



SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS PARA CROSSLINKING

# RETICULAÇÃO DE ELASTÔMEROS VIA PEROXIDOS DE ÚLTIMA GERAÇÃO

CURSO BÁSICO DA TECNOLOGIA DOS ELASTÔMEROS  
CETEPO – RS

Rosane Frank  
Agosto/10



SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS PARA CROSSLINKING

## *HISTÓRICO*

**EMPRESA 100% NACIONAL**

**FUNDADA EM 1992**

**LABORATÓRIO PRÓPRIO**

**SUORTE TÉCNICO NO BRASIL**

**ESPECIALIDADE EM CROSSLINKING**

## PERÓXIDOS

- **DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA PERÓXIDO**
- **RADICAIS LIVRES**
- **ABSTRAEM HIDROGÊNIO DA CADEIA POLÍMERO**
- **ORIGINANDO RADICAIS POLIMÉRICOS**

## PERÓXIDOS

**C - C**

## VULCANIZAÇÃO CONVENCIONAL

**C - S**

**C - S - C**

AS LIGAÇÕES C - S e C - S - C

- ✓ *SE QUEBRAM*
- ✓ *SE REARRANJAM DEVIDO AO CALOR*
- ✓ *ESFORÇOS MECÂNICOS*

## COMPARATIVO FORÇA DE LIGAÇÃO

**MAIOR  
RESISTÊNCIA**



TIPO DE LIGAÇÃO	SISTEMA DE CURA	FORÇA DE LIGAÇÃO KJ
<b>C-C</b>	<b>PEROXÍDICA</b>	<b>350</b>
C-S	BAIXO ENXOFRE	285
C-S-C	TRADICIONAL ENXOFRE	155 - 270

## **PERGUNTAS FREQUENTES**

- ✓ *O que há de novo em peróxidos?*
- ✓ *O que é tempo de meia-vida?*
- ✓ *É possível reticular todos os tipos de polímero?*
- ✓ *Existem ingredientes na formulação que interferem na cura via peróxidos? O que devo fazer?*
- ✓ *É possível eliminar o efeito da migração em artefatos reticulados com peróxidos orgânicos?*
- ✓ *Peróxidos geram NITROSAMINAS?*

## ***PERGUNTAS FREQUENTES***

- ✓ ***Os peróxidos são perigosos?***
- ✓ ***Posso usar peróxidos para artefatos que vão em contato com alimentos?***
- ✓ ***Qual a influência da temperatura na cura peroxídica?***
- ✓ ***Para que servem os co-agentes, quando devo usá-los?***
- ✓ ***É verdade que as fórmulas onde se utilizam peróxidos são bem mais enxutas, com menos ingredientes?***

## NOVIDADES EM PERÓXIDOS ORGÂNICOS - ELASTÔMEROS

GRADE	NOME	TEMP(°C)	APLICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS BÁSICAS
PERÓXIDOS DIALCIL	SI/AUTO	130	Uso Geral. Cura de Silicone prensado ou injetado.
	SI/AUTO-SH	130	Cura de silicone em Túnel de Ar Quente ou a Vapor. Não contém Halogênios.
PERÓXIDOS DE FÁCIL INCORPORAÇÃO	TC 40-ZP	160	Uso geral. Cura ultra rápida a baixa temperatura, sem pó no
	DCP 40-ZP	179	Uso geral, cura ultra rápida sem pó no processo.
	BIS F 40-ZP	185	Uso geral. Inodoro, sem pó no processo. Forma blooming.
PERÓXIDOS ULTRA RÁPIDOS	TC 90	160	Uso geral para artefatos transparentes ou translúcidos. Cura ultra
	TC 40-S	160	Uso geral. Cura ultra rápida a baixa temperatura.
	TC 40-SAP	160	Uso geral. Cura ultra rápida a baixa temperatura, sem pó no processo e com Scorch mais seguro.
	DCP 40-S	175	Uso geral e para peças injetadas. Peróxido de dicumila sem odor.
	D 40 INJECT-F	179	Peróxido destinado à injeção de EVA com alta qualidade, excelente produtividade e menor custo global.
ALTA PRODUTIVIDADE COM SCORCH SEGURO	DCP 40-SAP	179	Peróxidos destinados a injeção de EVA com Scorch mais seguro, alta qualidade, excelente produtividade e menor custo global.
	BIS F 40-SAP	180	
BIS PERÓXIDOS MODIFICADOS	BIS F 50-S	185	Especial para mangueiras em EPDM e NBR (Autoclave).
	BIS F 40-C	185	EVA injetado ou prensado e uso geral. Inodoro, atóxico e menor blooming.
	BIS F 40-T	185	Maior grau e taxa de cura. Maior produtividade, inodoro, forma blooming.

## NOVIDADES EM PERÓXIDOS ORGÂNICOS - ELASTÔMEROS

GRADE	NOME	TEMP(°C)	APLICAÇÕES E CARACTERÍSTICAS BÁSICAS
TECNOLOGIA DE CURA EM AR QUENTE	MT/AR	170	Para perfis e guarnições. Resistente ao oxigênio (túnel de ar quente).
	BIS 2007 / AR	185	
PERÓXIDOS ATÓXICOS	DHBP 45	185	Uso geral. Inodoro, atóxico e sem blooming.
	DHBP 92	185	blooming.
PERÓXIDOS CONVENCIONAIS	DCP 40%	179	Uso geral. Cura rápida e odor característico.
	BIS F 40-A	185	Uso geral. Inodoro, forma blooming.

## **- O QUE É TEMPO DE MEIA VIDA – HALF-LIFE?**

### **Por definição:**

- ✓ O tempo de meia vida do peróxido é o tempo que leva para que metade da massa do peróxido se decomponha na temperatura de operação
- ✓ Quando mais estável for o radical, menos estável será o peróxido
- ✓ Alternativamente, a temperatura de meia vida pode ser utilizada como parâmetro de seleção do peróxido

## **CLASSIFICAÇÃO DOS PERÓXIDOS – DIALQUIL**

Nome Químico	P. Molecular	Oxigênio Ativo	Temp. de Meia Vida (°C)			% Ativos
			10 horas	1 hora	1 min	
1.3 Di (2-tert butil peroxido isopropil benzeno)	338	9	117	137	185	98%
2,5 Dimetil 2.5(ter. butil peroxi hexano)	338	9,4	119	138	185	92%
<b>Peróxido de Dicumila</b>	<b>270,4</b>	<b>5,8</b>	<b>113</b>	<b>135</b>	<b>179</b>	<b>99%</b>

# - É POSSÍVEL RETICULAR TODOS OS TIPOS DE POLÍMEROS?

## POSSÍVEIS DE RETICULAR – SATURADOS E INSATURADOS

Denominação ASTM	Polímero	Denominação ASTM	Polímero
---	Poliéster insaturado	FVMQ	Fluorsilicone
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno	MVQ	Etil vinil silicone
ACM	Poliacrilato	NBR	Borracha Nitrilica
BR	Borracha de polibutadieno	NR	Borracha natural
CFM	Copolímero de vinilideno fluorado	PE	Polietileno
CIIR	Borracha butilica clorada	PMO	Silicone
CSM	Polietileno Clorossulfonado	POE	Elastômero de etileno octeno (ENGAGE)
ECO	Copolímero de epicloridrina	PP	Polipropileno
EPDM	Etileno propileno termopolímero	PVC	Cloreto de Polivinila
EPM	Etileno propileno	PVMQ	Fenil metil silicone
EPR	Copolímero de etileno propileno	SBR	Borracha sintética
EVA	Copolímero de vinil acetato (baixo teor)	SBS	Copolímero de estireno butadieno estireno
EVM	Copolímero de vinil acetato (alto teor)	SIS	Copolímero de estireno isopreno estireno
FKM	Perfluoreslatômero	VMO, PVMO	Vinil silicone

## NÃO RETICULÁVEIS PELA TÉCNICA NORMAL

Denominação ASTM	Polímero
PP	Polipropileno
PVC	Cloreto de Polivinila
IIR	Borracha Butílica

## - EXISTEM INGREDIENTES NA FORMULAÇÃO QUE INTERFEREM NA CURA VIA PERÓXIDOS? O QUE DEVO FAZER?

### - Polímeros

### - Materiais ácidos retardam a cura peroxídica.

✓ Negro de Fumo , Sílica, Caulins, Auxiliares de processo, Ácido esteárico.

### - Agentes de Proteção.

✓ Antioxidantes, Antiozonantes.

### -Óleos Aromáticos.

### - Agentes Modificadores de Acidez.

-*DEG, ATPEG 4000, Trietanolamina (TEA)*

## Influência dos Plastificantes na Cura Peroxídica

TIPO DE PLASTIFICANTE		VOLATILIDADE	COMPATIBILIDADE POLÍMEROS NÃO POLARES	CONSUMO DE RADICAIS LÍVRES	
SINTÉTICOS	ÉSTER	BAIXA A MODERADA	POUCA	REDUZIDO	
	ALQUIL BENZENOS	ALTA	BOA	REDUZIDO	
M I N E R A I S	PARAFÍNICOS	STANDARD	BAIXA A MODERADA	ALTO A MODERADO	
		REFINADO	BAIXA	BOA	MODERADO A BAIXO
	NAFTÊNICOS	STANDARD	BAIXA A MODERADA	MUITO BOA	ALTO
		REFINADO	BAIXA	MUITO BOA	MODERADO
	AROMÁTICOS		BAIXA A MODERADA	BAIXA	ALTÍSSIMA

- É POSSÍVEL ELIMINAR O EFEITO DA MIGRAÇÃO EM ARTEFATOS RETICULADOS COM PERÓXIDOS ORGÂNICOS?

✓ *OS PERÓXIDOS ORGÂNICOS*

***NÃO CAUSAM MIGRAÇÃO / BLOOMING***

✓ *APÓS ENVELHECIMENTO POR 7 DIAS A 70°C*

OBS: Somente o tipo Bis Terc Butil Peróxido Isopropil Benzeno provoca blooming.

**- A RETICULAÇÃO VIA PERÓXIDOS GERA NITROSAMINAS, COMO OCORRE NOS VULCANIZADOS PELO SISTEMA CONVENCIONAL?**

**PERÓXIDOS ORGÂNICOS,**

***SÃO ISENTOS DE NITROSAMINAS***

**•AS NITROSAMINAS SÃO FORMADAS DURANTE A VULCANIZAÇÃO, QUANDO AS AMINAS RESULTANTES DO ACELERADOR UTILIZADO SE COMBINA COM ÓXIDO DE NITROGÊNIO PRESENTE NA BORRACHA.**

**•OS DITIOCARBAMATOS DE ZINCO, TMTD, DOADORES DE ENXOFRE, COMO DTDM E DPTT, SÃO DERIVADOS DE AMINAS SECUNDÁRIAS QUE PODEM LEVAR A FORMAÇÃO DE AMINAS TÓXICAS.**

## - OS PERÓXIDOS SÃO PERIGOSOS?

**A UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDOS PUROS PODEM ACARRETAR SÉRIOS PROBLEMAS DE SEGURANÇA DURANTE O TRANSPORTE, ARMAZENAGEM E MANUSEIO.**

### **FOGO OU EXPLOSÃO**

- \* Pode inflamar-se com calor, fagulhas ou chamas
- \* Pode queimar rapidamente, apresentando labaredas
- \* Pode explodir devido ao calor e contaminação por agentes redutores.
- \* Os tipos puros são classificados como produtos perigosos, CLASSE 5.2 e seu transporte é regulamentado.

## - POSSO USAR PERÓXIDOS PARA ARTEFATOS QUE VÃO EM CONTATO COM ALIMENTOS?

LIMITES DE ADIÇÃO PERMISSÍVEIS EXPRESSOS EM %:

**NÃO EXCEDER 1,5 % SOBRE O COMPOSTO**

**TIPOS: RETILOX SI/AUTO** ( PERÓXIDO DE BENZOÍLA )

**RETILOX R 98%** ( tert. Butil Perbenzoato )

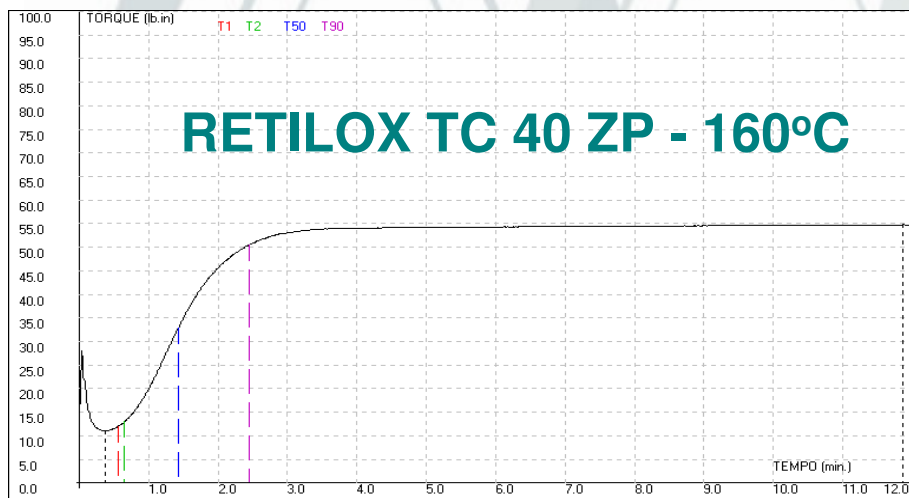
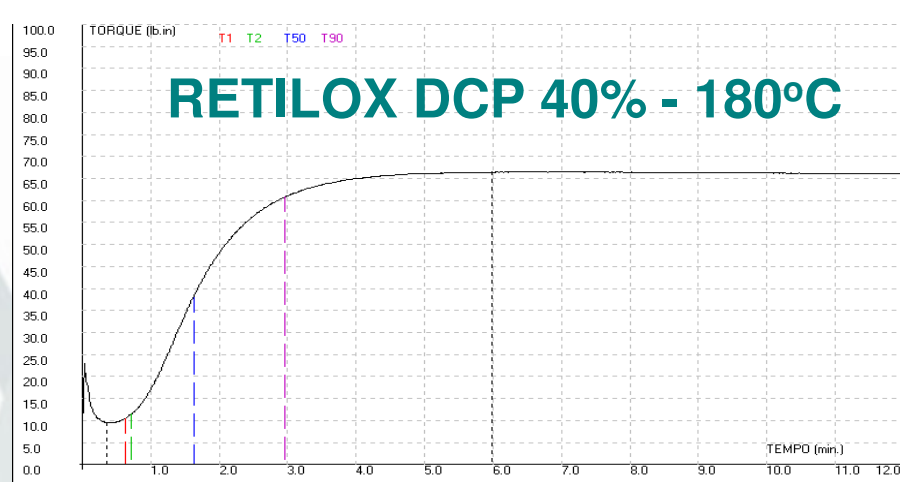
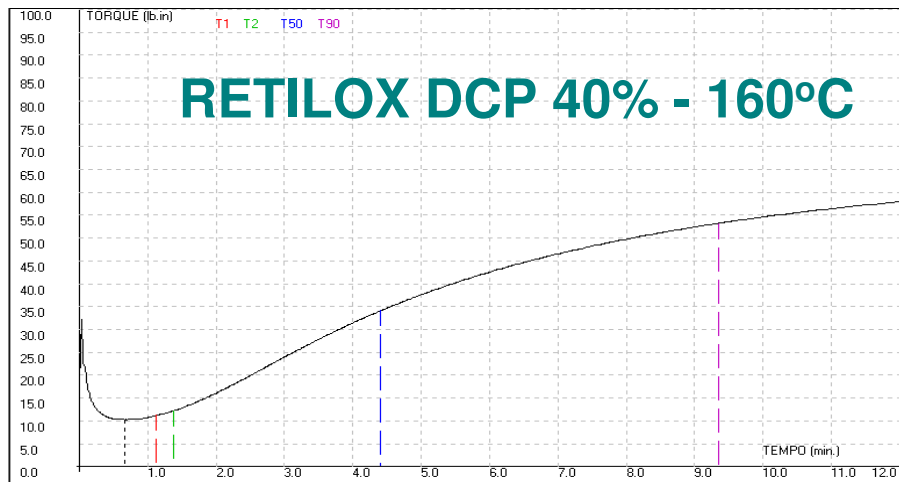
**RETILOX DPP 99%** ( PERÓXIDO DE DICUMILA )

## - QUAL A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CURA PEROXÍDICA?

*O determinante para a escolha do peróxido é a TEMPERATURA DO PROCESSO.*

*RETILOX DCP 40% (160 e 180°C) x RETILOX TC 40 ZP (160°C)*

<i>Composição</i>	<i>RETILOX DCP 40%</i>	<i>RETILOX TC 40 C</i>
	<i>phr</i>	<i>phr</i>
<i>NBR</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
<i>Óxido de Zinco</i>	<i>4</i>	<i>4</i>
<i>Antioxidante</i>	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>
<i>Negro de Fumo N765</i>	<i>80</i>	<i>80</i>
<i>Carbonato de Cálcio</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
<i>DOP</i>	<i>8</i>	<i>8</i>
<i>RETILOX DCP 40%</i>	<i>4</i>	<i>-</i>
<i>RETILOX TC 40 ZP</i>	<i>-</i>	<i>5</i>



PROPRIEDADES FÍSICAS	RETILOX DPC 40% 160° C	RETILOX DCP 40% 180° C	RETILOX TC 40 ZP 160° C
Tração (MPa)	13,1	15	19,9
Alongamento à Ruptura (%)	130	140	200
Dureza (Shore A)	77	79	76
PROPRIEDADES CURVA REOMÉTRICA - 12 min	160° C	180° C	160° C
Tempo T1	1'08"	36"	34"
Tempo T90	9'48"	3'30"	2'27"
△ Torque	47.80	57.00	43.80

## - PARA QUE SERVEM OS CO-AGENTES, QUANDO DEVO USÁ-LOS?

**MELHORA O CROSSLINKING MELHORANDO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, ADESÃO, COLAGEM E PROPRIEDADES ELÉTRICAS.**

- ✓ DIMINUIÇÃO DO TEMPO DE CURA
- ✓ AUMENTA A TAXA E GRAU DE CURA
- ✓ DIMINUIÇÃO DA VISCOSIDADE DA MASSA – MAIOR QUANTIDADE DE CARGA
- ✓ MAIOR RESISTÊNCIA À INTEMPÉRIES
- ✓ MAIOR RESISTÊNCIA A ÓLEO E COMBUSTÍVEIS

**CO-AGENTES**

LINHA DE COAGENTES DE CURA ESPECIAIS			
Linha	Nome	% de Ativos / Carga	Aplicações e Características Básicas
RETILINK	T 99	PURO / LÍQUIDO	Coagentes altamente eficazes, indicados para sistemas de cura a base de peróxidos.
	T 70	70% / SÍLICA	
	T 60	60% / CaCO <sub>3</sub>	
	T 40	40% / CaCO <sub>3</sub>	
	TA 70	70% / SÍLICA	Coagente de cura especial para Fluorelastômero.

- AS FÓRMULAS COM PERÓXIDO SÃO MAIS ENXUTAS?

**SIM**

- **EM GERAL ELIMINA-SE DE 3 A 6 INGREDIENTES, OTIMIZANDO MOVIMENTAÇÃO, ESTOCAGEM, PESAGEM, TEMPO DE MISTURA, REDUZINDO-SE OS CUSTOS GLOBAIS.**



SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS PARA CROSSLINKING

## **TECNOLOGIAS EXCLUSIVAS RETILOX**

- **GUARNIÇÕES RETICULADAS EM TÚNEL DE AR QUENTE**
- **SOLADOS RETICULADOS SEM MIGRAÇÃO COM EXCELENTE PROPRIEDADES FÍSICAS**

**OBS: CASOS PRÁTICOS INDUSTRIAIS**

- **CURA TÚNEL DE AR QUENTE.**
- **TEMPERATURA EXTRUSORA = 80 °C.**
- **TEMPERATURA TÚNEL = 190 °C.**
- **COMPRIMENTO TÚNEL = 30 M.**

<b>FÓRMULA COMPACTO PRETO</b>	<b>SISTEMA ENXOFRE</b>	<b>PERÓXIDO / AR</b>
EPDM Alto Dieno	100	100
ZNO	5	5
N.550	200	150
Óleo Parafínico	95	80
Caulim	60	70
Óxido de Calcio	7	-
<b>RETISEC</b>	-	<b>6</b>
Estearina	1,5	-
<b>RETIFLUX</b>	-	<b>3</b>
Auxiliar de Processo	1,7	-
Antioxidante	1,5	1,5
MBT	1,1	-
DPTT	1,8	-
DTDM	1,2	-
ENXOFRE	1,7	-
<b>RETILOX BIS 2007 / AR</b>	-	<b>10</b>
<b>TOTAL</b>	<b>477,5</b>	<b>425,5</b>

## CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

PROPRIEDADES	ESPECIFICADO	ENXOFRE	PERÓXIDO
Dureza (Shore A)	70 ± 5	78	72
Densidade	1,27 ± 0,02	1,27	1,27
Resistencia a tração	7 N/mm <sup>2</sup> mín	7,87	8.63
Alongamento	200% mín	310% na peça	326% na peça
Rasgo	5 N/mm mín	6.85 N/mm	6.56 N/mm
Deformação permanente a compressão 22h. à 70± 2º C	35% máx	41.60%	26.10%

## SOLADOS RETICULADOS X CONVENCIONAL

FORMULAÇÃO (EM PHR):	<b>ENXOFRE</b>	<b>RETILOX TC 40 ZP</b>
<b>SBR 1502</b>	75	75
<b>BUNA 132</b>	25	25
<b>Silica</b>	50	50
<b>Peg 4000</b>	2,5	2,5
<b>Oleo Naftenico</b>	10	10
<b>Ionol CP</b>	1	1
<b>ZnO</b>	3	3
<b>Estearina</b>	1,5	-
<b>Enxofre</b>	2	-
<b>MBTS</b>	1,5	-
<b>TMTD</b>	0,5	-
<b>PVI</b>	0,1	-
<b>RETILOX TC 40 ZP</b>	-	2,5
<b>TOTAL</b>	<b>172,1</b>	<b>169,0</b>

## ***SOLADOS RETICULADOS X CONVENCIONAL***

<b>TESTES FISICOS:</b>	<b>ENXOFRE</b>	<b>RETILOX TC 40 ZP</b>	<b>NORMAS IBTEC</b>
Alongamento (%)	770	510	DIN 53.504/1975
Tração (KgF/mm <sup>2</sup> )	1,63	1,73	
Rasgo (KgF/cm)	38,6	51	DIN 53.507/74
Dureza (Shore A)	69	72	DIN 53505
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,15	1,14	DIN 53.479/1976 - A
Abrasão (mm <sup>3</sup> de desgaste)	104	83	DIN 53.516/1987

## **VANTAGENS DA CURA PEROXÍDICA**

- 1) Redução de itens no estoque***
- 2) Significativa redução dos itens de mistura da massa***
- 3) Melhor e mais rápida homogeneidade da massa***
- 4) Possibilidade de acelerar diretamente no banbury***
- 5) Aumenta a possibilidade de cura de blendas***
- 6) Cura de polímeros saturados e insaturados***
- 7) Economia por ausência de massas pré-vulcanizadas***
- 8) Excelente estabilidade do composto pronto***

## **VANTAGENS DA CURA PEROXÍDICA**

- 9) Ciclos de vulcanização rápidos**
- 10) Otimização e maior produtividade**
- 11) Melhor resistência à deformação permanente**
- 12) Melhor resistência ao envelhecimento**
- 13) Alta resistência térmica**
- 14) Cores mais vivas e branco com maior alvura**
- 15) Características não manchantes**
- 16) Reciclagem sem criogenia ou autoclave**
- 17) Custos Globais Menores**



SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS PARA CROSSLINKING

**OBRIGADA !!**

**E-Mail : [rosane@retilox.com.br](mailto:rosane@retilox.com.br)**

**Site: [www.retilox.com.br](http://www.retilox.com.br)**

**FONE: (11) 4156 - 5460**