

Plastificantes para Compostos de Borracha

Apresentação

O desenvolvimento de uma nova formulação para fabricação de artefatos de borracha, com características que atendam as especificações onde as exigências são cada vez maiores, leva o "Tecnologista Formulador" a uma constante busca de informações, com o máximo de precisão sobre cada ingrediente a ser empregado na composição.

Quando, devido às necessidades de aplicação e uso o artefato deva ser fabricado com algum tipo de elastômero de alta performance, os cuidados na escolha dos ingredientes são ainda maiores, pois, torna-se imprescindível uma minuciosa análise de cada propriedade dos ingredientes, tais como, características físico-químicas, compatibilidade com os demais elementos da composição limite nos teores empregados, etc., dados que se não analisados cautelosamente poderão provocar falhas com prejuízo irreparável.

A DuPont Dow Elastomers, uma das maiores produtoras mundiais de elastômeros de alta performance com o compromisso de constante orientação a seus clientes, promove a elaboração de mais este artigo técnico, "Plastificantes para compostos de Borracha", com objetivo de um breve auxílio na correta escolha deste ingrediente de composição.

PLASTIFICANTES PARA BORRACHA

Plastificantes são ingredientes que adicionamos nos compostos de borracha para se conseguir basicamente três efeitos desejados, que são:

- Auxiliar de processamento;
- Extendedores (para reduzir custo);

Conseguir algumas propriedades especiais, do composto cru ou após vulcanizado.

Como auxiliar de processamento, o plastificante contribui para redução da viscosidade do composto melhorando a dispersibilidade e incorporação das cargas durante a mistura.

Os plastificantes também proporcionam aos compostos, melhora nos processamentos de extrusão, calandragem, injeção e, ainda, alguns tipos de plastificantes intensificam o efeito de Tack, no composto cru.

É comum, na indústria de borracha, o emprego de altas quantidades de plastificantes em alguns compostos, com a função básica como extensores. Normalmente estes tipos de compostos contêm também elevados teores de cargas.

Compostos altamente carregados utilizam comumente elastômeros de alta viscosidade Mooney, e tais compostos são empregados na produção de artefatos macios (baixa dureza).

Determinados tipos de plastificantes são adicionados nos compostos de borracha para se conseguir melhorar algumas propriedades específicas do artefato final, como por exemplo: resistência à flexão em baixas temperaturas, diminuir a deformação à compressão, melhorar a resiliência, reduzir a inflamabilidade, melhorar a dureza, módulos, etc.

ESCOLHA DO PLASTIFICANTE PARA O COMPOSTO

A escolha do tipo mais indicado de plastificante para um determinado composto de borracha deve ser

orientada por alguns critérios, como :

- a)Compatibilidade entre o polímero e o plastificante;
- b)Volatilidade do plastificante durante o processamento;
- c)Não interferência no sistema de cura do composto;
- d)Resistência à extração por solventes, óleos, graxas (artef. vulcanizados);
- e)Baixa volatilidade em altas temperaturas (artef. vulcanizados);
- f)Resistência à descoloração e tendência ao manchamento;
- g)Segurança de manuseio e toxicidade no artefato final.

a) Compatibilidade entre o polímero e o plastificante.

É de primordial importância a escolha do tipo de plastificante que seja perfeitamente compatível quimicamente com o polímero e demais ingredientes da composição, pois uma escolha inadequada poderá comprometer as propriedades do produto final (normalmente um plastificante incompatível com o polímero, tende a migrar para a superfície do artefato, sendo lentamente extraído).

Como orientação, é aconselhável a escolha de plastificantes com polaridade similar a do polímero utilizado na composição.

b) Volatilidade do plastificante durante o processamento.

Um composto de borracha durante o processamento de mistura e conformação, normalmente atinge altas temperaturas (em alguns casos até 215°C.)

A escolha do plastificante neste caso é de grande importância, visto que determinados tipos tendem a evaporar a altas temperaturas, o que comprometerá as propriedades desejadas do artefato

final. A escolha neste aspecto deverá levar em consideração a temperatura do ponto de fulgor do plastificante.

c) Não interferência no sistema de cura do composto.

Determinados tipos de elastômeros como o policloropreno e outros clorados ou halogenados, ou ainda compostos convencionais quando curados por peróxidos (em certos casos até cura com enxofre) poderão sofrer alterações como, ativação ou retardamento da cura provocadas pela escolha incorreta do plastificante que foi adicionado no composto.

d) Resistência à extração por solventes, óleos e graxas.

É bastante comum o emprego de artefatos de borracha vulcanizada, principalmente em vedações, onde as peças tem contato direto ou indireto com solventes, óleos graxas e outros produtos químicos, que tendem a provocar a extração do plastificante contido no composto de borracha, conseqüentemente alterando as propriedades iniciais.

Alguns tipos de plastificantes sintéticos, como os poliméricos, ou ainda, polímeros de muito baixo peso molecular e da mesma família química do elastômero usado no composto, oferecem vantagens de escolha.

e) Baixa volatilidade em altas temperaturas.

Artefatos de borracha vulcanizada também são largamente empregados em condições de trabalho constante à altas temperaturas, como por exemplo, peças automotivas (mangueiras de radiadores, juntas, vedações, etc.).

A ação do calor contínuo sobre a peça poderá vagarosamente provocar a volatilização do plastificante se a escolha deste for incorreta.

BORRACHA

f) Resistência à descoloração e tendência ao manchamento.

Artigos de borracha vulcanizada, de cor clara, submetidos a ação da luz solar, ou sob efeito de raios infra-vermelho ou ultra-violeta, poderão apresentar certa alteração na cor. Basicamente, neste caso, o fator determinante é a escolha do polímero. Porém, o emprego de plastificantes inadequados poderá acentuar ainda mais o problema.

Alguns tipos de plastificantes (principalmente os aromáticos, derivados de petróleo) poderão causar manchamento na cor do artefato, bem como em superfícies nos quais tais artefatos tenham contato.

g) Segurança de manuseio e toxicidade do artefato final.

Os plastificantes, como os demais ingredientes da composição, são produtos químicos. Portanto, os cuidados básicos de manuseio deverão ser sempre observados. É importante ressaltar que determinados tipos de plastificantes apresentam um cheiro característico, que é, muitas vezes um fator limitante na escolha.

Algumas vezes os artefatos vulcanizados são empregados em condições de trabalho que podem ter contato com produtos alimentícios ou com o corpo humano. Nestes casos, uma atenção cuidadosa deverá ser observada com relação à toxicidade de alguns plastificantes, principalmente os peptizantes.

Classificação dos Plastificantes

Basicamente podemos classificar os ingredientes plastificantes em dois grupos:

- Plastificantes de ação química; e
- Plastificantes de ação física.

Os plastificantes de ação química

são conhecidos também como peptizantes (vide item específico anexo 1).

Os plastificantes de ação física ainda podem ser subdivididos em seis categorias básicas, em função de sua principal ação no composto de borracha, se bem que todos os tipos apresentam alguns efeitos em comum como: redução da viscosidade do composto, diminuição da dureza do artefato vulcanizado, redução na geração de calor durante o processo de mistura e auxiliar no processo de conformação do artefato.

As categorias básicas dos plastificantes são:

- I) Plastificantes de ação lubrificante;
- II) Plastificantes de ação diluente;
- III) Plastificantes de ação encapsulante (homogeneizante);
- IV) Plastificantes de ação solvente;
- V) Plastificantes que melhoram o Tack; e
- VI) Plastificantes específicos.

I - Plastificantes de ação lubrificante.

Podemos dizer que plastificantes desta categoria proporcionam um certo grau de lubrificação entre as moléculas do elastômero, formando uma fina película entre elas, o que facilita o deslizamento de umas sobre as outras. Basicamente esta categoria de plastificantes apresentam uma interação mecânica, nos compostos de borracha.

II - Plastificantes de ação diluente.

Plastificantes de ação diluente ou extensores são ingredientes empregados nas composições de borracha basicamente para reduzir o custo do composto.

Nesta categoria podem ser incluídos os asfaltos oxidados, borracha regenerada e os factices. O uso destes tipos de plastificantes

ainda proporciona aos artefatos extrusados, calandrados e alguns moldados, características interessantes como: melhor restabilidade dimensional, acabamento superficial, redução na formação de bolhas, impermeabilidade superficial, entre outras.

III - Plastificantes de ação Encapsulante (homogeneizantes).

Alguns tipos de cargas reforçantes ou inertes usadas em compostos de borracha como sílicas, caulins, e certos tipos de negro-de-fumo, podem provocar alguma incompatibilidade inicial de mistura, além de alterações no sistema de cura.

Neste caso, quando temos cargas minerais na composição, é conveniente também empregar plastificantes de ação encapsulante ou homogeneizantes como: trietanolaminas, polietilenoglicol, dietilenoglicol, organossilanos e outras, que proporcionam melhor interface e interação (compatibilidade) entre as cargas e o elastômero, além de auxiliar com efeito lubrificante. Caso o composto contenha altos teores de negro-de-fumo de partículas finas, o emprego de alcatrão de pinho auxilia na compatibilidade e principalmente na dispersabilidade deste tipo de carga no composto.

IV - Plastificantes de Ação Solvente.

Nesta categoria de plastificantes estão classificados os derivados de petróleo, como os óleos Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos, bem como algumas resinas da mesma origem. Os plastificantes sintéticos também pertencem a esta categoria.

Entende-se que, durante o processamento de mistura, estes plastificantes penetram nos espaços intermoleculares do elastômero provocando uma redução das forças interativas entre as moléculas facilitando o deslizamento de umas sobre as outras, e, simultane-

amente, cria interfaces ativas de polímero - plastificante - cargas, o que propicia a compatibilidade e dispersão.

Alguns plastificantes sintéticos ainda provocam modificações das condições reológicas do composto, melhorando a resistência à flexão em baixas temperaturas.

V - Plastificantes que melhoram o Tack.

Muitas vezes, em determinados tipos de compostos de borracha, principalmente quando são utilizados elastômeros de baixa polaridade ou muito amorfos, e que seja necessário melhorar a pegajosidade do composto crú, poderão ser adicionadas à composição certos tipos de resinas hidrocarbônicas, vegetais ou fenólicas, que proporcionam sensível melhora no Tack.

Tecnicamente, estas resinas são classificadas como plastificantes especiais. Entre eles podemos citar o Breu, Ésteres de Breu, Cumarona Indeno, resinas hidrocarbônicas, resinas fenólicas modificadas, alcatrão de pinho, asfaltos oxidados, e em alguns casos os plastificantes altamente aromáticos.

VI - Plastificantes Específicos.

Nesta categoria de plastificantes estão os que atuam no composto com funções específicas como: auxiliares de fluxo, aditivos de interface (que atuam na polaridade do composto), aditivos anti-estáticos (que promovem condutividade elétrica do composto), aditivos que auxiliam na desmoldagem, aditivos que reduzem a flambabilidade dos artefatos, etc.

FAMÍLIA DE PLASTIFICANTES

Basicamente os plastificantes para compostos de borracha são divididos em quatro famílias distintas,

que são:

- Plastificantes de origem vegetal;
- Plastificantes de carvão ou piche;
- Plastificantes derivados de petróleo;
- Plastificantes sintéticos.

Os plastificantes vegetais atualmente são pouco utilizados. Na maioria das vezes, o uso se restringe a promover o Tack nos compostos de borracha crú. Entre os mais usados estão o breu e o alcatrão de pinho.

Outros plastificantes de origem vegetal, outrora muito usados em compostos de borracha, como óleo de ricino e óleo de linhaça, hoje são raramente empregados devido a vulnerabilidade dos compostos e artefatos ao ataque de fungos e bactérias.

Os plastificantes originados do carvão ou piche como a cumarona indeno, ainda hoje são usados com alguma frequência em compostos de borracha, principalmente para melhorar a resistência à tração e reduzir o crescimento de trincas em trabalhos dinâmicos. Porém oferecem a desvantagem de limitada aplicação em artigos que serão submetidos ao trabalho em baixas temperaturas.

Os plastificantes derivados de petróleo são os mais largamente usados nas indústrias de borracha. Assim sendo, acreditamos ser interessante estudarmos com um pouquinho mais de profundidade esta família de plastificantes. Porém, nem de longe pensamos em esgotar o assunto.

Plastificantes Derivados de Petróleo

Fundamentando-se na utilização dos óleos plastificantes em borracha, podemos inicialmente separar em duas aplicações, que são:

- Produção do elastômero; e
- Processamento do composto.

A aplicação do plastificante na produção do elastômero, como matéria-prima, é chamada de óleos extensores.

É muito comum na produção (polimerização) de alguns tipos de borracha, como por exemplo certos graus de SBR, BR, IR, e EPDM, conseguir-se polímeros de excelentes propriedades físicas, porém com elevado peso molecular, conseqüentemente muito alta viscosidade, o que torna quase impossível o processamento de mistura e conformação com os equipamentos normais de produção nas fábricas de borrachas. Então, aproveitando as propriedades do polímero e buscando adequá-los aos meios normais de processamento (das indústrias de borracha), os produtores dos polímeros acrescentam quantidades definidas de óleos extensores formando assim "masterbatches". Claro que no desenvolvimento das formulações a quantidade de óleo extensor contido no "masterbatch" deverá ser considerado como óleo, e não como polímero.

Algumas vezes, nos "masterbatch", além do óleo extensor, poderá conter também negro-de-fumo ou cargas minerais, como pré-composto.

A aplicação no processamento do composto é entendido como sendo a quantidade de óleo plastificante considerado na formulação, com o objetivo de promover maior facilidade de processamento, além de proporcionar determinadas propriedades desejadas no artefato final, como já comentamos anteriormente.

Características Químicas Básicas dos Plastificantes Derivados de Petróleo

A química orgânica classifica esta família de plastificantes da mesma maneira como classifica a grande

maioria dos monômeros empregados para a obtenção da borracha, ou seja, hidrocarbonetos.

Desta maneira, podemos entender mais facilmente a compatibilidade entre tais materiais.

Os óleos derivados de petróleo empregados em borracha como extensores ou de processamento, são compreendidos como sendo hidrocarbonetos que contêm entre 25 à 35 átomos de carbono na sua molécula, em que, dependendo da disposição do carbono na estrutura molecular, os óleos podem ser classificados basicamente em três tipos: Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos.

Plastificantes (Óleos) Parafínicos

Estes são hidrocarbonetos parafínicos contendo átomos de carbono combinado com hidrogênio por meio de ligações simples, oferecendo cadeias moleculares lineares ou ramificadas (ver figura 1).

Os plastificantes (óleos), altamente parafínicos (os que tem predominância de moléculas parafínicas), apresentam-se como um fluido quase transparente.

São considerados como não manchantes, têm baixa polaridade e são menos voláteis (mais estáveis) em altas temperaturas.

Os plastificantes parafínicos são mais compatíveis com as borrachas Butílicas e EPDM, apresentando maior dificuldade de incorporação em outros tipos de elastômeros.

Conforme a quantidade de átomos de carbono na cadeia molecular dos plastificantes aumenta, estes tornam-se mais viscosos, pesados e opacos, ou seja, o comprimento da cadeia molecular aumenta e, conseqüentemente, o peso molecular também aumenta.

Plastificantes (Óleos) Naftênicos

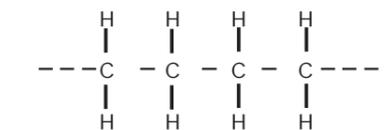
Os óleos naftênicos apresentam uma estrutura molecular bastante parecida com a dos óleos parafínicos, sendo que também neste caso, os átomos de carbono têm simples ligações. Porém, a disposição na cadeia tende a formar anéis cíclicos (ver figura 2). Os óleos naftênicos têm uma boa compatibilidade com a grande maioria dos elastômeros comuns. Assim sendo, podemos acrescentar teores mais elevados (comparativamente aos parafínicos) às composições de borracha.

Os plastificantes naftênicos apresentam uma coloração mais opaca (translúcida). A viscosidade é um pouco maior que a dos óleos parafínicos e também são considerados como não manchantes em artefatos de borracha.

Plastificantes (Óleos) Aromáticos

Os óleos aromáticos apresentam uma estrutura hidrocarbônica primária contendo seis átomos de carbono dispostos em forma de anel, unidos por ligações simples e ligações duplas alternadas (ver figura 3).

FIGURA 1 - Estrutura Molecular do Óleo



Parafínico

ou

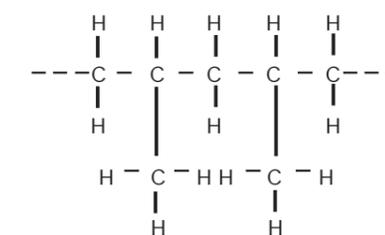
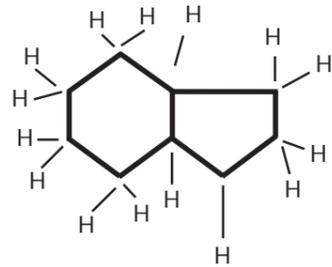


FIGURA 2 - Estrutura molecular do



óleo naftênico
A coloração dos óleos aromáticos é bastante escura. Eles são

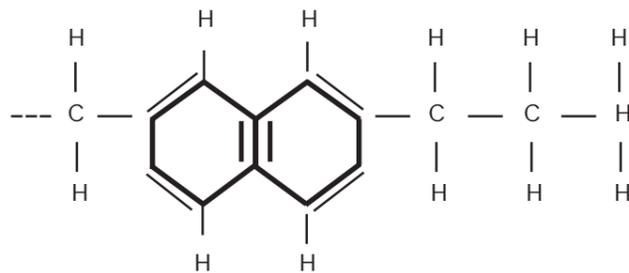


FIGURA 3 - Estrutura molecular do óleo aromático

considerados como plastificantes manchantes em artigos de borracha. A viscosidade dos óleos aromáticos é mais elevada que a dos óleos parafínicos e naftênicos.

A existência das duplas ligações na estrutura molecular dos óleos aromáticos, torna-os muito compatíveis com a maioria das borrachas que possuem cadeias poliméricas insaturadas. Os óleos aromáticos são também muito empregados como extensores na produção de borracha. Porém, este tipo de plastificante é menos estável às altas temperaturas, volatilizando-se com maior facilidade. Por isso, normalmente não são indicados para compostos que estarão sujeitos às altas temperaturas de processamento de mistura ou conformação, ou ainda, quando o artefato vulcanizado irá trabalhar na presença de muito calor.

Os óleos aromáticos também são mais facilmente extraídos em testes de imersão em solventes, principalmente solventes da mesma família

química.

CONSTITUIÇÃO BÁSICA DOS ÓLEOS PLASTIFICANTES

Muito embora, tecnicamente os óleos plastificantes derivados de petróleo sejam classificados nas categorias de "Parafínicos", "Naftênicos" e "Aromáticos", na prática não é possível caracterizar estruturalmente como estando cada

tipo cem por cento enquadrado na sua classificação. Assim, compreende-se como sendo:

- Óleos "Parafínicos", os que têm mais que 55% de hidrocarbonetos parafínicos na estrutura molecular;
- Óleos "Naftênicos", os que têm mais que 35% de hidrocarbonetos naftênicos na estrutura molecular; e
- Óleos "Aromáticos" os que têm mais que 35% de hidrocarbonetos aromáticos na estrutura molecular.

Os plastificantes para borracha ainda podem conter hidrocarbonetos do tipo: Compostos Polares, Asfaltênicos e Olefínicos (ASTM -D-2007)

Os "Compostos Polares" são hidrocarbonetos aromáticos que contém nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Os óleos plastificantes que carregam "Composto Polares" em sua estrutura, poderão provocar alterações no sistema de cura da borracha, além de tornar mais intenso o poder de manchamento dos artefatos vulcanizados.

Os "Asfaltênicos" são hidrocarbonetos aromáticos muito compactos, que tendem a provocar uma dispersão inadequada das cargas no elastômero. Conseqüentemente, o composto torna-se heterogêneo, enrijecido, manchante e propenso a formação de bolhas, bolsões de ar, menor Tack e outros defeitos nos artefatos.

Os "Olefínicos" são hidrocarbonetos aromáticos que apresentam duplas ligações entre átomos de carbono tornando a estrutura pouco estável.

Como parâmetro de referência para escolha de óleos plastificantes, a norma ASTM-D-2226 fixa os valores limites máximos de Hidrocarbonetos Saturados, Compostos Polares e Asfaltênicos para cada tipo de óleo.

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ÓLEOS PLASTIFICANTES DERIVADOS DE PETRÓLEO

Como todos os demais ingredientes de uma composição de borracha, também os óleos plastificantes são considerados como matéria-prima na formulação. Assim sendo, suas propriedades físicas são de grande importância e devem obedecer a parâmetros normalizados. Algumas das propriedades físicas mais importantes e sujeitas à inspeção de recebimento para os óleos plastificantes são:

- a) Cor; conforme ASTM - D - 1500
- b) Densidade, a 15, 6°C (60°F) conforme ASTM -D-1298
- c) Viscosidade SSU, a 98, 9°C conforme ASTM-D-287
- d) Constante-Viscosidade-gravidade "VGC" conforme ASTM-D-2501
- e) Ponto de fulgor (flash point) conforme ASTM-D-92
- f) Ponto de fluidez ou congelamento (four point) conforme ASTM-D-97
- g) Ponto de anilina conforme ASTM-D-622
- h) Índice de refração à 20°C

conforme ASTM-D-1218

Resumindo em uma simples explicação destas propriedades físicas dos óleos, podemos dizer que:

a) Cor

Conforme a norma ASTM-D-1500, a cor é identificada comparando-se à luz refratada através de uma amostra do óleo com a cor de lâminas de vidros coloridos padronizadas.

Quanto maior for o peso molecular do óleo, bem como o conteúdo de compostos polares existentes nele, mais escura será sua coloração.

b) Densidade

A densidade do óleo, algumas vezes chamada também de peso específico, cresce proporcionalmente com o aumento do peso molecular (do óleo), pois, conforme o tamanho da molécula aumenta, torna-se mais complexa, longa e de maior peso. Assim, podemos interpretar que os óleos plastificantes Aromáticos são de densidade maior que os Naftênicos, que, por sua vez, é maior que a dos óleos Parafínicos.

c) Viscosidade SSU (Segundos Saybolt Universal)

Entende-se como viscosidade dos óleos plastificantes a propriedade apresentada por estes de fluir um determinado volume durante um intervalo de tempo pré-determinado a uma dada temperatura (98,9°C conforme a norma ASTM-D-287).

Os óleos plastificantes Aromáticos apresentam viscosidade maior, ou seja, fluem mais lentamente que os óleos Naftênicos (estes têm viscosidade intermediária). Os Parafínicos são menos viscosos.

d) Constante Viscosidade Gravidade "VGC"

Como já estudamos acima, os óleos plastificantes para borracha podem ser classificados como Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos, dependendo da predominância dos hidro-

carbonetos de cada categoria. Mas, sabemos também que embora o óleo esteja classificado em uma determinada categoria, nele poderá também existir hidrocarbonetos das outras categorias, porém, em menores proporções.

A Constante Viscosidade Gravidade "VGC" oferece uma forma de classificação de maior precisão da categoria predominante dos óleos (Parafínicos, Relativamente Naftênicos, Naftênicos, Relativamente Aromáticos, Aromáticos e Altamente Aromáticos), além de informar a compatibilidade de cada categoria com o tipo de elastômero usado na composição, por exemplo: para elastômeros polares como NBR,CR e CSM, os plastificantes Aromáticos são os mais indicados, enquanto que para elastômeros não-polares como EPDM e IIR, os óleos Parafínicos e o Relativamente Naftênicos são mais compatíveis. Os elastômeros comuns como NR,SBR,BR e IR, são bastante compatíveis com as várias categorias de plastificantes. O valor da "VGC" pode ser obtido pela seguinte equação:

$$VGC = \frac{D - 0,24 - 0,022 \cdot \log(VT - 35,5)}{0,755}$$

$D = \frac{\text{densidade do óleo mineral à } 15,6^\circ\text{C}}{\text{densidade da água à } 15,6^\circ\text{C}}$

$VT = \text{Viscosidade SSU à } 98,9^\circ\text{C do óleo}$

O valor da "VGC"corresponde a:

- Óleos Parafínicos
VGC = 0,791 a 0,820

- Óleos Relativamente Naftênicos
VGC = 0,821 a 0,850

- Óleos Naftênicos
VGC = 0,851 a 0,900

- Óleos Relativamente Aromáticos
VGC = 0,901 a 0,950

- Óleos Aromáticos
VGC = 0,951 a 1,000

- Óleos Altamente Aromáticos
VGC = > 1,001

e) Ponto de Fulgor (Flash Point)

O Ponto de Fulgor é a medição do nível de aquecimento, ou seja, a que temperatura o óleo aquecido em condições específicas libera certa quantidade de vapores combustíveis que se inflamam na presença de uma centelha (faísca de ignição).

Na indústria de borracha podemos utilizar o valor da temperatura no Ponto de Fulgor dos óleos plastificantes como um indicador do limite máximo da temperatura de processamento dos compostos, bem como aplicação dos artefatos vulcanizados.

O processamento de compostos ou uso de artefatos vulcanizados além da temperatura "Ponto de Fulgor", poderá provocar volatilização do plastificante comprometendo as propriedades esperadas do composto ou peça vulcanizada.

Na prática, por segurança, indica-se como máxima temperatura de processamento do composto ou aplicação do artefato, um valor mais ou menos 10% abaixo do Ponto de Fulgor tabelado dos óleos plastificantes.

Vale informar ainda que quando o peso molecular do óleo aumenta, o ponto de fulgor também aumenta, enquanto que a volatilidade diminui.

f) Ponto de Fluidez (ou congelamento) Pour Point

O Ponto de Fluidez indica a mais baixa temperatura que o óleo plastificante pode ser submetido e ainda se manter fluido e escoando. A norma ASTM-D-97 indica o método e as condições para a tomada desta medição.

O Ponto de Fluidez pode nos informar qual é a mínima temperatura que o artefato de borracha vulcanizada poderá funcionar em condições tecnicamente apreciáveis.

g) Ponto de Anilina

O Ponto de Anilina indica a temperatura mínima na qual é possível efetuar uma mistura completa em volumes iguais de anilina e óleo plastificante.

Basicamente, o Ponto de Anilina é um indicador de quanto Aromático é o óleo.

O valor do Ponto de Anilina diminui à medida que aumenta o teor de hidrocarbonetos aromáticos no óleo, ou quando a viscosidade do óleo aumenta.

h) Índice de Refração à 20°C

Conforme especificado na norma ASTM-D-1218, o Índice de Refração é obtido através do teste de exposição do óleo a uma fonte de luz monocromática, à uma temperatura de 20°C e operando na raia D do sódio. Os plastificantes de maior peso molecular e estrutura mais complexa, oferecem maior índice de refração.

Portanto, agora que conhecemos basicamente algumas das principais propriedades físicas dos óleos plastificantes derivados de petróleo usados em compostos de borracha, podemos escolher o tipo e propriedade destes com menor margem de erro, em nossas formulações.

Na seqüência veremos a "Tabela 01-3", que apresenta os valores limites das propriedades básicas que necessitamos saber para escolha e indicação dos óleos plastificantes em composições de borracha.

A "Tabela 02-3", oferece algumas orientações sobre a influência dos óleos plastificantes derivados de petróleo sobre as características do composto de borracha no estado cru, e a "Tabela 03-3", nas propriedades após vulcanizado.

A "Tabela 04-3", indica a compatibilidade dos óleos de petróleo com diversos tipos de elastômeros mais comuns processados nas indústrias de borracha.

PLASTIFICANTES SINTÉTICOS ÉSTERES", "MONOMÉRICOS" E "POLIMÉRICOS"

Os plastificantes sintéticos são largamente usados em elastômeros polares de média e alta performance técnica como: NBR, CR, CSM, CPE, Epicloridrinas e Policríticas, principalmente devido a compatibilidade, pois estas famílias de elastômeros são muito sensíveis à composição química dos plastificantes.

Os plastificantes sintéticos também oferecem muito boas propriedades aos compostos de borracha, tanto de processamento como aos artefatos vulcanizados.

Normalmente, os plastificantes sintéticos são indicados quando o artefato vulcanizado deva apresentar superior resistência e performance de trabalho às baixas temperaturas, ou quando as características de resistência à extração por solventes ou produtos químicos for um requisito importante nas peças de borracha, ou ainda, quando ambas as propriedades (resistência às baixas temperaturas e resistência aos solventes) forem necessárias.

A polaridade dos plastificantes sintéticos é dada em função da estrutura química dominante destes, sendo basicamente carbono-oxigênio.

Plastificantes sintéticos com longas cadeias carbônicas são menos polares. A produção de plastificantes sintéticos, é o resultado da reação de diversos tipos de ácidos orgânicos como: Anídridos, Ésteres, Alcoóis, Glicóis e Polióis.

Simplificando, podemos entender que os plastificantes sintéticos podem ser classificados como:

MONOÉSTERES - butil-oleato; é o resultado de ácidos-monobásicos com álcool.

DIÉSTERES - di-2-etilexil-adipato; é

o resultado de ácidos-dibásicos com álcool.

GLICÓIS - trietileno-glicol; é o resultado de ácidos-monobásicos com glicóis.

TRIÉSTERES - tri-2-etilexil-trimelitato; é o resultado de ácidos-tribásicos com álcool (também pode ser reação de ácidos-monobásicos com glicerol).

POLIÉSTERES - mais comumente conhecidos como plastificantes poliméricos; é o resultado da reação de ácidos-dibásicos com glicóis.

Normalmente os plastificantes Monoésteres, Diésteres, Triésteres e Epoxidados apresentam viscosidades baixas, enquanto os plastificantes Poliésteres (poliméricos) apresentam viscosidade mais elevada.

Podemos dizer que as diferenças básicas entre os plastificantes sintéticos de baixa e alta viscosidade no que concerne ao emprego no composto de borracha são:

- Permanência no composto

Os plastificantes sintéticos de alta viscosidade oferecem melhores propriedades de permanência no composto (menor extração) do que os plastificantes sintéticos de baixa viscosidade

- Resistência às Baixas Temperaturas

Os plastificantes sintéticos de baixa viscosidade oferecem melhores propriedades de resistência às baixas temperaturas do que os de alta viscosidade.

- Poder Plastificante no Composto

Os plastificantes sintéticos de alta viscosidade oferecem melhores resultados que os de baixa viscosidade.

- Manuseio

Os plastificantes sintéticos de baixa viscosidade são mais fáceis de manusear do que os plastificantes sintéticos de alta viscosidade.

NOMES TÉCNICOS DE ALGUNS PLASTIFICANTES SINTÉTICOS

A "Tabela 05-3" a seguir, apresenta alguns nomes técnicos, bem como, família de origem dos mais comuns plastificantes sintéticos normalmente vistos em formulações de borracha.

Como orientação de escolha do plastificante sintético mais indicado para uma determinada família de elastômeros em função da principal propriedade desejada do artefato, podemos ver na "Tabela 06-3" algumas referências úteis.

Nota: Vale lembrar que para elastômeros mais polares, convém utilizar também plastificantes mais polares (o inverso também é verdadeiro). Isto permite melhor

- DBP - Dibutil Ftalato(Scandiflex)
- DOP - Dioctil Ftalato(Scandiflex)
- DOA - Dioctil Adipato(Scandiflex)
- Scandinol SP-5(Scandiflex)
- DOS - Dioctil Sebaçato(Scandiflex)
- DIDP - Diisodetil Ftalato(Scandiflex)
- DTDP - Ditridecil Ftalato(Scandiflex)
- TOTM - Trioctil Trimelitato(Scandiflex)
- Viernol XH 8 - Plast. Polimérico(Scandiflex)
- Viernol XH - 14 Plast. Polimérico(Scandiflex)
- Struktol WB 300 - Plast. Éster sintético(Struktol)
- Struktol KW 400 Plast. Éster sintético(Struktol)
- Struktol KW 500 Plast. Éster sintético(Struktol)
- Struktol KW 600 Plast. Éster sintético(Struktol)
- WB 300 - Plastificante polimérico(Seriac)
- SBT - 30 - Plast. Resinoso Éster(Schenectady)
- SBT - 100 - Plast. Resinoso Éster(Schenectady)
- Paraplast - FH - Plast. Polimérico(Parabor)

compatibilidade com o composto.

Abaixo indicamos alguns nomes comerciais de plastificantes sintéticos mais comuns no Brasil:

É aconselhável sempre consultar o fabricante/fornecedor do plastificante para obter com detalhes as características químicas e físicas do produto escolhido.

OUTROS PLASTIFICANTES

Muitas vezes são utilizados como plastificantes, mais precisamente como auxiliar de processamento, alguns tipos de elastômeros de muito baixo peso molecular. Estes se apresentam em forma pastosa ou líquida. Nesta categoria temos algumas borrachas Nitrílicas como a "Hycar 1312" e a Nipol 1312 LV, o

Neoprene FB, Polissulfetos Thiokol LP, e Viton tipo A-100.

Quando esses tipos de plastificantes são adicionados em compostos que utilizam como elastômeros básico polímeros da mesma família, a viscosidade Mooney do composto tende a diminuir, o que facilita o processamento. Uma outra vantagem é que sendo estes plastificantes da mesma família química do elastômero básico, oferecem as mesmas propriedades de resistência à extração por solventes ou outros produtos químicos que o elastômero básico.

Outro tipo de plastificante que comumente é empregado em compostos de borracha são os Fatices. Os Fatices são obtidos à partir de reações entre o cloreto de enxofre (Factis Branco) com óleos vegetais insaturados, ou da reação destes mesmos óleos com enxofre (Factis Amarelo e Marron).

Este tipo de plastificante é usado em compostos extrusados para melhorar a estabilidade dimensional do perfil ou em artefatos moldados de baixa dureza para oferecer um aspecto aveludado na superfície da peça, e ainda reduzir a possibilidade de formação de bolhas.

CONCLUSÃO

Nosso objetivo aqui foi reunir algumas informações básicas sobre mais este ingrediente usado em compostos de borracha que muitas vezes, por escolha inadequada, pode comprometer as características desejadas, seja de processamento ou do artefato vulcanizado.

Sabemos que o universo de informações sobre plastificantes é muito amplo. Assim sendo, um estreito contato com os fabricantes destes produtos poderão nos ajudar na escolha correta para a condição que desejamos.

(Tabela 01-3) - Óleos Plastificantes Derivados de Petróleo

| PROPRIEDADES | Parafínico | Relativamente Naftênico | Naftênico | Relativamente Aromático | Aromático | Altamente Aromático |
|---------------------------------|---------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|---------------|---------------------|
| Densidade Kg/dm ³ | 0,816 a 0,840 | 0,840 a 0,890 | 0,840 a 0,900 | 0,900 a 1,015 | 0,950 a 1,025 | 0,950 a 1,025 |
| Viscosidade SSU (98,9 oC) | 29 a 31 | 32 a 66 | 36 a 41 | 70 a 136 | 70 a 140 | 70 a 150 |
| VGC | 0,791 a 0,820 | 0,821 a 0,850 | 0,851 a 0,900 | 0,901 a 0,950 | 0,951 a 1,000 | > 1,001 |
| Ponto de Fulgor oC | 112 a 260 | 112 a 260 | 140 a 190 | 160 a 260 | 160 a 260 | 160 a 260 |
| Ponto de Fluidez oC | até -15 | até -9 | até -27 | até -20 | até 6 | até 10 |
| Ponto de anilina oC | 75 a 107 | 75 a 107 | 60 a 70 | 35 a 45 | --- | --- |
| Índice de Refração 20 °C. | 1,449 a 1,488 | 1,449 a 1,496 | 1,482 a 1,502 | 1,482 a 1,502 | 1,584 a 1,606 | 1,584 a 1,606 |
| Hidrocarbonetos Aromáticos Ca% | < 10 | < 15 | 0 a 30 | 25 a 40 | 35 a 50 | > 50 |
| Hidrocarbonetos Naftênicos Cn% | 25 a 35 | 25 a 40 | 30 a 45 | 20 a 45 | 25 a 40 | < 40 |
| Hidrocarbonetos Parafínicos Cp% | 60 a 75 | 55 a 65 | 35 a 55 | 25 a 45 | 20 a 35 | < 25 |
| Saturados % | > 65 | > 65 | 35 a 65 | 20 a 35 | < 20 | < 20 |
| Cor | Transparente | Translúcido | Translúcido turvo | Translúcido | Escuro | Muito escuro |

Nota: É conveniente sempre solicitar o certificado de análise das propriedades dos Óleos Plastificantes ao fornecedor, em cada remessa adquirida.

(Tabela 02-3) - Influência dos Plastificantes nos Compostos Crú

| Características | Influência |
|------------------------------|--|
| Viscosidade Mooney | A viscosidade Mooney do composto é muito afetada com a adição de óleos plastificantes. Quanto maior o teor de plastificante (dentro dos limites) maior será o decréscimo da viscosidade do composto. Óleos com viscosidade "SSU" mais elevada como por exemplo os aromáticos, produz menor redução da viscosidade mooney do composto, enquanto os óleos de viscosidade SSU reduzida como os parafínicos, proporcionam maior redução na viscosidade Mooney do composto. |
| Processamento de Mistura | A adição de óleos plastificantes (dentro dos teores limites) nos compostos de borracha auxilia muito a incorporação de cargas e demais ingredientes, proporciona menor geração de calor na mistura em processamento e menor consumo de energia. Os óleos plastificantes aromáticos e naftênicos incorporam-se mais rapidamente que os óleos parafínicos. Também, a escolha de óleos de menor viscosidade SSU permite mais rapidez de incorporação nos compostos de borracha. |
| Processamento de Conformação | O efeito lubrificante oferecido pelos óleos plastificantes derivados de petróleo, auxilia moderadamente nos processos de conformação, como: extrusão, calandragem, injeção, moldagem por compressão e transferência, facilitando a fluidez do composto, reduzindo rebarbas e melhorando a desmoldagem. Alguns plastificantes ainda melhoram o Tack dos compostos, proporcionando melhor uniformidade na união entre camadas de borracha. |
| Vulcanização | A velocidade de vulcanização não sofre influência significativa pelos plastificantes. Pode-se dizer que sistemas de vulcanização por enxofre somente são afetados negativamente quando o teor de compostos polares nos plastificantes são superiores a 10%. Quando o sistema de cura do composto é por peróxidos, é aconselhável evitar o emprego de plastificantes aromáticos. É preferível usar óleos parafínicos. |

(Tabela 03-3) - Influência dos Plastificantes nos Compostos Vulcanizados

| Características | Influência |
|---|--|
| Dureza | A dureza do artefato vulcanizado tende a reduzir com o aumento do teor de óleo plastificante no composto. Plastificantes de viscosidade SSU mais elevada proporcionam um efeito ligeiramente maior na redução da dureza no artefato final. |
| Tensão de Ruptura Alongamento à ruptura e módulos | Com o acréscimo do teor de óleos plastificantes no composto, a tensão de ruptura bem como os módulos tendem a diminuir. Porém, o alongamento à ruptura aumenta. O emprego de plastificantes aromáticos de viscosidade SSU maior, proporciona um pequeno aumento na tensão de ruptura, com diminuição no alongamento à ruptura e módulos. Os plastificantes naftênicos e parafínicos apresentam propriedades semelhantes. |
| Resistência ao rasgamento | A adição de plastificantes nos compostos de borracha provoca redução na resistência ao rasgamento dos artefatos vulcanizados. Se esta for uma propriedade importante do artefato, recomenda-se reduzir a quantidade de plastificante no composto e escolher tipos de cargas reforçantes mais indicadas para tal propriedade. |
| Resistência à abrasão | O emprego de óleo plastificante em si nos compostos, não altera a resistência à abrasão do produto vulcanizado. O que se entende é que com a adição de óleo plastificante na composição torna-se possível aumentar os teores de cargas como negro-de-fumo e sílicas que proporcionam grande incremento na resistência à abrasão dos artefatos vulcanizados. |
| Deformação Permanente a Compressão "DPC" | A deformação permanente à compressão também não sofre significativa influência dos óleos plastificantes. Como regra prática é aconselhável usar pequenas quantidades de óleo, e preferencialmente indicar os parafínicos ou naftênicos de mais alta viscosidade, principalmente devido a melhor resistência a altas temperaturas que o teste de DPC exige. |
| Propriedades dinâmicas | É comprovado que os plastificantes interferem significativamente nas propriedades dinâmicas dos artefatos vulcanizados. Os plastificantes parafínicos de baixa viscosidade melhoram a resiliência, enquanto os plastificantes aromáticos melhoram a resistência a propagação de trincas em testes de flexão, porém a histerese é maior. |
| Flexão a baixas temperaturas | Em se tratando de óleos plastificantes derivados de petróleo, os mais indicados para artefatos vulcanizados submetidos a baixas temperaturas são os parafínicos ou naftênicos de baixa viscosidade e baixo ponto de fluidez. Porém, a escolha do polímero é muito importante e se a condição de baixa temperatura for um requisito extremamente significativo, aconselha-se utilizar plastificantes sintéticos. |
| Descoloração e manchamento | Os plastificantes com maior quantidade de hidrocarbonetos aromáticos são considerados como manchantes. Os plastificantes naftênicos podem provocar pequeno manchamento e os parafínicos podem ser considerados como não manchantes. Porém se submetidos a algumas condições de calor e luz, poderão provocar descoloração do artefato. |

(Tabela 04-3) - Compatibilidade dos Óleos Plastificantes com os Elastômeros

| Tipos de Óleos Plastificantes | Famílias de elastômeros | | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------|-----|----|-----|----|-----|------|-----|
| | NR | SBR | BR | NBR | CR | CSM | EPDM | IIR |
| Parafínico | A | A | A | I | I | I | A | A |
| Relativamente Naftênico | A | A | A | I | I | I | A | A |
| Naftênico | A | A | A | L | L | L | A | L |
| Relativamente Aromático | A | A | A | L | A | A | L | I |
| Aromático | A | A | A | L | A | A | L* | I |
| Altamente Aromático | A | A | A | L | A | A | L* | I |

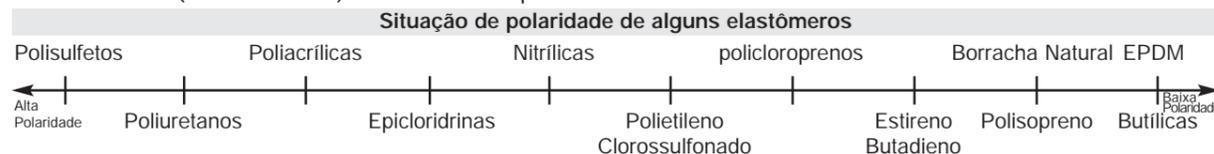
A = Boa compatibilidade
L = Compatibilidade limitada
I = Incompatível
L* = Compatibilidade muito limitada

(Tabela 05-3) Nome Técnico de alguns plastificantes sintéticos

| Família Origem | Abreviaturas Técnicas | Nome Técnico |
|----------------|--|---|
| Adipatos | DBEA DBEEA DOA DIDA DINA | Dibutoxietyl Adipato Dibutoxietyloxyetyl Adipato Diocetyl Adipato Diisodecyl Adipato Diisononyl Adipato |
| Epoxis | ESO G60 G62 IOES | Óleo de soja epoxidado Óleo de soja epoxidado Óleo de soja epoxidado Isoocetyl Epoxi Estearato |
| Fosfatos | IDdPF TrAF | Isodecyl Difenil Fosfato Triailil Fosfato |
| Ftalatos | BBP DBP DIDP DOP DUP DTDP | Butilbenzil Ftalato Dibutil Ftalato Diisodecyl Ftalato Diocetyl Ftalato Diundecil Ftalato Ditridecyl Ftalato |
| Poliméricos | 25P 300P 330P 7046P 7092P | Polimérico Sebaçato Viscos. 200.000 CPS Polimérico Viscosidade 3.300 CPS Polimérico Viscosidade 5.800 CPS Polimérico Gluterato Viscos. 12.000 CPS Polimérico Gluterato Viscos. 24.000 CPS |
| Trimelitados | TIDTM TOTM TIOTM | Triisodecyl Trimelitato Triocetyl Trimelitato Triisocetyl Trimelitato |
| Sebaçatos | DOS | Diocetyl Sebaçato |
| Glutaratos | DBEEG DBEG | Di Dibutoxietyl Gluterato butoxietyloxyetyl Gluterato |

Nota : Os fabricantes de Plastificantes sintéticos normalmente identificam seus produtos com nomes comerciais próprios. Portanto no caso de dúvidas na indicação, aconselhamos informar ao fornecedor (Fabricante do Plastificante) o nome técnico do produto.

(Tabela 06-3) - Referência para Escolha de Plastificantes Sintéticos



| FAMÍLIA DE ELASTÔMEROS | PROPRIEDADES DESEJADAS | | | | |
|-----------------------------------|---|---|---|---|-----------------------------------|
| | ENVELHECIMENTO EM AR QUENTE | IMERSÃO EM ÓLEO ASTM 1 | IMERSÃO EM ÓLEO ASTM 3 | IMERSÃO EM ÁGUA | RESISTÊNCIA A BAIXAS TEMPERATURAS |
| NBR (BAIXO TEOR DE ACRILONITRILA) | DOA; BBP DOP; DUP 70 horas a 100°C. | BBP ; DOP DOA 70 horas a 100°C. | BBP; DUP IDdPF 70 horas a 100°C. | BBP IDdPF 70 horas a 100°C. | DOA -35°C |
| NBR (MÉDIO TEOR DE ACRILONITRILA) | TOTM DBEA 70 horas a 125°C. | TOTM; DBEA TrAF 70 horas a 125°C. | DOA ; DOP DBEA ; TrAF 70 horas a 125°C. | DOP ; DOA DBEA ; TrAF 70 horas a 100°C. | DBEA DOA -25°C |
| CR | BBP ; DUP IDdPF 70 horas a 100°C. | BBP IDdPF 70 horas a 100°C. | DUP BBP 70 horas a 100°C. | DOA DUP 70 horas a 100°C. | DOA -30°C |
| CSM | DOP DOS 7 DIAS à 121°C | --- | --- | DOP DOS 7 DIAS à 70°C | DOS -20°C |
| CPE | DOP TOTM ; G-62 168 horas a 150°C | TOTM TEOTM 70 horas a 100°C. | DOP TOTM 70 horas a 100°C. | --- | DOP G - 60 -20°C |

**Anexo I
PEPTIZANTES**

Os peptizantes são ingredientes químicos que ao serem adicionados ao elastômero, no começo do processo de mastigação, provocam o início da formação de radicais livres e a fixação de moléculas de oxigênio nas macromoléculas do elastômero, pré-cisalhadas pela ação mecânica do misturador.

Pode-se entender então, que os peptizantes funcionam como auxiliar químico de plastificação ajudando o trabalho mecânico do misturador no efeito de redução do comprimento das cadeias macromoleculares e diminuição do peso molecular médio do elastômero, impedindo ainda, que os radicais livres tornem a se reagrupar.

Na prática podemos dizer que a ação dos peptizantes nos oferece os seguintes benefícios:

- Reduz o esforço mecânico do misturador
- Reduz o tempo de mastigação (Plastificação)
- Reduz o consumo de energia na mastigação
- Reduz a geração de calor durante a mistura
- Aumenta a segurança de pré-vulcanização

- Melhora o Tack (alguns tipos de peptizantes)

A quantidade normalmente empregada de peptizantes em compostos de borracha situa-se entre 0,1 a 0,5 PHR dependendo do tipo usado e do elastômero a ser peptizado.

Os peptizantes são utilizados somente em compostos de Borracha Natural, Polisopreno, alguns tipos de SBR e Policloroprenos.

O efeito químico da maioria dos peptizantes é interrompida completamente quando são adicionados ao composto (durante a mistura) outros ingredientes de categoria sulfurosa como por exemplo: enxofre, acelerador, factis, etc.

Alguns tipos de ingredientes peptizantes que apresentam radicais mercaptã em sua estrutura química, poderá afetar a velocidade de cura dos compostos, tendendo a acelerar a vulcanização.

Vale informar também que os peptizantes podem afetar a resistência ao envelhecimento, bem como, degradação das propriedades mecânicas dos elastômeros. Assim, aconselha-se a utilizar dosagens dentro do recomendado, seguindo sempre as orientações do fornecedor.

Certos tipos de peptizantes devem ser manipulados cuidadosamente observando o uso de equipamentos de proteção individual. Também, estes peptizantes não devem ser usados em compostos para fabricação de peças que terão contato com produtos alimentícios.

Normalmente os ingredientes peptizantes pertencem às seguintes famílias químicas :

- Derivados sulfonados
- Sais do pentaclorotiofenol
- Mercaptãs aromáticas
- Hidrazinas aromáticas
- Derivados de imidazol

Alguns nomes comerciais são :

- Renacit - 7 (Bayer)
- Renacit - 11/WE (Bayer)
- Peplas - 222 (Parabor)
- Struktol A 86 (Degussa)
- Serial A 46 (Seriac)
- Vanax 552 (Vanderbilt) - Para policloroprenos modificados com enxofre.

Matéria elaborada por:
Valdemir José Garbim, Consultor Técnico da Du Pont Dow Elastomer