

EFEITO DE RADIOSENSIBILIZADORES NA VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA POR RAIOS GAMA

AUREA DE SOUZA, VALDIR CANAVEL
SÉRGIO CARVALHO DE ARAUJO
* SELMA MATHEUS LOUREIRO GUEDES

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN/CNEN/SP

RESUMO

O efeito do CCl_4 e do Acrilato de n-Butila na vulcanização do látex de borracha natural, concentrado a 60%, induzida por raios gama, foi estudado em função da resistência à tração. A dose de vulcanização de 200 kGy, para o látex de borracha natural, é diminuída para 40 kGy na presença de CCl_4/LK e, para 9 kGy na presença de An-B/HP-tB. A H_2O_2 , não altera a eficiência desses radiosensibilizadores combinados. Espectros de IV mostram a formação de C=O após a irradiação, devido a reações oxidativas.

INTRODUÇÃO

O processo de vulcanização de látex de borracha natural na presença de enxofre é o mais empregado mundialmente, embora já exista um processo alternativo de vulcanização, com vantagens econômicas e produzindo artefatos com melhores qualidades. Esse processo alternativo é a vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante [1-4]. Esse método consiste em reticular o 1,4 cis - poliisopreno, disperso em fase aquosa, que acontece como consequência da interação da radiação ionizante com as moléculas poliméricas da borracha [5]. Observa-se que o grau de reticulação depende da concentração de radicais formados, o qual depende da dose e do valor de G de cada composto. A adição de compostos com alto valor de G (radiosensibilizadores) ao látex, aumenta a velocidade de reticulação [6]. Quando o látex é irradiado na presença de CCl_4 a concentração de radicais aumenta 140 vezes [5]. Quando um acrilato monofuncional é adicionado ao látex, a dose de vulcanização é reduzida 20 vezes [7-8].

Assim estudou-se o efeito do CCl_4 e do acrilato de n-butila (An-B), na ausência e na presença de H_2O_2 (co-radiosensibilizador), em função das propriedades mecânicas do látex vulcanizado por raios gama, como também o efeito de um peróxido orgânico na eficiência do radiosensibilizador An-B.

METODOLOGIA

O látex de borracha natural concentrado a 60% da Win, com alto teor de amônia e contendo 61,84% de borracha seca e 63,24% de sólidos totais, foi vulcanizado com raios gama, na ausência e na presença dos seguintes sistemas de radiosensibilizadores: CCl_4 / LK (laurato de potássio) e (An-B/KOH), como também na ausência e na presença dos seguintes co-radiosensibilizadores: H_2O_2 e hidroperóxido de t-butila (HP-tB).

O CCl_4 , KOH, ácido láurico, An-B, HP-tB, H_2O_2 e NH_4OH foram utilizados sem qualquer purificação. Todos esses reagentes são de grau analítico, exceto a H_2O_2 que é de grau técnico.

O CCl_4 foi adicionado ao látex contendo 0.5 pbs de LK, sob a forma de emulsão. O látex assim formulado foi diluído a 50% de totais de sólidos, agitado brandamente por 1h e amadurecido por 16h, à temperatura ambiente, antes de ser irradiado.

Como a estabilidade do látex decresce com o aumento da concentração de An-B, foi adicionado 0.2% em peso da borracha seca (pbs) de KOH, antes da adição de An-B sob agitação. O látex assim formulado foi diluído a 50% de totais de sólidos com solução de NH_4OH a 1%.

A influência do H_2O_2 na vulcanização do látex, foi estudada na presença de 1 pbs de CCl_4/LK / 1 pbs de An-B/KOH. As quantidades de H_2O_2 variaram de 0 a 40 pbs, enquanto que as concentrações da solução foram de 1% e 30% em volume de H_2O_2 .

A influência do HP-tB na vulcanização do látex que é um peróxido orgânico, foi estudada na presença de 3 pbs de An-B/0.2 pbs de KOH a 10%.

O látex formulado foi irradiado com raios gama (fonte de Co-60 tipo panorâmica da YOSHIZAWA KIKO Co LTD, taxa de dose: 0.4 kGy/h e 1,54 kGy/h, intervalo de dose de 0 a 300 kGy), na presença de ar e a temperatura ambiente.

O látex irradiado foi coagulado em moldes de vidro pyrex. As placas de látex vulcanizadas foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 70°C. Os corpos de prova, para ensaios mecânicos, foram obtidos com estampa tipo C / ASTM D-412-80. As espessuras foram obtidas com medidor de espessura da OSAKI SEISAKUSHO Co LTD (0,001x2mm). Os ensaios de tração foram realizados com um dinamômetro da INSTRON, modelo 1125.

Os espectros de IV dos filmes de látex foram obtidos com o espectrofotômetro FT-IV-BOMEN DA 3.

* Enviar a correspondência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de IV do látex de borracha natural (Figura 1) mostra a presença das seguintes bandas de absorção: deformação axial de N-H em 3824 cm⁻¹, deformação axial C-H em 3027 cm⁻¹, vibração de CH₂ em 2960 cm⁻¹, deformação axial simétrica e assimétrica de grupos C-H terminais em 2928 cm⁻¹, vibração C=O em 1727 cm⁻¹, vibração C=C em 1654 cm⁻¹ e deformação angular simétrica fora do plano de C-H em 1443 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹.

É interessante notar que a banda de absorção em 1727 cm⁻¹ correspondente a vibração C=O, aparece somente no látex irradiado, como consequência de reações oxidativas durante a irradiação realizada na presença de ar [9].

Quando as moléculas de borracha, contidas no látex são irradiadas com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons), átomos de hidrogênio (H[•]) da cadeia principal, preferencialmente do grupo metileno ligado ao átomo de carbono da dupla ligação, são ejetados da molécula e, radicais poliméricos são formados, como consequência da cisão homolítica da ligação C-H (reação 1). Esses radicais intermoleculares se combinam produzindo a reticulação tridimensional das moléculas de borracha (reação 6). Este é o efeito direto da radiação na reticulação da borracha.

O H[•] formado com elevada energia cinética, reage com outro H[•] (reação 5) ou

arranca outro H[•] da molécula de borracha (reação 3), produzindo radicais poliméricos que também são responsáveis pela reticulação. Este é o efeito indireto da radiação na reticulação da borracha.

Como o látex de borracha natural é uma emulsão, a radiação ionizante também interage com a molécula de água produzindo inúmeras espécies (reação 2), altamente reativas que também podem atacar as moléculas da borracha, produzindo radicais poliméricos (reação 4) responsáveis pela reticulação. Radicais produzidos na radiólise da água, podem migrar para dentro das partículas de borracha do látex. Este também é um efeito indireto da radiação na reticulação da borracha. Assim o mecanismo geral de reações pode ser o seguinte [5]:

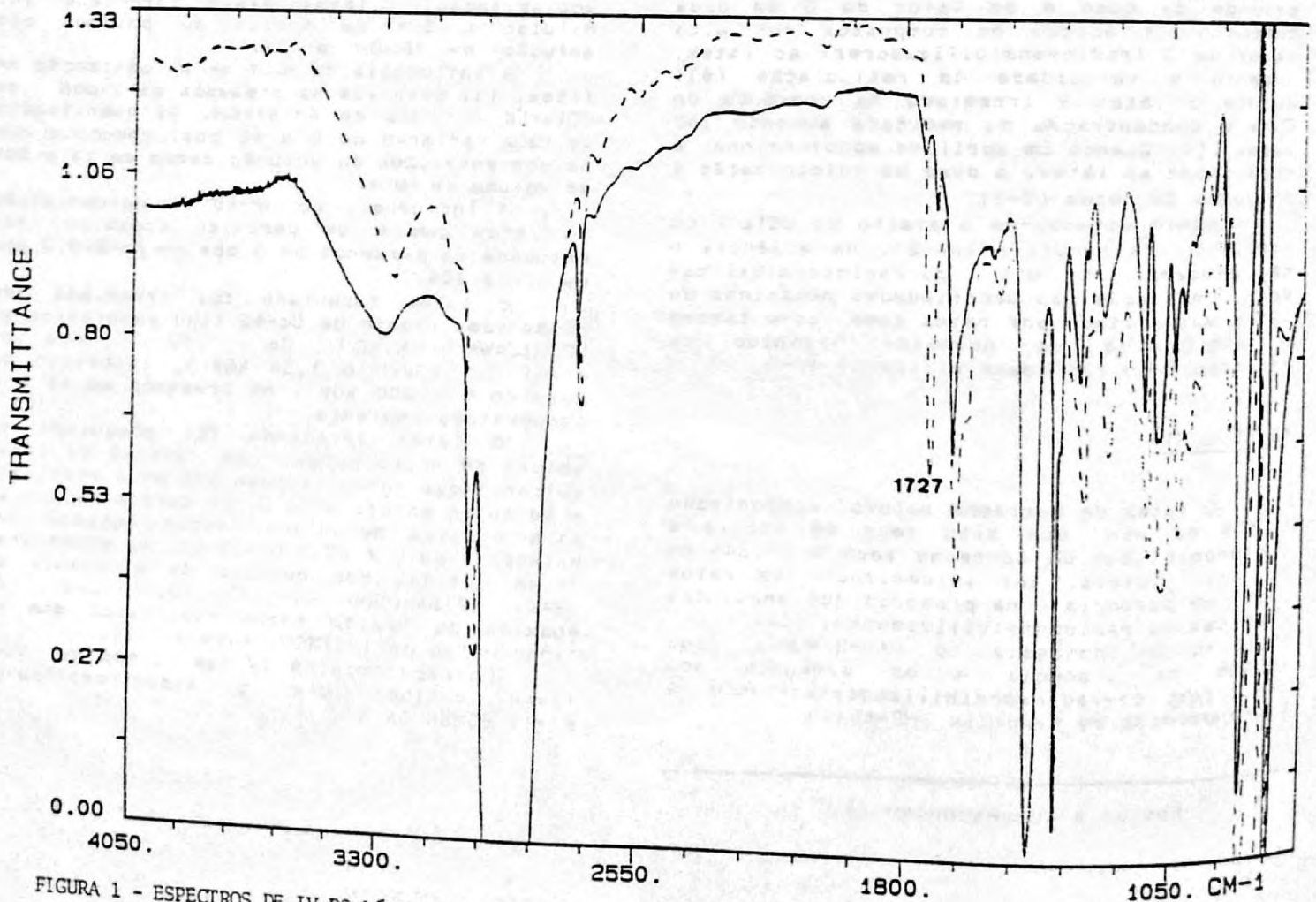
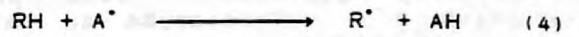
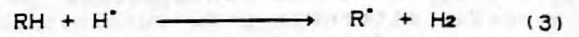


FIGURA 1 - ESPECTROS DE IV DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL: — NÃO IRRADIADO; ---- IRRADIADO

onde RH representa a molécula de borracha, A[•] o radical formado na radiólise da água, R[•] o radical polimérico e R—R a borracha reticulada.

Quando o látex de borracha natural é irradiado com raios gama (Gradical = 0,5), o tempo de exposição para obter um grau satisfatório de reticulação é muito longo. Isto significa que a dose de vulcanização é elevada, da ordem de 200 kGy (Figura 2).

A adição de compostos orgânicos pode diminuir a dose de vulcanização de 20 vezes, com aumento das propriedades mecânicas, como mostra a Figura 2, tornando esse processo vantajoso do ponto de vista econômico [10]. A presença de 5 pbs de CCl₄ / 0,5 pbs de LK, diminui a dose de vulcanização para 40 kGy. Entretanto, 3 pbs de An-B / 2 pbs de KOH / 0,1 pbs de HP-tB, reduziu a dose de vulcanização para 9 kGy. É interessante notar que a resistência à tração na ruptura aumenta com a dose de irradiação, indicando a predominância da reação de reticulação, até um valor máximo que corresponde à dose de vulcanização. Doses acima da dose de vulcanização fazem com que a resistência à tração decresça como consequência da predominância da reação de cisão molecular.

A figura 3 mostra o efeito da H₂O₂ na resistência à tração do látex vulcanizado com raios gama, na presença de 1 pbs de CCl₄ / 1 pbs de An-B. O aumento da quantidade de H₂O₂ (0 a 40 pbs) decresce a resistência à tração acentuadamente (figura 3), indicando que o excesso de H₂O₂ inibe o processo de reticulação devido a formação de pontes

monoméricas [11]. O efeito da dose na resistência à tração é mostrado na figura 3b. A adição de 2,5 pbs de H₂O₂ a 30% não influencia o processo de vulcanização. Tanto a dose de vulcanização como a resistência à tração máxima não são alteradas.

CONCLUSÕES

- 1) O processo de vulcanização do látex de borracha natural pode ser induzido por raios gama.
- 2) A adição de 2,5 pbs de H₂O₂ não influencia significativamente o processo de vulcanização, na presença de 1 pbs de CCl₄ / 1 pbs de An-B.
- 3) A adição de 0,1 pbs de HP-tB reduz significativamente (20 vezes) a dose de vulcanização e melhora as propriedades mecânicas, quando o látex é irradiado na presença de 3 pbs de An-B / 2 pbs de KOH.
- 4) O co-radiosensibilizador orgânico, HP-tB, é mais eficiente que o H₂O₂ no processo de vulcanização do látex induzido por raios gama.
- 5) Reações oxidativas com as moléculas poliméricas da borracha ocorrem quando o látex é irradiado na presença do ar.

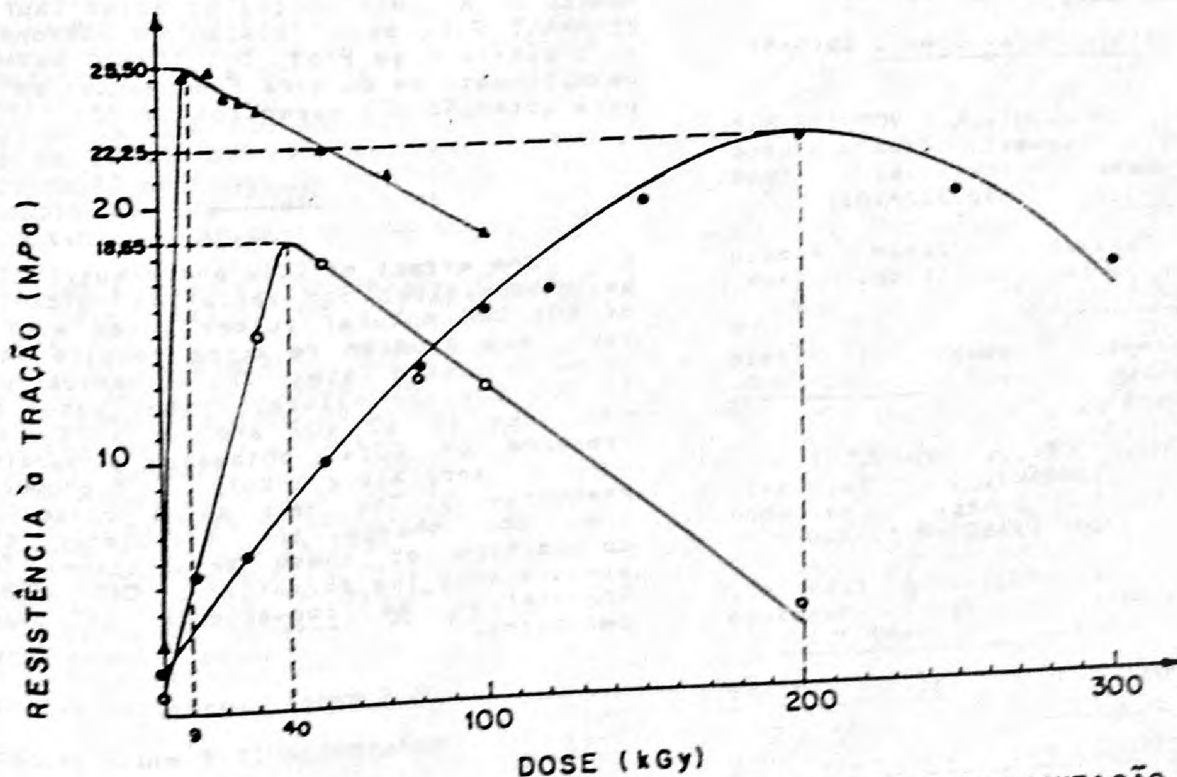


FIGURA 2 - EFEITO DO RADIOSENSIBILIZADOR NA VULCANIZAÇÃO DE LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA POR RAIOS GAMA:

- LÁTEX PURO SEM RADIOSENSIBILIZADOR
- ▼▼ LÁTEX COM A-NB / HIDROPERÓXIDO DE t-BUTILA
- LÁTEX COM CCl₄ / LK

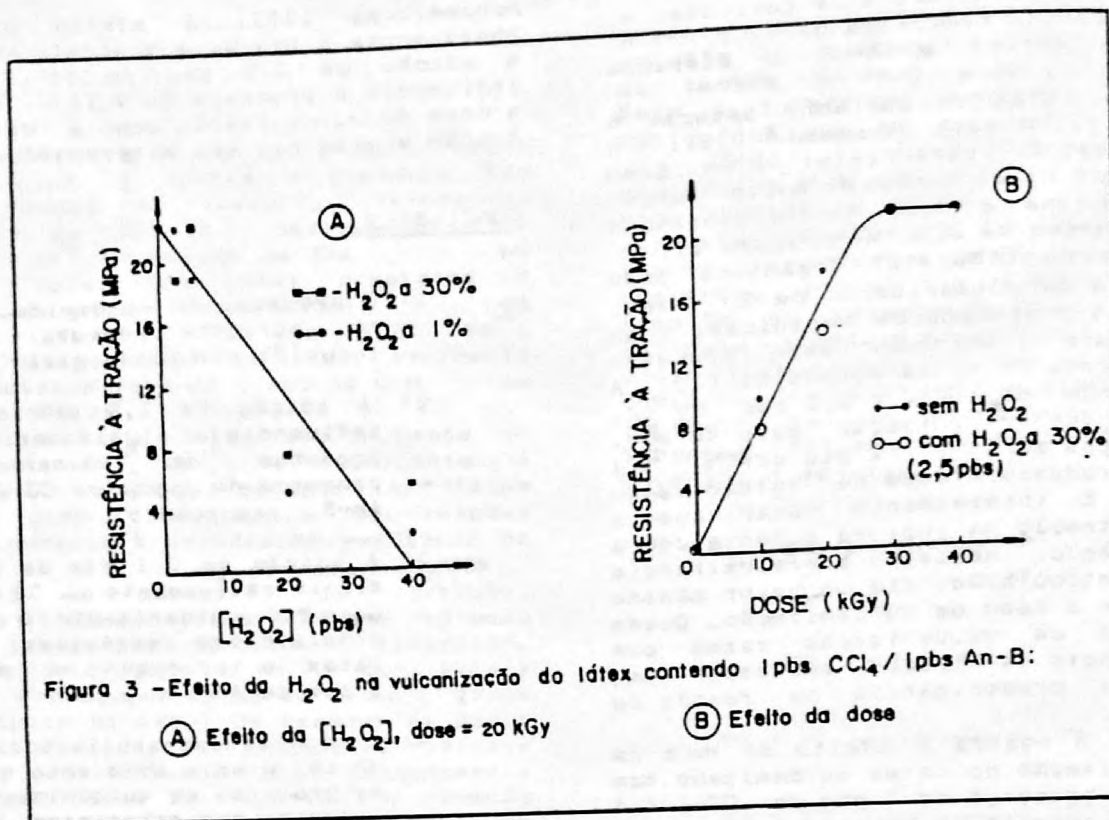


Figura 3 - Efeito da H_2O_2 na vulcanização do látex contendo 1pbps CCl_4 / 1pbps An-B:

(A) Efeito da $[H_2O_2]$, dose = 20 kGy

(B) Efeito da dose

REFERÊNCIAS

AGRADECIMENTOS

- [1] MAKUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute, 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 91-99).
- [2] RIDWAN, M. Radiat. Phys. Chem., 25(4-6): 887-892, 1985.
- [3] TSHUSHIMA, K.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute, 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 127-131).
- [4] MACHI, S. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute, 1989. (JAERI-M-98-228).
- [5] UTAMA, M. Viena, International Atomic Energy Agency, 18/1/90. (IAEA-RU-2080) (Final Report).
- [6] SOORIYARACHCHI, S.S.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute, 1989. (JAERI-M-89-228).
- [7] AROONVISOOT, P. & MAKUUCHI, K., Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute, 1989. (JAERI-M-89-228).
- [8] CHEN, Y. & MAKUUCHI, K. Relatório final para IAEA (1981).
- [9] CURSO BÁSICO EM TECNOLOGIA DE ELASTÔMEROS, volume V, pag. 40. Min. da Ind. e Com., Superintendência da Borracha.
- [10] DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K., Relatório final para a IAEA e para o JAERI (1987).
- [11] SABARINAH, Y.S. & SUNDARDI, F. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Institute 1989. (JAERI-M-89-228).

Os autores agradecem a TINTAS CORAL S.A. pela doação do acrilato de n-butila, à HENKEL S.A. pela doação do ácido láurico, à PENNWALT S.A. pela doação do hidroperóxido de t-butila e ao Prof. Dr. YOSHIO KAWANO, do Departamento de Química Fundamental do IQSP, pela obtenção dos espectros IV.

SUMMARY

The effect of CCl_4 and n-butyl acrylate as a sensitizer for radiation vulcanization of 60% DRC natural rubber latex with gamma rays, was studied relating tensile strength of vulcanized latex. The vulcanization dose is 200 kGy for natural rubber latex and it decreases to 40 kGy and to 9 kGy in the presence of CCl_4 / potassium laurate and n-butyl acrylate / t-butyl hydroperoxide, respectively. The H_2O_2 as a co-sensitizer does not change the efficiency of the combination of these sensitizers. The IV spectra show the formation of C=O after the irradiation as consequence of oxidation reactions.