

# PROBLEMAS DIÁRIOS NA MANUFATURA DE ARTEFATOS DE BORRACHA

Artigo elaborado por: Marcelo Silva, da Flexsys.

No cotidiano de uma fábrica de artefatos borracha nos deparamos com uma série de problemas que são comuns, e às vezes relativamente simples de serem resolvidos. Neste trabalho nós dividimos alguns desses problemas em 4 categorias, conforme descrito abaixo, e fizemos uma breve análise de suas prováveis causas e possíveis soluções.

- I. Estabilidade dos produtos químicos para borracha
- II. Variabilidade devido à mistura
- III. Problemas de qualidade durante a moldagem
- IV. Falhas no acabamento do artefato de borracha

## I. Estabilidade dos produtos químicos para borracha

A maioria dos produtos químicos utilizados na fabricação de artefatos de borracha estão sujeitos a variações. Por exemplo, polímeros podem variar sua viscosidade, as cargas podem possuir níveis variáveis de contaminações, como umidade. Alguns desses produtos podem sofrer alterações em aparência, pureza ou desempenho funcional sob condições impróprias de estocagem. A seguir uma lista dos produtos mais sensíveis e seus indicativos de mudança de qualidade.

### I-a. Aceleradores a base de sulfenamidas: CBS, TBBS, MBS, DCBS

As sulfenamidas estão sujeitas à degradação com o tempo. Essa degradação é acelerada na presença de umidade, alta temperatura de estocagem ou contaminações com materiais básicos. Assim que a sulfenamida degrada, várias mudanças perceptíveis ocorrem:

(1) Amina livre é liberada. Isto é caracterizado por um cheiro de “peixe”. Em casos extremos de degradação a quantidade de amina liberada pode ser suficiente para ocasionar desconforto pessoal no manuseio. Em estocagens prolongadas a quantidade de amina livre contida não é uma medida mais

correta da degradação, uma vez que as aminas são voláteis e podem escapar através da embalagem.(2) A quantidade de insolúveis em metanol ou éter aumenta. Os insolúveis são produtos da degradação, incluindo MBTS e sais de amina. Com o progresso da degradação das sulfenamidas há um decréscimo no tempo de scorch, queda na velocidade de cura e leve redução do módulo.

Em outras palavras, a sulfenamida degradada, lentamente vai tomando as características da cura com MBTS. Degradações consideráveis podem ocorrer antes das sulfenamidas serem funcionalmente usadas em borracha. Em geral, não se recomenda utilizar produtos com um teor maior que 1% de amina livre, por causa do desconforto potencial que pode vir a ocasionar ao trabalhador.

Sulfenamidas com teor de insolúveis maior que 5% devem ser testadas na borracha e alguns ajustes podem se fazer necessários no composto. Todas as sulfenamidas com mais de um ano de uso devem ser consideradas suspeitas. Amostras com menos de um ano somente há necessidade de checagem se foram molhadas, tiverem odor de amina livre ou se foram expostas a estocagem acima de 50°C.

### I-a.1. Ditioniofosfato de Zinco: ZBPD

Cristais tendem a se formar sobre resfriamento. Eles podem ser redissolvidos sem perda de desempenho durante a mistura e aquecimento.

### I-b. Agentes de cura: I-b1. Doador de Enxofre:

Ditiomorfolina - DTDM

A degradação é caracterizada pela cor amarela e odor de amina. Materiais nestas condições não devem ser usados sem checagem laboratorial. Odor intenso de amina pode ocasionar problemas pessoais devido à exposição.

## I-b.2. Enxofre Insolúvel

O enxofre insolúvel irá se transformar em enxofre solúvel com o tempo, portanto, irá alterar a sua tendência de não aflorar. Esta mudança é acelerada por temperaturas altas e pela presença de materias básicos. A temperatura de 110°C a conversão de enxofre insolúvel para solúvel ocorre imediatamente. O enxofre insolúvel não deve ser estocado muito próximo de sulfenamidas e outros materiais básicos. A amina livre das sulfenamidas favorece a mudança de enxofre insolúvel para enxofre solúvel.

## 1-c. Antidegradantes:

### Parafenilenodiaminas substituídas (6PPD)

Todos os parafenilenodiaminas substituídos estão sujeitos à degradação oxidativa. Condições extremas de exposição ao ar, tempo e temperatura devem ser evitadas. A degradação oxidativa é caracterizada pela queda na pureza, alguma perda de segurança de processamento e redução na proteção ao ozônio. Entretanto, esta é uma reação muito lenta na temperatura de estocagem recomendada ou abaixo desta. Na prática, a degradação oxidativa não tem sido um problema.

## II. Variabilidade devido à mistura

### II-a. Dispersão dos ingredientes de composição

Um dos problemas mais comuns que o químico se depara é o de não atingir uma dispersão satisfatória dos pigmentos na borracha. Dispersão pobre resulta em propriedades físicas baixas, aparência pouco apresentável, artefatos defeituosos e falhas em serviço. A causa para a pobre dispersão pode ser usualmente classificada como sendo devido a:

- Pigmentos ou elastômeros de baixa qualidade ou fora de especificações.
- Concentração de pigmentos.
- Ordem imprópria de mistura dos ingredientes.
- Técnica de mistura imprópria.
- Problemas de equipamento.

A meta a ser atingida em uma mistura de borracha é envolver as partículas dos pigmentos com o polímero, enquanto o pigmento é uniformemente dispersado na borracha. Alguns podem imaginar que a melhor maneira da borracha realizar esta condição seria utilizar uma borracha macia ou líquida. Entretanto, pigmentos mais reforçantes requerem altas taxas de cisalhamento para serem propriamente dispersos, e na prática, usa-se polímeros com a mais alta viscosidade que possam ser manuseados durante a mistura e os subsequentes passos do processo.

Desde que o controle da viscosidade é bastante importante para dispersar os ingredientes propriamente, ações que levem ao controle da viscosidade devem ser consideradas no desenvolvimento de um composto. É de comum acordo que a melhor maneira de se dispersar um pigmento é adicioná-lo no início do ciclo de mistura, quando a taxa de cisalhamento é a mais alta. Entretanto não há um consenso sobre a melhor ordem de adição dos pigmentos. Estudos mostram que para borracha natural e SBR, a ordem preferencial de adição é a seguinte:

Elastômero - Óxido de zinco - Negro-de-fumo - Óleo de processo - Acelerador - Ácido esteárico - Enxofre

Também, produtos ácidos e produtos básicos não devem ser adicionados simultaneamente. Por esta razão, o ácido esteárico não deve ser adicionado com o óxido de zinco, pois, provavelmente uma má dispersão do óxido de zinco ocorrerá.

#### **Materiais ácidos**

Ácido benzóico

MBT

Ácido oléico

Anidrido ftálico

Resinas ácidas

Ácido esteárico

#### **Materias básicos**

Carbonato de cálcio

Óxido de magnésio

Óxido de zinco

Dióxido de titânio

Sílica hidratada

Carbonato de magnésio

Tanto em misturadores abertos como nos misturadores fechados, concentrações de pigmentos nos rotores podem ser observadas quando se adiciona materiais básicos e

ácidos juntos. Alguns produtos químicos para borracha, tais como certos aceleradores, antidegradantes e enxofre são relativamente insolúveis na borracha nas temperaturas de mistura, o que cria problemas de dispersão.

No caso de agentes de cura pode ocorrer sobrecuras localizadas no artefato final. Obviamente, excelente dispersão do sistema de cura é essencial para se obter a máxima qualidade. Desde que esses ingredientes são adicionados, usualmente, próximo ao final do ciclo de mistura, dispersões insatisfatórias são comuns de ocorrer, especialmente se a mistura em cilindro for insuficiente. Esta é, portanto, a razão pela qual as propriedades físicas exibidas nas mistura feitas em laboratório divergirem daquelas feitas na fábrica.

## II-b. Efeito da má dispersão de negro-de-fumo

A Tabela 1 resume a influência da dispersão do negro-de-fumo nas propriedades de tensão. A tensão de ruptura e o rasgamento caem dramaticamente, mas o módulo e a dureza são insensíveis às mudanças no nível de dispersão. Isto mostra a dificuldade em se usar dureza como critério único de controle de qualidade do artefato.

As propriedades dinâmicas também podem variar em res-

Dispersão	Tensão de Ruptura	Rasgo	Dureza	Módulo a 300%
%	Psi	Psi	Shore A	Psi
98,5	3210	371	52	1110
97,0	3060	370	54	1200
93,0	2880	350	53	1170
89,0	2750	347	56	1090
75,0	2410	335	54	1030

**Tabela 1. Efeito da má dispersão de pigmentos nas propriedades físicas**

posta a má dispersão do negro-de-fumo, como pode ser visto na Tabela 2. Testes de fadiga dependem da distribuição

uniforme dos componentes da mistura para evitar alta concentrações localizadas de tensões. Em contraste, testes que medem o desenvolvimento de calor (heat build up) não sofre influência da dispersão do negro de fumo, e sim do tipo de negro-de-fumo utilizado.

## II-c. Outros fatores que determinam a qualidade da mistura

Dispersão %	Fadiga Kciclos	Desenvolvimento de Calor °C
98,5	43,2	130
97,0	41,2	125
93,0	29,9	127
89,0	16,8	130
75,0	10,2	129

**Tabela 2: Efeito da má dispersão de pigmentos nas propriedades dinâmicas**

Além da ordem de mistura discutida anteriormente, o tamanho da mistura, a velocidade dos rotores, a pressão do pistão podem também influenciar a qualidade do composto misturado em misturador fechado.

A Tabela 3 descreve alguns resultados obtidos com um composto de EPDM misturado com 90%, 100% e 115% da carga "ideal" de um misturador fechado, usando tempo idêntico de 4,5 minutos e a técnica de mistura chamada "up side down". Estes dados mostram que uma boa dispersão do negro-de-fumo e uma viscosidade uniforme foram obtidas, mas a temperatura de descarga teve uma variação de 11°C. Se este composto tivesse os agentes de cura, como nas misturas em um estágio, o tempo de scorch iria variar amplamente como resultado do histórico de variação de temperatura. O tamanho da mistura, portanto, influencia o desenvolvimento de calor no misturador fechado. A seleção não apropriada do tamanho da mistura pode ter uma significativa influência na tendência de queima prematura do composto. Dois fatores adicionais a serem considerados na mistura em

misturador fechado é a pressão do pistão e a velocidade dos rotores. Em geral, a pressão do pistão deve ser suficiente para manter o composto dentro da câmara de mistura, entretanto, pressão excessiva não irá contribuir para melhorar a qualidade da mistura.

Carga, %	90	100	115
Dispersão, %	97,0	99,0	98,5
Viscosidade Mooney (ML1+4 À 100°C)	49	49	49
Temperatura de Descarga, (°C)	102	108	113

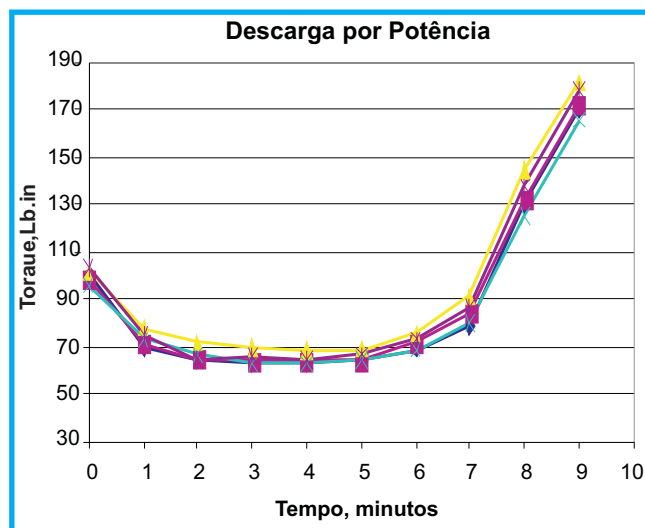
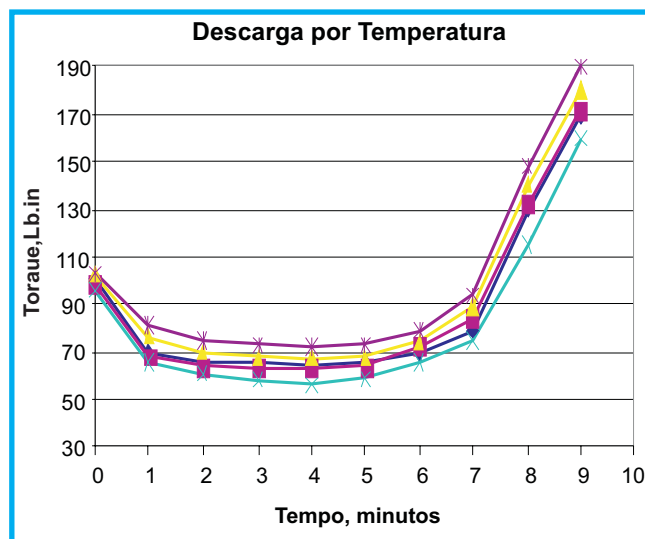
**Tabela 3. Efeito do tamanho da mistura no misturador fechado - EPDM**

Variando a velocidade do rotor, por exemplo, de 28 a 48 rpm, no misturador fechado, usando-se como referência o mesmo composto de EPDM, mencionado anteriormente, não há alteração na qualidade da mistura, desde que, sejam descarregadas a um consumo de energia constante. Somente a temperatura de descarga aumenta com o aumento da velocidade dos rotores, portanto podendo afetar a segurança de processamento. Entretanto, é possível, para alguns polímeros que são sensíveis à temperatura, amolecerem o suficiente para produzirem uma baixa taxa de cisalhamento e não dispersar adequadamente os pigmentos.

## II-d. Integrador de Potência ("Power Integrator")

Uma excelente técnica para garantir a uniformidade das misturas é a descarga através do controle de energia, como pode ser visto na Figura 1. Estudos tem mostrado que se obtém redução do tempo de mistura acima de 50% quando se utiliza como critério de descarga o consumo de energia, ao invés de se utilizar a temperatura ou o tempo como critério de descarga.

## III. Problemas de qualidade durante a moldagem



**Figura 1: Comparativo das curvas de descarga de viscosidade Mooney por Temperatura versus Potência**

Uma vez que o composto foi propriamente misturado, o próximo passo, geralmente, é a vulcanização para se obter a forma do artefato desejada. Uma variedade de problemas podem ocorrer durante a vulcanização e alguns daqueles relacionados com a moldagem serão considerados a seguir.

## III-a. Porosidade

Porosidade é frequentemente resultado da falta de vulcanização. Esta causa pode ser reconhecida pela concentração de buracos vazios no centro da parte moldada. Gases são gerados durante a vulcanização provenientes de componentes voláteis da mistura, como a água. Se o artefato for suficientemente vulcanizado, antes que a pressão seja aliviada, estes gases serão dispersados na borracha e nenhuma porosidade ocorrerá. Entretanto, se o artefato não for suficientemente vulcanizado antes da pressão ser aliviada, o centro do artefato não terá força suficiente para conter os gases. Neste caso estes gases irão se expandir formando vazios e, conseqüentemente, danificar o artefato.

Um tipo diferente de porosidade é ar preso. Isto acontece no artefato devido ao ar ficar preso no molde ou na borracha pré-formada não vulcanizada. Isto difere da borracha mal vulcanizada pela presença das bolhas distribuídas sem uniformidade em todo artefato, enquanto que a porosidade por falta de vulcanização está localizada somente no centro do artefato. Usar um composto com viscosidade mais alta, geralmente, ajuda a eliminar o ar preso, pois o ar preso será eliminado durante o escoamento do composto na cavidade do molde.

## III-b. Linhas de escoamento

Dobras visíveis, linhas de escoamento, laminações e rachaduras, são todas evidências da baixa fluidez do composto no molde. Esta condição pode ser causada por excesso de agente desmoldante, molde não totalmente cheio, sujeira ou outras contaminações no molde, composto com viscosidade muito alta não permitindo a fluidez adequada, ou tendência de queima prematura durante a fluidez no molde.

## III-c. Superfícies manchadas e ásperas

Esta condição ocorre como pequenas manchas convexas na superfície do artefato quando este é estirado. É usualmente, o resultado da dispersão inadequada dos aceleradores

ou enxofre durante a mistura e requer alteração no ciclo de mistura para solucionar o problema.

## III-d. Ar preso

Marcas de ar ocorrem na forma de cavidades irregulares, não profundas, na superfície do artefato. Ocorre mais frequentemente em artefatos de borracha de baixa dureza com grandes áreas superficiais e é causado por ar preso entre a superfície da borracha e do molde. Má vulcanização também pode ocasionar esta depressão. Entretanto estes artefatos também irão apresentar porosidade. Será necessário ventilar o molde através da colocação de pequenos orifícios para permitir a saída de ar do molde.

## III-e. Bolhas superficiais

São bolhas localizadas próximas a superfície do artefato, causadas pela não fusão durante a mistura no misturador fechado dos sacos plásticos contendo os produtos químicos. Durante a cura o plástico se funde ocupando, assim, menores espaços na borracha, formando as bolhas. A melhor solução seria a eliminação do contaminante, mas nesse caso deve buscar sacos plásticos com ponto de fusão mais baixo, tais como os sacos com EVA.

## IV. Falhas no acabamento do artefato de borracha

Assumindo que usamos matérias-primas de alta qualidade, que as misturamos convenientemente e empregamos técnicas de cura adequadas, deveríamos ter produzido um produto aceitável. Entretanto, isto não é sempre verdade. A seguir alguns dos problemas comuns associados com o acabamento do artefato de borracha. Estes incluem o afloramento, superfície fosca, contração e deformações e fraca adesão.

### IV-a. Afloramento

O afloramento aparece na superfície do artefato de borracha e pode ser melhor descrito como uma névoa, uma película

contaminante. Isto é na maioria das vezes causado por quantidades excessivas de produtos químicos utilizados, excedendo o limite de solubilidade na borracha. Em alguns casos o fenômeno pode ser utilizado como uma vantagem, como adicionar um excesso de cera, que depois irá aflorar à superfície e ajudar a prevenir a degradação por ozônio e pelo meio ambiente. Um exemplo da complexidade para prever o afloramento é mostrado na Tabela 4. Estes dados mostram a solubilidade do enxofre em vários elastômeros em função da temperatura. Enxofre em excesso é plausível de afloramento. É óbvio que a condição para o afloramento pode variar amplamente dependendo da formulação e condições ambientais de uso.

Temp.°C	Solubilidade do enxofre (gramas por 100 gramas de polímero)		
	NR	SBR	NBR
10	0.8	0.5	0.2
30	1.5	1.0	0.3
50	3.0	3.0	0.6
70	4.5	4.5	1.0
90	8.0	8.0	2.0

**TABELA 4. Solubilidade do Enxofre X Temperatura**

Em muitos casos o afloramento pode ser corrigido através do reaquecimento do artefato de borracha acima do ponto de fusão desses materiais que afloraram. Entretanto, a única solução permanente é reduzir a concentração desses ingredientes ou substituí-los por ingredientes diferentes. Muitos outros produtos químicos além do enxofre podem ocasionar o afloramento, tais como:

- Certos aceleradores, particularmente, os tiuramos e ditiocarbamatos.
- Certos antidegradantes, como os DPPD.
- Retardadores ácidos e produtos da reação do inibidor de pré-vulcanização, CTP.
- Promotores de adesão, como o resorcinol.
- Ceras e resinas incompatíveis ou plastificantes.

É impossível quantificar exatamente o nível de afloramento que ocorrerá para um dado produto químico, desde que o afloramento é altamente dependente da formulação. Por exemplo, acima de 2,5 phr de um acelerador da classe dos tiuramos, já foi usado com sucesso em algumas aplicações, enquanto que em outras, 0,5 phr do mesmo tiuramo exibiu o afloramento. Antidegradantes, também variam em sua tendência de afloramento.

A hidroquinona polimérica, TMQ, não aflorou ao nível de 12 phr em borracha natural, enquanto que o diaril-parafenilenodiamina, DPPD, aflorou com apenas 0,5 phr. É evidente que um antiozonante tem que aflorar para a superfície da borracha para proteger efetivamente a borracha do ataque do ozônio. Outros produtos químicos que temos observado que afloram foram mencionados anteriormente. Especialmente, estes incluem o ácido benzóico, anidrido ftálico, ácido salicílico, resorcinol, plastificantes ésteres, óleos de processo quando adicionados em um polímero polar como, por exemplo, o cloropreno.

O CTP, ciclo-hexil-tio-ftalamida, ocasiona afloramento na concentração de aproximadamente 0,5 phr, devido a formação de ftalamida, que é insolúvel na borracha. Este afloramento pode ser removido através lavagem com água. Algumas vezes, o afloramento pode ser minimizado pela adição de materiais ao composto que impedem a recristalização dos materiais suspeitos. Exemplos são os fáctices, certas resinas, regenerados e certos sistemas de cura, como o ditiocarbamato de zinco (ZBPD) que minimiza o afloramento devido a tiuramos e ditiocarbamatos.

## IV-b. Opacamento

Esta irregularidade superficial parece afloramento, porém se diferencia na medida em que é devido ao ataque do ozônio e não à migração de um produto químico para a superfície. Seu comportamento também é diferente do afloramento convencional, pois não é eliminado por simples enxagu e com água ou solvente ou mesmo por aquecimento do artefato. Este fenômeno é o resultado da formação de produ-

tos secundários chamados “ozonidos”, como consequência da reação entre o ozônio e a borracha. Se o artefato está sob estiramento, ocorre o rompimento do artefato, porém, se não há estiramento ocorrerá o opacamento. Este efeito ocorre, geralmente, em produtos vulcanizados com ar quente e é agravado com pela ação da luz U.V. e da umidade. Em compostos em que a cor não é um ponto crítico, o uso de um antiozonante do tipo parafenilenodiamina ou algum antioxidante como o TMQ seja a melhor maneira de prevenir este defeito.

## IV-c. Contração

Todos os artefatos de borracha sofrem contração depois de vulcanizados, devido à expansão térmica que ocorre nas temperaturas de vulcanização. Como regra geral, considera-se como 2% a contração dos artefatos de borracha, apesar deste valor depender da formulação do composto. Compostos bastante carregados exibem menor contração, uma vez que o volume de borracha presente é menor e as cargas tem uma expansão térmica consideravelmente menor.

Em geral as contrações são controladas pelo desenho apropriado do molde, mas, algumas vezes isto não é suficiente. Para citar um exemplo, mantas de um composto calandrado foram prensadas, e mostraram um encolhimento e expansão desuniforme. A investigação revelou que a causa foi a calandragem excessiva, ocasionando o efeito de anisotropia à manta calandrada. Isto pode ser corrigido calandrando-se à temperaturas mais altas, e em casos extremos, pulverizando a manta pré-formada com estearato de zinco, empilhando-as em um trilho e aquecendo por várias horas à aproximadamente 60°C para aliviar as tensões acarretadas durante a calandragem.

## IV-d. Problemas de adesão

Muitos artefatos de borracha são ligados a partes metálicas ou tecido para reforço. Juntas, coxins, absorvedores de impacto, etc. são alguns exemplos de peças que requerem uma excelente adesão. A perda de adesão pode ocorrer devido a uma gama grande de fatores, tais como, a imprópria sele-

ção do adesivo, o ciclo de cura impróprio, contaminação e a preparação imprópria da superfície a ser aderida. Apesar de não ser uma lista completa das causas, a Tabela 5 e a Tabela 6, a seguir, mostram algumas das possibilidades para avaliar a falha na adesão.

Adesividade à Borracha	
Causa:	Solução:
Borracha pré-curada	Melhorar scorch
Cimento pré-curado	Usar temperatura de moldagem mais baixa ou ciclos de carga do molde mais rápidos
Baixa pressão no Molde	Aumentar a pressão ou encher mais o molde
Afloramento	Reformular o composto
Contaminação	Checar presença de poeira, sujeiras, óleos, etc no molde ou no composto
Falta de Adesividade	Reformular o composto

**Tabela 5: Causas e soluções para problemas de adesividade em compostos de borracha**

Adesão a um Substrato	
Causa:	Solução:
Superfície do substrato	Melhorar limpeza, desengraxe e preparo da superfície
Excesso de solvente no cimento (pegajoso, poroso)	Usar solvente de baixa volatilidade, aumentar o tempo entre a aplicação do solvente e a colagem
Queda galvânica	Evitar o contato de metais diferentes com o metal do substrato, ex.: migalha de aço para limpar latão.

**Tabela 6: Causas e possíveis soluções para problemas de adesividade a um substrato**