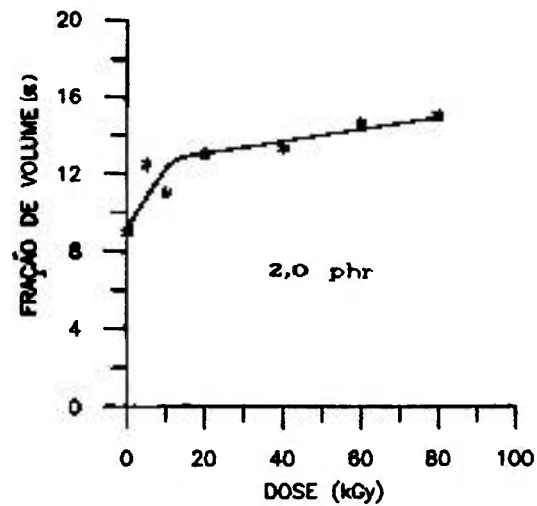
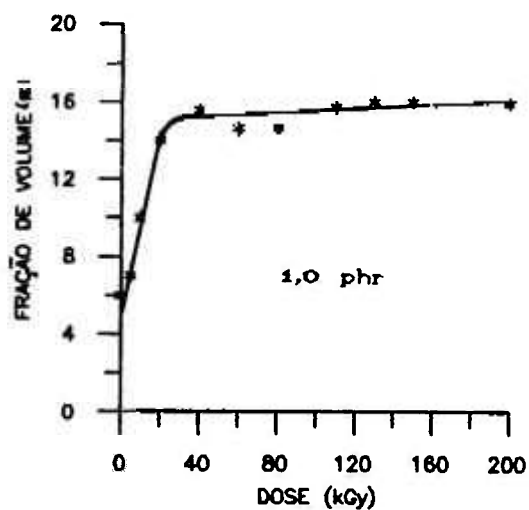


Figura 10 - Efeito da dose na FV da borracha reticulada em diferentes [An-B].

A densidade de reticulação neste intervalo chega a ser cerca de 9 vezes maior do que na ausência de RS. Verifica-se também que após este intervalo de dose, a FV continua aumentando, porém bem menos acentuadamente. A partir de 20 kGy, todo o An-B foi consumido (0-5 phr) e, as reações de reticulação estão ocorrendo diretamente entre os radicais poliméricos, entretanto, não de uma forma significativa. Também em doses superiores a 20 kGy, os radicais poliméricos podem reagir com outras espécies presentes, como o H., não reticulando.

A figura 11, obtida da tabela 6, mostra a DP em função da dose. Verifica-se que a DP diminui com o aumento da dose. Observa-se que no intervalo de dose entre 0-5 kGy, para todas as concentrações de An-B, ocorre uma diminuição na DP cerca de 80 %, de 60 % para 10 %. Este fato mostra que na presença de An-B, em baixas doses, há um grau de reticulação suficiente para amarrar as moléculas poliméricas umas nas outras, sendo que apenas 10 % das moléculas poliméricas sofreram deslocamento irreversível. Os ensaios de DP também não mostram a ocorrência de oligômeros porque não se verifica um aumento na DP. O An-B comercial utilizado contém substâncias inibidoras da reação de polimerização.

A presença de An-B na reticulação do látex induzida com radiação, tem a função de produzir radicais monoméricos que favorecem a formação de oligômeros de An-B entre as moléculas poliméricas da borracha, reticulando-a com maior eficiência, como observado nos ensaios de RT, FV e DP.

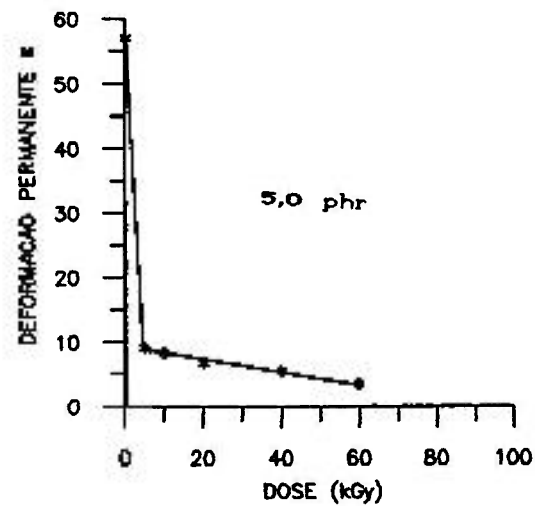
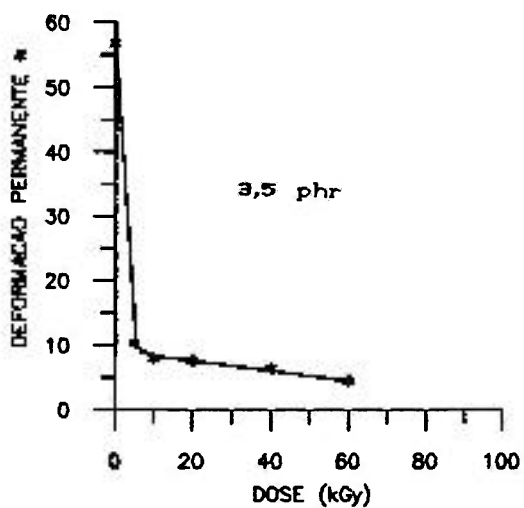
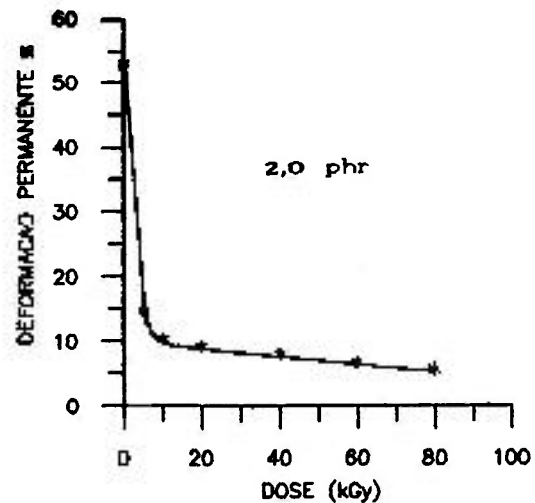
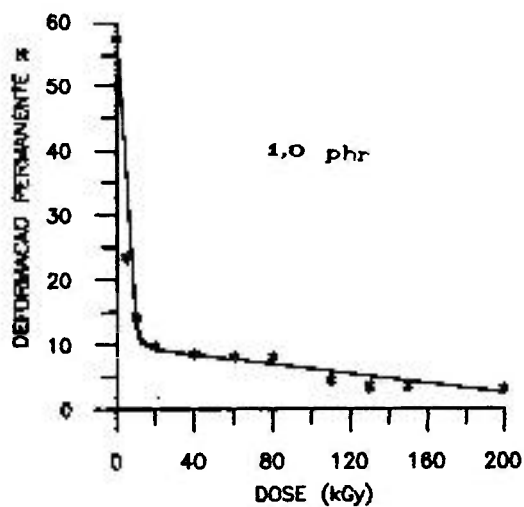
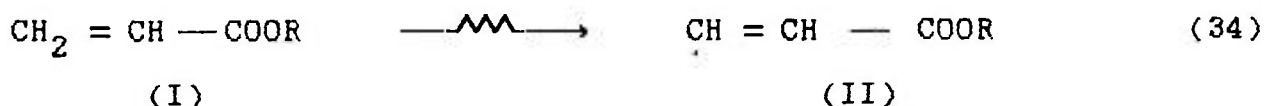
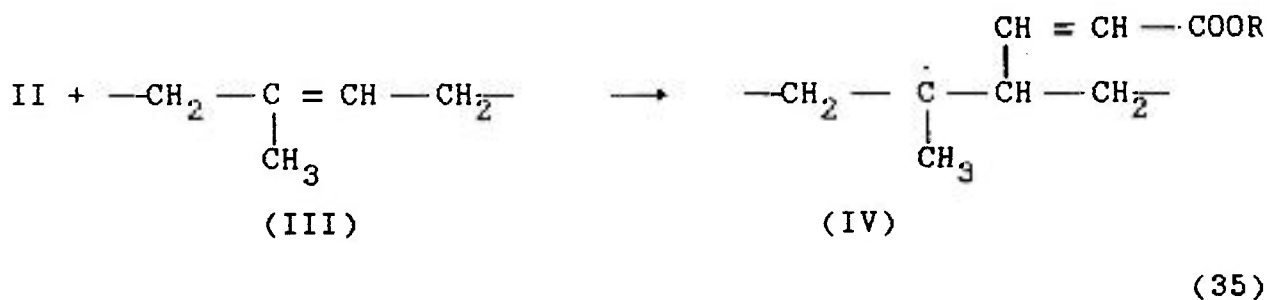


Figura 11 - Efeito da dose na DP da borracha reticulada em diferentes [An-B].

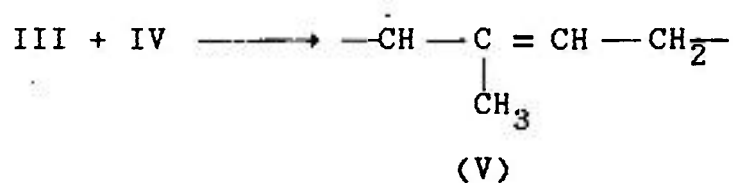
Os pesquisadores UPATHUM, MAKUUCHI e ISHIGAKI [8], sugeriram um mecanismo para explicar a formação de radicais monoméricos na presença de radiação e, como estes radicais atuam no processo de reticulação. Foram realizadas análises de RMN<sup>13</sup>C e FT-IV, de filmes obtidos quando o líquido poliisopreno foi irradiado na presença de A2-EH. No espectro RMN foi observado a presença de C = e HC —. No espectro IV foi observado a presença da estrutura —C = C—. Estas espécies sugerem a formação de um radical monomérico (reação 34).



Quando a molécula do monômero acrílico (I) interage com a radiação, forma um radical monomérico (II) com uma mobilidade muito maior que o poliisopreno. Este radical pode atacar a dupla ligação da cadeia polimérica (reação 35).

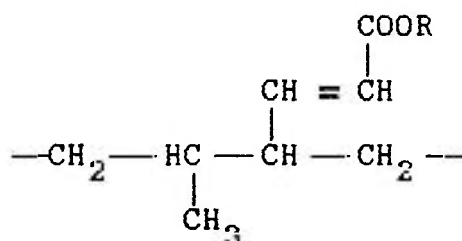


O radical monomérico (IV), pode abstrair o átomo de hidrogênio do grupo metilênico da cadeia do poliisopreno adjacente (III) e, formar um radical polimérico (V) (reação 36).



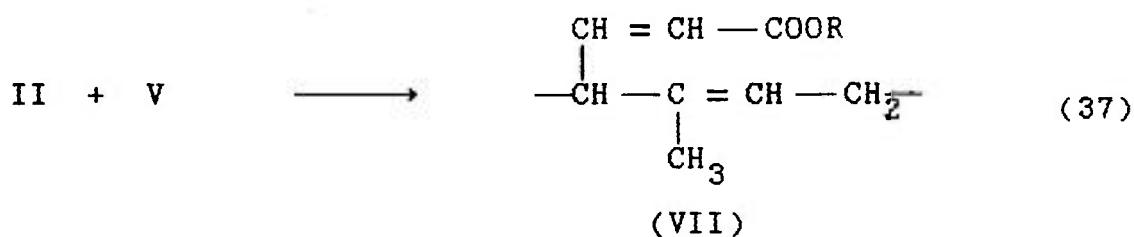
(36)

+



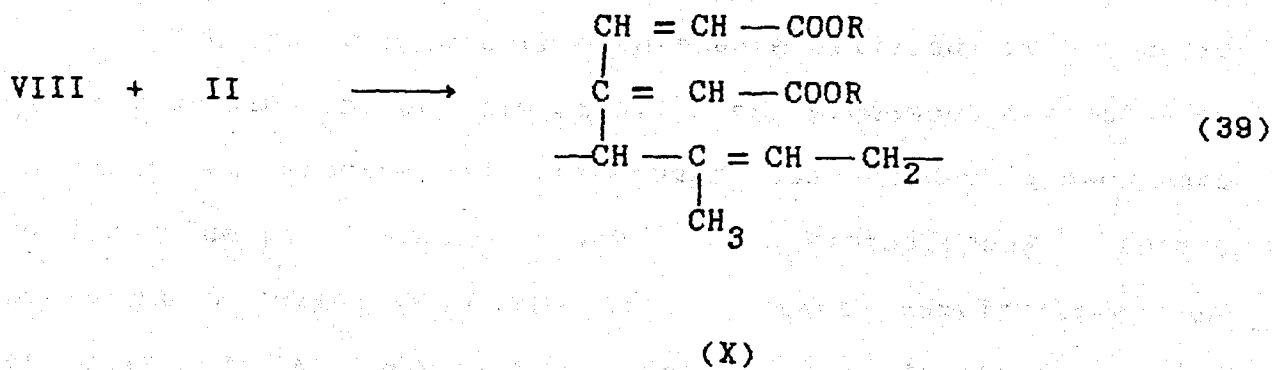
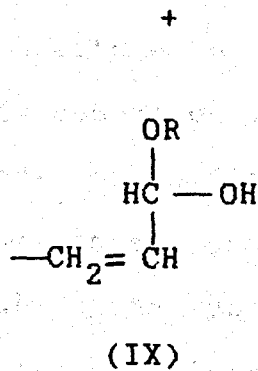
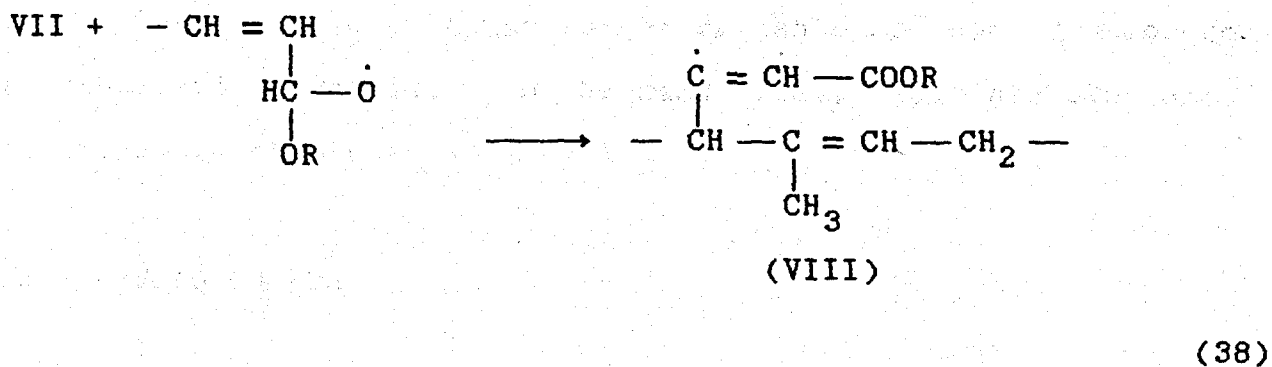
(VI)

O radical monomérico (II) também pode reagir com o radical polimérico (V), formando o composto VII (reação 37).





A ligação C= observada no espectro RMN, sugere também a possibilidade de um outro mecanismo conforme as reações 38 e 39.



A concentração de 3,5 phr de An-B é a mais eficiente, porque a RT máxima, que é da ordem de 16,6 MPa, foi alcançada em uma menor dose, que é 10 kGy. Esta concentração reduz a DV de 94 % em relação à DV do látex irradiado na ausência de RS.

Como o KOH é um composto determinante no bom desempenho do An-B, será discutido, no próximo item, sua atuação como estabilizante na presença de An-B.

#### 4.3 - EFEITO DO KOH.

Neste item será estudado o efeito e o comportamento do KOH na reticulação do látex induzida com raios gama. Como o RS utilizado é o An-B, há necessidade de utilizar o KOH como estabilizante. Por isso o KOH foi adicionado ao látex antes da adição do An-B, para impedir a substituição do átomo de H da cadeia hidrocarbonada das biomoléculas protéicas, atuando como um grupo funcional [29]. Este fato contribui para alterações significativas na distribuição da carga superficial das partículas, que é um fator determinante na estabilidade do látex.

O KOH é um composto frequentemente utilizado no processo de hidrólise alcalina de lipídios. Este processo consiste em hidrolisar as caudas hidrocarbonadas dos ácidos graxos dos lipídios. Quando estas caudas são hidrolisadas, formam naturalmente micelas, as quais tem a mesma configuração das partículas do látex, onde o grupo carboxílico do ácido graxo, carregado negativamente, fica exposto à água e, a cauda

hidrofóbica do sabão fica no interior da micela. Esses grupos carboxílicos, carregados negativamente, são eletricamente balanceados por um igual número de íons positivos, que no caso trata-se do  $K^+$ . Estas micelas ficam ao redor das partículas do látex como mostra a figura 12.



Figura 12 - Formação das micelas de sabão na superfície das partículas de látex.

Como o lipídio do látex pode tratar-se do fosfatidilcolina, que são lipídios pertencentes à classe dos fosfoglicerídeos, ocorre também, na hidrólise alcalina deste lipídio a formação de gliceróis.

Portanto, o KOH contribui para a estabilidade do látex, porque permite a formação de dois elementos que servem como agentes protetores das partículas, que são as micelas formadas pelos ácidos graxos e os gliceróis. Como os lipídios são os que possuem cadeias de ácido graxo, preferencialmente o KOH será consumido no processo de hidrólise alcalina e, não provocará a desnaturação da cadeia polipeptídica da proteína. Muito provavelmente as micelas, assim como os gliceróis, permanecem próximos ao segmento polar da proteína, por interação eletrostática.

Entretanto, o excesso de KOH pode contribuir para a desnaturação da proteína. Quando uma proteína sofre desnaturação, não ocorre rompimento das ligações covalentes do esqueleto da cadeia polipeptídica mas, a proteína perde sua configuração tridimensional, que é uma característica das proteínas nativas e que é um fator determinante na função biológica da proteína [29]. Quando o meio é extremamente alcalino, este arranjo tridimensional das cadeias polipeptídicas deixa de existir porque essas cadeias se desenrolam em estruturas diversas, adquiridas ao acaso, sem entretanto, sofrer qualquer dano no esqueleto da estrutura covalente (figura 13).

A tabela 8 mostra os valores de RT e FV, em função da dose, quando a concentração de KOH foi 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 phr, na presença de 3,5 phr de An-B. A figura 14, obtida da tabela 8, mostra o efeito da dose na RT do látex irradiado quando a concentração de KOH variou. Verifica-se que a RT aumenta com a

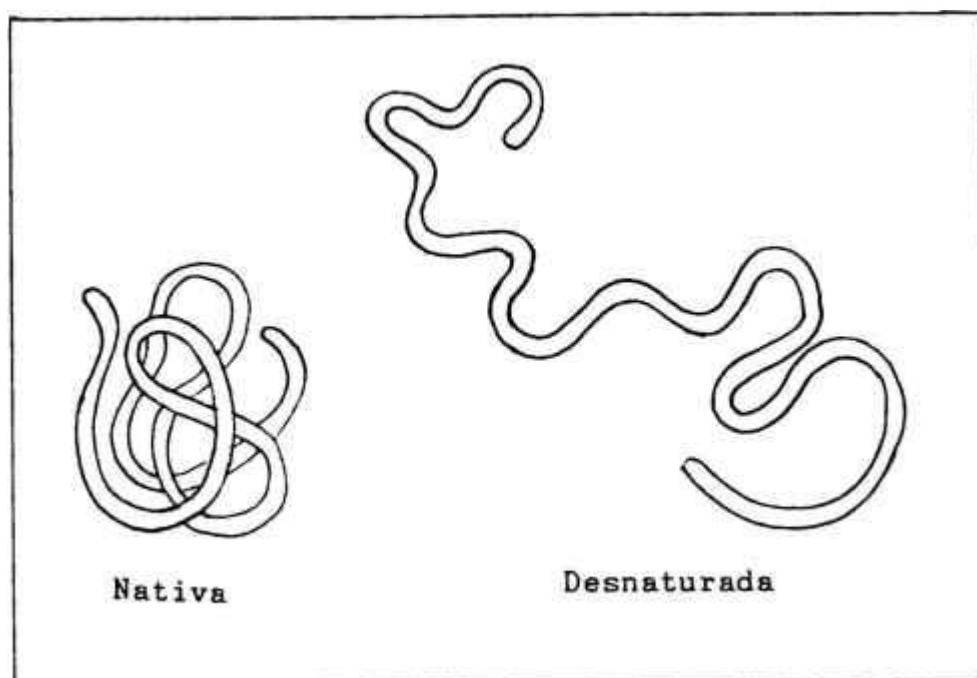


Figura 13 - Desnaturação da proteína.

dose até um valor máximo e, em seguida decresce. Nota-se também, que a DV permanece constante, 10 kGy, até a concentração 0,5 phr e, nas concentrações 1,0 phr e 2,0 phr a DV aumentou 40 % e 190 %, de 10 kGy para 14 e 29 kGy, respectivamente.

A tabela 8 mostra os valores de RT máxima e de FV na DV, em função da concentração de KOH. A figura 15, obtida da tabela 8, mostra o efeito da concentração de KOH na RT máxima do látex vulcanizado. Observa-se que com apenas 0,1 phr de KOH a RT máxima é de 13,6 MPa, enquanto que com 0,2 phr de KOH é de 14,7 MPa. A concentração 0,1 phr de KOH é insuficiente para formar uma

Tabela 8 - Efeito da dose na RT<sup>(a)</sup> e na FV<sup>(b)</sup> em diferentes [KPH].

DOSE (kGy)	CONCENTRAÇÃO DE KOH (phr)									
	0,1		0,2		0,5		1,0		2,0	
	RT	FV	RT	FV	RT	FV	RT	FV	RT	FV
0	0,9	7,3	1,0	10,0	1,0	7,0	0,7	7,0	1,9	-
5	9,0	14,0	10,4	12,0	10,3	10,0	4,7	7,0	12,9	-
10	12,7	13,0	12,9	13,0	13,2	13,6	10,4	10,0	15,2	7,0
20	13,0	14,0	-	-	13,7	15,0	11,8	12,0	-	9,0
40	11,5	16,0	12,8	16,0	12,7	15,0	10,5	13,0	10,0	10,0
60	-	16,0	11,5	17,0	11,6	17,0	-	-	7,3	11,0
80	8,3	16,0	10,2	17,0	10,4	17,0	-	-	-	12,0

(a) RT em MPa.

(b) FV em % .

quantidade de micelas e gliceróis, facilitando assim, a substituição do An-B no grupo carboxílico da proteína. Certamente, uma parte do An-B reage com a superfície das partículas, alterando a distribuição de carga superficial além de dificultar a coesão entre as partículas. Na concentração de 0,2 phr a RT máxima foi a maior, 15,1 MPa. A partir dessa concentração observa-se um decréscimo da RT máxima, de 13,6 para 8,4 MPa, e um aumento da DV, de 10 kGy para 29 kGy. Esses fatos experimentais mostram que 0,2 phr de KOH é a concentração mais adequada para estabilizar o látex contendo

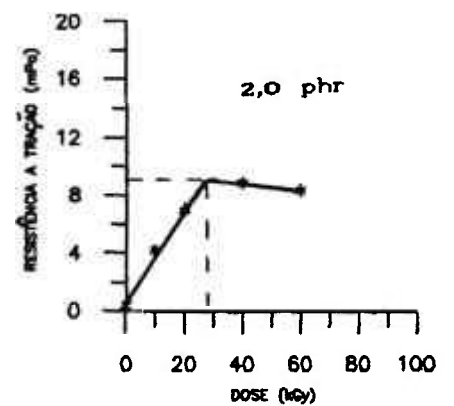
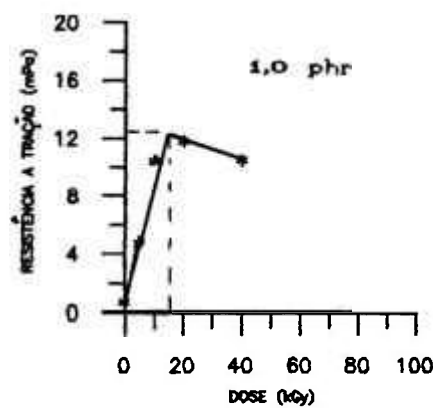
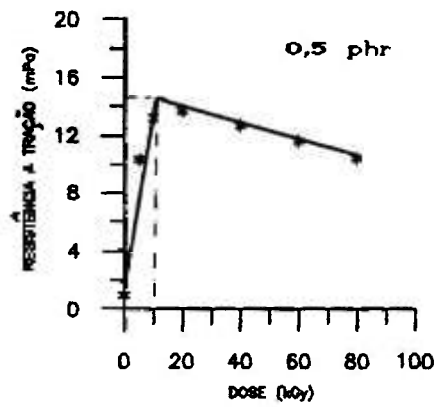
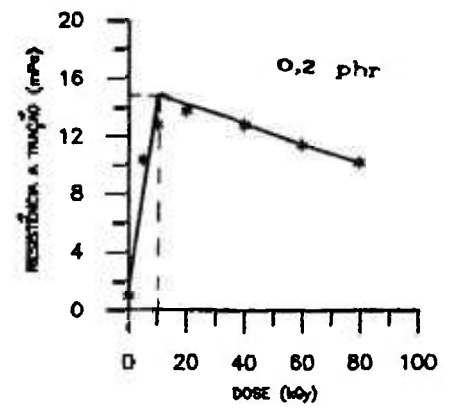
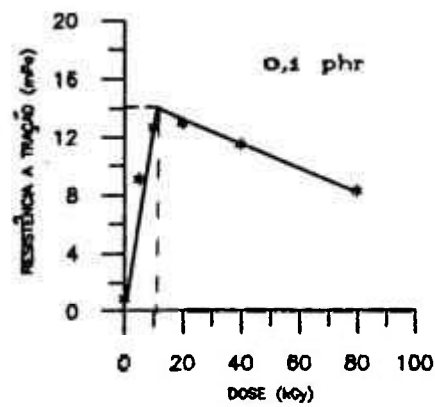


Figura 14 - Efeito da dose na RT da borracha reticulada em diferentes [KOH].

Tabela 9 - Efeito da concentração de KOH na reticulação.

PROPRIE- DADES	CONCENTRAÇÃO DE KOH (phr)				
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
RT (MPa) <sup>(a)</sup>	14,2	14,7	14,7	12,6	8,9
DV (kGy)	10	10	10	14	29
FV (%) <sup>(b)</sup> na DV	14,7	13	14,7	11,6	8,5

<sup>(a)</sup> RT máxima

<sup>(b)</sup> FV na DV

3,5 phr de An-B. O KOH interfere tanto na coesão entre as partículas como no grau de reticulação.

Quando o KOH está em excesso e, portanto, o meio é mais alcalino, ocorre a desnaturação da proteína, ou seja, perda da sua forma tridimensional. Em outras palavras, a proteína se desenrola. Analogamente, pode-se pensar que as moléculas poliméricas, envolvidas por estas proteínas e que também encontram-se enroladas no interior das partículas, sofram o mesmo processo, uma vez que são formadas por ligações covalentes (figura 16). O fato de ocorrer o esticamento, tanto das moléculas poliméricas como das moléculas protéicas, reduz o emaranhado entre elas e, conseqüentemente, reduz o número de ligações intermoleculares.



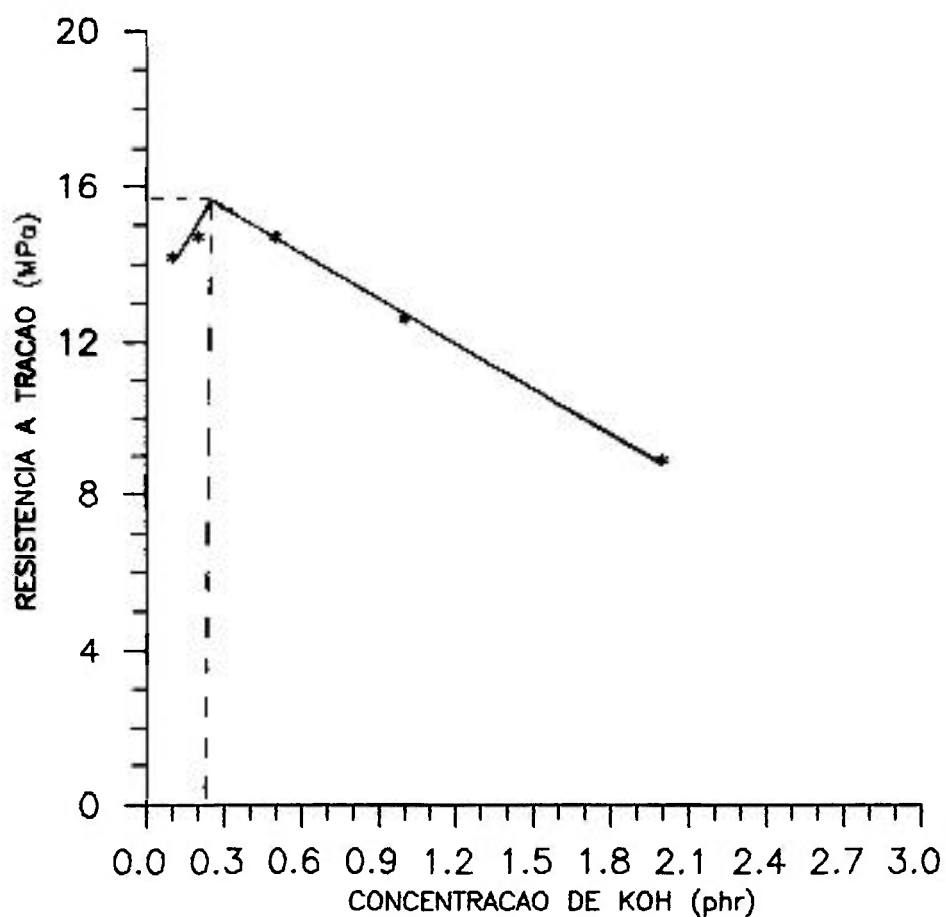


Figura 15 - Efeito da [KOH] na RT.

Por outro lado, o excesso de KOH provoca a formação de micelas que podem, além de impedir a substituição do An-B nos seguimentos hidrocarbonados da proteína, podem também impedir a entrada do An-B no interior da partícula. Este fato acarreta a diminuição da densidade de radicais poliméricos, diminuindo a formação de pontes monoméricas. Além do mais, o An-B que não entrou na partícula, pode interagir com o meio dispersante e, impedir, a coesão entre as partículas no processo de coacervação.

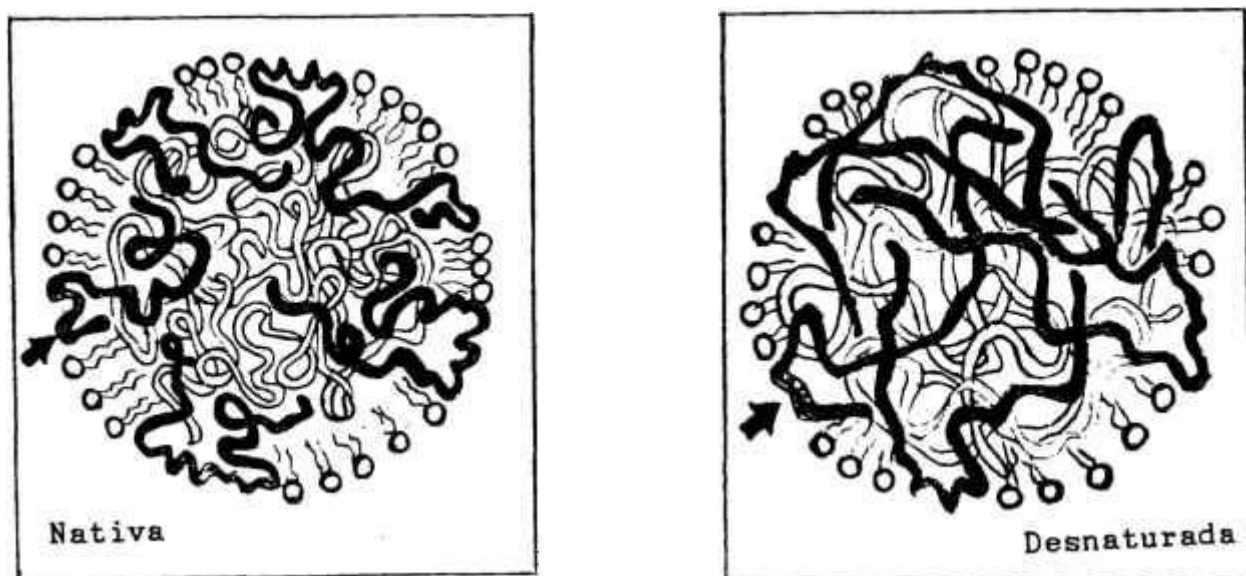


Figura 16 - Processo de desnaturação das proteínas nas partículas de látex.

A figura 17, obtida da tabela 8, mostra o efeito da concentração do KOH na FV quando o látex é irradiado na presença de 3,5 phr de An-B. Observa-se que até 0,5 phr de KOH, a FV na DV está no intervalo entre 14 % e 15 %. Contudo, nas concentrações de 1,0 phr e 2,0 phr, a FV na DV é de 12 % e 9,5 %. A figura 18, obtida da tabela 9, mostra uma relação linear entre a concentração de KOH e a FV na DV. Quando a concentração de KOH aumenta a FV na DV diminui, mostrando que a presença de KOH interfere na densidade de reticulação correspondente à RT máxima.

As macromoléculas (proteínas e as moléculas poliméricas), sofreram um significativo desemaranhamento com o excesso de KOH antes da irradiação e, por este motivo, ocorreu uma redução na densidade de reticulação entre as moléculas poliméricas.

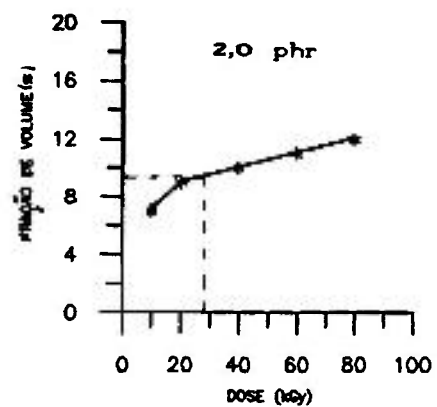
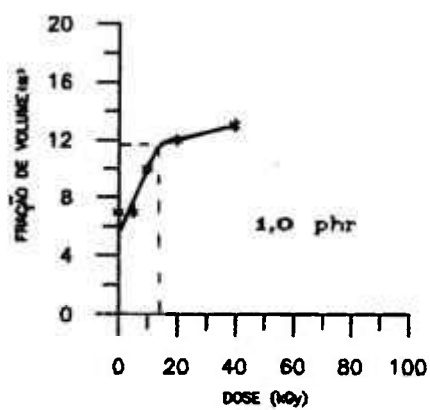
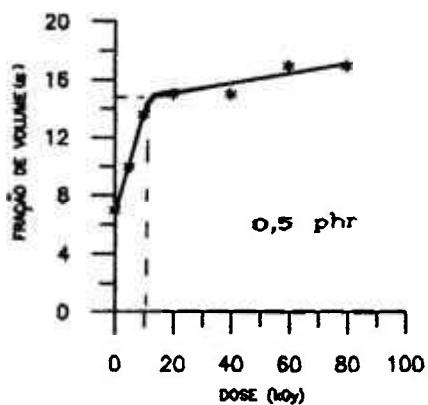
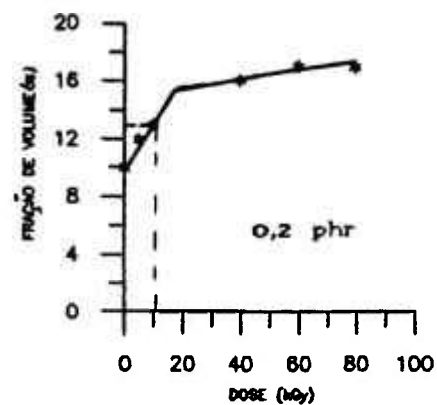
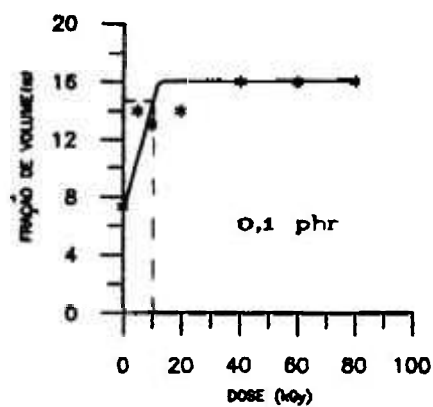


Figura 17 - Efeito da dose na FV da borracha reticulada em diferentes [KOH].

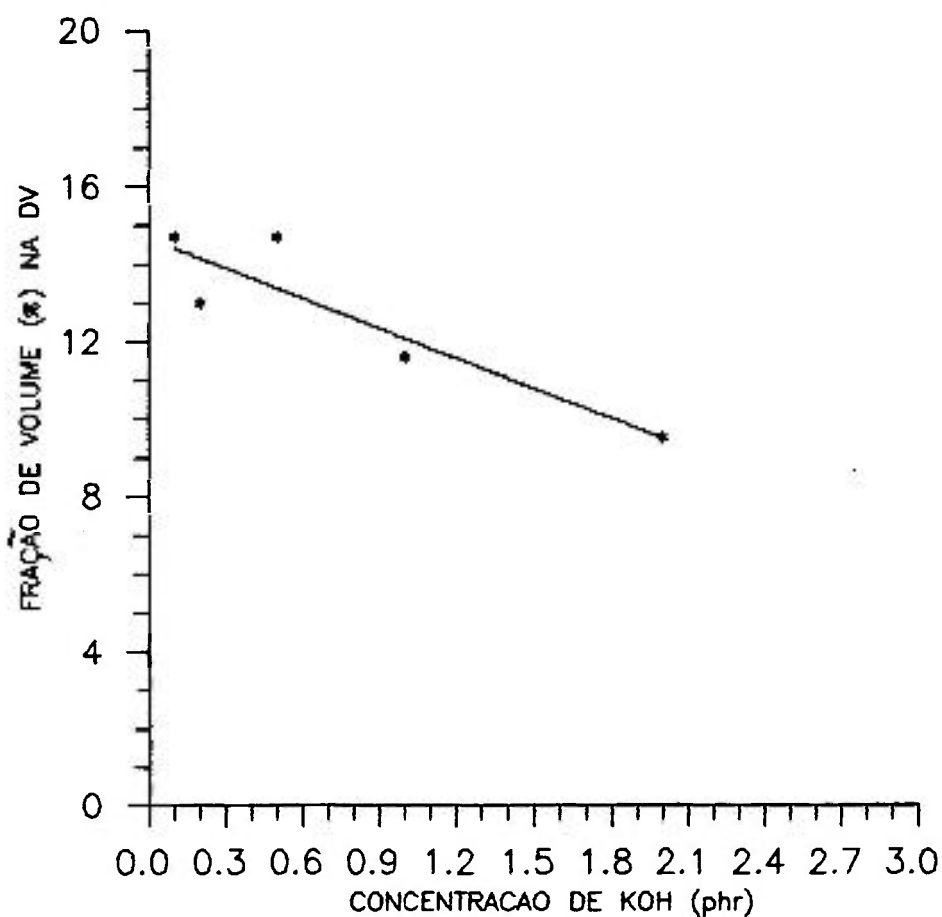


Figura 18 - Efeito da [KOH] na FV correspondente à DV.

A figura 19, obtida da tabela 10, mostra o efeito da concentração de KOH na DP quando o látex é irradiado na presença de 3,5 phr de An-B. Observa-se que somente uma concentração de KOH de 2,0 phr influencia a DP, mostrando que esse ensaio não é sensível, porque está relacionado com um baixo grau de reticulação que é suficiente para prender as moléculas entre si. Na presença de 2,0 phr de KOH a DP é de 17 % quando o látex é

Tabela 10 - Efeito da dose na DP<sup>(a)</sup> em diferentes [KOH].

DOSE (kGy)	CONCENTRAÇÃO DE KOH (phr)				
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
0	57,8	57,8	60,2	56,7	53,1
5	10,3	9,2	9,7	10,3	-
10	7,2	6,3	6,6	6,3	16,7
20	4,5	6,2	5,8	5,9	8,1
40	3,6	5,9	5,0	5,2	6,7
60	3,6	4,5	3,9	-	5,0
80	3,6	4,2	-	-	4,0

<sup>(a)</sup> DP em %

irradiado com 10 kGy, enquanto que concentrações menores de KOH promovem uma DP de 7 % com a mesma dose. Concentrações maiores de KOH exigem uma maior dose para se obter a mesma DP.

A concentração de 0,2 phr de KOH é eficiente na estabilização do látex, na presença de 3,5 phr de An-B. Concentrações menores são insuficientes porque permite a interação do An-B com a superfície das partículas. Concentrações maiores de KOH promovem o desemaranhamento das macromoléculas diminuindo a densidade de reticulação.

Embora a utilização de 3,5 phr de An-B na presença de 0,2 phr de KOH tenha reduzido a DV para 10 kGy, ainda assim o processo alternativo não está economicamente competitivo com o processo convencional. Para torná-lo viável economicamente, é

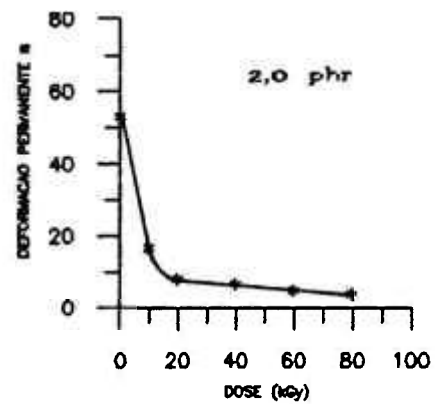
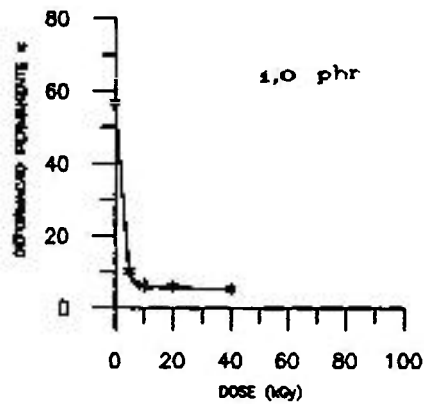
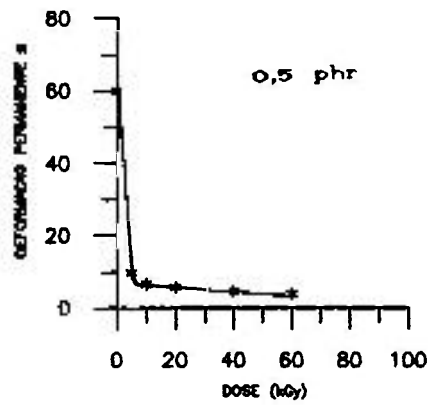
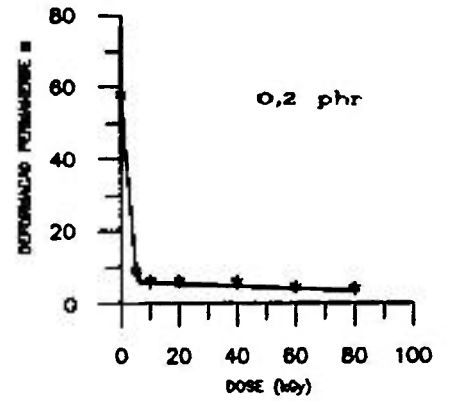
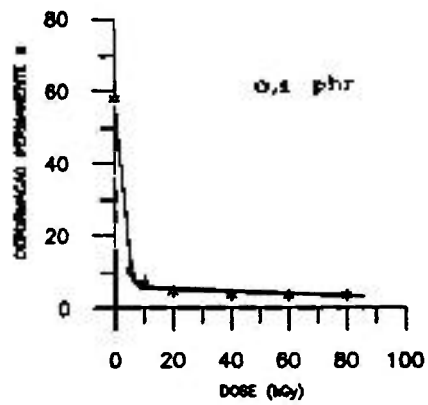


Figura 19 - Efeito da dose na DP em diferentes [KOH].

necessário reduzir a DV abaixo de 10 kGy. Por este motivo, no próximo item será discutido a atuação de um co-radiosensibilizador.

#### 4.4 EFEITO DO HIDROPERÓXIDO DE t-BUTILA

Foi estudado o efeito das seguintes concentrações de HPt-B: 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 phr, que foi adicionada antes de 3,5 phr de An-B e após 0,2 phr de KOH, ao látex para ser reticulado com raios gama. A tabela 11 mostra os valores de RT e FV em função da dose, para cada concentração de HPt-B.

A figura 20, obtida da tabela 11, mostra o efeito da dose na RT do látex irradiado na presença de 3,5 phr de An-B e 0,2 phr de KOH para cada variação da concentração de HPt-B acima citada. O comportamento da RT é o mesmo que na presença de An-B/KOH e ausência de HPt-B, porque aumenta com a dose de irradiação, atinge um valor máximo e decresce. Entretanto, ocorre uma redução na DV da ordem de 20 %, ou seja, de 10 kGy para 8 kGy. Este valor de DV torna o processo viável economicamente. Observa-se que no intervalo de dose entre 0-8 kGy, existe uma relação linear entre a RT e a dose, para as concentrações de HPt-B 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 phr, expressa pelas equações 40, 41, 42 e 43, respectivamente:

$$RT_{(0,1)} = 1,81 D + 1,5 \quad (40)$$

$$RT_{(0,2)} = 1,77 D + 1,8 \quad (41)$$

$$RT_{(0,5)} = 1,75 D + 2,0 \quad (42)$$

$$RT_{(1,0)} = 1,80 D + 1,2 \quad (43)$$

Tabela 11 - Efeito da dose na RT e na FV em diferentes [HPt-B].

DOSE (kGy)	CONCENTRAÇÃO DE HPt-B (phr)							
	0,1		0,2		0,5		1,0	
	RT(MPa)	FV(%)	RT(MPa)	FV(%)	RT(MPa)	FV(%)	RT(MPa)	FV(%)
0	1,5	3,0	1,9	3,6	2,0	4,0	1,2	6,0
5	13,5	12,0	12,9	12,0	13,3	11,0	12,0	10,0
10	14,8	14,0	15,3	13,0	15,1	13,0	14,6	11,0
20	10,8	16,0	9,4	15,5	10,8	16,0	12,5	15,0
40	11,7	16,0	10,0	16,0	9,8	16,0	10,2	16,0
60	8,4	17,0	7,3	16,6	6,6	17,0	6,9	17,0
80	6,7	17,0	7,2	17,0	6,0	18,0	3,5	18,0



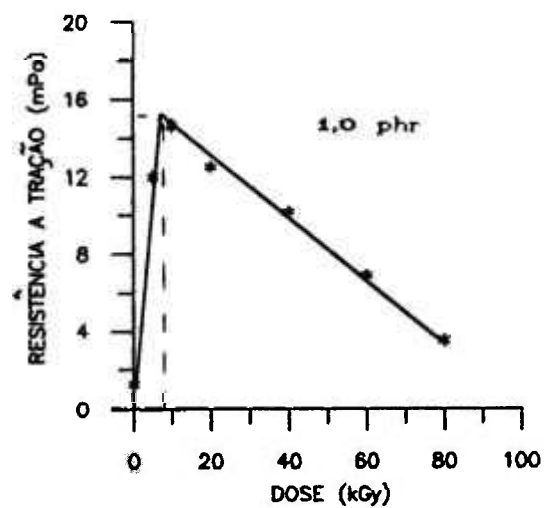
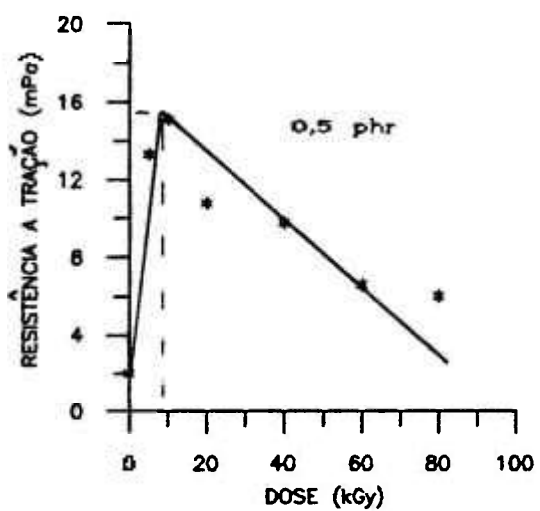
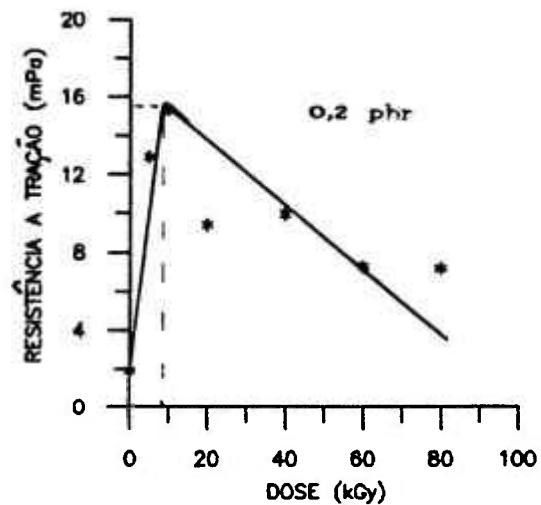
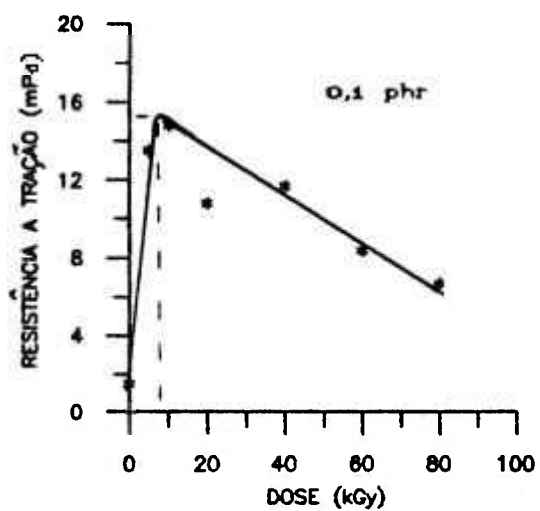


Figura 20 - Efeito da dose na RT em diferentes [Hpt-B].

O coeficiente angular médio destas retas é 1,78, o que representa um aumento de 20 % em relação ao da reta correspondente à 3,5 phr An-B/0,2 phr KOH (figura 8), que é 1,47. Isto mostra que uma pequena concentração de HPt-B contribui para o aumento da densidade de reticulação por unidade de dose.

A figura 21, obtida da tabela 11, mostra o efeito da dose na FV do látex irradiado na presença de 3,5 phr de An-B e 0,2 phr de KOH em diferentes concentrações de HPt-B. A FV aumenta com a dose. É visto que no intervalo de 0-8 kGy a FV aumenta acentuadamente de 4 % para 15 %. Após 8 kGy a FV continua aumentando, porém não tão acentuado. Isto mostra que no intervalo de dose entre 0-8 kGy, o processo de reticulação ocorre devido a atuação do An-B e do HPt-B, que são consumidos totalmente na reticulação. A partir de 8 kGy o processo de reticulação é similar ao do látex irradiado na ausência do RS. As reticulações que ocorrem após a DV são as diretas, onde nem o An-B e nem o HPt-B participam.

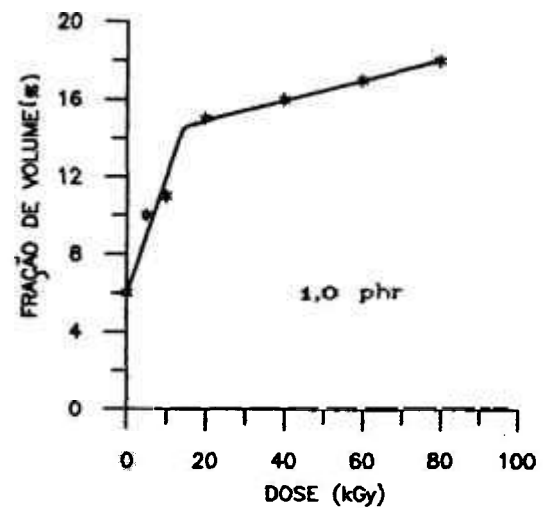
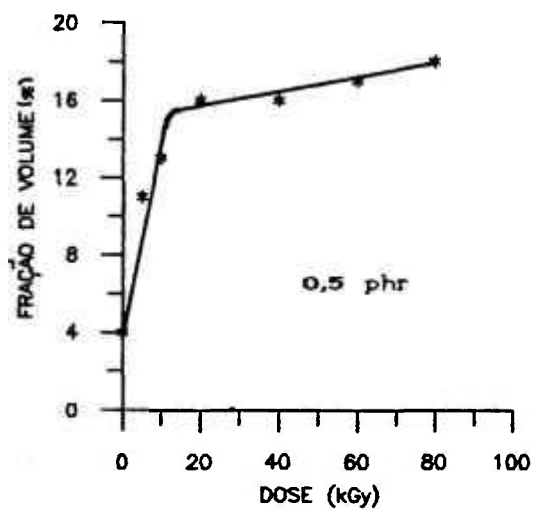
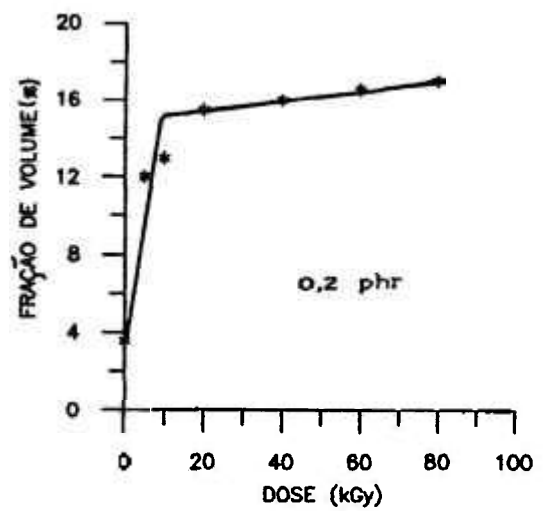
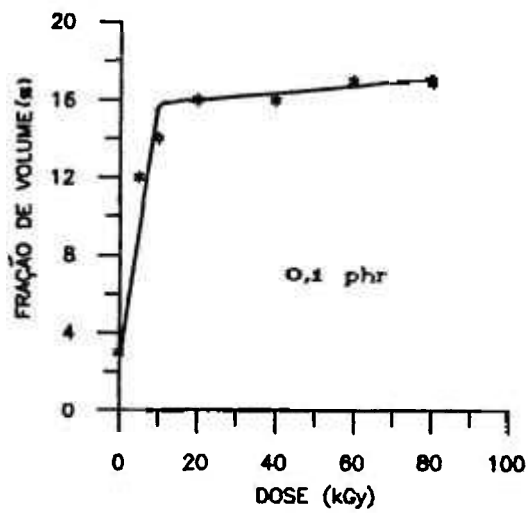


Figura 21 - Efeito da dose na FV em diferentes [HPT-B].

A tabela 12, mostra os valores de DP do látex irradiado na presença de 3,5 phr de An-B / 0,2 phr de KOH com diferentes concentrações de HPt-B.

Tabela 12 - Efeito da dose na DP<sup>(a)</sup> em diferentes [HPt-B].

DOSE (kGy)	CONCENTRAÇÃO DE HPt-B			
	0,1	0,2	0,5	1,0
0	61,2	70,3	72,9	85,6
5	11,3	10,8	13,5	13,5
10	9,2	8,1	7,2	12,6
20	-	-	7,0	-
40	-	-	-	-
60	8,8	8,1	-	8,1
80	8,1	8,1	6,5	7,2

<sup>(a)</sup> DP em % .

A figura 22, obtida da tabela 12, mostra o efeito da dose na DP do látex irradiado com diferentes concentrações de HPt-B. A DP diminui com o aumento da dose. No intervalo de dose entre 0-8 kGy, para as quatro concentrações estudadas, a DP reduziu em média, cerca de 90 % . Isto mostra, que com apenas 8 kGy e 0,1 phr de HPt-B a estrutura já está suficientemente reticulada, onde

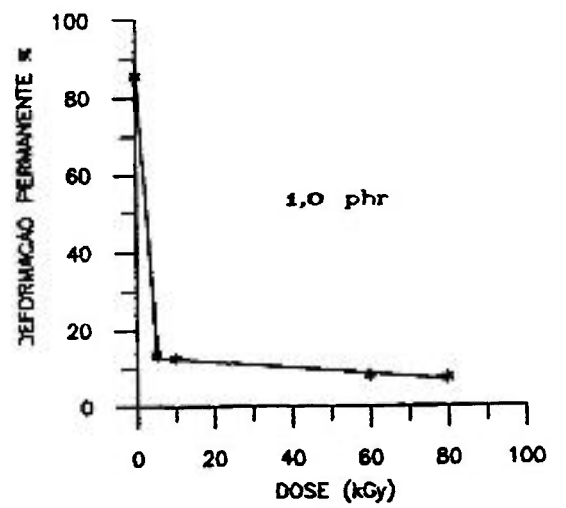
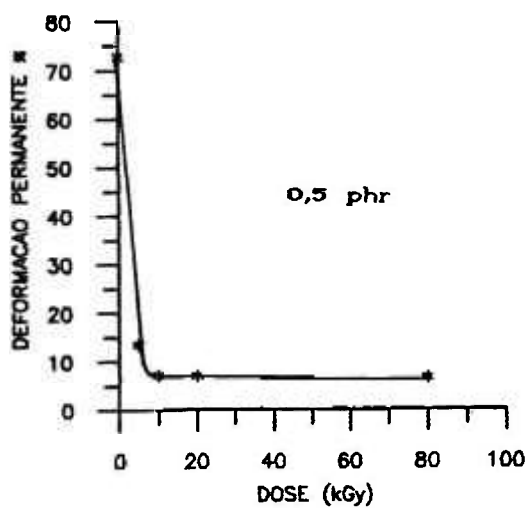
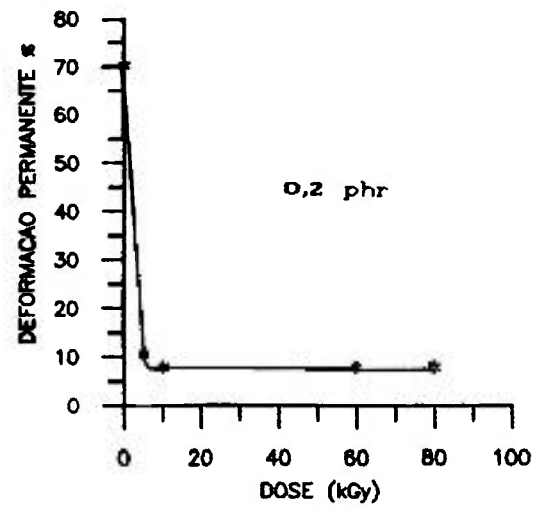
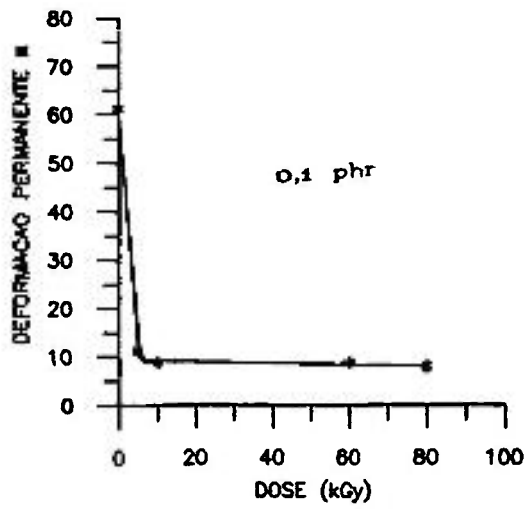


Figura 22 - Efeito da dose na DP em diferentes [HPt-B].

apenas 8 % das moléculas poliméricas se deslocaram irreversivelmente durante os ensaios de tração. Os ensaios de DP também mostram a não ocorrência de oligômeros, porque a DP não aumentou com o aumento da [HPT-B], como é esperada.

Dentre as concentrações estudadas, 0,1 phr de HPT-B é a concentração mínima para reduzir a DV, de 10 para 8 kGy, na presença de 3,5 phr de An-B / 0,2 phr de KOH.

As Figuras 20, 21 e 22 mostram que o aumento da [HPT-B] até 1 phr, não afeta significativamente a RT máxima, a DV, a FV e nem a DP, como foi observado ocorrer com o KOH. Como a presença de apenas 0,1 phr de HPT-B diminui a DV de 10 kGy para 8 kGy, o HPT-B age como co-RS. É interessante discutir o comportamento do HPT-B na vulcanização do látex induzida com raios gama. A literatura informa que a presença de HPT-B oxida a cadeia polimérica formando grupos funcionais  $C=O$  e / ou  $C-O-C$  na molécula polimérica [44]. Estes grupos funcionais formam pontes de hidrogênio com a proteína [45,46], aumentando a densidade de reticulação.

A partir dos experimentos realizados foi possível definir as melhores concentrações de cada componente do RS e a DV, como também conhecer a forma de participação na reticulação, de cada um desses componentes. A vulcanização do látex de borracha natural é mais eficiente na presença de 3,5 phr An-B / 0,2 phr KOH / 0,1 phr HPT-B para uma dose de apenas 8 kGy. Nessas condições o processo alternativo é mais econômico que o convencional.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

A vulcanização do látex de borracha natural, induzida com raios gama, ocorre tanto na ausência como na presença de RS. Entretanto, na ausência do RS a dose de irradiação necessária para promover um grau de reticulação ótimo no látex, é da ordem de 180 kGy. Esta dose, denominada DV, é muito elevada, impossibilitando a aplicação industrial desse processo alternativo de vulcanização. Na presença de 3,5 phr de An-B / 0,2 phr de KOH / 0,1 phr de HPT-B, a DV reduz para 8 kGy, tornando esse processo comercial. Esse RS reduz a DV em 96 % .

O látex é uma matéria prima natural complexa. É constituído por uma fase dispersa e por um meio de dispersão que é aquoso. A fase dispersa é constituída por biomoléculas lipídicas, proteicas e moléculas poliméricas, que se encontram emaranhadas. A interação química e física entre estas moléculas é um fator determinante para a sustentação dessa dispersão e, tem uma importante participação na reticulação.

Quando o látex é irradiado, na ausência de RS, ocorre a formação de macrorradicais proteicos e poliméricos na fase dispersa e, a formação de radicais provenientes da radiólise do meio de dispersão, como o H. e o OH., que participam na reticulação que ocorrem dentro da partícula do látex. Estes

macrorradicais reagem entre si, promovendo a reticulação, denominada de reticulação direta. Os ensaios de RT e FV (Figura 6) mostram que o aumento da densidade de reticulação direta ocorre lentamente, em função da dose de irradiação, quando comparado com o aumento correspondente à reticulação na presença do RS (figuras 20, 21). Como a reação se dá entre macrorradicais adjacentes, poliméricos e ou proteicos, com baixa mobilidade, não ocorre a reticulação entre os macrorradicais distantes.

Estes mesmos ensaios de RT e FV mostram que, densidades de reticulação maiores que a correspondente à FV de 15 %, reduzem a RT. O excesso de reticulação reduz a mobilidade das moléculas poliméricas, de tal forma que dificulta o entrelaçamento entre moléculas de diferentes partículas de látex [16]. O entrelaçamento inter-partículas favorece o aumento da coesão entre as partículas e, conseqüentemente favorece o aumento da RT da borracha. A densidade de reticulação por unidade de dose a partir da DV é menor, indicando que, embora se forme muitos macrorradicais, eles não participam da reticulação. Sugere-se que esses macrorradicais reajam preferencialmente com os H., que possuem alta energia cinética. Neste estágio, o  $G_{\text{radical}}$  é muito alto, enquanto que, o  $G_{\text{reticulação}}$  reduz significativamente.

É interessante notar que em todos os ensaios de DP, quer na ausência ou na presença do RS, mostraram o mesmo comportamento, porque uma pequena densidade de reticulação é suficiente para prender as moléculas entre si e, transformar significativamente as propriedades plásticas da borracha em



elásticas. Na ausência de RS, somente com doses de 100 kGy é que se obtém uma DP de 8 % (tabela 5). Na presença do RS apenas com 10 kGy se obtém uma DP de 8 % (tabela 12). Também em todos os ensaios de DP não se observou um aumento em função da dose, indicando que não ocorre a formação de oligômeros acrílicos.

A presença do An-B, contribui para o aumento do  $G_{\text{reticulação}}$  porque possui um alto valor de  $G_{\text{radical}}$ . Estes radicais acrílicos reagem com o radical polimérico através do processo de enxertia [8]. A evolução da sequência acrílica enxertada no radical polimérico é interrompida quando encontra um outro radical polimérico ou um macroradical proteico. Desta forma, a reticulação ocorre, durante a irradiação, através de uma ponte acrílica. Portanto, uma das vantagens em se utilizar o An-B é a viabilidade de reticulação entre radicais distantes. Uma outra vantagem, é a presença de duplas ligações que servem de sítios ativos para a formação de radicais, permitindo aos radicais poliméricos adjacentes a estes sítios reagirem, tornando a estrutura ainda mais reticulada (figura 9).

Os ensaios de RT e FV (figuras 8 e 10) mostram a eficiência destas pontes acrílicas na densidade de reticulação, quando o látex é irradiado na presença de An-B / 0,2 phr de KOH. A RT máxima é atingida em doses menores que 180 kGy, que é a DV na ausência do RS, porque na presença de An-B ocorre, simultaneamente, duas formas de reticulação: a reticulação direta e a reticulação acrílica, com predominância da última. Os ensaios de FV (figura 10) mostram que, após o consumo total de An-B na

reticulação, o comportamento do sistema é o mesmo quando o látex é irradiado na ausência do RS (figura 6).

Muito embora o An-B é um excelente RS, é necessário proteger a superfície da partícula do ataque químico do An-B, que ocorre através da reação de substituição na proteína, antes da irradiação. A introdução de um grupo funcional na proteína provoca uma alteração das cargas superficiais e a sua desnaturação (figura 13) [29]. A alteração das cargas superficiais compromete a estabilidade coloidal do látex, pois diminui o potencial repulsivo entre as partículas [25]. A desnaturação, provoca o desnovelamento da proteína, o qual é determinante para a sustentação do emaranhado entre as moléculas poliméricas e as biomoléculas [29]. Assim, quando a proteína desnatura, as moléculas poliméricas também sofrem desemaranhamento. Este fato contribui para a redução da densidade de reticulação.

Quando se utiliza o KOH, a hidrólise alcalina do lipídio ocorre, com formação de micelas (figura 12) [28]. Essas micelas protegem, através da interação eletrostática, a parte hidrofílica da proteína que é onde ocorre a reação de substituição. Entretanto, o excesso de KOH promove desnaturação da proteína e, como já foi explicado anteriormente, isto é indesejável. Portanto  $[KOH] \leq 0,1$  phr, não é suficiente para proteger a proteína do ataque de 3,5 phr de An-B.  $0,1 \text{ phr} \leq [KOH] \leq 0,5 \text{ phr}$  protege a proteína e  $0,5 \text{ phr} \leq [KOH] \leq 2,0 \text{ phr}$  desnatura a proteína, desfavorecendo a reticulação. Por isso a  $[KOH] = 0,2 \text{ phr}$  foi

considerada a melhor (Figura 15).

A eficiência do RS é melhorada ainda mais, com a adição de pequenas quantidades de HPt-B, quando o látex é irradiado na presença de 3,5 phr de An-B / 0,2 phr de KOH. Os ensaios de RT (figura 20) e de FV (figura 21) mostram que o grau de reticulação aumenta e, a RT máxima é atingida em uma dose ainda menor que 10 kGy, isto é, 8 kGy. A participação do HPt-B no aumento da densidade de reticulação é através da formação de pontes de hidrogênio entre as proteínas e os grupos funcionais ( $C = O$  e  $C - O - C$ ), inseridos na cadeia polimérica, devido a oxidação provocada pelo peróxido [44]. Este peróxido é formado através da ação da luz, do calor ou da radiação [40]. Os ensaios de FV (figura 21) mostram que após o consumo total de An-B no processo de reticulação por enxertia e, do HPt-B na oxidação polimérica, o sistema comporta-se da mesma forma que na ausência de RS. Portanto, na presença de An-B/KOH/HPt-B, ocorrem simultaneamente, 3 formas de reticulação: a direta, a por pontes acrílicas e a por pontes de hidrogênio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASIL. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA. *Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros*. s.l., s.d. v.1, p.8.
- [2] O ESTADO DE SÃO PAULO. Informações sobre a cultura do látex. Suplemento Agrícola, ano 34, número 1855. 29 de maio de 1991. p. 4-6.
- [3] DULNGALI, S. Látex Industry and Development in Malaysia. In JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on... , held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 100 - 110. (JAERI-M-89-228).
- [4] CALVI, L. C. *Princípios básicos sobre a Tecnologia*. Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha, (ABTB). Boletim Técnico número 41, 1990, p. 3-10

- [5] BRASIL. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA. *Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros*. s.l., s.d. v.5, p. 40.
- [6] NAKAMURA, A.; IKARASHI, Y.; TSUCHIYA, T.; KANIWA, M.; Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex is Not Cytotoxic. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 79-87 (JAERI-M-89-228).
- [7] MAKUUCHI, K. Progress in Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex through International Cooperation. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 91-9 (JAERI-M-89-228).
- [8] UPATHUM, C.; MAKUUCHI, K.; ISHIGAKI, I. Radiation Vulcanization Mechanism of Liquid Isoprene with 2-Ethylhexyl Acrylate. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber*

*latex: proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 336-49 (JAERI-M-89-228).

- [9] TSHUSHIMA, K.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Commercialization of protective rubber gloves by radiation vulcanization. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 127-31 (JAERI-M-89-228).

- [10] DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K. Combination Effect of Carbon Tetrachloride with 2-Ethylhexyl Acrylate as a Sensitizer for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 290-304 (JAERI-M-89-228).

- [11] ZHONGHAI, C. & MAKUUCHI, K. n-Butyl Acrylate as a Sensitizer for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. In:

JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 326 - 335 (JAERI-M-89-228).

[12] GUEDES, S. M. L. & CONTIM, A. M. *Processo Alternativo de Vulcanização do Latex de Borracha Natural Induzido por Radiação Ionizante*. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DA BORRACHA: anais do 4<sup>o</sup> congresso brasileiro de ..., realizado em São Paulo, 17-19 de setembro de 1991. v.1 p. 73-89.

[13] SABARINAH, Y. & SUNDARDI, F. Effect of Hydrogen Peroxide on the Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex Sensitized with Carbon Tetrachloride and n-Butyl Acrylate. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 319 - 25 (JAERI-M-89-228).

[14] AROONVISOOT, P. & MAKUUCHI, K. Selection of Hydroperoxide as Co-Sensitizer for n-Butyl Acrylate. In: JAPAN ATOMIC

ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 305 - 18 (JAERI-M-89-228).

[15] SOFIARTI, W.; UTAMA, M.; SUNDARDI, F. Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex Using 300 keV Electron Beam Machine. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 350 - 57 (JAERI-M-89-228).

[16] MAKUUCHI, K. & NAKAYAMA, H. Radiation processing of polymer latex. *Progress in Organic Coatings*, 11: 241-65, 1983.

[17] ARAÚJO, S. C. Vulcanização do Látex de Borracha Natural induzida com feixe de elétrons. São Paulo 1983 (Dissertação de Mestrado - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES).

[18] MACHI, S. Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex.



In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE: *proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 1 - 412 (JAERI-M-89-228).

[19] SUMBOGO, D. E.; SUNDARDI, F.; UTAMA, M. Effect of Antioxidant on the Aging Property of Rubber Film Prepared from Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE: *proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 234 - 44 (JAERI-M-89-228).

[20] HIEN, N. Q.; BINH, D.; THIEN, V. T.; LE HAI, MAN, T., N.; THANH, V. T. Development of Surgical Gloves from Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE: *proceedings of the international symposium on...*, held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 260 - 67 (JAERI-M-89-228).

[21] BRASIL. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA. *Curso Básico em Tecnologia*

*de Elastômeros. s.l., s.d. v.1-6.*

[22] BRASIL. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. SUPERINTENDÊNCIA DA BORRACHA. *Curso Básico em Tecnologia de Elastômeros. s.l., s.d. v.6, p. 19.*

[23] MANUAL DE FLORICULTURA. *I Simpósio Brasileiro de Floricultura e Plantas Ornamentais. realizado em Maringá - PR. 13-16 de outubro 1992. p. 70.*

[24] ALLEN, P. & JONES, K. A Historical Perspective of the Rubber Industry. IN: ROBERTS, A. ed. *Natural Rubber Science and Technology. s.l. 1988. p. 1 - 33.*

[25] GAZELEY, K.; GORTON, A.; PENDLE, T. Latex Concentrates: Properties and Composition. IN: ROBERTS, A. ed. *Natural Rubber Science and Technology. s.l. 1988. p. 65 - 98.*

[26] TRISTRAM, G. R. The Proteins of *Hevea brasiliensis*. *Biochem. J.*, 35: 413-16, 1941.

- [27] TRISTRAM, G. R. The Phosphatides of *Hevea brasiliensis*.  
*Biochem. J.*, 36: 401 - 05, 1942.
- [28] LEHNINGER, A. *Princípios de Bioquímica*; A. 5. ed. Sarvier.  
São Paulo. 1989. p. 223 - 42.
- [29] LEHNINGER, A. *Princípios de Bioquímica*; A. 5. ed., Savier.  
São Paulo. 1989. p. 92 - 109.
- [30] GORTON, A. & PENDLE, T. Processability of LA-TZ latices in  
relation to their properties. *International Rubber  
Conference*. Kuala Lumpur, 1985. apud GAZELEY, K.; GORTON,  
A.; PENDLE, T. Latex Concentrates: Properties and  
Composition. IN: ROBERTS, A. ed. *Natural Rubber Science  
and Technology*. s.l. 1988. p. 65 - 98.
- [31] LEHNINGER, A. *Princípios de Bioquímica*; A. 5. ed., Savier.  
São Paulo. 1989. p. 54 - 9.
- [32] CANAVEL, V. Efeito do Antioxidante e do Radiosensibilizador  
na Estabilidade do Látex de Borracha Natural Vulcanizada

com Raios Gama, São Paulo 1993 (Dissertação de Mestrado - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES).

[33] MOHID, N.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Effect of Non-Rubber Components on Sensitizer RVNRL. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 157-63 (JAERI-M-89-228).

[34] WAHAB, S.; MAKUUCHI, K.; DEVENDRA, R. Effect of Heating and Leaching on Mechanical Properties of Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex Film. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 216-24 (JAERI-M-89-228).

[35] THOMAS, E. Effect of Non-Rubber Solids and Stabilizing Agents on Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex. In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on..., held in Tokyo and Takasaki,*

July, 26-28, 1989. Tokyo, 1990. p. 178 - 88  
(JAERI-M-89-228).

[36] UTAMA, M. Irradiated Latex and Its Application. In:  
INSTITUTE NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY ATOMIC ENERGY  
RESEARCH ESTABLISHMENT BANGLADESH ATOMIC ENERGY AGENCY.  
*National Training course and Research Program Radiation  
Vulcanization of Natural Rubber Latex. December 15-january  
12, 1989/1990.*

[37] GUEDES, S. M. L. Estudo da Reação Seletiva de Abstração do  
Átomo de Hidrogênio na Radiólise e na Fotólise de Misturas  
de Alcanos a 77 K, São Paulo 1978. (Dissertação de  
Mestrado - INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA - DT - 102).

[38] PUIG, J. Radiation Curing of Natural Rubber Latex. *Atomic  
Energy Review*, 9 (2): 381-83, 1971.

[39] Ed. HOLMAN, R. U.V and E.B. Curing Formulation for Printing  
Inks, Coatings and Paints. s.l. 1984. Cap.III p. 47-59.  
1984.

- [40] PRYOR, W. *Introdução ao Estudo dos Radicais Livres*. São Paulo. 1970. Cap. III p. 34-51.
- [41] SOORIYARACHCHI, S. & MAKUUCHI, K. Radiation Vulcanization of natural Rubber Latex with 3 MeV Electron Beams (part 2). In: JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE. *Radiation vulcanization of natural rubber latex: proceedings of the international symposium on... , held in Tokyo and Takasaki, July, 26-28, 1989*. Tokyo, 1990. p. 368 - 377 (JAERI-M-89-228).
- [42] GUEDES, S. M. L. Comunicação pessoal.
- [43] GUY, A.G. *Ciência dos Materiais*. EDUSP. São Paulo, 1980. p. 264-65.
- [44] MAKUUCHI, K. TAKASAKI RADIATION CHEMISTRY RESEARCH ESTABLISHMENT. *Progress in radiation vulcanization of natural rubber latex*. (Apostila Técnica).

- [45] SHIIBASHI, T. *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 60: 298, 1987.  
apud MAKUUCHI, K. TAKASAKI RADIATION CHEMISTRY RESEARCH  
ESTABLISHMENT. *Progress in radiation vulcanization of  
natural rubber latex*. (Apostila Técnica).
- [46] LU F.J. & HSU, S. L. *Rubber Chem. Technol.* 60: 847, 1987.  
apud MAKUUCHI, K. TAKASAKI RADIATION CHEMISTRY RESEARCH  
ESTABLISHMENT. *Progress in radiation vulcanization of  
natural rubber latex*. (Apostila Técnica).