

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

O EFEITO DA RADIAÇÃO GAMMA NAS PROPRIEDADES DA BORRACHA BUTÍLICA CURADA COM RESINA FENÓLICA

Sandra R. Scagliusi¹, Elisabeth E. C. Cardoso¹, Guilherme F. Moraes¹, Lilian S. Ono¹, Ademar B. Lugão¹
1 Centro de Química e Meio Ambiente/ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP – Av. Lineu Prestes 2.242 - 05508-900 – Cid. Universitária, São Paulo/SP - scagliusi@usp.br

Resumo: A borracha butílica (IIR) é o copolímero de isobutileno e uma pequena quantidade do isopreno. Os atributos principais da borracha butílica consistem na excelente impermeabilidade para uso como barreira de ar e nas boas propriedades de fadiga por flexão. Estas características resultam do baixo teor de insaturação entre os segmentos de cadeia longa do poliisobutileno. As câmaras de pneu se constituíram no primeiro grande uso desse tipo de borracha. O comportamento das amostras de borracha butílica curada com resina fenólica submetida a raios- γ foi estudada objetivando a caracterização da sua disponibilidade em relação ao tratamento de radiação. Alterações em algumas propriedades principais, tais como alongamento e tração na ruptura, dureza, densidade e morfologia (via Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV), foram determinadas nas amostras submetidas a várias doses. A borracha butílica vulcanizada apresenta uma degradação significativa após 100 kGy. Foi demonstrado e discutido também que doses mais elevadas de irradiação causam degradação e mudanças significativas nas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: *borracha butílica, radiação gama, degradação, dose de irradiação, resina fenólica*

THE EFFECT OF GAMMA RADIATION ON BUTYL RUBBER PROPERTIES CURED WITH PHENOLIC RESIN

Abstract: Butyl rubber (IIR) is an isobutylene copolymer with a small amount of isoprene, where major attributes of butyl rubber is the excellent impermeability for use as air barrier and good properties for flexural stress. These characteristics come from the low insaturation level among segments in a long chain in isobutylene. Tires chambers were the first great use for this type of rubber. Behavior of cured butyl rubber samples with phenolic resin subjected to gamma rays was studied in order to characterize its availability in radiation treatment. Alterations in some principal properties, such as elongation and tensile strength, hardness, density and Scanning Electron Microscope (SEM) were determinate for various doses. Vulcanized butyl rubber shows significant radio degradation above 100 kGy. It was too presented and discussed that more elevated doses cause degradation and significant changes in mechanical properties.

Keywords: *butyl rubber, gamma radiation, degradation, irradiation dose, phenolic resin*

Introdução

A borracha butílica (copolímero de isobutileno e isopreno)[1] possui boas propriedades incluindo baixa permeabilidade a gases, boa estabilidade térmica, elevada resistência à ação a oxigênio, ozônio, radiação solar e excelente resistência à umidade e a ataques de substâncias químicas [2]. Ela tem sido usada em uma grande variedade de aplicações tais como parte de pneus (câmaras de ar, revestimento interno de pneus, etc.) e artefatos diversos (tampas, vedações, etc.) [3].

A borracha butílica pode ser vulcanizada por três métodos básicos [4]: vulcanização com enxofre e aceleradores; vulcanização com quinona dioxina e vulcanização com resina. As

resinas fenólicas, usadas na vulcanização, são classificadas como *resols* [5], isto é, sistemas de resinas tridimensionais que formam uma rede de reticulação que pode servir como resina reforçante. Os baixos níveis de insaturação do Butil necessitam que a vulcanização por resina seja ativada através de materiais que contenham um halogênio, ou elastômeros que contenham halogênio como o policloropreno (CR). Uma resina de octifenol formaldeído é muito usada na vulcanização da borracha butílica.

Quando polímeros são submetidos a altas energias de radiação como os raios gama uma variedade de reações químicas pode ocorrer, estas reações causam mudanças no peso molecular. As principais reações induzidas por radiação ionizante em polímeros são:

- reações de reticulação e cisão de cadeia
- enxertia (na presença de um monômero multifuncional) [6]

O principal e praticamente único efeito das radiações ionizante na borracha butílica é a cisão de cadeia com redução significativa da massa molar afetando as propriedades físicas e mecânicas da borracha[7]. Embora a borracha butílica vulcanizada contenha uma variedade de ingredientes, a cisão na cadeia ocorre devido à presença do carbono quaternário na unidade do isobutileno. O grau de degradação da borracha butílica depende das cargas e dos agentes de vulcanização utilizados na formulação, as borrachas curadas com resina apresentam uma maior resistência à radiação [8].

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades físico-químicas da borracha butílica curada com resina, avaliando as mudanças em suas propriedades após ser submetida à radiação gama.

Experimental

Material

A borracha butílica usada neste estudo foi a Butil 268 da Exxon Mobil Chemical, a resina usada para acelerar o composto foi a *p*-octilfenol-formaldeído (SP 1045), cedida pela Schenectady Brasil Ltda, e teve como referência as formulações usadas como padrão na indústria de pneus e autopeças (Tabela 1). Para obtenção dos compostos as misturas foram preparadas em um misturador de cilindro aberto (*Copê*), com dois rolos com capacidade para 40 kg, segundo norma ASTM D-3182.

Tabela 1- Formulação de borracha butílica

Amostra/ Componentes	Amostra (phr)
Borracha Butílica	100
Borracha de Cloropreno	5
Oxido de Zinco	5
Estearina	0,5
Plastificante B-140	5
Negro de Fumo HAF 330	60
Resina Fenólica	10

A estrutura da ligação de vulcanização com uma resina de octifenol formaldeído é demonstrada na Figura 1.

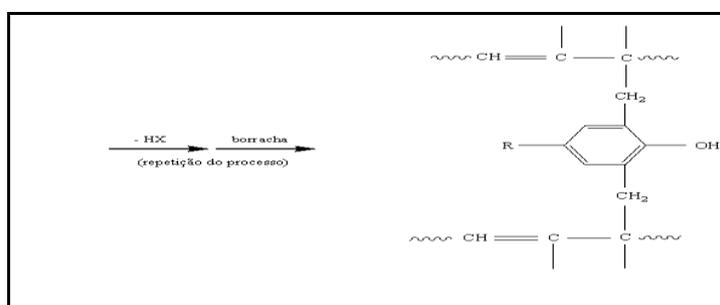


Figura1- Estrutura química da vulcanização com resina fenólica

As amostras foram vulcanizadas em prensa hidráulica, aquecida por eletricidade da marca HIDRAUL-MAQ na pressão 5 MPa e temperatura de 190°C e o tempo ótimo de cura foram determinadas por reometro da marca Monsanto modelo R-100.

Método

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

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

Tensão de Ruptura

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

Alongamento ou Deformação Elástica

Geralmente é expressa como percentagem da distância inicial entre estes dois traços. O alongamento final é o alongamento no momento da ruptura (ASTM D 412). Testes realizados em dinamômetro da marca *EMIC*, modelo DL 300 com capacidade máxima de 300 kN.

Dureza

Os índices numéricos de dureza podem representar a profundidade da penetração ou valores arbitrários convenientes, derivados desta (ASTM D 2240). O aparelho empregado foi um durômetro Shore A, *Instrutemp*, modelo digital portátil Dp-100.

Densidade

A densidade é uma característica importante, pois dá uma idéia da composição do material elastômero. A unidade usual empregada é o g/cm^3 . A densidade das amostras foi medida por meio de balança analítica AM 220 (*Marte*), com dispositivo específico. A norma ASTM D-297 foi empregada nas medidas.

Análise de Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

Análise realizada a fim de se observar as características da superfície da borracha em diferentes ampliações. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca PHILIPS XR-30 alocado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-CNEN/SP para analisar a superfície do material. Todas as amostras foram analisadas utilizando um aumento de 250 e 1000 vezes.

Resultados e Discussão

A borracha butílica exhibe significativa degradação sob a ação da radiação ionizante. O principal e praticamente único efeito das radiações ionizante nesta borracha é a cisão de cadeia com redução significativa da massa molar. Os resultados da tensão e alongamento na ruptura e dureza com as diferentes doses de irradiação são mostrados nas figuras 2 e 3 respectivamente.

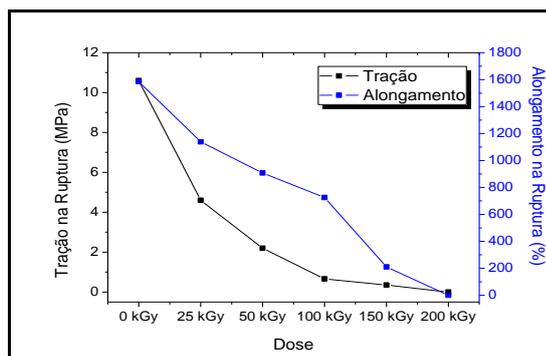


Figura 2 - Tração na ruptura e alongamento na ruptura das amostras irradiadas e não irradiada

Observando-se a figura 2 pode-se concluir que o composto vulcanizado com resina possui alta sensibilidade a irradiação. A análise da amostra mostrou que há uma redução de propriedades proporcional a dose e pode-se observar uma queda abrupta mesmo em baixas doses, ou seja, como esperado a perda de resistência a ruptura acompanha o decréscimo do alongamento, indicando um material menos elástico e mais rígido, pois quanto menor o alongamento maior a rigidez do material. Apresentando um elevado grau de degradação para doses acima de 100 kGy e sugerindo uma depolimerização da cadeia principal.

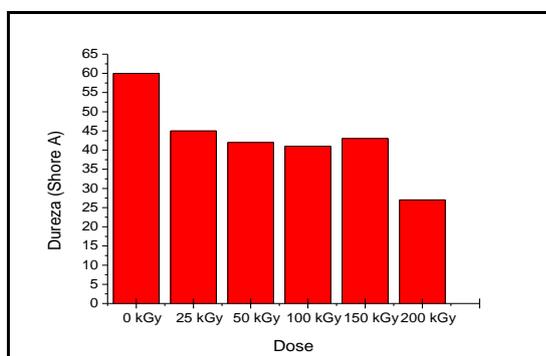


Figura 3- Efeitos das doses de radiação na dureza da borracha butílica

A figura 3 mostra a variação da dureza do composto em função da dose de irradiação, observa-se que não houve uma diminuição no valor de dureza do composto com o aumento da dose de irradiação. Verificou-se que com doses altas ocorre um amolecimento da borracha, provavelmente causado pela degradação do composto.

Foi observado também o efeito que a irradiação causa na superfície da borracha e este estudo foi realizado através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado um aumento de 250 vezes (Figura 4), e 1000 vezes (Figura 5).

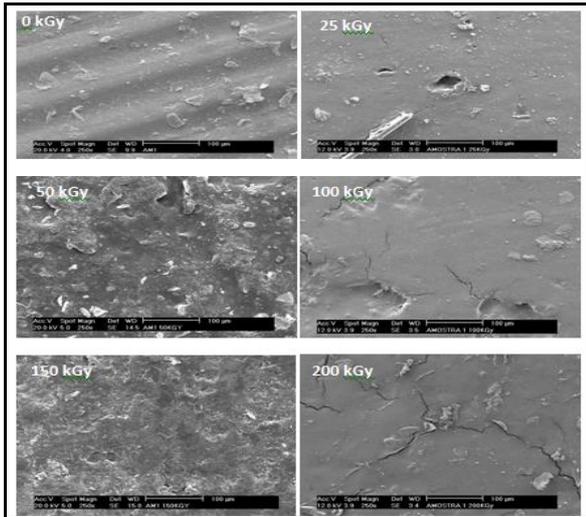


Figura 4 - Micrografias das amostras não irradiadas e irradiadas (aumento de 250 vezes)

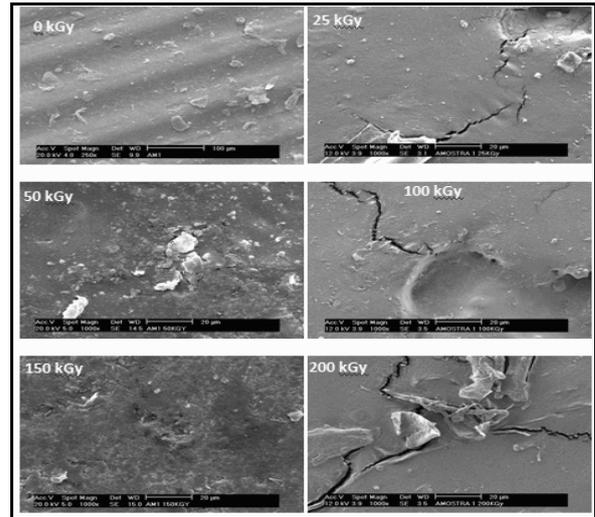


Figure 5- Micrografias das amostras não irradiadas e irradiadas (aumento de 1000 vezes)

As figuras 4 e 5 mostram que ocorreram trincas na superfície das amostras irradiadas e algumas rugosidades causadas pela dispersão irregular das cargas na mistura, as fraturas e trincas na superfície do material para doses elevadas indicam que irradiação pode danificar a superfície do polímero. As fraturas observadas na micrografia do composto indicam também a degradação do polímero ocasionada pelos raios gama. Aparentemente a aplicação da irradiação não produz modificações morfológicas na superfície do material apenas o torna mais frágil causando trincas na superfície.

A variação da densidade do composto é mostrada na Figura 6. Observa-se que com o aumento da dose ocorre uma diminuição da densidade do material, indicando perda de massa molar em função da dose aplicada.

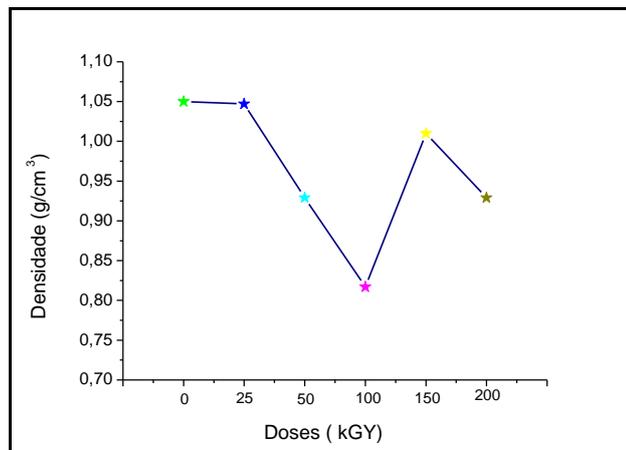


Figura 6 - Efeitos das doses de radiação na densidade

Nota-se também que para doses acima de 100 kGy, a variação da densidade não é proporcional a dose aplicada, podendo ser explicado pelo elevado grau de degradação das amostras.

Conclusões

O estudo do efeito da radiação gama na borracha butílica curada com resina fenólica, através de ensaios físicos demonstraram que esse tipo de cura influencia as propriedades do composto depois da irradiação, pois o octifenol formaldeído, possui uma estrutura molecular grande, que proporciona maior resistência desse composto a radiação quando submetido a doses baixas. Para doses elevadas acima de 100 kGy as perdas tornam-se mais significativas, pois os resultados indicam um elevado grau de degradação do polímero.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrarad/CBE pela irradiação das amostras, a Pirelli pelo fornecimento das borrachas, Basile Química pelo fornecimento de matéria-prima e Schenectady Brasil Ltda pelo fornecimento da resina SP 1045, IPEN/CNEN-SP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. V. Dubey; S.K Pandey; N.B.S.N. Rao, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995, 34, 111.
2. A.V. Teinov; N.V. Zavyalov; Y.A. Khokhlov; N.P. Sitnikov; M.L. Smetani; V.P. Tarantasov; D.N. Shadrin; I.V. Shorikov; A.L. Liakumovich; F.K. Miryasova, *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63, 245.
3. B. Karaağaç; M. Sen; V. Deniz; O. Güven, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2007, 65, 290.
4. M. Morton, *Rubber Technology*, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
5. W. J. Cooper; R. D. Curry; K. O'Shea, *Model Vulcanization Systems For Butyl Rubber, Halobutyl Rubber, And BIMSM Elastomer*, Exxon Mobil Chemical, 2006.
6. A. B. Lugão, *Teses de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN*, 2004.
7. D.J.T. Hill; J.H. O'Donnel; M.C.S. Perera; P.J. Pomery, *Polymer*, 1995, 36, 4185.
8. Wiley-IEEE, *Environmental applications of ionizing radiation*, 1998, 604.