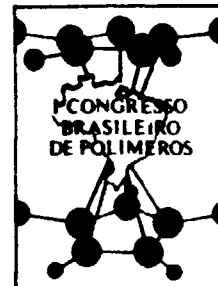




A INFLUÊNCIA DO SENSIBILIZADOR RADIOLÍTICO NA VULCANIZAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL INDUZIDA POR RADIAÇÃO IONIZANTE.

SELMA M. L. GUEDES, ÁUREA DE SOUZA
 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
 IPEN-INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
 Cidade Universitária - Pinheiros
 05508 - São Paulo - Brasil



A vulcanização do látex de borracha natural foi induzida por radiação ionizante, ao invés de ser induzida termicamente na presença de enxofre. Raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , e feixe de elétrons com 1,5 MeV de energia, provenientes de um acelerador Dynamitron (25 mA), vulcanizaram o látex de borracha natural, concentrado a 60%, na presença de radiosensibilizadores (CCl_4 e acrilato de n-butila). A influência desses sensibilizadores foi avaliada em função da dose de vulcanização. Os resultados experimentais mostram que o acrilato de n-butila (volátil) pode substituir o CCl_4 (tóxico) na aplicação industrial deste processo.

VULCANIZAÇÃO, RADIAÇÃO, BORRACHA, LÁTEX, RADIOSENSIBILIZADOR.

INTRODUÇÃO

O processo de vulcanização do 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 (VLBNR) [1-3]. Consiste em um método de reticular o 1-4 cispoliisopreno, disperso em fase aquosa, que acontece como consequência da interação da radiação ionizante (feixes de elétrons ou raios gama) com as moléculas poliméricas da borracha [4].

Os produtos obtidos pelo processo VLBNR apresentam melhores propriedades relativas aos aspectos de saúde, toxicológicos e ambientais, do que aqueles obtidos pelo processo térmico convencional, porque:

a) não contém S, ZnO e nem nitrosaminas, portanto quando incinerados não produzem poluentes. Como 60% do látex concentrado de borracha natural é transformado em luvas de diferentes tipos, o processo VLBNR encontra importante aplicação na fabricação de luvas descartáveis (luvas cirúrgicas e luvas para manipulação de materiais contaminados), contribuindo para diminuir a poluição ambiental;

b) apresentam baixa citotoxicidade. Sabe-se que materiais com alta citotoxicidade (borracha vulcanizada com enxofre) quando em contato com as células do corpo causam problemas de saúde. Cateteres urinários podem provocar uretrites e estreitamento da uretra. Por isso o processo VLBNR encontra aplicações na fabricação de suprimentos médicos, artefatos que estarão em contato com alimentos e brinquedos que poderão ser colocados na boca;

c) alta transparência (98% contra 75% pelo processo convencional) e maciez. Por isso encontram muitas aplicações médicas, como balões óticos a LASER, drenos, luvas, cateteres,

etc.

Na década de 60 muitas pesquisas sobre VLBNR foram realizadas na Inglaterra, na Rússia e em outros países [5]. Entretanto na década de 70 o interesse por esse processo foi insignificante devido a inviabilidade econômica. Porém, em 1982, a IAEA retoma essas pesquisas, juntamente com o Japão e outros países asiáticos, com o objetivo de tornar esse processo comercial [6].

Recentemente, as pesquisas para tornar o processo VLBNR economicamente vantajoso tem se acentuado, em três aspectos básicos: melhorar a qualidade dos artefatos, desenvolver irradiadores de baixo custo e estudar o processo propriamente dito que inclui a influência de radiosensibilizadores [7-8]. Cálculos realizados indicam que doses menores que 10 kGy, torna o processo competitivo com o convencional [7].

A vulcanização do látex de borracha natural induzida por radiação ionizante, na ausência de sensibilizador radiolítico, requer uma dose da ordem de 200 kGy [9]. Na presença de CCl_4 , que é tóxico, requer 40 kGy [10]. Quando um acrilato monofuncional é usado, pode reduzir a dose até 10-15 kGy [7].

Assim o objetivo deste trabalho é estudar a influência do CCl_4 , que é tóxico e permanece na forma de traços nos artefatos, e do acrilato de n-butila que é volátil, produz artefatos não-tóxicos e reduz a dose de vulcanização da ordem de 3 a 4 vezes, na vulcanização do látex nacional induzida por radiação ionizante.

METODOLOGIA

O látex de borracha natural (LBN), concentrado a 60%, da Win, com alto teor de amônia e contendo 61,50% em borracha seca e 62,01% em sólidos totais, foi vulcanizado por radiação ionizante, na ausência e na presença dos seguintes sensibilizadores radiolíticos: CCl_4 e acrilato de n-butila (An-B).

O CCl_4 e KOH , fornecidos pela Carlo Erba, o An-P doado pela Coral, o ácido láurico, doado pela Henkel, foram utilizados sem qualquer purificação. Todos esses reagentes são de grau analítico.

A emulsão de CCl_4 foi preparada de forma que a concentração de CCl_4 corresponda a 5% em peso de borracha seca (5 pbs) e a concentração do laurato de potássio (LK) a 0,5 pbs. O volume total da emulsão foi calculado de forma que o total de sólidos no látex seja diluído para 50%. Uma parte da solução de LK (2/3) foi adicionada ao látex para aumentar a estabilidade química, enquanto que o restante é agitado vigorosamente com CCl_4 , por 30 minutos e adicionado imediatamente ao látex. Essa mistura é agitada brandamente por uma hora e deixada amadurecer por 16 horas, à temperatura ambiente, antes de ser irradiada.

Como a estabilidade do LBN decresce com o aumento do An-B, foi adicionado 0,2 pbs de KOH a 10%. O LBN foi diluído a 50% em total de sólidos com uma solução de amônia a 1,7%. O An-B foi adicionado gota a gota ao látex em agitação. Após agitação branda de uma hora, o látex é deixado em repouso por 16 horas, à temperatura ambiente, antes de ser pré-vulcanizado pela radiação.

As irradiações foram realizadas com feixe de elétrons provenientes de um acelerador de elétrons Dynamitron ($E=1,5\text{MeV}$; $I=25\text{mA}$), taxa de dose de $22,4\text{kGy/s}$ e com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , tipo pano râmica da Yoshizawa Kiko Co LTD (atividade inicial de 5000Ci), com taxa de dose de $0,4\text{kGy/h}$, a 10cm . Todas as irradiações foram feitas à temperatura ambiente e na presença de ar. O intervalo de dose estudado foi de 0 a 200kGy e o intervalo de concentração dos radiosensibilizadores foi de 0 a 20pbs. Por ta-amostras de vidro pyrex selado de 130ml , contendo 100ml de látex foram utilizados nas irradiações com raios gama. Placas de Petri cobertas com Rolopac foram utilizadas nas irradiações com feixes de elétrons.

O látex irradiado foi deixado em repouso durante 24 horas, à temperatura ambiente, filtrado com peneira de aço inox de 115Mesh e coagulado em um porta-amostra de vidro pyrex (dimensões internas: $17\text{cm} \times 19\text{cm} \times 0,3\text{cm}$), durante aproximadamente dois dias, à temperatura ambiente.

Essas placas de látex foram lavadas com água destilada durante 24 horas e secas à temperatura ambiente, ao ar. Para os ensaios de tração, essas placas foram aquecidas a 70°C por 5 horas e cortadas, 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 ($0,001 \times 2\text{mm}$). Os ensaios de tração foram realizados com um dinamômetro da Instron, modelo 1125.

A viscosidade do látex irradiado foi obtida com um viscosímetro da Brookfield, utilizando o spindle nº 1 ou nº 2.

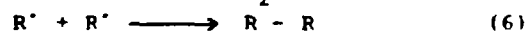
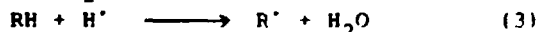
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando as moléculas de borracha, contidas no látex são irradiadas com radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons), átomos de hidrogênio ($\text{H}\cdot$) 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 $\text{H}\cdot$ formado com elevada energia cinética, reage com outro $\text{H}\cdot$ (reação 5) ou arranca outro $\text{H}\cdot$ 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:



onde RH representa a molécula de borracha, $\text{A}\cdot$ o radical formado na radiólise da água, $\text{R}\cdot$ o radical polimérico e R-R a borracha reticulada.

Nota-se que o grau de reticulação depende da concentração de radicais formados, a qual depende da dose e do valor G (G é o número de radicais formados por 100ev de energia absorvida) de cada composto. Pela Tabela 1 pode-se observar a importância e a função do radiosensibilizador na vulcanização do látex de borracha natural induzida pela radiação. A molécula de borracha natural

Tabela 1 - Valor G para alguns compostos contendo átomos de cloro

COMPOSTO	G
borracha natural	0,5
1,2 dicloroetano	41,0
clorofórmio	59,5
CCl_4	70,0

apresenta um valor G muito baixo indicando que a velocidade de reticulação é lenta. Pela adição de compostos com alto valor de G, ao látex, pode-se esperar um aumento na velocidade de reticulação. A presença de átomos de cloro favorece a reticulação. CCl_4 produz 140 vezes mais radicais que a borracha natural, irradiada com a mesma dose.

Quando a borracha seca ou o látex de borracha natural é submetido à radiação ionizante, o tempo de exposição para obter um grau satisfatório de reticulação é muito longo. Isto significa que a dose de vulcanização

ção (DV) é elevada e constitui um obstáculo para a sua aplicação industrial. Portanto a redução de custos de irradiação é importante. DV abaixo de 10kGy torna este processo vantajoso do ponto de vista econômico [7].

Compostos orgânicos podem produzir radicais livres com doses de irradiação baixas, os quais reagem facilmente com as moléculas de borracha. Tais compostos orgânicos são chamados de radiosensibilizadores ou agentes radiosensíveis.

A figura 1 mostra claramente o efeito da radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) no látex de borracha natural, contendo 5pbs de CCl_4 e 0,5pbs de LK (curvas 3 e 4). A resistência à tração na ruptura (RT) aumenta com a dose de irradiação, indicando a predominância da reação de reticulação, até um valor máximo que corresponde à DV. Doses acima de DV fazem com que a RT decresça como consequência da predominância da reação de cisão molecular.

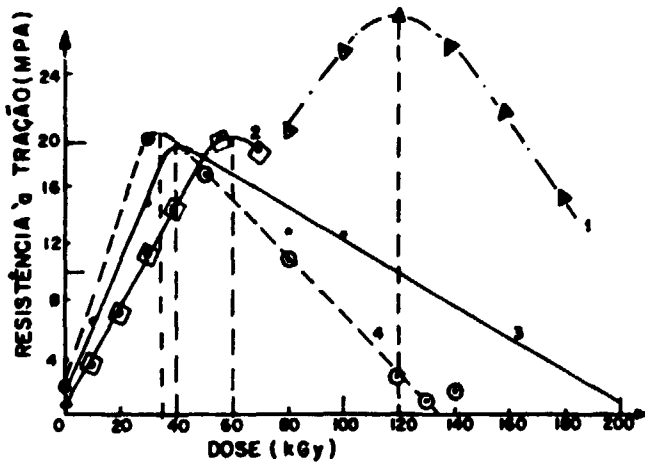


Figura 1. Efeito do CCl_4 na vulcanização do látex de borracha natural

- Curva 1 - Raios gama. Sem radiosensibilizador
- Curva 2 - Raios gama. 5pbs de CCl_4
- Curva 3 - Raios gama. 5pbs de CCl_4 / 0,5pbs de LK.
- Curva 4 - Elétrons. 5pbs de CCl_4 / 0,5pbs de LK.

Nas irradiações com feixe de elétrons a taxa de dose utilizada foi de 80MGy/h enquanto que com raios gama foi de 0,4kGy/h. Como a taxa de dose influencia a vulcanização do látex de borracha natural induzida por feixe de elétrons [8] e, o fator entre as taxas de dose utilizadas foi de 20×10^4 vezes maior para irradiações com feixes de elétrons, pode-se apenas observar que é possível vulcanizar o látex tanto com feixe de elétrons como com raios gama. Nessas condições experimentais as DV foram próximas de 37kGy e as RT foram em torno de 17kGy.

A figura 1 mostra, também, o efeito de CCl_4 e do LK na DV, quando o látex é irradiado com raios gama. Na ausência do radiosensibilizador a DV é de 120kGy (curva 1). Quando se adiciona 5pbs de CCl_4 a DV diminui para 60kGy e na presença de 0,5pbs de LK a DV é reduzida para 40kGy (curvas 2 e 3)

Um acrilato monofuncional, como o acrilato de 2-etilhexila pode reduzir a DV para 30kGy e, quando é utilizado juntamente com CCl_4 a DV é reduzida para 15kGy [7].

CCl_4 é tóxico e o acrilato de 2-etilhexila deixa um cheiro forte e desagradável nos artefatos de borracha, um outro acrilato pode ser experimentalmente.

Quando o látex, contendo 5pbs de CCl_4 /0,5pbs de LK, é irradiado a DV é de 40kGy, enquanto que 1pbs de An-B/0,2pbs de KOH reduz a DV para 32kGy (Figura 2).

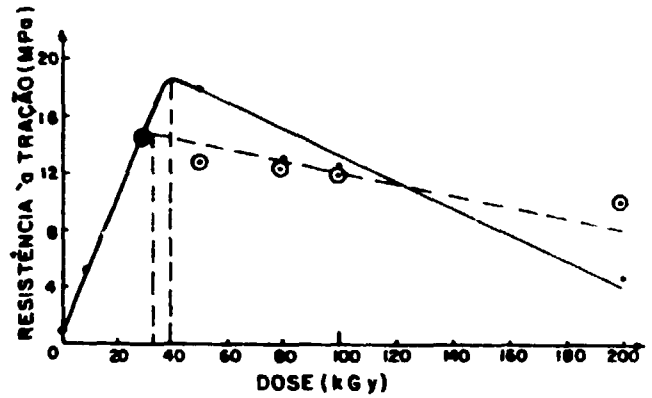


Figura 2. Influência do CCl_4 e do An-B na vulcanização do látex induzido por raios gama.

- 5pbs de CCl_4 / 0,5pbs de LK
- - - 1pbs de An-B / 0,2pbs de KOH

A viscosidade do látex indica a estabilidade química. É interessante notar que essa viscosidade é proporcional à dose de irradiação e depende do radiosensibilizador (Figura 3).

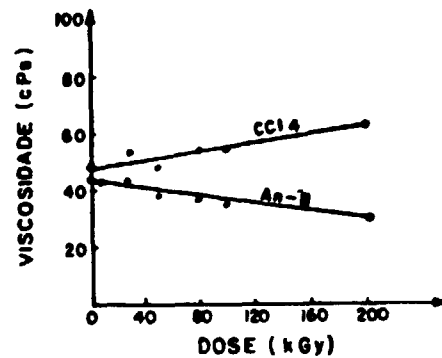


Figura 3. Efeito da dose na viscosidade do látex irradiado com raios gama.

Na ausência de radiosensibilizador a viscosidade do látex não irradiado é em torno de 25cPs. Quando se adiciona o CCl_4 ou An-B, a viscosidade aumenta para, aproximadamente, 45 cPs, indicando que o radiosensibilizador afeta a estabilidade química do látex. Quando o látex é irradiado na presença de An-B, a estabilidade química aumenta com a dose. Raios gama interagem com o An-B diminuindo a sua concentração residual. Quando o látex é irradiado na presença de CCl_4 a viscosidade aumenta proporcionalmente com o aumento da dose. A radiação gama interage com o CCl_4 de tal forma que produz espécies reativas que afetam a estabilidade química do látex.

A Figura 4 mostra o efeito da concentração do radiosensibilizador na RT do látex irradiado com raios gama, com uma dose de 20kGy.

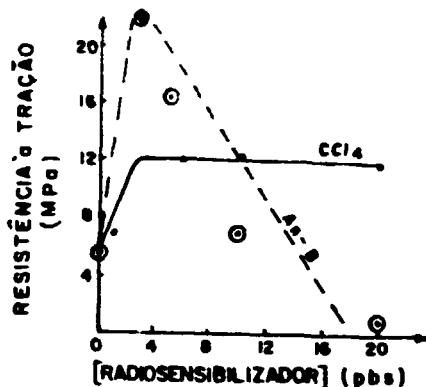


Figura 4. Efeito da concentração do radiosensibilizador na vulcanização do látex irradiado com raios gama (20 kGy).

Quando se aumenta a concentração de CCl₄ a RT aumenta até 12MPa, entretanto, a partir de 3pbs de CCl₄ a RT é constante. Embora radicais livres sejam formados, eles não participam da reticulação, mas afetam a estabilidade química do látex (Figura 5). Quando se aumenta a concentração de An-B a RT aumenta até um máximo de 22MPa e, a partir de 4pbs de An-B a RT decresce acentuadamente, indicando que a dose de 20kGy não é suficiente para interagir com concentrações de An-B maiores que 4pbs, de forma que a concentração residual de An-B afeta significativamente a estabilidade química do látex irradiado. Também 0,2pbs de KOH a 10% não é suficiente para estabilizar o látex contendo concentrações de An-B maior que 4pbs.

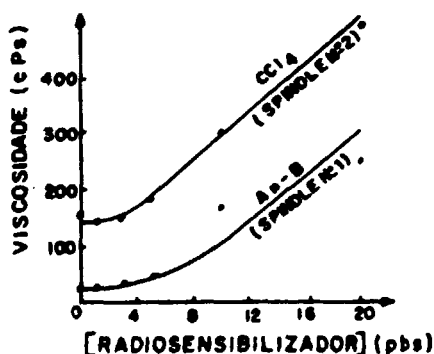


Figura 5. Efeito da concentração do radiosensibilizador na vulcanização do látex irradiado com raios gama (20 kGy)

É importante observar que na Figura 5, as medidas de viscosidade foram obtidas com spindle diferente para cada curva. Portanto não se pode comparar esses valores de viscosidade.

CONCLUSÕES

- Concentrações de radiosensibilizadores (CCl₄ e An-B), maiores que 5pbs, afetam significativamente a estabilidade química do látex irradiado.

- A radiação gama interage com o An-B favorecendo a estabilidade química, mas na presença de CCl₄ a estabilidade química diminui com o aumento da dose.

- A dose de irradiação afeta a viscosidade do látex de forma proporcional, indicando uma interação direta da radiação com o radiosensibilizador.

- LK diminui a DV de 60kGy para 40kGy, quando o látex é irradiado na presença de CCl₄.

- Os resultados experimentais mostram que o látex contendo 5pbs de CCl₄/0,5pbs de LK, quando irradiado com feixe de elétrons ou com raios gama, apresenta DV muito próximas (37kGy) e RT máxima em torno de 17MPa. Portanto o processo de vulcanização do látex de borracha natural pode ser induzido tanto por feixe de elétrons como por raios gama.

- O An-B é um radiosensibilizador mais eficiente que o CCl₄, porque em concentrações menores que de CCl₄ produz borracha de melhor qualidade. Também, apenas 1pbs de An-B reduz a DV para 30kGy, enquanto que 5pbs de CCl₄ reduz para 40kGy.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Tintas Coral SA pela doação do acrilato de normal butila, a Henkel SA pela doação do ácido laúrico.

REFERÊNCIAS

- [1] MAKUUCHI, K. - Progress in radiation vulcanization of natural rubber latex through international cooperation. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228). (pag. 91-99).
- [2] RIDWAN, M. Radiat. Phys. Chem., 25(4-6): 887-92, 1985.
- [3] TSHUSHIMA, K.; MAKUUCHI, K.; YOSHII, F.; ISHIGAKI, I. - Commercialization of productive rubber gloves by radiation vulcanization. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (Jaeri-M-89-228). (pag. 127-131).
- [4] UTAMA, M. Irradiated latex and its application. Viena, International Atomic Energy Agency, 18/1/90. (IAEA-RU-2080). (Final Report).
- [5] TODOROV, M. I. The mechanism of radiation vulcanization of latex. In Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry. DOBO, J. & HEDVIG, P. (ed.), Akademiai Kiado, Budapest, (1967), pag. 749-756.
- [6] MACHI, S. Proceeding of the international symposium on radiation vulcanization of natural rubber latex. Takasaki, Japan Atomic Energy Research Inst., 1989. (JAERI-M-89-228).
- [7] DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K. Development of new sensitizer for radiation vulcanization of natural rubber latex. Relatório final para a IAEA e para a JAERI (1987).

- [8] CHEN, Y. & MAKUUCHI, K. Radiation vulcanization of natural rubber latex with electrons beams. Relatório final para a IAEA (1981).
- [9] LAMM, A. & LAMM, B. Applications des rayonnements en France, 1:139-147, 1966.
- [10] MINOURA, Y. & ASAO, M.J. Appl. Polym. Sci., 5:233 (1961).

SUMMARY

This work made on radiation vulcanization of natural rubber latex process by gamma rays from ^{60}Co source and electron beam of 1.5MeV, 25mA by Dynamitron, instead of classic process using sulfur. The experiment was carried out to study the influence of sensitizers (CCl_4 and n-butyl acrylate) and was reported the vulcanization dose for each sensitizers, related to maximum tensile strenght. The results show the possibility to introduce the volatile sensitizer (n-butyl acrylate) instead of CCl_4 (toxic) in industry applications.