



ESTABILIDADE DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL
VULCANIZADO COM RADIAÇÃO IONIZANTE NA PRESENÇA
DO RADIOSENSIBILIZADOR An-B/KOH/HPt-B



SERGIO C. DE ARAÚJO, AUREA DE SOUZA, VALDIR CANAVEL,
SELMA M. L. GUEDES*
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN-CNEN/SP, Cx.P. 11049, CEP 05499-970, São Paulo/SP

SUMÁRIO

A vulcanização do látex de borracha natural, concentrado a 60% foi induzida tanto por feixe de elétrons como por raios gama, na presença e na ausência de An-B/KOH/HPt-B. A estabilidade do látex irradiado, estudada em função da viscosidade, não é afetada pela taxa de dose mas é pela dose de irradiação. Durante o tempo de estocagem do látex irradiado a instabilidade é um processo reversível e acentuado para irradiação com feixe de elétrons. A qualidade das placas obtidas do látex irradiado, avaliada em função da resistência à tração na ruptura, melhora na presença de An-B/KOH/HPt-B. Irradiação com feixe de elétrons exigem maior dose de vulcanização e [An-B] do que com raios gama.

Palavras-chave

LÁTEX DE BORRACHA NATURAL, VULCANIZAÇÃO, ESTABILIDADE, RADIAÇÃO IONIZANTE.

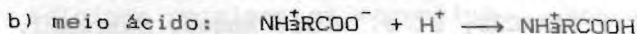
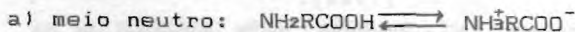
INTRODUÇÃO

O processo de vulcanização do látex de borracha natural (LBN), na presença de enxofre é o mais empregado mundialmente, embora a utilização da radiação ionizante (RI) como um agente de vulcanização seja um processo alternativo que vem sendo desenvolvido sistematicamente desde a década de 80 pelos países Asiáticos, liderados pelo Japão, através de um programa regional estabelecido pela IAEA (1, 2).

A vulcanização ocorre como consequência da interação dos raios gama ou feixe de elétrons com as moléculas poliméricas da borracha, 1,4 - cispoliisopreno, disperso em fase aquosa (3). Essa reticulação polimérica induzida pela RI, na temperatura ambiente (TA), ocorre tanto na ausência como na presença de radiosensibilizadores (RS). Entretanto na presença de Acrilato de normal butila/ KOH/ Hidroperóxido de tercio butila (An-B/KOH/HPt-B), que até o momento é considerado o melhor sistema RS diminui a dose de vulcanização (DV), dose de irradiação correspondente a RT máxima) de um fator maior que 20 vezes quando a vulcanização é induzida por raios gama e de um fator de 4 vezes quando é induzida por feixe de elétrons (4, 5), produzindo artefatos não citotóxicos, com maior transparência e maciez e, com propriedades físicas semelhantes às dos artefatos fabricados pelo processo convencional, além de não poluírem o ambiente quando incinerados.

O LBN é constituído por micelas contendo um núcleo elastomérico, uma camada fosfolipídica e uma camada externa protéica. Essa película protéica confere à micela um caráter anfótero. Em meio alcalino ou levemente ácido as cargas são negativas e

quando o meio é ácido as cargas são positivas conforme as seguintes reações:



c) meio alcalino:



Três fatores são responsáveis pela estabilidade do látex: 1) a presença da água em torno das micelas a qual atua como barreira mecânica impedindo que duas micelas coalesçam; 2) quando a película protéica contém cargas elétricas de mesma polaridade ocorre repulsão entre as micelas; 3) redução da energia interfacial entre a fase aquosa e o núcleo elastomérico, permitindo a existência da barreira mecânica aquosa. Quando a estabilidade coloidal do látex é afetada quimicamente pela presença de compostos ou espécies, o processo de coacervação, que é a transformação do látex líquido para o estado sólido é irreversível. Mas quando essa estabilidade é afetada fisicamente, o aumento da viscosidade se torna um processo reversível.

A adição de An-B e HPt-B ao látex, que tem a função de reduzir a DV e tornar o processo viável economicamente (4), provoca a coacervação porque modifica a superfície das micelas (6). Por isto a adição de KOH ao látex antes da adição de An-B e HPt-B se faz necessário. O KOH é considerado o melhor protetor para o LBN quando esses RS estão presentes (6).

A variação da viscosidade pode ser entendida como sendo consequência da mudança do tamanho da micela, quando substâncias são adsorvidas ou deixam de ser adsorvidas pela superfície (7).

Dessa forma, estudou-se tanto na

* Enviar correspondência

ausência como na presença de RS, a estabilidade do látex irradiado, em função da viscosidade e, a qualidade do artefato em função da RT, com o objetivo de se avaliar qual o tipo de radiação ionizante, raios gama ou feixe de elétrons, provoca maiores alterações.

METODOLOGIA

O LBN concentrado a 60% com alto teor de amônia doado pela Jonshon & Jonshon, foi formulado com An-B doado pela Coral, HPT-B doado pela Penwalt com 12% de oxigênio ativo e KOH fornecido pela Carbo Erba. Todos esses reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem qualquer purificação.

As amostras foram preparadas de acordo com a seguinte metodologia:

- 1) Diluição do LBN a 50% do seu teor de sólidos totais com uma solução de NH_4OH a 1,7%.
- 2) Adição do estabilizante KOH sob a forma de uma solução a 10%.
- 3) Adição do co-radiossensibilizador HPT-B, e agitação durante uma hora.
- 4) Amadurecimento durante 16 horas.
- 5) Adição do An-B e agitação durante 1 hora antes da irradiação.

Na ausência do HPT-B, o An-B foi adicionado logo após o KOH, agitando o látex durante uma hora e amadurecendo por 16 horas antes da irradiação.

As amostras foram irradiadas em um acelerador de elétrons Dynamitron de 1,5 MeV, em porta amostra de alumínio de 11 cm de raio e 3 mm de profundidade e, em uma fonte de ^{60}Co tipo panorâmica da Yoshizawa Kiko CO LTD, em porta amostra de vidro pyrex de 35 cm de altura por 4 cm de diâmetro. O intervalo de dose foi de 0 a 350 kGy, enquanto que o da taxa de dose foi de 1,3 a $3,3 \times 10^5$ kGy/h. O LBN irradiado à TA e na presença de RS, foi deixado em repouso durante 24 horas, à TA, sendo então filtrado com peneira de aço inox de 115 Mesh. A viscosidade das amostras foram medidas em um viscosímetro Brookfield, utilizando spindles 00,1,2 e 18 a 12 e a 60 rpm.

Placas de látex vulcanizado foram obtidas coagulando-se o látex em porta amostra de vidro pyrex (17 cm x 20 cm x 0,3 cm), durante aproximadamente dois dias à TA. Essas placas foram lavadas a 80°C durante 30 minutos e secas em estufa com circulação interna de ar, a 100°C durante 1 hora. Os corpos de prova para ensaios de tração foram cortados manualmente, com estampa tipo C da norma ASTM D 412 - 80. As espessuras foram obtidas com um medidor de espessura da Ozaki Seisakusho CO LTD (0,001 x 2 mm). Os ensaios de tração foram realizados com um dinamômetro da Instron, modelo 1125.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em processos industriais de fabricação de artefatos a partir do LBN pré-vulcanizado,

a viscosidade é um parâmetro importante, a qual pode ser relacionada com a estabilidade química do látex.

No processo alternativo de vulcanização do LBN induzido por radiação ionizante é interessante estudar o efeito da dose e da taxa de dose na viscosidade. Irradiações com raios gama foram realizadas com taxa de dose da ordem de 1,3 kGy/h, enquanto que com feixe de elétrons a taxa de dose é da ordem de $3,3 \times 10^5$ kGy/h. A taxa de dose variou de 30.000 vezes. Os efeitos químicos produzidos por ambos os tipos de radiação são os mesmos. As energias dos fótons e dos elétrons são semelhantes em torno de 1,5 MeV. O que diferencia esses dois tipos de irradiação é a quantidade de elétrons fornecida à amostra por unidade de tempo, porque os fótons ao interagirem com a matéria, principalmente pelo efeito Compton, produzem elétrons com energia menor que a dos fótons incidentes. É interessante ressaltar que raios gama e feixe de elétrons ($E = 10$ MeV) interagem com a eletrosfera do átomo e por isso não tornam os materiais radioativos, permitindo o manuseio imediatamente após a irradiação.

A figura 1 mostra o efeito da dose e da taxa de dose no látex vulcanizado, na ausência e na presença do RS, logo após o término da irradiação. Quando o látex é irradiado na ausência de RS com raios gama ou feixe de elétrons, a estabilidade química é ligeiramente alterada até doses de 150 kGy. Doses maiores que 150 kGy desestabilizam quimicamente o látex, provavelmente pelo ataque químico das espécies radiolíticas à película proteica da micela. Na ausência de RS não se observa o efeito da taxa de dose mas se observa o efeito da dose na estabilidade química do látex, logo após o término da irradiação.

Entretanto na presença de 2 pbs de An-B o comportamento do LBN, relativo à estabilidade química, é diferente. Embora, também não se observe o efeito da taxa de dose na viscosidade, a estabilidade química do látex aumenta ligeiramente, com o aumento da dose, para ambos os tipos de radiação, como consequência da diminuição da [An-B] residual (8). Portanto na ausência do RS a estabilidade química diminui, acentuadamente acima de 150 kGy e, na presença do RS a estabilidade química aumenta ligeiramente com o aumento da dose. Observa-se apenas o efeito da dose no RS que afeta a estabilidade química do LBN.

A viscosidade do látex contendo 0,2 pbs de KOH só é afetada significativamente pelo An-B, somente a partir de 8 pbs, quando é irradiado com 20 kGy (8). Considerando que as melhores condições de vulcanização do LBN são as seguintes quando é induzida com raios gama (9): RS = 3,5 pbs An-B/ 0,2 pbs KOH/ 0,1 pbs HPT-B e DV = 9 kGy; e quando é induzida com feixe de elétrons (5): RS = 5 pbs An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs HPT-B e DV = 50 kGy; a estabilidade química não é alterada mesmo quando a taxa de dose varia 30.000 vezes. A estabilidade química do látex vulcanizado com feixe de elétrons ou com raios gama não é alterada, logo após a irradiação.

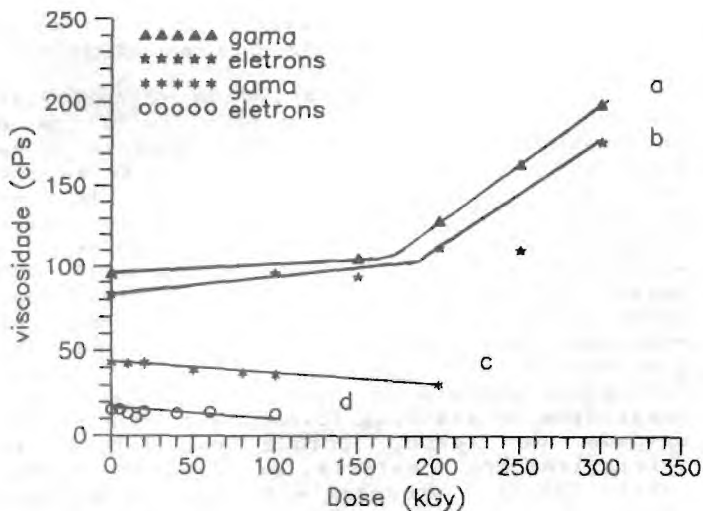


Figura 1 Efeito da irradiação na estabilidade do látex: a e b) na ausência de RS; c e d) na presença de RS.

A figura 2 mostra a estabilidade coloidal do látex formulado com An-B (3,5 pbs) /Hpt-B (0,1 pbs)/KOH (0,2 pbs), em função do tempo após o término da irradiação, com feixe de elétrons e com raios gama. É interessante notar que a viscosidade do látex vulcanizado, após o término da irradiação, aumenta, atinge um valor máximo e decresce. A estabilidade do látex é afetada de forma reversível; indicando a ocorrência de um fenômeno físico consequente do processo de irradiação.

Quando o látex é vulcanizado com feixe de elétrons (40 kGy; $3,3 \times 10^5$ kGy/h), após 8 dias do término da irradiação, a viscosidade aumenta de 14 vezes, de 3 cPs para 42 cPs e, após 60 dias volta a ser 3 cPs. Quando o látex é vulcanizado com raios gama (9 kGy; 1,3 kGy/h), após 5 dias do término da irradiação a viscosidade aumenta 3 vezes, de 3 cPs para 9 cPs e, após 20 dias volta a ser 3 cPs.

O processo de vulcanização do látex de borracha natural, na presença de An-B/Hpt-B/KOH, induzido por raios gama promove uma menor desestabilização coloidal reversível do LBN do que quando esse processo é induzido por feixe de elétrons.

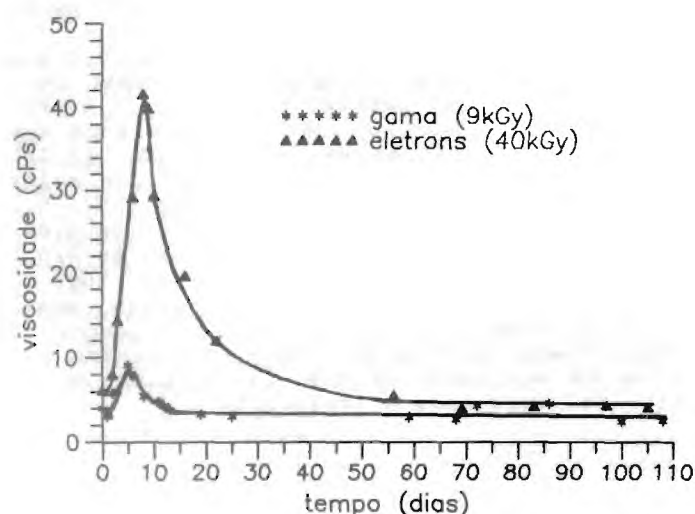


Figura 2. Estabilidade do látex em função do tempo pós-irradiação.

Látex de borracha natural contém substâncias não borracha como proteínas, resinas e carbo hidratos juntamente com 1,4 cispoliisopreno. Os componentes não borracha afetam a vulcanização do látex induzida por RI e por isso há necessidade de centrifugar o látex. Também esses componentes não-borracha afetam a RT e a densidade de reticulação (11). O elevado conteúdo desses componentes reduz a RT de filmes e placas, que pode estar associada a uma menor densidade de reticulação (11) ou a uma menor força de coesão entre as partículas (10).

As propriedades mecânicas de placas e filmes, preparados a partir de látex vulcanizado com radiação ionizante, também são afetadas pela concentração e tipo de RS (4, 6, 8). Quando o látex é vulcanizado na ausência de RS não se observa o efeito da taxa de dose tanto na RT como na DV (6, 8).

As figuras 3 e 4 mostram o efeito da radiação na RT de placas de látex (1,5 mm de espessura) vulcanizadas na presença e na ausência de RS. A tabela 1 mostra os valores da RT e da DV para cada [An-B] quando o látex é vulcanizado com raios gama e com feixe de elétrons na presença do RS (An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs Hpt-B).

Quando a vulcanização é induzida com raios gama (figura 3), a presença do RS (An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs Hpt-B) diminui a DV e aumenta a RT, como consequência do aumento da densidade de reticulação, o que ocorre até 2 pbs de An-B. É interessante observar que a partir de 3,5 pbs de An-B embora a DV seja menor, 9 kGy, a RT também decresce indicando a formação de homopolímero que age como plastificante (10). Sal. de Mohr e cátions metálicos são utilizados em processos de enxertia de monômeros líquidos em superfície polimérica, especialmente pelo método direto de irradiação, para evitar a homopolimerização (12). Pode-se em futuros experimentos avaliar a eficiência dessas espécies tanto na vulcanização induzida por RI como na RT das placas. A concentração de 5 pbs de An-B não é indicada para a vulcanizar o látex com raios gama, porque além da viscosidade do látex irradiado aumentar (8), a RT diminui, embora a DV permaneça em 9 kGy.

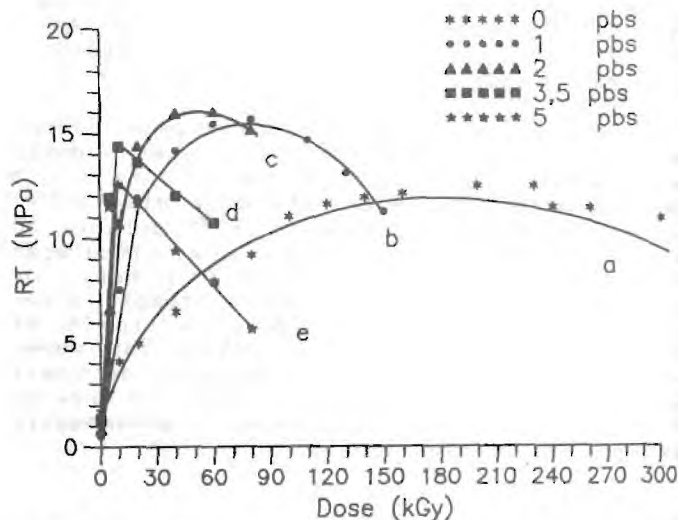


Figura 3 Efeito da [An-B] na DV e RT do látex vulcanizado com raios gama.

Quando a vulcanização é induzida com feixe de elétrons (figura 4), na presença do mesmo RS, também a DV diminui e a RT aumenta. É interessante notar que 2 pbs < [An-B] > 5 pbs a DV permanece constante em 50 kGy, que é uma DV 5 vezes maior que a DV obtida na vulcanização do látex induzida com raios gama. Pode-se supor que o fluxo elevado de elétrons provenientes do acelerador de elétrons anula parcialmente a eficiência do RS, porque [An-B] = 2 pbs apresenta a menor RT, inclusive é inferior a aquela correspondente a placas de látex vulcanizado na ausência de RS. Nestas condições não houve quantidade suficiente de An-B para promover uma maior densidade de reticulação. Em concentrações de 4 e 5 pbs de An-B tanto a DV como a RT são maiores que as correspondentes quando o látex é vulcanizado na ausência de RS. Para vulcanizar o látex com feixe de elétrons sugere-se 4 pbs An-B/0,2 pbs KOH/0,1 pbs HPT-B e uma dose de 50 kGy.

Quando se compara o efeito de raios gama e feixe de elétrons na vulcanização do látex livre de RS, observa-se um efeito de taxa de dose, tanto na DV como RT, que são significativamente diferentes. Portanto o látex doado pela Johnson & Johnson contém substâncias que promovem este fenômeno. Desta forma é difícil observar, pelos resultados obtidos, o efeito da taxa de dose na RT, quando o látex é vulcanizado na presença do RS.

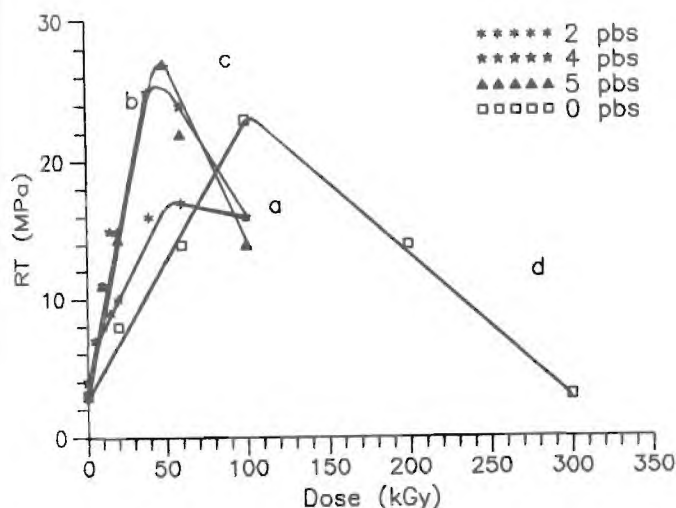


Figura 4 Efeito da [An-B] na DV e RT do látex vulcanizado com feixe de elétrons.

Tabela 1 Efeito da [An-B] na RT e na DV de placas de látex vulcanizado com raios gama e feixe de elétrons.

[An-B] (pbs)	RAIOS GAMA		FEIXE DE ELETRONS	
	RT(MPa)	DV(kGy)	RT(MPa)	DV(kGy)
0	12,5	180	24	110
1	15,5	75	-	-
2	16,0	50	18	50
3,5	14,5	9	-	-
4	-	-	26	50
5	13,0	9	27	50

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Johnson & Johnson pela doação do látex, a Tintas Coral pela doação do acrilato de normal butila e a Penwalt pela doação do hidroperóxido de tercio butila.

REFERÊNCIAS

- [1] MAKUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). pag. 91-99.
- [2] MACHI, S. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). pag. 1-x.
- [3] UTAMA, M. Viena, IAEA, 18/1/90. (IAEA-RU-2080). (Final Report).
- [4] AROONVISOOT, P. & MAKUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). pag. 305-318.
- [5] ARAUJO, S. C.; CANAVEL, V.; SOUZA, A.; GUEDES, S. M. L. Anais do X congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Águas de Lindóia/SP, 8-10/12/92. In press.
- [6] ZHONGAI, C. & MACHUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Research Energy Inst. 1989. (JAERI-M-89-228). PAG. 326-335.
- [7] PUIG, J. R. Atomic E. Rev., 9 (2): 373-397, 1971.
- [8] GUEDES, S. M. L. & SOUZA, A. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo/SP, 5-7/11/91. (Vol I., pag. 187-193), 1991.
- [9] SOUZA, A.; CANAVEL, V. ARAUJO, S. C.; GUEDES, S. M. L. Anais do IV Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro/RJ, 5-10/7/92. (Vol. I, pag. 345-348), 1992.
- [10] DEVENDRA, R. & MACHUUCHI, K. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). pag. 290-304.
- [11] THOMAS, F. V. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). pag. 178-188.
- [12] QUIROZ, A. A. A.; JULIO, C. A.; HIGA, D. Z. Anais do V International Macromolecular Colloquium. Gramado/RS, 20-24/9/1992. pag. 48.

SUMMARY

Radiation vulcanization of natural rubber latex, 60% DRC, was by electrons beam and gamma rays in the presence and absence of n-BA/KOH/t-BHP. The irradiated latex stability, that was studied relating to viscosity was not affected by dose rate but it was affected by irradiation dose. During the storage time the instability of irradiated latex was a reversible and pronounced process for electrons beam irradiation. The quality of plates from irradiated latex that was valued by tensile strenght at rupture improves in the presence of n-BA/KOH/t-BHP. Electrons beam irradiation requires larger vulcanization dose and [n-BA] than gamma irradiation.