

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGEM

Compostos de EVA modificados com Resinas Hidrocarbônicas

Diógenes Ricardo Lumertz Vedoy

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGEM

Compostos de EVA modificados com Resinas Hidrocarbônicas

Diógenes Ricardo Lumertz Vedoy

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2006

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora:

Dr^a. Fernanda Fontanari Nunes Escher – Centro Tecnológico de Polímeros/Senai

Prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana – EE/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall – IQ/UFRGS

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Coordenador do PPGEM

"Se ao meio-dia a rosa perdeu a sua beleza do amanhecer, aquela beleza que possuía era verdadeira. Nada no mundo é permanente, e somos tolos quando pedimos que algo dure. Mas certamente somos maus tolos quando não o desfrutamos enquanto permanece."

Somerset Maugham

Dedico este trabalho com amor aos meus pais Natalício e Luzia, pois são eles os verdadeiros vencedores. Eles me ensinaram a lutar por meus objetivos, a valorizar a honestidade e ter orgulho das minhas conquistas.

A minha irmã Márcia, pelos anos de aprendizado vividos juntos ao longo da maior parte da minha vida e em memória de meu querido irmão Régis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela possibilidade de aprimoramento científico e concretização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq agradeço pela concessão da bolsa de mestrado.

A Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte, orientadora deste trabalho, pela confiança, desprendimento, dedicação, compreensão, ensinamentos e constante incentivo à conclusão deste trabalho, exemplo notável de profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Sandro Campos Amico, co-orientador deste trabalho, pela confiança, compreensão e orientação na análise de resultados prestada durante a realização desta dissertação.

À Kerly Hofmann que com seu amor sempre soube me engrandecer, apoiar e opinar.

Ao SENAI CETEPO onde realizei a parte experimental deste trabalho, por ceder seu espaço físico, equipamentos e seus competentes profissionais que me auxiliaram e ensinaram muito. Em especial a Nilso Pierozan, Viviane Lovison, Adriana, Fernanda, Jéssica, Gisele, Marcelo, Jordão, Eleno, Anderson pela dedicação demonstrada durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Félix Formas e Componentes LTDA pela oportunidade de entrar em contato com o mundo do calçado, seus desafios e oportunidades de aprendizado. A Gaspar Schaefer que instigou minha curiosidade e imaginação com suas idéias inovadoras e a Gabriel Schaefer e Raul Wasem por sua amizade, confiança e ensinamentos.

Ao bolsista Diego Parizotto pela dedicação e vontade de aprender.

À equipe da Análise Térmica, Ana, Micheli, Anderson, Caroline e aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) que contribuíram de alguma forma para que o meu trabalho tivesse sucesso: Cristina, Bianca, Isadora, Alessandra, Daniela, Tiago, Flávia, Márcia, Sandro, Teresa, Franco.

À Petroquímica União S.A. pela doação da Resina Unilene e apoio financeiro para a apresentação de trabalho científico em evento.

À Retilox Química Especial LTDA pela doação do peróxido, agente de expansão e co-agente de reticulação.

À Polietilenos União S.A. pela doação das resinas EVA.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta dissertação.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes congressos:

- **VEDOY, Diógenes Ricardo Lumertz; AMICO, Sandro Campos; FORTE, Maria Madalena de Camargo; PIEROZAN, Nilson.** The effect of addition of styrene resin on the physical properties of the ethylene vinyl acetate copolymer foam **at 41st International Symposium on Macromolecules World Polymer Congress – Macro 2006, 2006, Rio de Janeiro (RJ).**
- **VEDOY, Diógenes Ricardo Lumertz; AMICO, Sandro Campos; FORTE, Maria Madalena de Camargo; PIEROZAN, Nilson.** O efeito da adição de resinas hidrocarbônicas nas propriedades e morfologia de EVA microcelular **no 7º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat, 2006, Foz de Iguaçu (PR).**

ÍNDICE

ÍNDICE	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Copolímero (Etileno-Acetato de Vinila).....	21
2.2 Resinas Hidrocarbônicas	26
2.3 Compostos de EVA.....	27
2.3.1 Componentes da formulação	27
2.3.2 Preparação de compostos de EVA	32
2.3.3 Moldagem	35
2.4 Formação e crescimento de Materiais Microcelulares	36
2.5 Propriedades viscoelásticas do EVA e suas blendas no processamento.....	42
3 OBJETIVOS.....	45
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
4.1 Materiais.....	46
4.2 Equipamentos utilizados	46
4.3 Preparação dos compostos de EVA.....	47
4.4 Obtenção das placas de EVA expandido	49

4.5	Caracterização dos materiais, compostos de EVA e EVA expandido	50
4.5.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	50
4.5.2	Análise termogravimétrica (TGA)	50
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.5.4	Ensaio de dureza Shore A.....	51
4.5.5	Resiliência de impacto.....	51
4.5.6	Expansão e Contração percentual	52
4.5.7	Deformação permanente à compressão (DPC).....	52
4.5.8	Densidade.....	53
4.5.9	Rubber Process Analyser (RPA).....	53
4.5.10	Câmara de Mistura – Haake.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Efeito das Resinas Hidrocarbônicas na reologia dos compostos de EVA	57
5.2	Análise do comportamento térmico dos compostos de EVA.....	60
5.3	Efeito das Resinas Hidrocarbônicas na expansão e contração dos compostos de EVA.....	66
5.4	Propriedades físicas e mecânicas dos compostos de EVA microcelular.....	69
5.5	Análise da morfologia dos compostos de EVA microcelular	75
6	CONCLUSÕES.....	82
7	TRABALHOS FUTUROS	84
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
	ANEXOS	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Unidades repetitivas do Copolímero Etileno acetato de vinila [11].	22
Figura 2: Variação da temperatura de fusão e cristalização do EVA em função do teor de acetato de vinila [5].	23
Figura 3: Exemplos de aplicação de EVA em calçados: a) entressola para tênis esportivos, b) filmes para embalar alimentos, c) chinelos e sandálias e d) artigos variados como equipamentos esportivos e brinquedos.	25
Figura 4: Estrutura química da resina hidrocarbônica (RHC).	26
Figura 5: Misturador fechado ou Banbury.	34
Figura 6: Prensa de abertura rápida FKL de 60 toneladas (a) e molde para confecção de placas de EVA (b).	36
Figura 7: Influência do teor de expensor na expansão (a) e densidade de células (b) no copolímero etileno-octano microcelular [52].	39
Figura 8: Micrografia de MEV de EVA expandido (a) e curva de distribuição de poros (b) [58].	40
Figura 9: Micrografia de blendas microcelular contendo 10% (a) e 90% (b) de EVA (23X) [48].	41
Figura 10: Viscosidade do EVA versus tempo de processamento (a) e taxa de cisalhamento (b) para diferentes temperaturas [60].	43
Figura 11: Misturador aberto ou de cilindros (CETEPO/SENAI).	47
Figura 12: Fluxograma representativo da preparação dos compostos de EVA e placas expandidas para testes.	48
Figura 13: Resiliômetro de impacto Maqtest (a) e corpo de prova utilizado (b).	51
Figura 14: Aparato utilizado para ensaio de DPC.	53
Figura 15: Equipamento Rubber Process Analyser (RPA) e corpo de prova do composto de EVA após o ensaio (no detalhe).	54
Figura 16: Reômetro de Torque modelo Haake Rheomix 600.	55

Figura 17: Torque versus tempo dos compostos de EVA sem e com 4 e 8 phr de RHC A80.....	58
Figura 18: Energia empregada para a mistura de 3 diferentes compostos de EVA versus o tempo.	58
Figura 19: Viscosidade real versus taxa de cisalhamento obtido por varredura de freqüência desde 10 até 33 Hz utilizando-se 100°C e 10% de deformação.	59
Figura 20: Viscosidade real versus taxa de cisalhamento obtido por varredura de deformação desde 5 até 23% utilizando-se 100°C e 20 Hz.	60
Figura 21: Termograma de TGA do composto de EVA E2A90-8.	61
Figura 22: Comparação entre as curvas derivada de massa versus temperatura para EVA E2A80-8 microcelular e composto.	62
Figura 23: Termograma de DSC do composto de EVA E2A90-8.	63
Figura 24: Termograma de DSC para EVA microcelular E2A90-8.	64
Figura 25: Calor de fusão e contração percentual de compostos de EVA expandido contendo 4 e 8 phr de resina hidrocarbônica A80 (A) e A90 (B).	65
Figura 26: Expansão percentual de EVA microcelular com 0, 4 e 8 phr de RHC A80 (A) e A90 (B) e com 1 e 2 phr de agente de expansão.	67
Figura 27: Contração percentual de EVA microcelular com 0, 4 e 8 phr de RHC A80 (A) e A90 (B) e com 1 e 2 phr de agente de expansão.	68
Figura 28: Propriedades físicas e mecânicas de placas de EVA expandidas com 1 phr de expansor.....	70
Figura 29: Propriedades físicas e mecânicas de placas de EVA expandidas com 2 phr de expansor.....	71
Figura 30: Relação entre a resiliência e calor de fusão (A), entre a densidade e DPC (B) e entre a densidade e a dureza (C) para os EVAs microcelulares.	74
Figura 31: Micrografia de MEV (100x) de EVA microcelular sem ((A) E1A80/A90-0) e (B) E2A80/A90-0) e com resina hidrocarbônica ((C) E2A90-8 e (D) E2A80-8) com diferentes teores do agente de expansão.	75

Figura 32: Freqüência de contagem percentual versus área (mm ²) para placas de EVA microcelular sem e com resina A90.....	76
Figura 33: Freqüência de contagem percentual versus área (mm ²) para placas de EVA microcelular sem e com resina A80.....	77
Figura 34: Influência do teor de resina unilene A80 (0, 4 e 8 phr) na densidade e no número de células para 2 phr de agente expensor.....	79
Figura 35: Influência do tipo da resina Unilene (A80 ou A90) na densidade e no número de células para 2 phr de agente expensor.....	79
Figura 36: Influência do tipo e teor de resina Unilene no teor de vazios apresentados pelos EVAs microcelulares.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do EVA afetadas pelo teor de acetato de vinila [5].....	22
Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do EVA em função do teor de acetato de vinila [5].....	24
Tabela 3: Aplicações do EVA (processamento) de acordo com teor de acetato de vinila [4, 5].....	25
Tabela 4: Principais componentes de uma formulação de composto de EVA.	27
Tabela 5: Principais peróxidos utilizados comercialmente em composições de EVA expandido. [4, 13, 23]	29
Tabela 6: Principais agentes de expansão utilizados comercialmente em composições de EVA expandido [14].....	31
Tabela 7: Tempos de mistura utilizando-se misturadores fechado ou aberto [38]. ...	33
Tabela 8: Formulações dos compostos de EVA com resinas Unilene A80 e A90 (Etapa1).....	48
Tabela 9: Formulações dos compostos de EVA com resina Unilene A80 (Etapa 2). ..	49
Tabela 10: Ordem e tempo de adição dos componentes das formulações com e sem RHC.....	55
Tabela 11: Propriedades dos compostos de EVA sem resinas hidrocarbônicas.	56
Tabela 12: Propriedades físicas e mecânicas de formulações de EVA expandidas e entressola comercial.....	73
Tabela 13: Propriedades físicas para alguns EVAs microcelulares.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A80 – Resina hidrocarbônica unilene com ponto de amolecimento em 80°C

A90 – Resina hidrocarbônica unilene com ponto de amolecimento em 90°C

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DTG – Derivada da curva termogravimétrica

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

EVA – Copolímero de etileno acetato de vinila

G' – Módulo de armazenamento

G'' – Módulo de perda

Hz - Hertz

MPa – Mega Pascal

IF – Índice de fluidez

Mn – Massa molar numérica média

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NR – Borracha natural

n' – Viscosidade dinâmica real

n* - Viscosidade dinâmica complexa

PEBD – Polietileno de baixa densidade

phr – Partes por cem de resina

PP – Polipropileno

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PC - Policarbonato

PS - Poliestireno

RPA – Rubber process analyser

RHC – Resinas Hidrocarbônicas

S' – Torque elástico

S'' – Torque viscoso

TGA – Análise termogravimétrica

TMPTMA - Trimetilol propano trimetacrilato

µm - Micrômetro

UV – Ultravioleta

VA – Acetato de vinila

RESUMO

O Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila (EVA) possui vasta aplicação na indústria calçadista, sendo utilizado na confecção de solados e entressolas principalmente por moldagem por compressão. Durante a moldagem, o composto de EVA expande de modo não controlado, o que pode acarretar variação de propriedades. O controle e a otimização da expansão percentual pela adição de componentes específicos na formulação podem resultar em artefatos de EVA com melhores propriedades. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de resinas hidrocarbônicas na preparação de compostos de EVA bem como nas propriedades do EVA microcelular. Os compostos de EVA foram preparados em cilindro de rolos a 85°C e as placas de EVA expandidas foram obtidas em uma prensa de laboratório a 170°C sob 90 Kgf/cm² durante 10 min. Os compostos de EVA foram avaliados em equipamento de RPA e reômetro de torque (Haake) para se verificar o efeito da resina hidrocarbônica na processabilidade do material. Os compostos de EVA e as placas de EVA microcelular foram analisados por Termogravimetria (TGA) para avaliação da estabilidade térmica e por calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para avaliação da fusão e cristalização do EVA. A morfologia do EVA microcelular foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as imagens obtidas foram analisadas através de um software para se determinar o tamanho médio e distribuição de tamanho das células. As placas de EVA microcelular foram avaliadas quanto à densidade, dureza, resiliência de impacto, deformação permanente a compressão, expansão e contração percentual. Observou-se que a resina hidrocarbônica favorece significativamente a incorporação e preparação do composto no Cilindro de Rolos e que a adição e o aumento do teor da resina na formulação de EVA diminuem o torque e a energia necessários para a processabilidade dos compostos. O uso da resina hidrocarbônica na formulação levou a um maior percentual de expansão dos compostos de EVA e um aumento do tamanho médio das células do EVA microcelular, com conseqüente diminuição da densidade. Verificou-se que contração das placas de EVA microcelular após a expansão a 170°C está associada em parte à cristalização do EVA a qual foi influenciada pela resina hidrocarbônica.

ABSTRACT

EVA foam has been used in many industrial applications such as soles, midsoles and pads in the shoe industry. During the manufacturing process, the foam expands in a somehow uncontrolled way, leading to material waste and an increase in part cost. It would be of interest if this expansion could be predicted and optimized, based on the formulation and/or on the hot press process parameters. The aim of this work was to evaluate how the addition of hydrocarbon resins affects the properties of ethylene vinyl acetate (EVA) foams, specially expansion degree and morphology. The EVA compounds were prepared in a roll mill at 85°C and after that the compounds were hot pressed at 170°C under 90 kgf/cm² for 10 minutes. The processability of the EVA compounds was evaluated with a RPA and a torque rheometer (Haake) equipment. The produced EVA foams and compounds were analyzed by TGA and DSC for thermal stability evaluation and EVA melting and crystallization behavior. The EVA foam morphology was evaluated by taking SEM images and analyzing them with the aid of an commercial software for determination of cell size distribution. The density, hardness, impact resilience, compression set, expansion and shrinkage percentage of the EVA foam were also evaluated. It was observed that the hydrocarbon resins significantly favor additives incorporation and EVA compound preparation, decreasing the torque and energy required for processing. The hydrocarbon resin increased the expansion degree and the average cell size decreasing the foam density. It was verified that the EVA foam shrinkage is related to the EVA crystallization which in turn depend on the hydrocarbon resin content.

1 INTRODUÇÃO

O EVA é amplamente utilizado na indústria calçadista, principalmente na confecção de solados e entressolas para tênis esportivos, por apresentar características como conforto, durabilidade e estabilidade aos raios UV [1]. Também possui outras aplicações como fabricação de filmes para a agricultura, filmes para embalagem de alimentos, tubos, mangueiras e perfis, além da utilização em adesivos do tipo “Hot melt” [2].

Na fabricação de solados e entressolas, o EVA é utilizado na forma de composto ao qual são adicionadas cargas, agente de fluxo, agente de expansão e de reticulação, sendo normalmente processado por moldagem por compressão. Embora este processo produza um material de alta qualidade, possui o inconveniente de ser um processo lento, devido às várias etapas como preparação da formulação, moldagem, corte da placa expandida e moldagem no formato final, além de produzir uma grande quantidade de rejeitos e aparas [2]. Assim, um método de produção mais simples e rápido como a injeção torna-se interessante tendo como principal vantagem a obtenção do produto no seu formato final sem gerar rejeitos e necessidade de acabamento final.

A tecnologia de injeção de compostos de EVA para fabricação de entressolas é pouco utilizada e ainda não está completamente dominada, apresentando alguns inconvenientes específicos, como por exemplo, variações nas dimensões finais do artefato. A não homogeneidade das dimensões se deve ao fato de que o composto de EVA não expande uniformemente, não havendo uma maneira precisa de se prever a expansão de artigos sem variações de espessura [1].

Atualmente existe uma forte demanda por materiais de baixo peso, com conforto e durabilidade na indústria calçadista, levando a busca por novos materiais e misturas (blendas) dos já existentes. Baixa densidade é desejada pela redução de custos e pelo conforto que proporciona aos consumidores, entretanto conforme reduz-se a densidade propriedades importantes como a resistência à deformação permanente à compressão sofrem diminuição, assim como a contração percentual aumenta, como resultado da necessidade de maiores percentuais de expansão para

alcançar baixas densidades. A adição de um segundo polímero, mesmo em pequenas quantidades, tem sido a solução utilizada por pesquisadores para evitar a degradação das propriedades de materiais microcelulares ao se reduzir sua densidade.

Assim, neste trabalho, foram utilizadas resinas hidrocarbônicas de baixa massa molar em compostos de EVA a fim de se modificar a dispersão dos componentes da formulação ou a processabilidade de forma a atuar na expansão dos compostos de EVA e na produção de materiais microcelulares. As resinas hidrocarbônicas empregadas são copolímeros de estireno-indeno, portanto de natureza aromática, muito utilizadas como espessantes em tintas e vernizes. Por serem hidrocarbonetos amorfos rígidos podem ser utilizados no composto de EVA como materiais inertes, não apresentando reatividade com os demais componentes, podendo vir a ter efeito na formação das microcélulas ou microporos do produto final.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O EVA ou copolímero de etileno e acetato de vinila é um polímero termoplástico de ampla utilização na fabricação de filmes para embalagens e agricultura, bem como na indústria de calçados.

Como composto é massivamente empregado na indústria de calçados e equipamentos esportivos na forma de material microcelular flexível ou rígido. A flexibilidade ou rigidez destes compostos é função do tipo de EVA bem como da formulação do composto [3].

2.1 Copolímero (Etileno-Acetato de Vinila)

O copolímero (etileno-acetato de vinila) (EVA) é obtido pela copolimerização do monômero apolar etileno com o monômero polar acetato de vinila em sistemas de média e alta pressão ou de emulsões [4].

O EVA produzido a altas pressões possui baixo teor de acetato de vinila, sendo utilizadas temperaturas entre 150 e 350°C com pressões entre 1000 e 3000 bar em reator tubular ou autoclave. Em pressões intermediárias, tipicamente entre 200 e 1000 bar e temperaturas entre 50 e 120°C o EVA produzido alcança um peso molecular elevado com tamanhos de cadeias médio e grande e teores de Acetato de vinila entre 40% e 80%. Grades de EVA com mais de 60% de Acetato de vinila em peso são produzidos por emulsão. Este processo opera com temperaturas entre 30 e 70°C e pressões inferiores a 200 bar. O elevado conteúdo de gel não permite uma correta reticulação destes EVA obtidos por emulsão, sendo por isso utilizado principalmente nos setores de pintura e adesivo [4]. A Figura 1 mostra a composição química ou tipo de unidade repetitiva do copolímero de etileno acetato de vinila.

As propriedades do EVA dependem da massa molecular e teor de acetato de vinila [5]. As propriedades do EVA são devidas a sua cristalinidade [6-9] e estas podem ser controladas pelo teor de acetato de vinila. Por exemplo, Sung et al. [10] relataram que o aumento no teor de acetato de vinila provocou uma diminuição no módulo de armazenamento, sugerindo que a cristalinidade do EVA afetou seu módulo de armazenamento. Geralmente EVAs com até 30% de acetato de vinila apresentam propriedades predominantemente termoplásticas. Já com teores de Acetato de vinila maiores do que 30%, o EVA apresenta comportamento elastomérico ou “borrachoso”. Devido à natureza polar do acetato de vinila, o EVA apresenta boa resistência a óleos animais, vegetais e minerais [11]. A Tabela 1

apresenta propriedades do EVA que variam em função do aumento da quantidade de acetato de vinila no copolímero [4].

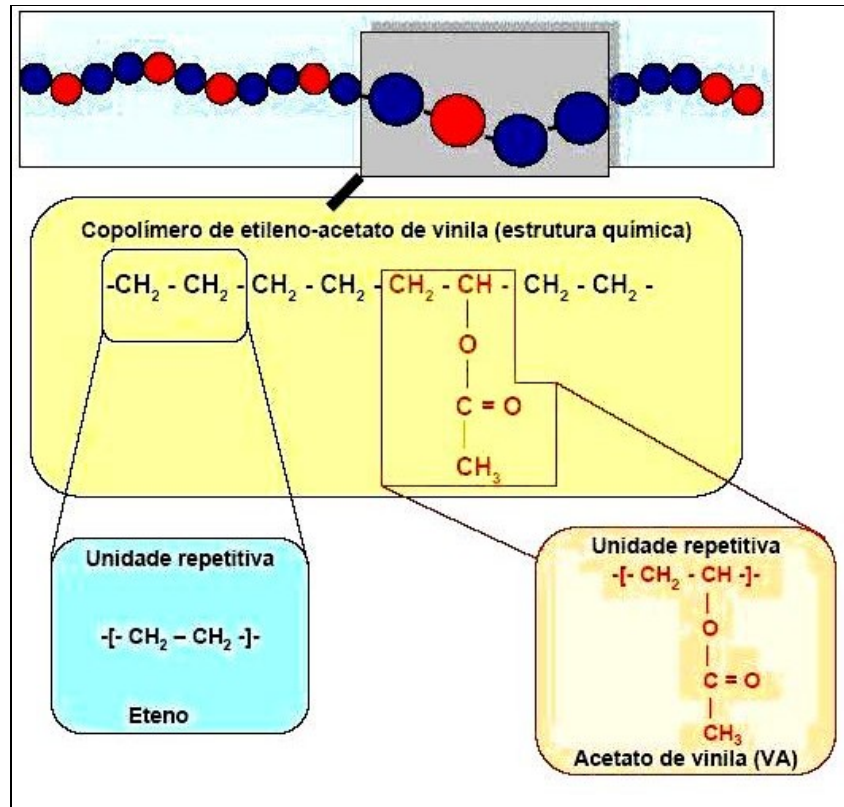


Figura 1: Unidades repetitivas do Copolímero Etileno acetato de vinila [11].

Tabela 1: Propriedades do EVA afetadas pelo teor de acetato de vinila [5].

Aumento no teor de acetato de vinila provoca:			
↑	Resistência ao Impacto	Ponto de Amolecimento	↓
	Flexibilidade	Dureza	
	Transparência	Módulo Elástico	
	Índice de Fluidez	Cristalinidade	
	Densidade	Resistência à Tração	
	Adesividade	Rigidez	
	Elongação à ruptura	Encolhimento	

O índice de fluidez, que está relacionado com a massa molar do polímero, diminui com a diminuição do teor de acetato de vinila, enquanto que módulo elástico,

dureza e resistência à tração aumentam. A melhoria nas propriedades está relacionada com o aumento da cristalinidade do polímero devido ao decréscimo do teor de acetato de vinila [5].

A Figura 2 mostra a variação da temperatura de fusão do EVA em função do teor de acetato de vinila em consequência da diminuição percentual da cristalinidade deste.

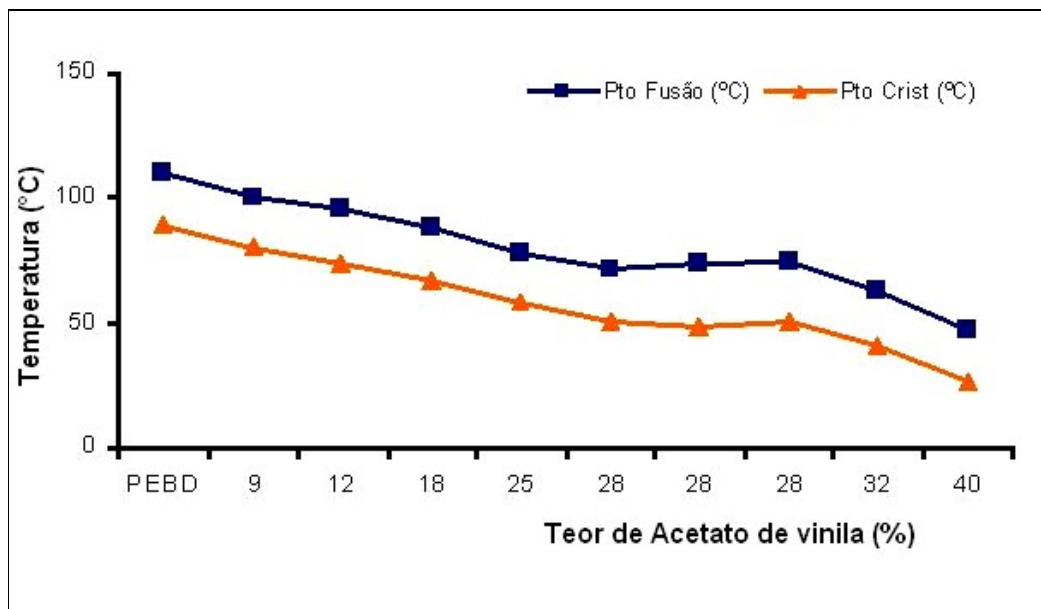


Figura 2: Variação da temperatura de fusão e cristalização do EVA em função do teor de acetato de vinila [5].

A modificação do polietileno pelo acetato de vinila aumenta a flexibilidade, tenacidade e a transparência do material. O EVA possui excelente tenacidade a baixas temperaturas com temperatura de fratura frágil abaixo de -100°C . Muitas das propriedades do EVA são comparáveis as do polietileno de baixa densidade (PEBD) [5,12].

Artigos produzidos com EVA possuem excelente resistência ao tensofissuramento sob tensão ambiente, conhecida como ESCR, sendo a resistência de um material ou um produto químico quando submetido a uma tensão em um ambiente específico. A tensão pode ser interna causada pelo processamento e o fissuramento acelerado pelo contato com produtos químicos (como detergente

para o caso do polietileno) [5]. Valores de propriedades físicas e mecânicas típicas dos EVAs são dados na Tabela 2.

A processabilidade do EVA é muito similar à do PEBD. Os dois podem ser moldados por injeção, extrusão ou sopro como outros termoplásticos. O percentual de encolhimento apresentado pelos artigos produzidos em EVA também irá depender do teor de acetato de vinila uma vez que este afeta o seu percentual de cristalinidade, diminuindo ambos [5].

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do EVA em função do teor de acetato de vinila (%VA) [5].

%VA	MI (g/10min)	Pto Fusão (°C)	Pto Amolec. Vicat (°C)	Dureza Shore D	Dureza Shore A	Densidade (g/cm ³)	Resist. Tensão (MPa)	Elongação (%)	Resist. Impacto (kJ/m ²)	Rigidez (MPa)
PEBD	1,9	110	97	55	96	0,920	14,0	550	345	128
7,5	1,2	99	82	44	96	0,930	13,0	580	-	101
9,5	0,8	96	80	47	98	0,930	19,0	650	450	96
9,3	2,0	100	82	46	97	0,930	17,0	700	485	90
9,0	7,0	98	75	47	95	0,930	15,0	600	400	74
12,0	2,5	96	74	44	95	0,933	18,0	750	505	64
15,0	2,5	92	71	41	92	0,935	20,0	750	545	50
18,0	2,5	88	64	40	90	0,941	18,0	750	555	43
25,0	2,0	78	53	36	87	0,948	18,0	800	880	26
28,0	3,0	73	49	35	86	0,951	17,0	750	945	19
28,0	6,0	75	46	34	85	0,955	15,0	750	695	18
32,0	43,0	63	36	24	73	0,957	6,2	950	590	5,5

Resist. a Tensão (ASTM D638b), Elongação (ASTM D638b), Resist. ao Impacto (ASTM D1822) e Rigidez (ASTM D747) - cond. de 23 °C.

Teor de acetato de vinila e índice de fluidez são características que limitam e definem a forma como o composto de EVA pode ser processado e por conseqüência suas possíveis aplicações. A Tabela 3 mostra o tipo de aplicação ou processamento do EVA em função do teor de acetato de vinila e índice de fluidez.

Hsu e colaboradores [3] reportaram que blendas de EVA e copolímeros de acrilato apresentam melhores propriedades para aplicações como palmilhas e entressolas. Bisconti [13] propôs um método para produção de solados expandidos de EVA produzidos por injeção onde a contração do artefato durante o resfriamento foi impedida pelas características do molde. O EVA possui grande aplicação na indústria de calçados, sendo a maior parte utilizada na confecção de placas expandidas para estampagem de palmilhas, entressolas utilizada na confecção de tênis esportivos (Figura 3a). Outras aplicações típicas do EVA estão na fabricação de filmes para embalagem de alimentos (Figura 3b), chinelos e sandálias de praia (Figura 3c), além da utilização em artigos variados como viseiras, brinquedos (Figura

3d), filmes para produção agrícola, tubos, mangueiras, perfis e adesivos do tipo “Hot melt” [2].

Tabela 3: Aplicações do EVA de acordo com teor de acetato de vinila (%VA) [4, 5].

Processamento Aplicação	Índice de Fluidez (g/10mim)	Acetato de vinila (%)
Sopro e Extrusão	0,32	2,5
Extrusão e Injeção	2	9
Extrusão e Sopro	0,3	12
Sopro	2	17
Extrusão e Injeção	2,5	18
Injeção e Hot Melt	8	18
Hot Melt	150	20
Injeção e Extrusão	6,6	28
Injeção e Hot Melt	24	28



Figura 3: Exemplos de aplicação de EVA em calçados: a) entressola para tênis esportivos, b) filmes para embalar alimentos, c) chinelos e sandálias e d) artigos variados como equipamentos esportivos e brinquedos.

2.2 Resinas Hidrocarbônicas

Resinas hidrocarbônicas (RHC) são resinas aromáticas derivadas de petróleo, obtidas pela copolimerização de estireno, indeno e seus metil derivados. A estrutura química básica da resina hidrocarbônica está apresentada na Figura 4, sendo comercializados no Brasil com o nome de resinas Unilene. As resinas hidrocarbônicas são resinas termoplásticas sólidas à temperatura ambiente, produzidas na forma de escamas de cor amarelo pálido. O ponto de amolecimento destas resinas é diretamente proporcional à sua massa molar, variando de 75 a 105°C para as resinas da série A, de 95 a 125°C para as da série B e de 126 a 145°C para as da série BS. A diferença entre as séries A, B e BS está fundamentalmente na faixa de massa molar, sendo que a série A possui massa molar numérica média entre 400 e 600, a série B entre 600 e 800 e a série BS entre 800 e 1100 (g/mol).

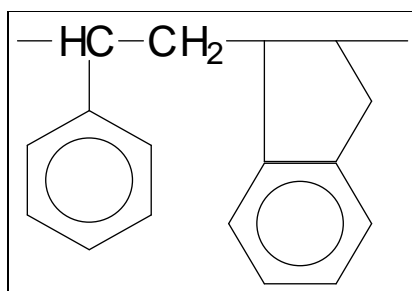


Figura 4: Estrutura química da resina hidrocarbônica (RHC).

Devido às características como baixa viscosidade, baixa massa molar e alto ponto de amolecimento (a partir de 60°C), as resinas hidrocarbônicas têm sido utilizadas em uma gama enorme de materiais poliméricos, quer sejam elastômeros ou termoplásticos, bem como na formulação de adesivos do tipo hot melt, tintas, vernizes. São usadas principalmente em compostos de borracha, com objetivo de obter melhorias no processamento e no produto final [15-19]. Por exemplo, Bredahl e colaboradores [15] através da incorporação de RHC obtiveram tintas automotivas com excelentes características quanto à viscosidade (baixa viscosidade e excelente fluidez), resistência a intempéries, resistência à compressão (alta) e não sedimentação das cargas adicionadas à tinta.

A melhor processabilidade do composto elastomérico resulta em diminuição da degradação do polímero base, facilidade na incorporação de cargas e finos, melhor dispersão dos componentes durante a mistura. A melhor dispersão dos

componentes na mistura traz benefícios para o produto final como melhoria da resistência à abrasão, à flexão e ao rasgamento [20].

2.3 Compostos de EVA

Compostos de EVA têm sido desenvolvidos ou utilizados principalmente para a produção de artefatos de EVA microcelular ou EVA expandido [2, 13, 21-26]. Para fabricação de EVA microcelular deve-se inicialmente levar em consideração as características que este deve apresentar para a partir daí se elaborar uma formulação. A formulação de um composto elastomérico é formada pela resina base ou elastômero, e mais um conjunto de substâncias com funções diferenciadas as quais devem ser escolhidas de modo a serem perfeitamente compatíveis. Assim, o composto de EVA deve ser formulado conforme sua finalidade e o seu processo de transformação. Por exemplo, a formulação utilizada para fabricação de uma sola termoconformada é diferente da utilizada para uma sola produzida por injeção. Os principais componentes de uma formulação de composto de EVA estão mostrados na Tabela 4:

Tabela 4: Principais componentes de uma formulação de composto de EVA.

Componentes	Quantidade (phr)
Resina EVA	100
Carbonato de Cálcio (carga)	20
Estearato de Zinco (agente de fluxo)	2
Óxido de Zinco (ativador)	2
Peróxido (agente de reticulação)	2 a 4
Expansor (agente de expansão)	1 a 3

2.3.1 Componentes da formulação

A resina EVA adequada para uma aplicação será escolhida em função das suas características as quais irão influenciar as propriedades finais. Para o setor de calçados, especificamente produção de placas microcelulares, usam-se tipos de resinas com 10 a 20% de acetato de vinila. Para o setor de artigos técnicos e revestimento de cabos emprega-se EVA com 40 a 80% de acetato de vinila, em função deste conferir ao artigo final resistência a óleos e flexibilidade a frio [4].

As cargas são adicionadas aos polímeros com o objetivo de se obter um produto com melhores propriedades ou também para redução de custo do artefato. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga. Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração no resfriamento ou na cura [14]. As cargas de reforço ou ativas são utilizadas com a finalidade de melhorar determinadas propriedades como tração, deformação e resistência à abrasão. A característica de reforço de uma carga é devido principalmente ao seu tamanho de partícula, sendo que quanto menor o tamanho de partícula, maior será a ação de reforço. Dentre as cargas de reforço, as mais importantes são as sílicas precipitadas (cargas claras) e os negros-de-fumo (cargas escuras). As cargas de enchimento ou inertes são usadas com o objetivo de reduzir custos e melhorar o processamento. Possuem efeito nulo ou negativo sobre certas propriedades como tração, abrasão, entre outras. Os principais exemplos de cargas de enchimento são os carbonatos, especialmente o de cálcio e caulins [2].

Observa-se que os carbonatos de cálcio entre outros contribuem com mais da metade do consumo de cargas em polímeros. Dentre as razões para um elevado consumo deste tipo de carga cita-se: baixo custo, não abrasividade, não toxicidade e por ser uma carga clara, torna a pigmentação facilitada. Existem duas formas básicas de CaCO_3 , o natural (calcita) e o sintético (CaCO_3 precipitado). Este último apresenta um custo muito mais elevado do que o natural, mas confere propriedades superiores ao polímero uma vez que possui menor tamanho de partícula e maior pureza química [14].

Os auxiliares de processamento em geral são hidrocarbonetos de comprimentos variados (mais ou menos ramificados) ou com grupos polares (ácidos carboxílicos, amidas, éster, álcool etc). Os mais usados são, pela ordem, os estearatos metálicos, amidas de ácidos graxos, ceras parafínicas e ésteres de ácidos graxos [14]. Os lubrificantes facilitam o processamento e mistura de polímeros, através da melhoria das propriedades de fluxo e da diminuição da aderência do fundido aos componentes da máquina, melhorando alguns pontos como homogeneização, dispersão de componentes, fluidez e pegajosidade da massa [2].

Devido à baixa viscosidade do polímero, os compostos de EVA não necessitam normalmente auxiliares de processo para facilitar a extrusão ou injeção. Entretanto, esta mesma característica de baixa viscosidade resulta que os

compostos de EVA tenham uma elevada pegajosidade nos cilindros. Para evitar isto e facilitar a dispersão de cargas é aconselhável adicionar de 1 a 2 phr de ácido esteárico ou algum estearato metálico [24, 27].

Os ativadores são aditivos adicionados ao composto de EVA a fim de diminuir a temperatura de decomposição do agente de expansão. Estes são conhecidos como Kickers ou catalisadores. Óxido de zinco e sais de zinco como o estearato de zinco são os tipos mais comuns e mais eficientes. São empregados em quantidades que variam de 2 a 5 phr. A concentração ótima de ativador que se deve usar dependerá do tipo de agente expensor utilizado [2, 28].

Os agentes de reticulação são substâncias que promovem ligações cruzadas entre as macromoléculas e estes são escolhidos de acordo com o tipo químico do elastômero ou polímero. No caso do EVA, sendo este um polímero completamente saturado, sem ligações duplas, deve-se utilizar como agente de reticulação, peróxidos que geram radicais livres pela sua decomposição os quais reagem quimicamente com as cadeias do polímero [4, 13, 23]. Os peróxidos mais utilizados comercialmente para formulações de compostos de EVA expandido estão na Tabela 5:

Tabela 5: Principais peróxidos utilizados comercialmente em composições de EVA expandido. [4, 13, 23]

Abreviatura	Composição química	Temperatura de máxima de mistura
NBV	Valerato n-Butil 4,4 Bis – (t-Butilperóxido)	110-120°C
TMCH	1,1-Bis (t-Butilperóxido) 3,3,5 Trimetil Ciclohexano	110-120°C
DPP	Peróxido de Dicumila	125-130°C
DIPP	Bis (t-Butilperóxido Isopropil) Benzeno	130-135°C
DHBP	2,5-Dimetil Hexano 2,5-Di t-Butilperóxido	130-135°C

Os dois primeiros peróxidos são utilizados quando não se pode trabalhar com temperaturas elevadas durante a vulcanização ou cura, sendo que ambos agem a partir de 150°C. O Peróxido de Dicumila (DPP) apresenta uma excelente relação desempenho-preço, com um grande tempo de pré-vulcanização e relativamente rápida vulcanização, entretanto apresenta o inconveniente de conferir ao produto final odor forte e desagradável. Liu e Tsiang [29] estudaram a influência do DPP na preparação de blendas de EVA com ESI (Inter-polímero estireno-etileno) e

verificaram que o teor de DPP e o tipo de ESI afetam fortemente a morfologia, o grau de reticulação e a expansão do material microcelular produzido.

Tanto o DIPP quanto o DHBP não apresentam problemas de odor, no entanto a baixa solubilidade dos produtos de decomposição do DIPP no EVA pode ocasionar problemas de exsudação. O DHBP pode ser utilizado em artefatos de borracha que entrem em contato com alimentos. Para estes dois últimos peróxidos as temperaturas de vulcanização recomendadas são superiores a 160°C para que haja máxima eficiência e um elevado grau de reticulação. Leclerc [30] propôs uma formulação para produção de borrachas expandidas e curadas que sofrem no máximo 1 % de encolhimento tendo na composição DIPP. Flores [31] avaliou o efeito de insaturações residuais em espumas flexíveis formuladas com PVC reticulado por 2,5-Dimetil Hexano 2,5-Di t-Butilperóxido com o co-agente Trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA). Verificou-se que o uso do co-agente TMPTMA aumentou a densidade de ligações cruzadas devido a sua natureza trifuncional.

A quantidade de peróxido empregada na reticulação do EVA depende basicamente da sua massa molar, conteúdo de grupo reativo do peróxido utilizado e se este é puro ou está na forma dispersa em carga inerte. Esta última é de suma importância e para evitar problemas de estabilidade durante o armazenamento e promover uma boa dispersão no composto, a maioria dos peróxidos não são comercializados na sua forma pura, mas sim, dispersos em cargas inertes entre 40 e 50% de concentração ativa. Modernamente, a apresentação de peróxidos na forma pré-dispersa em materiais poliméricos inertes tem adquirido cada vez maior importância. Ilustrativamente, pode-se citar dosagem de peróxido na faixa de 5 a 7 phr com concentração ativa de 40 a 50%.

Deve-se destacar que diferentemente da vulcanização com enxofre, um excesso na dosagem deste tipo de peróxido aumenta o grau de reticulação, o que pode provocar uma melhora em propriedades como deformação permanente à compressão ou problemas como surgimento de bolhas [4].

A reticulação por peróxido causa um aumento na viscosidade da massa polimérica durante a moldagem do material celular, aprisionando o gás gerado pela decomposição do agente expensor. Assim, a concentração de peróxido e conseqüentemente, as ligações cruzadas entre as cadeias do polímero tornam-se importantes para a formação das células. Se o teor de peróxido é baixo, o grau de reticulação é insuficiente, resultando na formação de células instáveis e sem uniformidade no seu tamanho. Se ao contrário, adicionar-se peróxido em excesso, o

grau de reticulação será muito alto, restringindo a expansão e conseqüentemente aumentando muito a densidade do material celular. A formação das células também fica prejudicada, pois os gases da decomposição do expansor encontram dificuldade para formar células uniformes devido a maior viscosidade da massa polimérica. A quantidade correta de peróxido a ser adicionada dependerá da quantidade dos outros ingredientes da formulação de EVA [2]. Co-agentes de reticulação são ainda empregados nas formulações de EVA quando se deseja alcançar um elevado grau de reticulação. Com isso obtém-se melhores propriedades físicas como baixa deformação e uma maior resistência à abrasão. Os compostos químicos mais usualmente utilizados como co-agentes são o Triálil Cianurato e Triálil Isocianurato em quantidades de 1 a 2 phr.

Os agentes químicos de expansão de maneira geral, tratam-se de substâncias orgânicas ou inorgânicas que se decompõem durante o processamento do polímero, gerando pelo menos um produto de decomposição gasosa, expandindo o material plástico para formar a estrutura microcelular [21, 22, 30]. O processo de decomposição é geralmente exotérmico e irreversível e é desejável que ocorra em uma estreita faixa de temperatura [14]. O primeiro critério de escolha de um expansor para um determinado polímero e método de transformação é sua temperatura de decomposição que deve ser compatível com a temperatura de processamento do polímero. Não deve se decompor espontaneamente como um explosivo, e os gases formados não devem conter constituintes explosivos. Também devem ter grande rendimento de gás, para que sejam utilizados em pequenas quantidades.

Os principais tipos de agentes químicos de expansão utilizados são compostos azo, derivados de hidrazina, semicarbazidas, tetrazola e benzoaxinas, os quais apresentam temperaturas de decomposição características bem como volume de gás liberado, conforme pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6: Principais agentes de expansão utilizados comercialmente em composições de EVA expandido [14].

Agente de expansão	Tipo	Temperatura Decomposição (°C)	Gás liberado (ml/g)
Azodicarbonamida	Azo	205-215	220
Oxibenzeno sulfonidrazina	hidrazina	150-220	150-220
Toluenosulfonil-semicarbazida	semicarbazida	228-235	140
Fenil tetrazola	tetrazola	240-250	190

Dentre os expansores, os mais importantes são os compostos azo, sendo a Azodicarbonamida ($H_2N - CO - N = CO - NH_2$) o exemplo mais importante [28] relatado por outros autores na produção de EVA microcelular e blendas de EVA com outras poliolefinas microcelulares [24, 25, 27, 32, 33, 34].

O tamanho médio de partícula da Azodicarbonamida varia desde 0,004 até 0,025 mm, sendo que este influi na velocidade de decomposição do expansor. Tamanho de partícula maior requer mais tempo para a decomposição total. De modo geral, para fabricação de placas de EVA microcelular utiliza-se expansor com tamanho de partícula menor possível, pois desta forma, quando se inicia a reticulação com o peróxido, o expansor já está totalmente decomposto [2, 4, 21 e 22]. A decomposição térmica da Azodicarbonamida sem a influência de outros componentes químicos utilizados na manufatura do composto de EVA, gera 32% de gás em peso (N_2 : 65%; CO : 32%; CO_2 : 2%), 41% de sólido e 27% de sublimado.

2.3.2 Preparação de compostos de EVA

A preparação do composto de EVA consiste na incorporação e dispersão uniforme de todos os ingredientes da formulação na resina ou elastômero, por meio de misturador fechado ou aberto, sendo que para este último o tempo de mistura é bastante reduzido. A operação de mistura deve obedecer a certos requisitos tais como: tempo, temperatura, ordem de incorporação dos ingredientes. Uma má dispersão ocasionará a formação de “grumos” ou “manchas” na composição, acarretando problemas nas propriedades do produto final. O tempo de mistura dependerá da ordem correta de adição dos ingredientes e do tipo de misturador utilizado como exemplificado na

Tabela 7 e deverá ser suficiente para que haja uma dispersão perfeita dos ingredientes. Tempos excessivos de mistura além de anti-econômicos provocam a diminuição nas propriedades físicas do produto final [21, 35].

A ordem de adição dos ingredientes varia de acordo com o tipo de formulação, porém de modo geral, existem algumas regras básicas que devem ser obedecidas, como a adição do agente de reticulação como último ingrediente a ser incorporado na mistura. Os materiais resinosos ou pegajosos não devem ser adicionados à mistura antes que os pós tenham sido completamente incorporados, a fim de se evitar a formação de “grumos”. É muito importante que se tenha uma refrigeração adequada quer se trabalhe com misturadores abertos ou fechados, para

que haja um controle eficiente da temperatura de mistura, de modo a evitar-se o perigo da pré-vulcanização que provoca sérios prejuízos.

Tabela 7: Tempos de mistura utilizando-se misturadores fechado ou aberto [38].

Tempo (min)	Misturador aberto	Misturador fechado
0	EVA	EVA
0,5	-----	½ CaCO ₃ , ZnO, estearato Zn
1,5	-----	½ CaCO ₃ , ZnO, estearato Zn
5	CaCO ₃	Expansor e peróxido
6	-----	Término da mistura
8	ZnO, estearato Zn	-----
12	Expansor e peróxido	-----
15	Término da mistura	-----

Quando se utilizam misturadores internos tipo Banbury, conforme mostrado na Figura 5, as temperaturas normalmente são altas e, neste caso, os agentes de reticulação não devem ser adicionados durante a operação de mistura e sim, quando se lamina a composição ou quando pré-aquecida para uma fase posterior do processo. Da mesma maneira deve-se proceder com os agentes de expansão que podem se decompor quando se atingem temperaturas de trabalho mais elevadas [32]. As principais vantagens da utilização de misturadores internos são: melhor reprodutibilidade, maior quantidade de mistura, operação mais limpa e tempos de mistura menores. Entretanto, este método também apresenta algumas desvantagens como aumento rápido de temperatura, equipamento mais caro e manutenção mais complexa [5]. Normalmente quando o composto de EVA é preparado em misturador fechado, se utiliza uma temperatura inicial de mistura de 85°C e temperatura final de mistura de 110°C, não excedendo assim a temperatura de decomposição do expansor e do peróxido, tendo-se uma dispersão homogênea dos componentes da formulação [21, 23, 32]. Recomenda-se imediatamente após a descarga da massa do misturador, aumentar a homogeneização do composto passando esta em cilindro aberto e calandra [4, 37].



Figura 5: Misturador fechado ou Banbury.

Historicamente, o misturador aberto foi a primeira máquina de mistura utilizada na indústria de borracha, sendo constituída basicamente de dois cilindros metálicos, de alta dureza, dispostos horizontalmente que giram em sentidos opostos e com velocidades periféricas diferentes. Sobre eles é colocada a borracha e os demais ingredientes da formulação a serem misturados. A capacidade de carga é determinada pelo comprimento do cilindro, e existe uma relação pré-estabelecida para capacidade de carga e diâmetro do cilindro. O diâmetro do cilindro também responde pela resistência às deformações mecânicas. A velocidade de rotação e a abertura entre os cilindros determinam a ação de cisalhamento sobre o polímero e as alterações reológicas que se verificam durante o processo. As principais vantagens no uso do misturador aberto são menor custo, facilidade de controle de temperatura e versatilidade do equipamento. Como desvantagens o equipamento apresenta ciclos de misturas mais longos, dependência da habilidade do operador e dificuldade de garantir uniformidade entre as bateladas [2].

2.3.3 Moldagem

O processo de moldagem consiste em introduzir o composto de EVA no molde e submetê-lo a temperatura e pressões elevadas, promovendo a decomposição do expansor e reação de reticulação, de modo a preencher o molde e deixar a peça nas dimensões desejadas. Os três processos básicos de moldagem são compressão, transferência e injeção [2 e 21].

O processo de moldagem por compressão é o mais utilizado, e neste o molde aquecido é carregado com leve excesso do composto o qual é comprimido por meio de uma prensa a alta temperatura. É utilizado geralmente para peças volumosas cujos moldes são de custo mais baixo que os de transferência ou injeção. Para se obter produtos moldados por compressão de boa qualidade deve-se levar em consideração fatores importantes na produção de EVA microcelular que são a pressão, temperatura de moldagem e a abertura do molde [13, 26, 37, 37].

Durante o aquecimento dentro do molde a decomposição do agente de expansão libera gases e produz uma contrapressão interior, podendo em alguns casos vencer a pressão do pistão e abrir o molde. Assim, para evitar este tipo de problema deve-se dimensionar corretamente a pressão que será aplicada sobre o molde [13, 26, 37]. A pressão lida no manômetro é a pressão de fechamento e não corresponde à pressão real aplicada sobre o molde, sendo esta conhecida por pressão de moldagem e calculada segundo a Equação (A):

$$P_{moldagem} = \frac{P_{fechamento} * A_{pistão}}{A_{molde}} \quad (A)$$

Onde: $P_{moldagem}$ = Pressão realmente aplicada no molde; $P_{fechamento}$ = Pressão lida no manômetro; $A_{pistão}$ = Área do pistão da prensa e A_{molde} = Área do molde utilizado.

A pressão de moldagem normalmente situa-se entre 50 e 100 Kgf/cm² e influi no tamanho de poro obtido. Pressões da ordem de 50 a 60 Kgf/cm² produz preferencialmente macroporos, enquanto que pressões superiores a 120 Kgf/cm² leva predominantemente a produção de microporos [4].

As condições de operação para reticulação do EVA devem ser adaptadas em função da espessura do artefato a ser produzido, do agente de expansão utilizado e do tipo de peróxido empregado. A seleção do tempo e da temperatura de moldagem

e conseqüentemente de reticulação determinam a qualidade do produto obtido. Ilustrativamente pode-se citar condições utilizadas normalmente como 15 minutos a 160°C ou 10 minutos a 170°C [4].

A abertura da prensa no processo de moldagem deve ser o mais rápida possível para proporcionar ao artigo produzido uma boa desmoldagem, isenção de fissuras superficiais e o máximo aproveitamento da expansão do composto de EVA. Por este motivo os moldes são projetados com uma angulação em suas laterais, normalmente 45 graus, facilitando assim a desmoldagem dos artefatos que irão expandir [13, 26 e 37]. A Figura 6 mostra um tipo de prensa e molde de laboratório utilizados na fabricação de EVA microcelular.



(a)



(b)

Figura 6: Prensa de abertura rápida FKL de 60 toneladas (a) e molde para confecção de placas de EVA (b).

2.4 Formação e crescimento de Materiais Microcelulares

Um material plástico celular é definido como um plástico cuja densidade aparente diminui substancialmente devido à presença de numerosas células dispostas através da sua massa. Os termos polímero celular, espuma expandida, plástico expandido e espuma plástica são muitas vezes usados como sinônimos. Estes são dispersões sólidas ou materiais que possuem duas fases, uma gasosa e a outra sólida, sendo a fase sólida um polímero ou elastômero [38].

A fase gasosa nos polímeros celulares está normalmente distribuída em vazios chamados células. Se estas células estão interconectadas, o material é chamado de célula aberta. Se as células estão separadas entre si e a fase gás de uma célula é independente da outra, então o material possui células fechadas. Segundo as normas ASTM [39, 40], o termo elastômero celular designa todos os materiais celulares que possuem como polímero base um elastômero. Esponja elastomérica e elastômero expandido são elastômeros celulares obtidos pela expansão do composto elastomérico e possuem células abertas e fechadas respectivamente.

A produção de materiais celulares e microcelulares a partir de poliolefinas [41-46], elastômeros [41 e 47], elastômeros termoplásticos [48] e blendas [48-51] têm sido usual e objeto de estudo com relação a características morfológicas, propriedades físicas e mecânicas. Diferentes tipos de agentes de expansão químicos ou físicos [41, 42, 47, 48, 50, 52, 53], têm sido utilizados, bem como cargas como carbonato de cálcio [55], negro de fumo [51], madeira [49], sílica [52] e nanocargas [55]. Materiais celulares têm sido obtidos a partir de blendas como PE/EVA [50], EVA/NR [48], PEAD/PP [49] e PEAD/EVA [51].

Xiang e colaboradores [44] avaliaram o efeito de parâmetros de moldagem como tempo, temperatura e pressão nas características morfológicas de placas de Policarbonato (PC) expandidas. O tamanho e a densidade das células das placas de PC expandidas, bem como a densidade relativa destas variaram em função do tempo, temperatura e pressão utilizados na confecção das placas. O tamanho das células obtidas nas placas de PC expandidas diminuiu com o aumento do tempo, pressão e temperatura de moldagem, sendo que a partir de 8,5 minutos e pressão de 13 MPa não houve mais redução do tamanho das microcélulas. Por outro lado, a temperatura apresentou uma relação exponencial com o tamanho das células. A densidade de célula por volume das placas de PC expandidas aumentou com o aumento da pressão, temperatura e tempo de moldagem. Entretanto, a densidade de célula diminuiu a partir de 8,5 minutos, segundo uma variação parabólica. A densidade relativa das placas de PC expandidas diminuiu com o aumento dos parâmetros de moldagem acima citados.

No estudo de materiais microcelulares assume-se que o tamanho da célula é um indicativo da sua taxa de crescimento e a densidade de célula é um indício da sua taxa de nucleação [56]. Segundo a literatura [57], a taxa de crescimento das células é limitada pela taxa de difusão e pela viscosidade da solução polímero-gás. Então, de um modo geral, o tamanho das células é afetado primeiramente pelo

tempo que se permite para seu crescimento, pela temperatura do sistema e novamente pelas propriedades viscoelásticas da solução polímero-gás. Assim, desta forma as estruturas celulares podem ser controladas pela escolha cuidadosa dos parâmetros de moldagem.

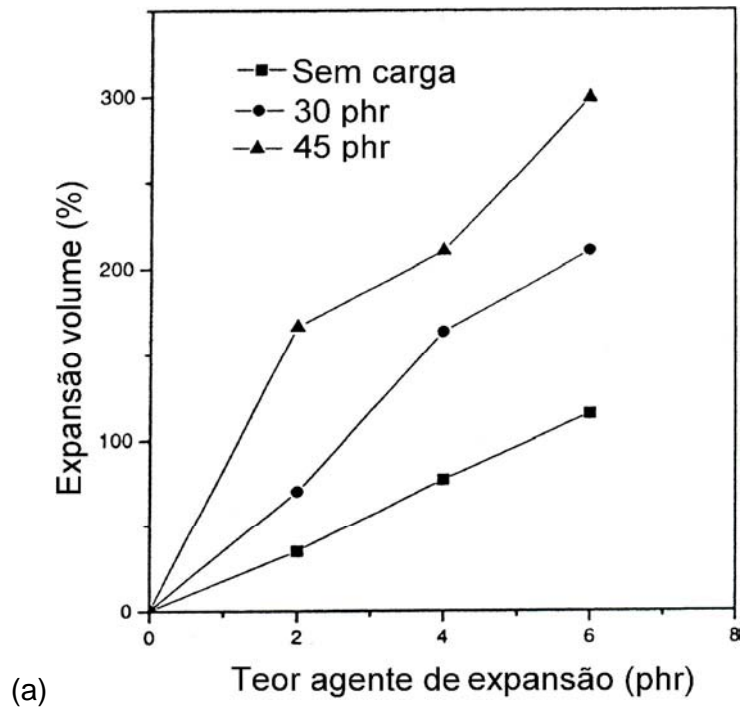
Doroudiani e colaboradores [45] avaliaram a relação entre a morfologia e as propriedades de placas de Poliestireno (PS) expandidas, e através da análise estatística dos dados verificaram que o fator mais importante na determinação da densidade foi o tempo de moldagem. A densidade e o tamanho das células foram determinados fundamentalmente pela pressão aplicada durante a moldagem. Por outro lado, o aumento da temperatura facilitou o crescimento das células, uma vez que diminui a viscosidade do polímero, facilitando a difusão do gás através da massa polimérica produzindo células maiores.

Nayak e colaboradores [52] estudaram o efeito da azodicarbonamida (agente de expansão) e sílica (carga precipitada) na morfologia e propriedades físicas e mecânicas do copolímero (etileno-octeno) microcelular. Foram utilizadas quantidades do agente de expansão iguais a 2, 4 e 6 phr e 30 e 45 phr de sílica. Foi observado uma diminuição do torque máximo quando se aumentou o teor do agente de expansão atribuída à decomposição da azodicarbonamida e liberação dos gases que formam as microbolhas. As microbolhas reduzem a viscosidade da massa polimérica fundida e diminuem o torque máximo.

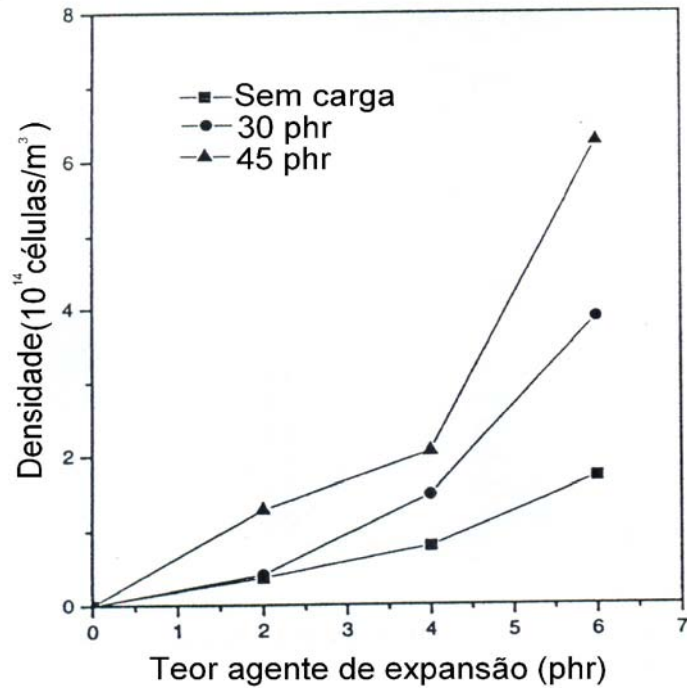
A Figura 7 mostra a expansão de volume e densidade de células de placas do copolímero em função do teor do agente de expansão. A quantidade de células por volume do material, ou seja, a densidade de células, bem como o percentual do volume expandido aumentaram com o aumento do agente de expansão, obviamente devido a decomposição de expansor e liberação de gases. Entretanto, o tamanho médio das células diminuiu com o aumento do teor do agente de expansão, bem como a densidade relativa e dureza.

A Figura 8 apresenta micrografias de MEV e a distribuição de tamanhos de microcélulas de EVA cujas células fechadas variavam em tamanhos de 25 a 250 μm , sendo que a maior fração de poros encontra-se na faixa de 25 a 125 μm [58].

Já a partir da análise de TGA das placas de EVA expandida e de dois tipos de EVA virgem, um com 18% e outro com 28% de acetato de vinila, pode-se observar duas etapas de degradação, a primeira entre 330 e 450°C e uma segunda em torno de 450 a 520°C. A primeira etapa esta relacionada à degradação do acetato de vinila



(a)



(b)

Figura 7: Influência do teor de expansor na expansão (a) e densidade de células (b) no copolímero etileno-octano microcelular [52].

e formação de ácido acético enquanto a segunda etapa refere-se à degradação da parte olefínica do copolímero, ou seja, ligações C-C e C-H.

Para as placas de EVA expandido ainda existe uma terceira etapa (680 a 750°C) oriunda da degradação da carga inorgânica representando em torno de 20% da massa, valor este compatível com àquele normalmente utilizado em formulação de EVA pela indústria calçadista [28, 58, 72].

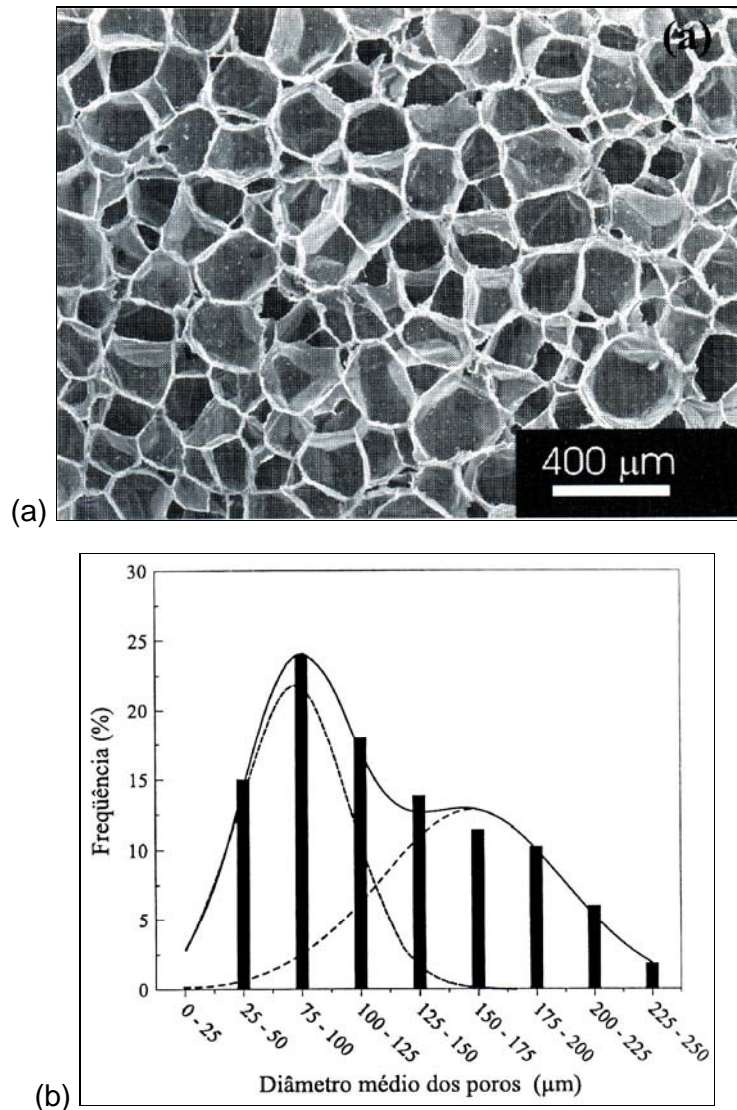


Figura 8: Micrografia de MEV de EVA expandido (a) e curva de distribuição de poros (b) [58].

Quanto às propriedades mecânicas Zattera e colaboradores [58] verificaram que o EVA expandido, como consequência do processo de reticulação, apresentou maior dureza, rigidez e módulo elástico quando comparado com os EVA virgens.

Entretanto, o EVA expandido apresentou menores valores de alongação na ruptura e de resistência ao impacto Izod.

Rodrigues-Pérez e colaboradores [48] investigaram a relação entre composição, estrutura celular, morfologia e propriedades físicas, através da variação da quantidade de EVA numa blenda microcelular de EVA e LDPE. As blendas continham 10, 30 e 90% de EVA. Foi verificado que todas as blendas microcelulares de EVA/PEBD apresentaram células fechadas com formato quase esférico. O tamanho médio das células foi similar para todas as blendas, exceto para a que continha 90% de EVA, a qual apresentou maiores tamanhos de célula, como pode ser visto na Figura 9.

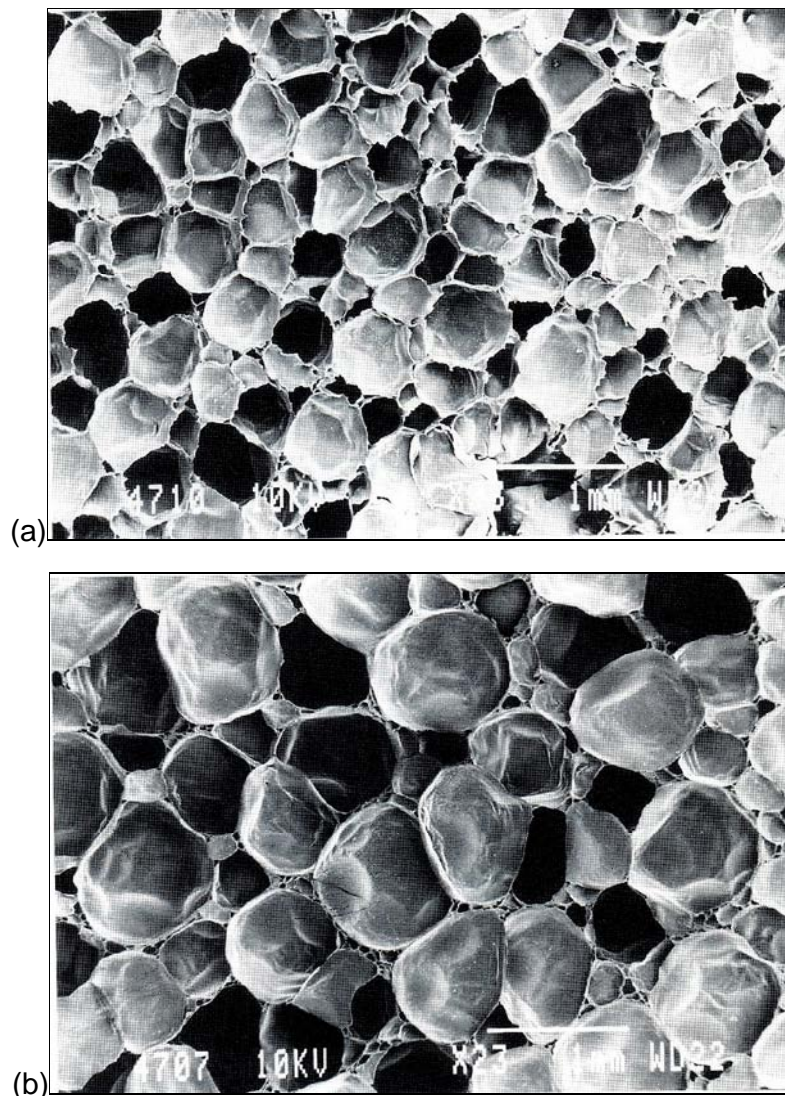


Figura 9: Micrografia de blendas microcelular contendo 10% (a) e 90% (b) de EVA (23X) [48].

Verificou-se que a recuperação elástica instantânea das blendas microcelulares de EVA/PEBD aumenta linearmente com o aumento do teor de EVA enquanto que a recuperação retardada e a deformação plástica diminuem. Isto porque a capacidade de absorver energia é controlada principalmente pela viscoelasticidade do material que forma as paredes das células. Coeficiente de expansão térmica, módulo de perda e $\tan \delta$ também variam linearmente com o teor de EVA na blenda [48].

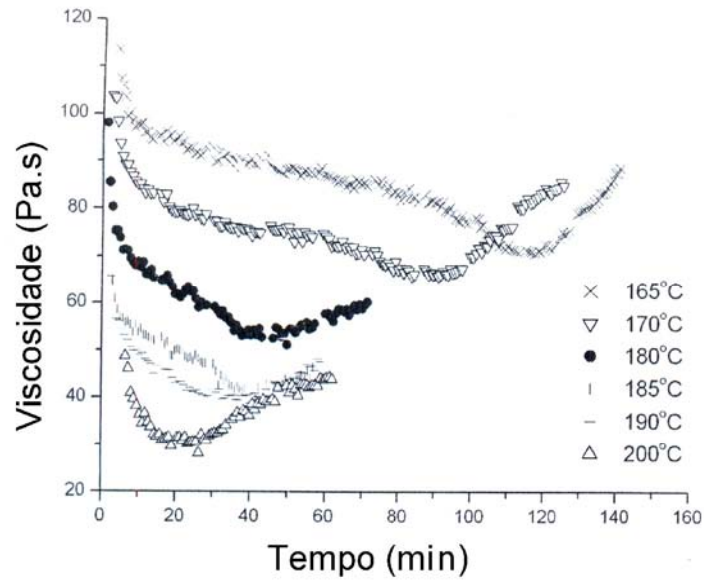
2.5 Propriedades viscoelásticas do EVA e suas blendas no processamento

Muitos artigos têm investigado a relação entre propriedades e processamento do EVA [7, 47, 59-64] e relatado que a viscosidade dos compostos depende das condições de processamento do material, e não unicamente da massa molar, visto que poderá ocorrer degradação termomecânica durante o processamento. A temperatura de processamento utilizada na fabricação de muitos artigos de EVA e suas blendas tem sido na faixa entre 90 e 160°C, preferencialmente 155°C [47, 61-64]. Por exemplo, blendas de EVA/NR são processadas a 140°C e sofrem o processo de reticulação e expansão na faixa entre 155 e 165°C [47].

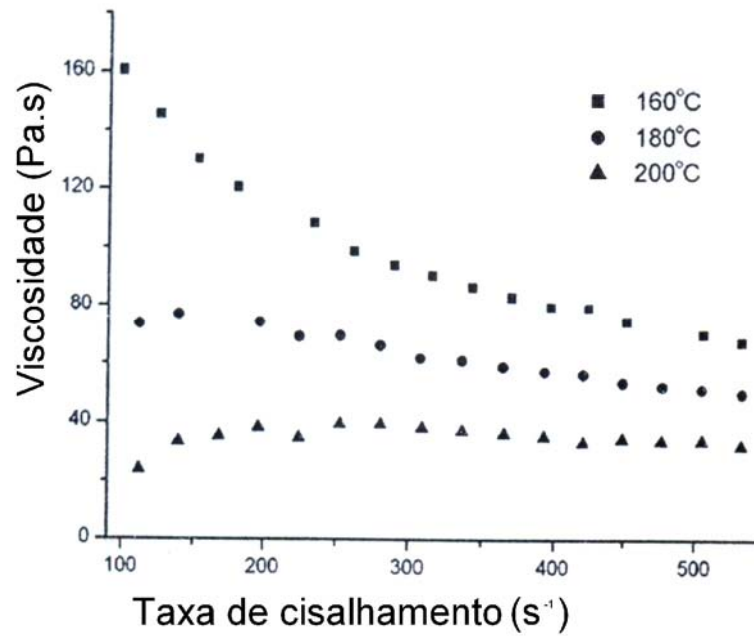
A Figura 10 apresenta curvas de viscosidade versus tempo e taxa de cisalhamento de uma resina de EVA em diferentes temperaturas de processamento [60]. Verifica-se que no início do processamento (Figura 10 (a)) a viscosidade diminui com o tempo para uma dada temperatura até atingir um valor mínimo que varia conforme a temperatura. A partir do valor mínimo, a viscosidade aumenta com o passar do tempo alcançando, porém valores inferiores àqueles observados no início do processamento. No início do processamento a viscosidade diminui devido à degradação do EVA e, portanto quebra de cadeia macromolecular com produção de alguns radicais livres [63]. Após a viscosidade mínima ser atingida, na segunda etapa ocorre um grande aumento da viscosidade devido à reticulação ou graftização das cadeias poliméricas através da ação dos radicais livres gerados na primeira etapa.

As curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento (Figura 10 (b)) medidas a 160, 180 e 200°C variam significativamente entre si. Comparando a curva obtida a 160°C com as obtidas nas temperaturas maiores (180 e 200°C) verifica-se nesta um aumento da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, o que pode ser atribuído a reticulação das cadeias [60]. O cisalhamento e o calor aos quais o polímero é exposto durante seu processamento causam degradação

termomecânica. Em termos gerais, se a degradação ocorre preferencialmente por quebra de cadeia, as curvas deslocam-se para valores de massa molar menor. Este efeito é oposto ao observado no processo de degradação no qual ocorre reticulação [28].



(a)



(b)

Figura 10: Viscosidade do EVA versus tempo de processamento (a) e taxa de cisalhamento (b) para diferentes temperaturas [60].

Kim e colaboradores [47] estudaram a correlação entre o grau de reticulação e o comportamento das propriedades físicas de materiais microcelulares e verificaram uma diminuição no torque durante o processamento de EVA conforme a adição de NR à temperatura de 155°C. Foi observado que o torque máximo e a diferença entre o torque máximo e mínimo diminuíram com a adição de NR. Como o torque máximo está relacionado à dureza ou módulo do material, a incorporação de NR acarreta diminuição na rigidez da blenda. Uma maior diferença entre torque máximo e mínimo está relacionada à maior densidade de reticulação indicando que a adição de NR diminuiu também a densidade de reticulação.

Guriya e colaboradores [42] verificaram que a adição de agente expensor em quantidades crescentes diminuiu o torque necessário para preparar um composto de EVA, além de diminuir também o torque máximo e mínimo. Segundo os autores, durante o processamento e moldagem o agente expensor se decompõe e libera gases que irão se dissolver na massa polimérica, formando micro bolhas que reduzem força de cisalhamento. Assim, a adição de maior quantidade de agente de expansão diminuiu o torque de mistura e a viscosidade durante a moldagem e conforme a temperatura se eleva há um aumento da liberação de gases.

3 OBJETIVOS

- Objetivo geral:
 - Estudar o efeito da adição de Resinas Hidrocarbônicas nas propriedades de compostos de EVA microcelular.
- Objetivos específicos:
 - Avaliar o efeito da Resina Hidrocarbônica na processabilidade de compostos de EVA.
 - Avaliar a expansão e contração durante a moldagem de placas de EVA.
 - Avaliar o efeito da cristalinidade do EVA na contração das placas de EVA.
 - Avaliar a morfologia dos EVAs microcelulares.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os polímeros e reagentes químicos utilizados neste trabalho estão relacionados a seguir:

- Copolímero (etileno-acetato de vinila) (UE1220/31 com 12% VA, UE1825 com 18% VA e UE2866/32 com 28% VA) gentilmente doados pela Polietilenos União S.A.;
- Resinas hidrocarbônicas de estireno e indeno (Unilene) tipo A80 e A90 doadas gentilmente pela Petroquímica União S. A.;
- Bis peróxido modificado – Bis(tert-butil Isopropil) (Retilox Bis F. 40T) gentilmente doado pela Retilox Química Especial Ltda;
- Trimetilol propano trimetacrilato - TMPTMA (co-agente Retilink T.40): gentilmente doado pela Retilox Química Especial Ltda;
- Azodicarbonamida (Retiazó 250R): gentilmente doado pela Retilox Química Especial Ltda;
- Óxido de zinco;
- Estearato de zinco;
- Carbonato de cálcio precipitado gentilmente doado Tasan Indústria Química Ltda.

4.2 Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Misturador de rolos marca Copé tipo MCL
- Prensa de abertura rápida FKL de 60 toneladas
- Prensa hidráulica Carver modelo C
- Durômetro digital Woltest modelo SD300
- Resiliômetro Maqtest modelo R48 – Resiliência de borracha
- Reômetro RPA-Rubber Process Analyzer 2000 Alpha Technologies

- Câmara de mistura Haake Rheomix 600
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC) – TA Instruments modelo 2010
- Balança Termogravimétrica (TGA) – TA Instruments modelo 2050
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JOEL JSM 6060

4.3 Preparação dos compostos de EVA

Os compostos de EVA foram preparados em misturador de rolos aberto (conforme pode ser visto na Figura 11) previamente aquecido a uma temperatura de 85°C, seguindo norma ASTM [65]. O processo de mistura consistiu em se adicionar seqüencialmente cada um dos componentes da formulação na seguinte ordem: EVA (100 phr), resina hidrocarbônica (variável), cargas e ativadores (óxido de zinco (2 phr), estearato de zinco (2 phr), carbonato de cálcio (20 phr), co-agente de reticulação (1 phr)) e por último o expansor (variável) e o peróxido (2 phr), conforme pode ser visto no fluxograma da Figura 12. O tempo médio de mistura foi de 15 minutos.



Figura 11: Misturador aberto ou de cilindros (CETEPO/SENAI).

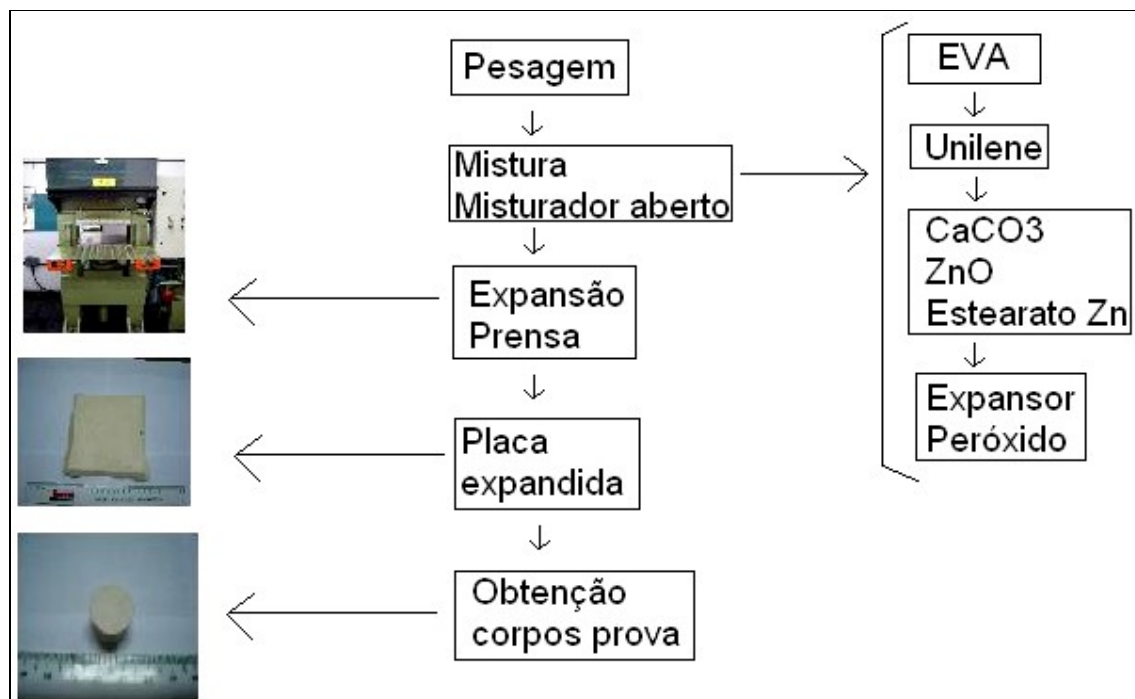


Figura 12: Fluxograma representativo da preparação dos compostos de EVA e placas expandidas para testes.

A Tabela 8 mostra as oito formulações de EVA preparadas numa primeira série realizadas na primeira etapa do trabalho na qual se variou o tipo e teor de resina hidrocarbônica, bem como o teor do agente de expansão (1 ou 2 phr).

Tabela 8: Formulações dos compostos de EVA com resinas Unilene A80 e A90 (Etapa1).

Nomenclatura	Quantidade de Expansor	Resina Unilene	Quantidade de Resina
E2A90-8	2 phr	A90	8 phr
E1A90-8	1 phr	A90	8 phr
E2A90-4	2 phr	A90	4 phr
E1A90-4	1 phr	A90	4 phr
*E2A80-8	2 phr	A80	8 phr
*E1A80-8	1 phr	A80	8 phr
*E2A80-4	2 phr	A80	4 phr
*E1A80-4	1 phr	A80	4 phr

Foi adotada uma nomenclatura para os compostos de EVA onde a letra E seguida por um número indica a quantidade do agente de expansão. A seguir encontra-se uma sigla representando o tipo e a quantidade de resina hidrocarbônica utilizada (A80 ou A90). Por exemplo, E2A90-8 denomina um composto de EVA que possui 2 phr de expansor e 8 phr da resina hidrocarbônica A90. Os demais componentes da formulação foram mantidos constantes em todos os compostos.

Numa segunda etapa do trabalho, foi utilizada somente a resina RHC A80, na qual foram preparadas 12 novas formulações sendo modificado apenas a quantidade da resina Unilene (0, 2, 4 e 8 phr) e quantidade do expansor (0, 5, 1 e 2 phr), conforme pode ser visto na Tabela 9.

Tabela 9: Formulações dos compostos de EVA com resina Unilene A80 (Etapa 2).

Nomenclatura	Quantidade de Expansor	Quantidade de Resina
E0,5A80-0	0,5 phr	0 phr
E0,5A80-2	0,5 phr	2 phr
E0,5A80-4	0,5 phr	4 phr
E0,5A80-8	0,5 phr	8 phr
E1A80-0	1phr	0 phr
E1A80-2	1phr	2 phr
*E1A80-4	1phr	4 phr
*E1A80-8	1phr	8 phr
E2A80-0	2 phr	0 phr
E2A80-2	2 phr	2 phr
*E2A80-4	2 phr	4 phr
*E2A80-8	2 phr	8 phr

* Não realizados em duplicata.

4.4 Obtenção das placas de EVA expandido

A partir dos compostos preparados, foram obtidas placas de EVA em prensa aquecida a 170°C durante 10 minutos sob pressão de 90 Kgf/cm². Após esse período a prensa foi aberta rapidamente permitindo a expansão livre da placa de EVA, a qual posteriormente resfriava até a temperatura ambiente. A temperatura de 170°C foi escolhida em função das temperaturas de decomposição do peróxido e do agente de expansão empregados neste estudo. O molde utilizado neste trabalho apresenta características especiais como uma inclinação de suas bordas laterais em

45 graus. Essa inclinação permite uma rápida extração da placa de EVA durante a sua expansão sem que ocorram problemas como rasgo ou deformações destas placas de EVA microcelulares.

4.5 Caracterização dos materiais, compostos de EVA e EVA expandido

4.5.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Foram analisados por DSC os polímeros puros, os compostos de EVA e as placas de EVA microcelular. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min, no intervalo de temperatura de -40 a 150 °C para resina EVA, com o objetivo de se determinar a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e de cristalização. Os compostos de EVA e as placas de EVA microcelular foram analisados no intervalo de temperatura de -10 a 250°C para se avaliar eventual fusão e reação de reticulação. O calor de fusão do EVA foi determinado por duas regras de três. A primeira relaciona a energia fornecida pelo equipamento relativa a fusão de 1 grama de EVA microcelular com a massa colocada na panelinha do DSC. Entretanto, na massa contida na panelinha do DSC somente uma parte corresponde ao EVA puro que cristaliza. Assim, para obter-se o calor de fusão do EVA puro se multiplica a massa colocada na panelinha pelo percentual de EVA no composto. Na segunda regra de três relaciona-se o calor de fusão do percentual da massa do composto que é de EVA puro com o calor de fusão relativo a 1 grama de EVA puro. Por exemplo, para o composto E2A90-8 o calor de fusão fornecido pelo equipamento foi de 62,08 J/g para uma massa de composto de 1,33 mg. Assim, se $1gEVA_{microcelular} \rightarrow 62,08J/g$ então, $1,33 \cdot 10^{-3}g$ corresponde a 0,0826 J/g. Entretanto, somente 73% da massa de 1,33 mg corresponde a EVA, ou seja, 0,971 mg. Assim, o calor de fusão para o EVA no composto é de 85,07 J/g, já que $0,971 \cdot 10^{-3}gEVA_{puro} \rightarrow 0,0826J/g$.

4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As resinas e os compostos de EVA e as placas de EVA microcelular foram analisados por TGA com taxa de aquecimento de 20°C/min, no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C, em atmosfera de nitrogênio.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das placas de EVA microcelular foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura em amostras obtidas por fratura criogênica e após recobrimento com ouro. A voltagem de operação utilizada foi de 10 kV. As imagens obtidas foram analisadas com o auxílio de um software analisador de imagem (Image Tool) com o objetivo de se determinar o tamanho médio e a distribuição de tamanho das células, a densidade de vazios e a área total de parede.

4.5.4 Ensaio de dureza Shore A

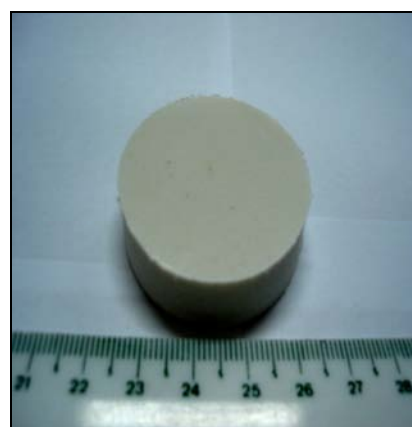
Foi avaliada a dureza Shore A das placas de EVA segundo a norma ASTM D 2240-97 [67], a qual indica utilizar a mediana de 5 medidas realizadas em cada tipo de amostra. Os corpos de prova tinham espessura mínima de 6 mm e área superficial suficiente para permitir medições tomadas a pelo menos 12 mm das bordas e 6 mm entre si.

4.5.5 Resiliência de impacto

A resiliência das placas de EVA microcelular foi medida num resiliômetro de impacto (Figura 13 (a)), no qual um pêndulo metálico cai sobre uma amostra (corpo de EVA microcelular em formato cilíndrico). A diferença entre a altura inicial do pêndulo e a altura após o impacto é registrada por um ponteiro numa escala graduada diretamente em percentual de resiliência de impacto.



(a)



(b)

Figura 13: Resiliômetro de impacto Maqtest (a) e corpo de prova utilizado (b).

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 1054-91 [68] que exige condições ambientais controladas ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$) e corpos de prova com dimensões específicas (espessura de $12 \pm 0,5\text{mm}$, diâmetro de 29 a 53 mm) tendo superfície lisa com perfeito paralelismo (Figura 13 (b)).

4.5.6 Expansão e Contração percentual

Após a abertura da prensa ocorre uma expansão livre da placa de EVA, a qual é retirada da prensa e deixada resfriar ao ar por 24 horas. Durante este resfriamento a placa de EVA ainda sofre reticulações químicas e contração que diminuem o tamanho inicialmente obtido.

A expansão das placas de EVA microcelular foi calculada segundo a Equação (B).

$$E(\%) = \frac{A_{\text{placa EVA fria}} - A_{\text{molde}}}{A_{\text{molde}}} \times 100 \quad (\text{B})$$

Onde, $A_{\text{placa EVA fria}}$ = Área da placa de EVA microcelular à 23°C e A_{molde} = Área do molde utilizado.

A contração das placas de EVA microcelular foi calculada segundo a Equação (C).

$$C(\%) = \frac{A_{\text{placa EVA quente}} - A_{\text{placa EVA fria}}}{A_{\text{placa EVA quente}}} \times 100 \quad (\text{C})$$

Onde, $A_{\text{placa EVA fria}}$ = Área da placa de EVA microcelular à 23°C e $A_{\text{placa EVA quente}}$ = Área da placa de EVA microcelular à 170°C .

4.5.7 Deformação permanente à compressão (DPC)

A deformação permanente ou a deformação residual apresentada pelas placas de EVA microcelular em teste de compressão foi determinada utilizando-se o aparato mostrado na Figura 14. Três corpos de prova com diâmetro de $29,0 \pm 0,5$ mm foram submetidos a uma deformação equivalente à diminuição de 25% de sua altura inicial, por 22 horas a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Após o tempo pré-estabelecido fizeram-se as medidas das alturas inicial e final do corpo de prova.

Neste teste mede-se a razão (quanto continua deformado)/(quanto foi deformado) [69].

A DPC das placas de EVA microcelular foi calculada pela Equação (D):

$$D = \left[\frac{h_i - h_f}{h_i - h_e} \right] \times 100 \quad (D)$$

Onde, D = Deformação permanente a compressão em (%), h_i = altura inicial do corpo de prova (mm), h_f = altura final do corpo de prova (mm), h_e = altura do espaçador (mm)

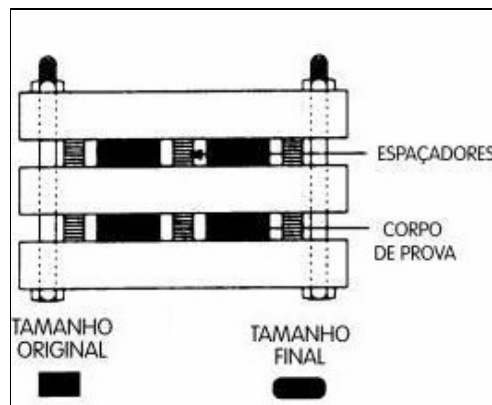


Figura 14: Aparato utilizado para ensaio de DPC.

4.5.8 Densidade

A densidade dos compostos e das placas de EVA microcelular foi determinada por Método Hidrostático onde os corpos de prova têm sua massa medida ao ar e em água como determina a norma ASTM D 297-93 [70]. Foram realizadas medidas em 3 corpos de provas, sendo calculado então a média destes valores.

4.5.9 Rubber Process Analyser (RPA)

O RPA (Figura 15) é um equipamento reológico dinâmico mecânico (DMRT), com uma cavidade selada para facilitar a carga e a descarga das amostras de borracha. O equipamento é capaz de medir propriedades de elastômeros, e suas

composições num amplo intervalo de temperatura, deformação, frequência e tempo, sob condições de ensaio variando numa seqüência programável durante o teste, que pode ser realizado antes, durante e após a cura do material [71]. A Figura 15 mostra o aspecto do corpo de prova de uma amostra após a realização do ensaio.

Foram realizadas “varreduras” na faixa de temperatura entre 70°C e 140°C com passo de 10°C e valor de deformação e frequência fixados em 10% e 20 Hz, respectivamente. Na “varredura” de frequência, a temperatura foi fixada em 100°C e a deformação em 10%, sendo a frequência aumentada 5 Hz por etapa de 10 a 30 Hz e de 3 Hz a 33 Hz, limite do aparelho para temperatura e deformação pré-estabelecidas. Para “varredura” de deformação, a temperatura foi mantida em 100°C e a frequência em 20 Hz. A deformação foi aumentada de 5% a 20% em intervalos de 5% e de 20% a 23% em intervalos de 1%, limite máximo de deformação alcançado pelo aparelho para temperatura e frequência pré-determinadas.

A partir da análise por RPA foi obtida a viscosidade dinâmica real h' [71].



Figura 15: Equipamento Rubber Process Analyser (RPA) e corpo de prova do composto de EVA após o ensaio (no detalhe).

4.5.10 Câmara de Mistura – Haake

Os compostos de EVA foram preparados em Reômetro de Torque Haake com câmara de mistura (Figura 16) utilizando-se 85°C e 60 rpm. Os componentes da formulação foram adicionados seqüencialmente em ordem e tempo específicos, conforme mostrado na Tabela 10.



Figura 16: Reômetro de Torque modelo Haake Rheomix 600.

Tabela 10: Ordem e tempo de adição dos componentes das formulações com e sem RHC.

Tempo (min)	Formulação com RHC	Formulação sem RHC
0	EVA	EVA
3	RHC	CaCO ₃
5	-----	ZnO
6	CaCO ₃	-----
6,5	-----	Estearato de Zn
8	ZnO	Peróxido + co-agente
9,5	Estearato de Zn	-----
10	-----	Agente de expansão
11	Peróxido + co-agente	-----
13	Agente de expansão	Finalização da mistura
16	Finalização da mistura	-----

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram inicialmente preparados em misturador aberto compostos de EVA utilizando-se três diferentes EVAs contendo 12, 18 e 28% de acetato de vinila sem a adição de resina hidrocarbônica (RHC). A Tabela 11 apresenta os valores de densidade, dureza e DPC das placas de EVAs microcelulares obtidas a partir dos compostos de EVA. Pelos resultados obtidos, decidiu-se utilizar neste estudo o EVA contendo 18% de acetato de vinila, uma vez que este tipo foi o que apresentou propriedades mais adequadas à fabricação de entressolas flexíveis e também por este EVA apresentar um certo grau de cristalinidade, também objeto de investigação.

Tabela 11: Propriedades dos compostos de EVA sem resinas hidrocarbônicas.

Composto	Densidade (g/cm ³)	Dureza (shore A)	DPC (%)
EVA 12% AV	0,274	58	10,0
EVA 18% AV	0,281	53	10,0
EVA 28% AV	0,304	43	7,6

Assim, com a resina EVA contendo 18% acetato de vinila foram preparadas duas séries de compostos de EVA. Na primeira série utilizaram-se ambas as resinas hidrocarbônicas A80 e A90, e na segunda série somente a resina A80. As resinas A80 e A90, dentre aquelas disponíveis no mercado (resinas A100 a A140 ou da série B), possuem ponto de amolecimento mais adequado, uma vez que as mesmas devem ser líquidos viscosos na temperatura de preparação dos compostos de EVA, em torno de 100°C.

Verificou-se que na preparação dos compostos de EVA, as resinas hidrocarbônicas adicionadas logo após a resina EVA, tornaram-na menos viscosa, formando rapidamente a manta que envolve o cilindro e facilitando a adição dos demais ingredientes sólidos da composição.

Os compostos de EVA foram avaliados quanto ao seu comportamento reológico com o objetivo de se verificar a sua processabilidade após a adição de resinas hidrocarbônicas na formulação. Também foram avaliados quanto ao seu comportamento térmico a fim de se verificar a influência das resinas na estabilidade térmica, reação de cura e cristalinidade dos compostos.

As propriedades dos EVAs expandidos ou microcelular avaliadas foram densidade, dureza, DPC e resiliência de impacto as quais foram correlacionadas

com a composição ou tipo e quantidade da resina hidrocarbônica e quantidade de agente de expansão utilizado.

A expansão e contração bem como a morfologia do EVA microcelular foram avaliadas em função do tipo e quantidade de resina hidrocarbônica.

Na primeira etapa verificou-se que o tipo de resina RHC não era uma variável importante para as propriedades avaliadas neste estudo. Também verificou-se um aumento significativo da expansão percentual. Por isso na segunda etapa foi reduzida a quantidade de agente expensor utilizado para 0,5 phr juntamente com 0, 2, 4 e 8 phr de RHC A80. Ao contrário do esperado, a redução no valor de expansão percentual foi maior do que estimado inicialmente, resultando em placas de EVA com densidade muito grande e propriedades físico-mecânicas muito diferentes daquelas obtidas na primeira etapa, não permitindo a comparação entre as duas etapas.

Os resultados relativos a segunda etapa de compostos de EVA preparados estão colocados em anexo e não foram discutidos neste capítulo.

5.1 Efeito das Resinas Hidrocarbônicas na reologia dos compostos de EVA

Compostos de EVA contendo somente a resina hidrocarbônica (RHC) A80 foram avaliados por reometria de torque. O objetivo do ensaio foi avaliar diferenças causadas pela adição da RHC no processo de mistura, como por exemplo, modificações no torque de mistura. A Figura 17 e a Figura 18 mostram respectivamente a variação do torque e da energia necessários para realizar a mistura de três diferentes compostos de EVA, ou seja, sem resina hidrocarbônica e com 4 e 8 phr da resina A80.

Pode-se verificar que o aumento do teor de resina causa uma diminuição do torque e da energia necessários para realizar a mistura. A diminuição destes parâmetros é um indicativo de que a viscosidade da massa polimérica diminui com a presença da resina hidrocarbônica, o que por sua vez, facilita o processamento e incorporação ou dispersão dos componentes da formulação durante a mistura.

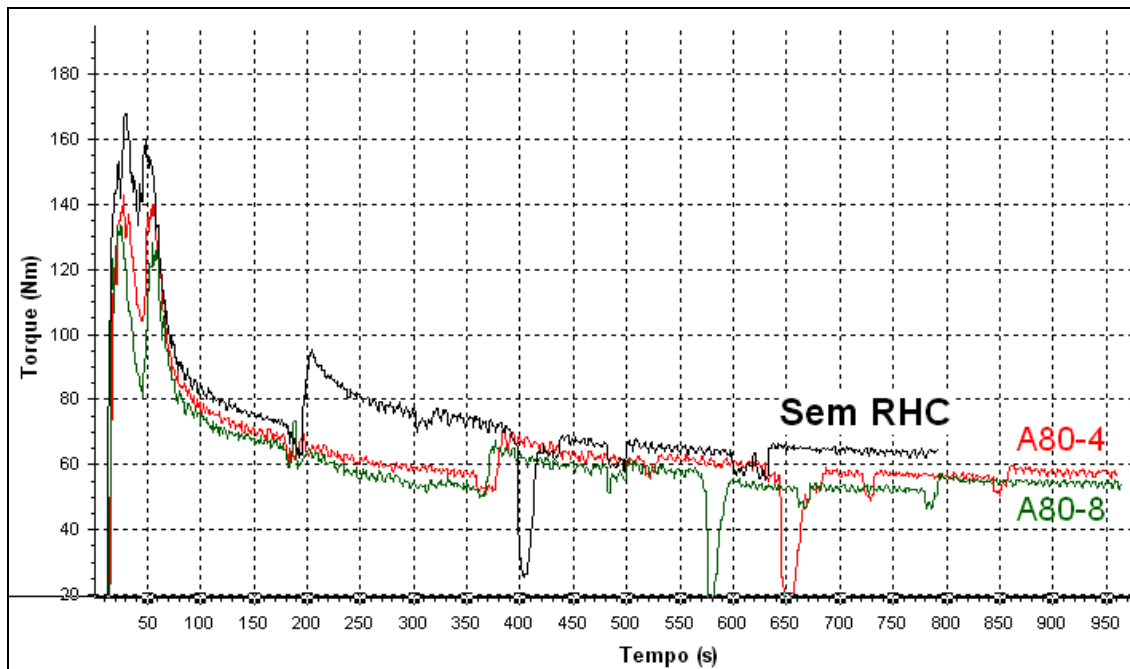


Figura 17: Torque versus tempo dos compostos de EVA sem e com 4 e 8 phr de RHC A80.

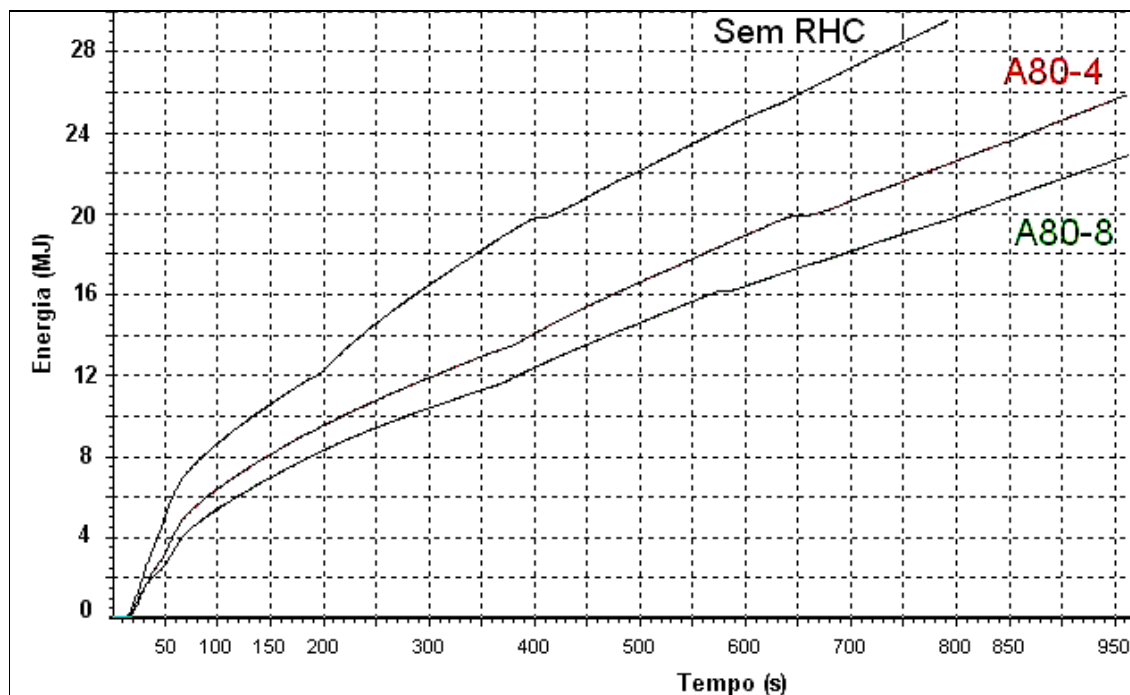


Figura 18: Energia empregada para a mistura de 3 diferentes compostos de EVA versus o tempo.

Compostos de EVA contendo 4 e 8 phr das resinas hidrocarbônicas A80 e A90 com 2 phr de agente de expansão foram avaliados por RPA. A Figura 19 e a Figura 20 apresentam o comportamento reológico de compostos de EVA com dois teores (4 e

8 phr) de resinas hidrocarbônicas e 2 phr de agente de expansão. Percebe-se para todos os compostos que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, o que caracteriza o comportamento de um material pseudoplástico, comportamento esse predominante nos polímeros fundidos e nas borrachas.

Observa-se também que a adição de resina hidrocarbônica diminui a viscosidade dos compostos, confirmando o suposto pelos resultados de torque e energia de mistura (Figura 17 e Figura 18, respectivamente). Pode-se ver claramente na Figura 20 que o teor de RHC foi mais importante do que o tipo de resina para essa redução de viscosidade, havendo uma redução mais significativa de viscosidade quando se utiliza 8 phr de RHC.

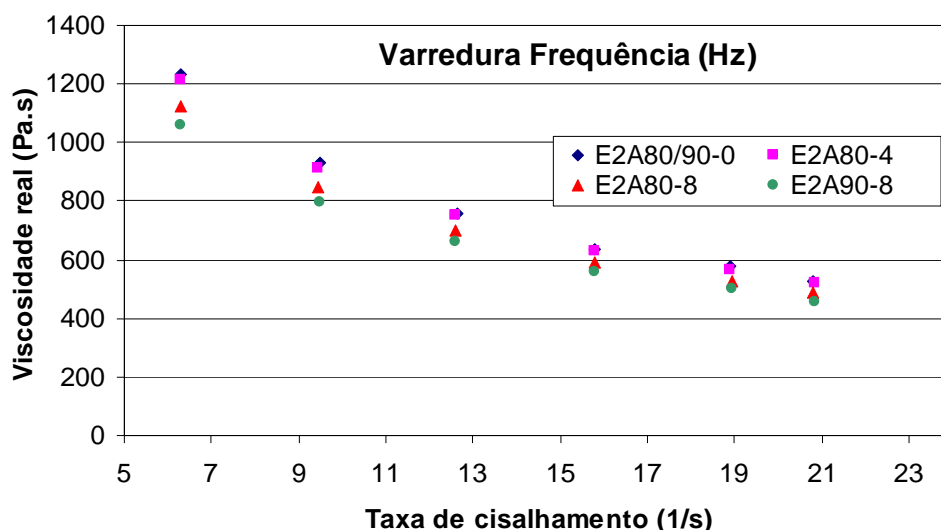


Figura 19: Viscosidade real versus taxa de cisalhamento obtido por varredura de frequência desde 10 até 33 Hz utilizando-se 100°C e 10% de deformação.

Utilizando-se um reômetro rotacional RPA foram realizadas varreduras na faixa de temperatura entre 70°C e 140°C com aumento gradativo de 10°C e deformação e frequência fixados em 10% e 20 Hz respectivamente. Verificou-se através deste primeiro ensaio que a temperatura de 100°C foi a mais adequada para processar o composto de EVA sem o risco de ocorrer a ativação do peróxido e do agente expensor. A partir da variação dos valores para deformação na faixa de 5% a 23% com frequência e temperatura fixadas em 20 Hz e 100°C respectivamente e variação nos valores de frequência na faixa de valores entre 3 Hz e 33 Hz com deformação e temperatura fixadas em 20% e 100°C respectivamente, obtiveram-se os gráficos abaixo. Pode-se inferir dos resultados da análise por RPA que durante o processo de moldagem, onde se atinge temperaturas superiores à utilizada neste

ensaio, a resina hidrocarbônica reduziria ainda mais a viscosidade, facilitando a ação do agente de expansão e a formação e o crescimento das células.

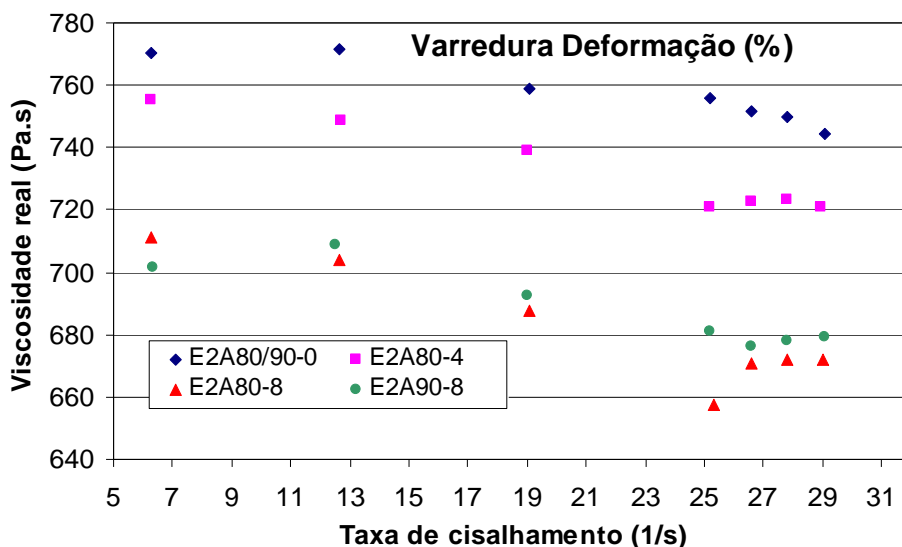


Figura 20: Viscosidade real versus taxa de cisalhamento obtido por varredura de deformação desde 5 até 23% utilizando-se 100°C e 20 Hz.

5.2 Análise do comportamento térmico dos compostos de EVA

Os termogramas obtidos para os diferentes compostos e placas de EVA estudados apresentaram grande similaridade. A Figura 21 apresenta um destes termogramas, obtido para o composto de E-2A90-8. Nesta figura se observa uma perda de massa na faixa de 190 a 200°C atribuída à decomposição do agente de expansão e à liberação de nitrogênio e gás carbônico. Esta perda de massa em temperatura levemente superior àquela usada para expansão do composto de EVA se deve ao fato da análise ter sido realizada em atmosfera de nitrogênio. O segundo pico de perda de massa, se refere à decomposição térmica do copolímero EVA, com quebra da porção acetoxi pela ruptura da ligação do grupo éster ($\text{CH}_3\text{COO}-$) da cadeia principal, e à liberação de ácido acético [28 e 58].

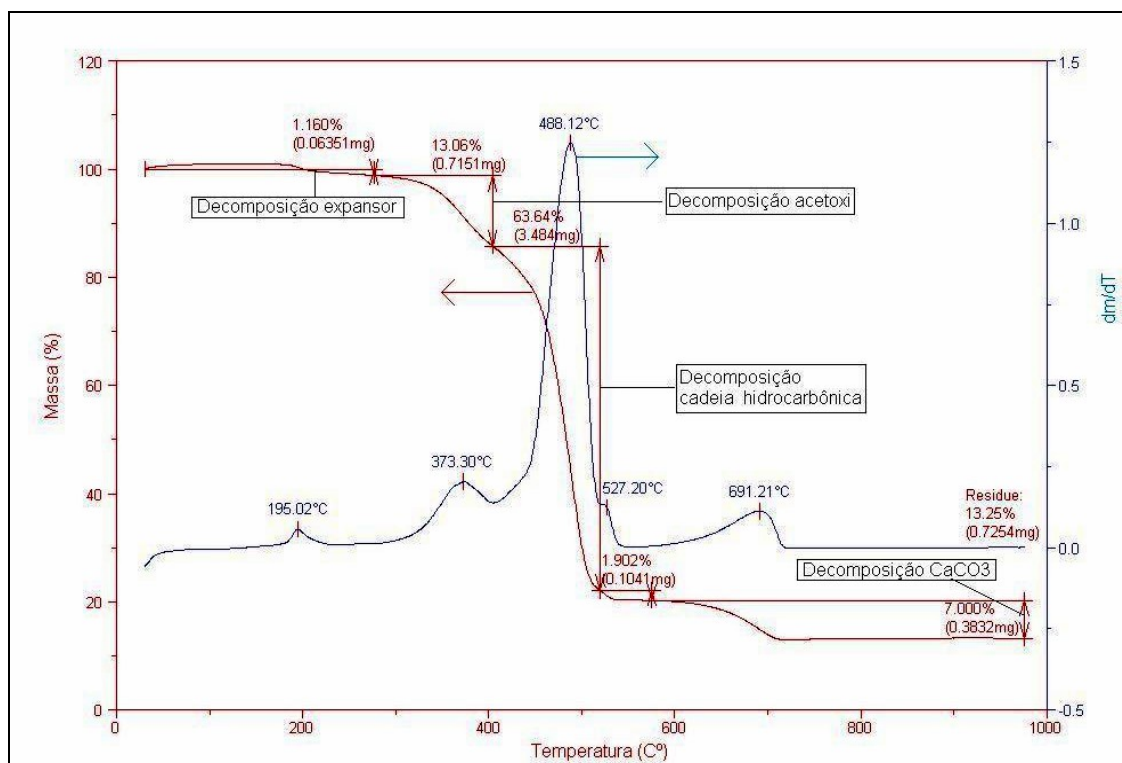


Figura 21: Termograma de TGA do composto de EVA E2A90-8.

A cadeia hidrocarbônica propriamente dita se decompõe na faixa de temperatura entre 400 e 500°C, sendo este o terceiro e maior pico de perda de massa. O quarto pico é devido à decomposição da carga CaCO₃ entre 550 e 750°C. A perda de massa de 7% é devido à liberação de CO₂ e por cálculos estequiométricos pode-se determinar a quantidade de CaCO₃ presente na amostra, que neste caso é de 15,9%. Os compostos apresentam em média 13 % de resíduo constituído de material inorgânico, termicamente estável até 1000°C [72], principalmente óxidos inorgânicos.

O teor de acetato de vinila dos copolímeros de etileno-acetato de vinila foi determinado levando-se em consideração a perda de massa da decomposição acetoxi, conforme a Equação (E) [72-75].

$$TAC = \frac{PMAAc \times MMAV}{MMAAc} \quad (E)$$

Onde, TAC: Teor de acetato de vinila; PMAAc: Perda de massa relativa ao ácido acético liberado; MMAV: Massa molar do acetato de vinila e MMAAc: Massa molar do ácido acético.

Para o composto de EVA E2A90-8, o TAC calculado foi de 18,7% muito próximo ao indicado pelo fabricante (TAC=18%).

O termograma de TGA da placa de EVA E2A90-8 expandida ou do EVA microcelular apresentou os mesmos picos relativos a perdas de massa do termograma do composto de EVA não expandido, com exceção do pico referente à decomposição do agente de expansão, uma vez que este já foi decomposto durante a moldagem por compressão para a obtenção da placa de EVA (Figura 22).

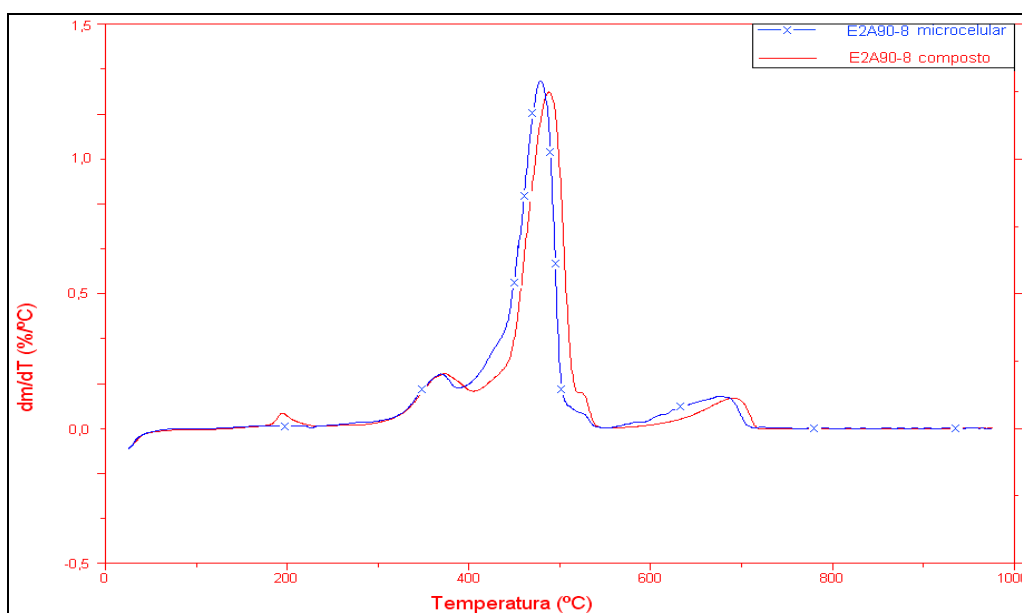


Figura 22: Comparação entre as curvas derivada de massa versus temperatura para EVA E2A80-8 microcelular e composto.

A Figura 23 mostra o termograma de DSC do composto de EVA E2A90-8 contendo 2 phr de agente de expansão. Observa-se o pico de fusão da resina EVA, que ocorre em torno de 86 °C, abaixo da temperatura de preparação do composto que é em torno de 100°C. Assim a mistura dos componentes é feita com EVA no seu estado fundido, o que favorece a incorporação e homogeneização destes. Observa-se que a reação de cura ou reticulação do EVA ocorre na faixa de temperatura entre 170 e 185°C, com temperatura máxima em 179°C, na qual ocorre concomitantemente a decomposição do agente de expansão. As placas de EVA

expandidas foram preparadas a $170^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ no início do intervalo de temperatura de decomposição da azodicarbonamida, de forma a se controlar e possibilitar a formação das microcélulas.

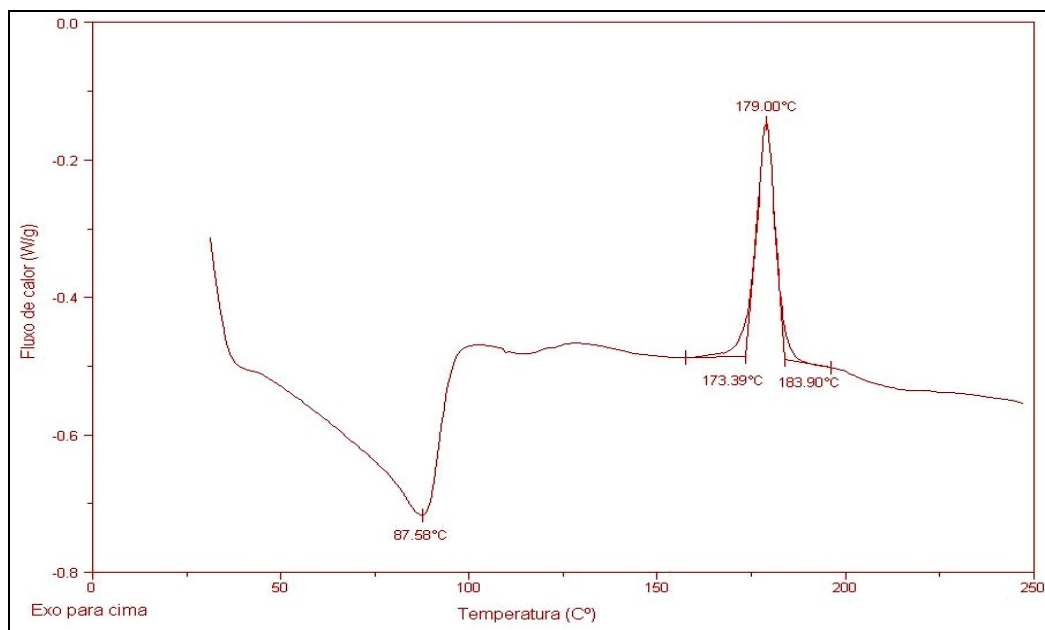


Figura 23: Termograma de DSC do composto de EVA E2A90-8.

A Figura 24 mostra o termograma de DSC para o EVA microcelular E2A90-8. Observa-se que o pico de fusão da resina EVA ocorre em torno de 81°C e que o formato do pico apresenta-se mais alargado quando comparado com o pico relativo ao composto não expandido de E2A90-8, sugerindo que o EVA microcelular E2A90-8 possui cristalitos distribuídos numa faixa de tamanhos maior do que para o composto de EVA E2A90-8, inclusive com a presença de cristalitos menores e imperfeitos. Também pode-se verificar a partir da Figura 24 que a cristalização, ou seja, a formação dos cristalitos devido ao empacotamento da porção metilênica do EVA ocorre entre 70°C e 20°C , permitindo afirmar-se que após a reticulação química devido a ação do peróxido a 170°C , a placa de EVA microcelular continua sofre reticulação física até aproximadamente a temperatura ambiente.

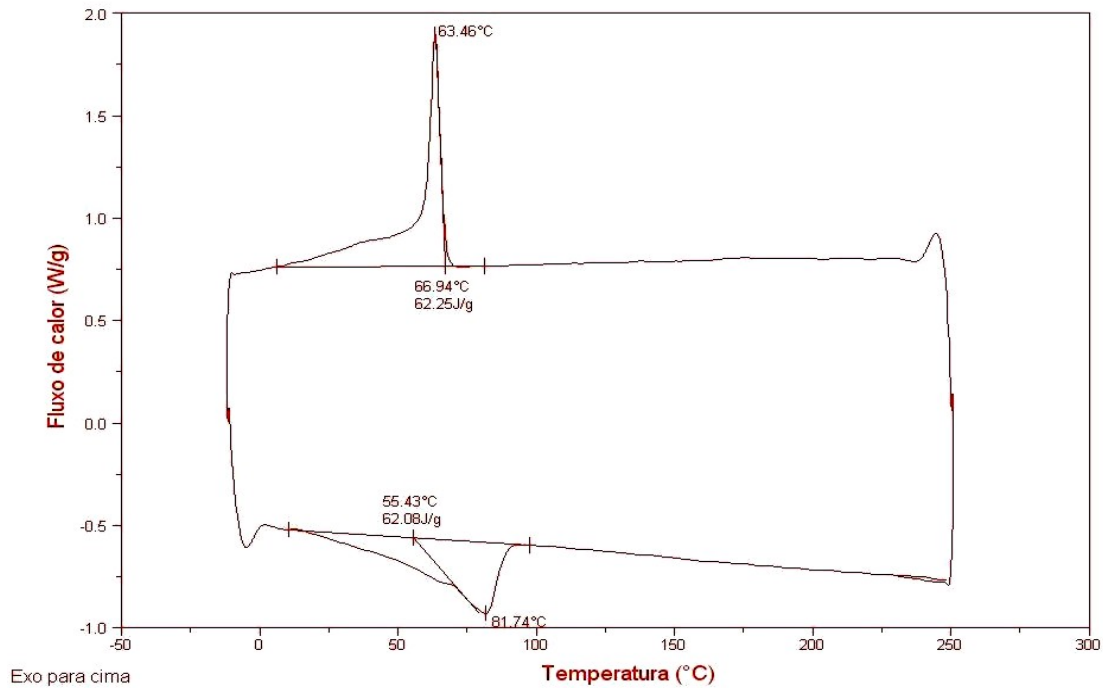


Figura 24: Termograma de DSC para EVA microcelular E2A90-8.

A Figura 25 mostra os valores de calor de fusão e de contração percentual dos compostos de EVA microcelular. A contração percentual foi medida em três diferentes placas para uma mesma formulação após 24 horas da moldagem resfriando a temperatura ambiente. Verificou-se que o calor de fusão dos compostos sem resina RHC foi similar aos valores reportados na literatura para compostos de EVA para entressolas, como por exemplo, as de um tênis esportivo da Nike, os quais variam de 53 a 56 J/g [76]. No caso dos compostos preparados com resina hidrocarbônica verificou-se que ocorre um aumento do calor de fusão do EVA com o aumento do teor de resina hidrocarbônica no composto, sendo mais significativo para a resina A90. Pode-se inferir destes dados que o percentual de cristalinidade relativa, razão entre o calor de fusão do polímero em questão e o calor de fusão de um polímero hipotético, 100% cristalino [28], aumenta em função da influência da resina hidrocarbônica no composto. Esta correlação permite verificar que a resina hidrocarbônica favorece a cristalização do EVA atuando de certa forma como um agente de nucleação, aumentando a cristalinidade do EVA microcelular.

Por outro lado, observa-se também que há concomitantemente um aumento da contração percentual do EVA expandido com o aumento do teor de resina hidrocarbônica. A contração do composto de EVA pode ser atribuída em parte à cristalização do EVA, uma vez que a densidade da fração cristalina é maior que a da fração amorfa, ou devido ao maior empacotamento das cadeias poliméricas e conseqüente aumento da contração. Observa-se que apesar dos valores de fusão dos compostos de EVA com a resina A90 serem superiores aqueles do composto com A80, os valores de contração foram da mesma ordem de grandeza, independente se 4 ou 8 phr de resina foi utilizada na formulação. O efeito das resinas se deve ao fato de na temperatura de cristalização do EVA (65 a 20°C) estas se encontram abaixo da temperatura de transição vítrea, portanto sólidas e rígidas. Uma vez que a resina hidrocarbônica durante a mistura amolece e é finamente dispersa na massa do composto, esta passa a ter uma interação com o EVA em nível molecular.

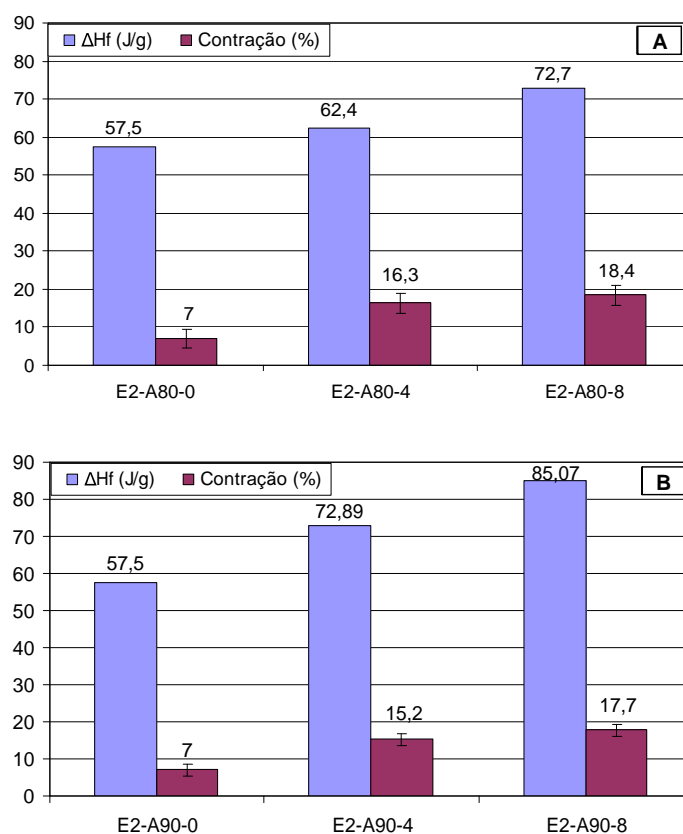


Figura 25: Calor de fusão e contração percentual de compostos de EVA expandido contendo 4 e 8 phr de resina hidrocarbônica A80 (A) e A90 (B).

5.3 Efeito das Resinas Hidrocarbônicas na expansão e contração dos compostos de EVA

Conforme mostrado nas Figuras 26 e 27 a adição de resina hidrocarbônica nos compostos de EVA de 4 para 8 phr provocou um aumento nos valores de expansão e contração percentual das placas de EVA microcelular, independente da quantidade de expensor ou tipo de resina hidrocarbônica utilizada. Este efeito pode ser explicado pela diminuição da viscosidade da massa polimérica promovida pela adição de resina hidrocarbônica, facilitando assim a ação do agente expensor.

Observa-se que o efeito da resina hidrocarbônica na expansão das placas de EVA foi mais pronunciado para os compostos com baixos valores do agente de expansão. Por exemplo, o composto sem resina hidrocarbônica E2A80-0 apresentou uma expansão final de 122% contra 141% e 152% observadas para os compostos E2A80-4 e E2A80-8, respectivamente. Comparando os percentuais de expansão houve um aumento de 16% e 25% na expansão final do composto com 4 e 8 phr de resina em relação ao composto E2A80-0 (Figura 26). Já os compostos de EVA com 1 phr de agente expensor, ou seja, menor quantidade de expensor, apresentaram um incremento maior na expansão final com o aumento do teor da resina A80. O composto de EVA sem resina hidrocarbônica (E1A80-0) apresentou 43,4% de expansão final enquanto que os com resina hidrocarbônica E1A80-4 e E1A80-8 apresentaram respectivamente, 77,6% e 81,6% tendo um aumento então de 79% e 88% em relação ao composto base. A redução da viscosidade do composto polimérico pela resina hidrocarbônica facilita a ação do agente de expansão, permitindo uma maior expansão percentual do composto.

Por outro lado, observa-se na formulação sem resina hidrocarbônica que o uso da quantidade em dobro do agente de expansão tem maior influência na expansão do composto. Por exemplo, os compostos E1A80-0 e E2A80-0 (Figura 26 (A)) sem resina hidrocarbônica que apresentaram expansão de 43,4% e 122% respectivamente, indicando um aumento de quase 180% na expansão quando se dobra a quantidade do agente expensor. Para formulações com a resina hidrocarbônica A90 houve um maior aumento na expansão percentual comparado com os compostos de EVA contendo a resina A80. A diferença no percentual de expansão entre os compostos contendo A90 e aquele sem resina foi maior que a observada para os compostos contendo A80. Por exemplo, as diferenças entre o percentual de expansão dos compostos E2A90-0 e E2A90-4 e E2A90-8 foram, respectivamente, 19% e 38%, superior aos valores observado para a resina A80, no caso 16% e 25%, para iguais teores de agente de expansão.

Quanto à contração percentual (Figura 27), os EVAs microcelulares sem resina hidrocarbônica apresentaram os menores valores de contração, sendo que a adição e o aumento do teor de resina A80 ou A90 aumentou a contração das placas de EVA microcelular. No caso da placa de EVA microcelular com resina A80, há uma sutil diferença na contração para alto teor de resina (8 phr) e de agente de expansão (2 phr), sendo maior para maior teor de expansor. Já para resina A90 observou-se o oposto, ocorre uma maior contração do composto de EVA com baixos teores do agente de expansão (1 phr).

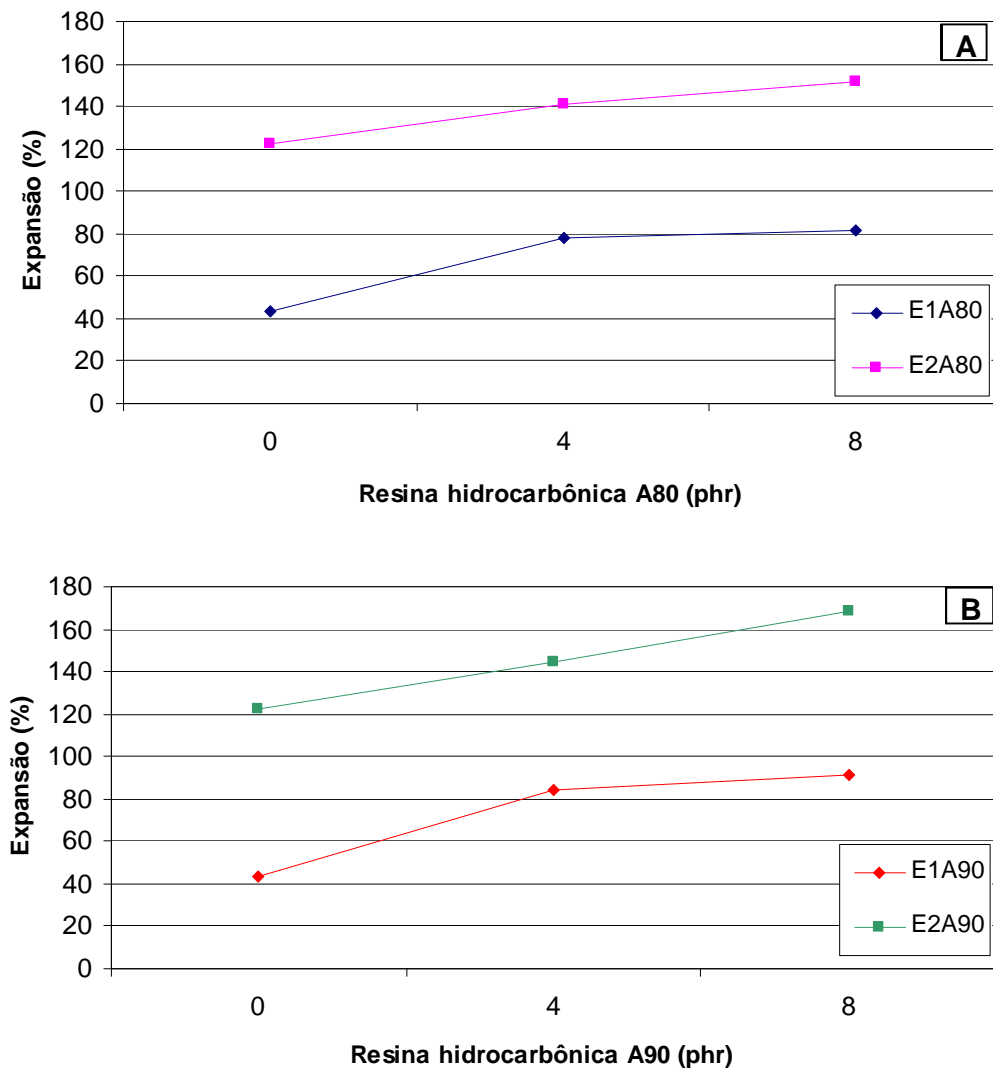


Figura 26: Expansão percentual de EVA microcelular com 4 e 8 phr de RHC A80 (A) e A90 (B) e 1 e 2 phr de agente de expansão.

A maior contração percentual do EVA microcelular contendo resinas hidrocarbônicas pode ser atribuída também a maior cristalinidade apresentada por estes materiais devido à reticulação das cadeias do polímero, como mostrado na Figura 27. Durante o resfriamento, em temperaturas entre 65°C e 20°C, as placas de EVA microcelular, além da reticulação química pelo peróxido que ocorre a 170°C, há uma reticulação física, devido ao empacotamento das cadeias do EVA e formação de cristalitos. Um maior grau de cristalinidade significa um maior empacotamento destas cadeias e conseqüentemente maior contração percentual das placas de EVA microcelular contendo RHC.

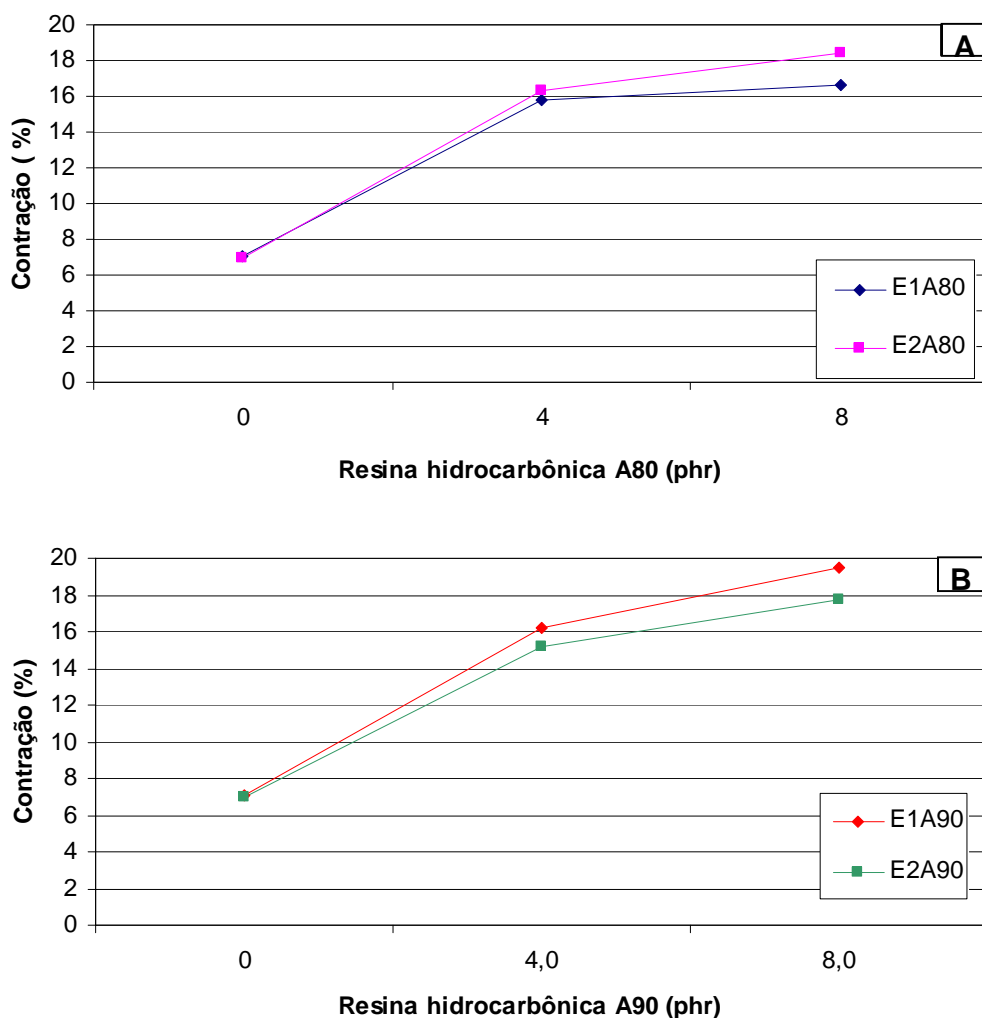


Figura 27: Contração percentual de EVA microcelular com 4 e 8 phr de RHC A80 (A) e A90 (B) e 1 e 2 phr de agente de expansão.

5.4 Propriedades físicas e mecânicas dos compostos de EVA microcelular

As Figuras 28 e 29 mostram os valores de densidade, DPC, dureza, e resiliência de impacto de placas de EVA microcelular obtidas a partir de formulações contendo 1 e 2 phr de agente de expansão. Foi observado que independentemente do tipo de resina hidrocarbônica (A80 ou A90), com a adição desta, bem como com o aumento de 4 para 8 phr, a densidade, a dureza e a resiliência de impacto tendem a diminuir com relação à formulação de EVA sem resina hidrocarbônica. Observa-se que o efeito da resina hidrocarbônica na densidade e resiliência de impacto do EVA microcelular é mais pronunciado para baixos teores do agente de expansão, enquanto que na dureza há maior variação para altos teores do agente de expansão.

A resiliência de impacto é uma medida da quantidade de energia devolvida após a deformação, por aplicação de uma tensão. É medida normalmente em percentual da energia recuperada e fornece informações sobre o caráter elástico do material. Uma diminuição na resiliência significa que o material perdeu capacidade de absorver impacto, sendo um material menos confortável se utilizada na fabricação de um solado [77].

A dureza e densidade foram significativamente afetadas pela concentração do agente expensor (1 ou 2 phr). Quando a expansão percentual aumenta, a densidade do artefato de EVA diminui e portanto, uma menor quantidade de material por secção de área está disponível para sustentar as propriedades do artefato de EVA. Assim, é esperado que as propriedades mecânicas do EVA microcelular, como por exemplo, a dureza, sofram uma deterioração com a diminuição da densidade. Este fato foi corroborado pela análise da morfologia, que indicou um teor de vazios de 45% para EVA microcelular no qual foi utilizando resina hidrocarbônica, contra um teor de vazios de 41% para aqueles sem resina. Outra explicação, segundo alguns autores, seria que gases encapsulados nas células fechadas do EVA microcelular, possuem baixa propriedade elástica, contribuindo para a diminuição da dureza com a diminuição da densidade [52].

Com base na Figura 28 verifica-se que a DPC dos compostos com 1 phr de agente de expansão não foi afetada, enquanto que os com 2 phr apresentaram um leve aumento no valor de deformação permanente à compressão.

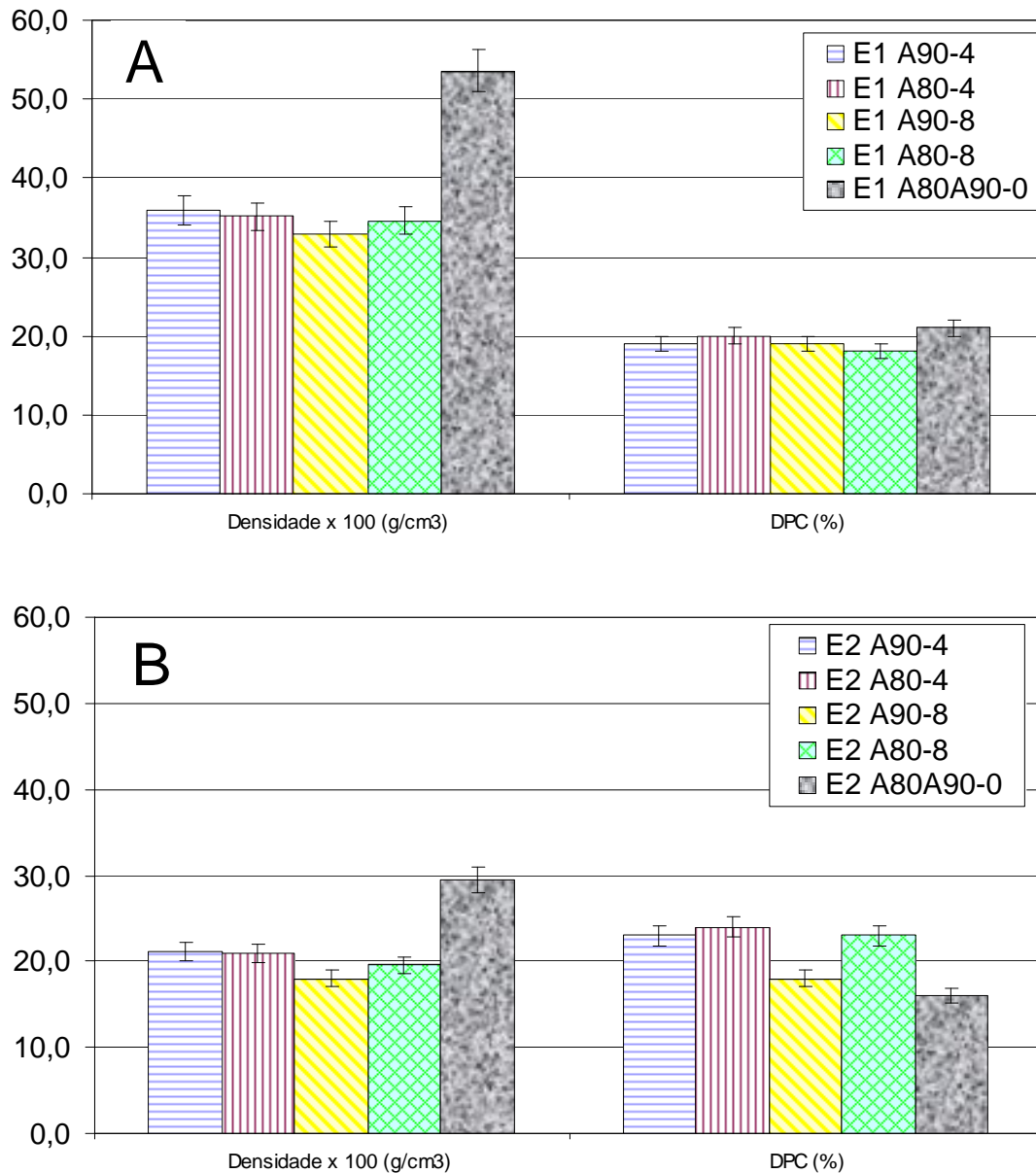


Figura 28: Propriedades físicas e mecânicas de placas de EVA expandidas com 1 (A) e 2 (B) phr de expansor.

O tipo da resina hidrocarbônica, se Unilene A80 ou Unilene A90, não afetou significativamente nenhuma das propriedades avaliadas para iguais formulações, exceto no caso do composto E2A90-8 que apresentou maior expansão percentual do que o composto E2A80-8.

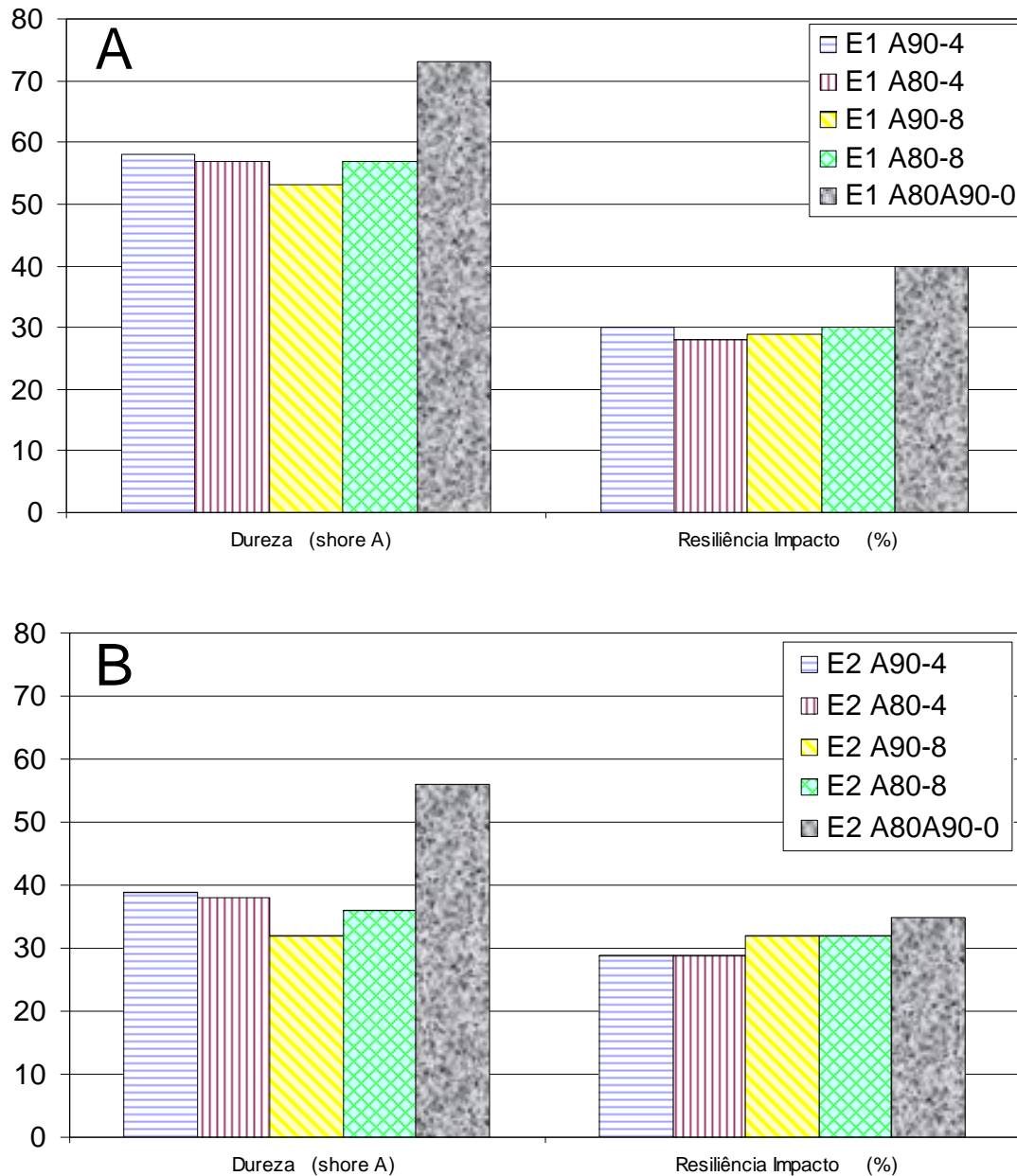


Figura 29: Propriedades físicas e mecânicas de placas de EVA expandidas com 1 (A) e 2 (B) phr de expansor.

Para materiais microcelulares de alta performance utilizados em calçados, por exemplo, é desejável baixa densidade, baixa DPC e alta resiliência de impacto. Estas características garantem um material mais confortável, durável e leve quando da sua utilização na fabricação de calçados. Entretanto, para se obter baixa DPC normalmente o artefato deve possuir ou alta densidade, o que compromete a leveza e o conforto no caminhar, ou baixa densidade aliada a cristalinidade e grau de reticulação elevados para sustentar outras propriedades importantes como DPC, resiliência de impacto em valores adequados para utilização em artigos esportivos.

A Tabela 12 mostra os valores de densidade, dureza, DPC e resiliência de impacto das placas de EVA microcelular sem RHC e contendo 4 e 8 phr de RHC produzidas neste estudo comparativamente com aquelas de entressolas fabricadas com EVA e outros tipos de materiais utilizados em tênis esportivos. A partir dos valores tabelados pode-se verificar quais formulações contendo resina hidrocarbônica ou não teriam maior chance de serem utilizadas em entressolas comerciais. Os valores em *itálico* são da ordem daqueles exigidos para uma entressola utilizada em tênis esportivos comercializados hoje no Brasil. Os valores em *itálico* e **negrito** são valores que mais se aproximaram do valor padrão. Como se pode observar, nenhuma formulação testada neste trabalho atendeu simultaneamente todos os valores especificados para cada propriedade. Entretanto, a formulação E2A90-8 (em cinza) apresentou valores muito próximos daqueles exigidos de uma entressola comercial, podendo ser uma referência para se reformular o composto de EVA para se obter um produto comercial. Percebe-se que o teor do agente de expansão mais indicado para se atingir propriedades especificadas é de 2 phr. Pode-se notar também que os EVAs microcelulares sem resina hidrocarbônica com 1 phr de agente expansor apresentaram valores de dureza e densidade acima daqueles necessários para a aplicação desejada. Verifica-se que os EVAs microcelulares sem RHC expandidos e 1 e 2 phr de agente de expansão produzidos neste estudo também não atingiram os valores especificados para utilização em artefatos de EVA microcelular comerciais. Por exemplo, E1A80/A90-0 e E2A80/A90-0 apresentaram densidades e durezas muito elevadas em comparação com entressolas comerciais, (0,536 g/cm³, 73 shore e

0,295 g/cm³, 56 respectivamente), apesar dos ótimos valores de DPC e resiliência de impacto.

Tabela 12: Propriedades físicas e mecânicas de formulações de EVA expandidas e entressola comercial.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Dureza (shore A)	DPC (%)	Resiliência de Impacto (%)
E1 A80/A90-0	0,536 ± 0,003	73	21 ± 0,9	40
E1 A90-4	0,359 ± 0,002	58	19 ± 0,8	30
E1 A80-4	0,351 ± 0,002	57	20 ± 0,8	28
E1 A90-8	0,329 ± 0,002	53	19 ± 0,8	29
E1 A80-8	0,346 ± 0,002	57	18 ± 0,7	30
E2 A80/A90-0	0,295 ± 0,006	56	16 ± 1,1	35
E2 A90-4	0,211 ± 0,004	39	23 ± 1,6	29
E2 A80-4	0,209 ± 0,004	38	24 ± 1,6	29
E2 A90-8	0,180 ± 0,004	32	18 ± 1,2	32
E2 A80-8	0,196 ± 0,004	36	23 ± 1,6	32
<i>Entressola *</i>	<i>Até 0,18</i>	<i>Até 30</i>	<i>Até 20</i>	<i>mínimo 35</i>

* valores característicos para entressolas e solados encontrado na literatura.

A Figura 30 mostra a relação entre a resiliência e cristalinidade, densidade e DPC e densidade e dureza das placas de EVA sem e com as resinas hidrocarbônicas A80 e A90 (4 e 8 phr).

Nos EVAs microcelulares avaliados neste estudo, observou-se que há uma tendência de diminuição da resiliência de impacto conforme aumenta o calor de fusão, que é uma medida indireta da cristalinidade (Figura 30 (A)). A relação entre dureza e a densidade (Figura 30 (B)), permite verificar que há um aumento da densidade linearmente proporcional ao aumento na dureza. Verificou-se que um aumento na densidade diminui a DPC (Figura 30 (C)) e como a deformação permanente à compressão serve como parâmetro para avaliar-se a durabilidade do artefato produzido, pode-se afirmar que a durabilidade do produto foi diminuída. Os dois últimos gráficos na Figura 30 mostram que a densidade tem influência significativa na determinação das propriedades chaves DPC e dureza, que determinam o desempenho de artefatos esportivos.

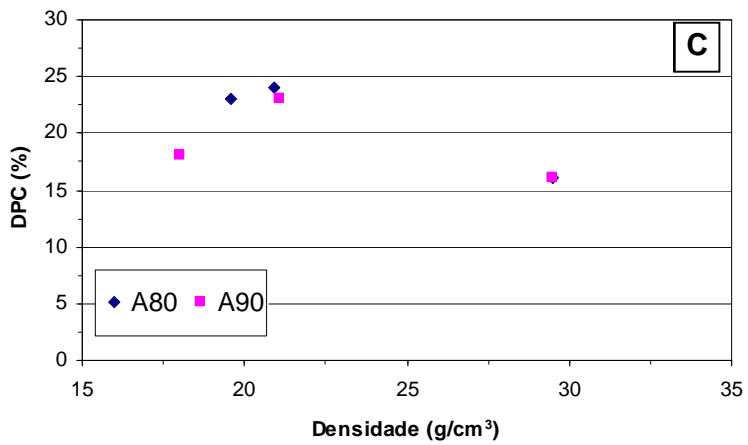
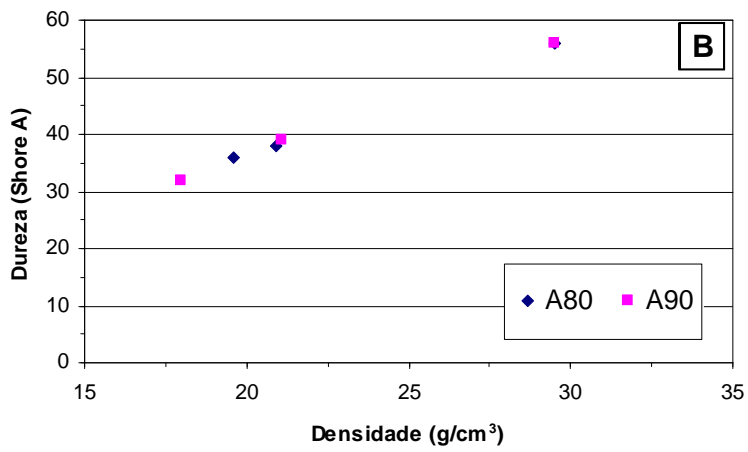
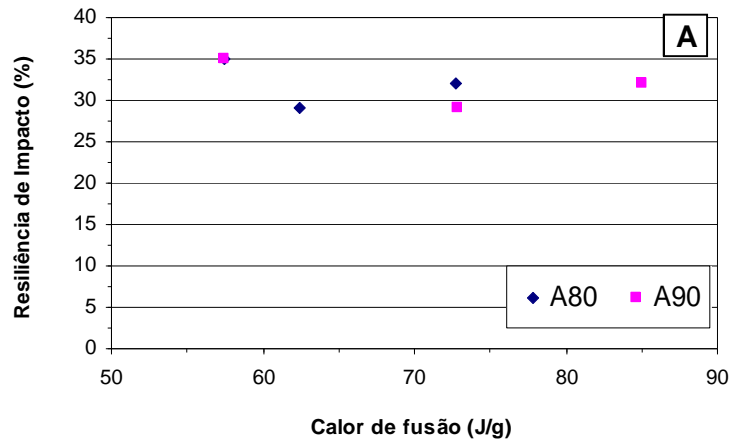


Figura 30: Relação entre a resiliência e calor de fusão (A), a densidade e DPC (B) e a densidade e a dureza (C) dos EVAs microcelulares.

5.5 Análise da morfologia dos compostos de EVA microcelular

A Figura 31 mostra micrografias de MEV dos compostos de EVA microcelular sem ((A) e (B)) e com resinas hidrocarbônicas ((C) e (D)) com diferentes quantidades de agente de expansão e aumento de 100 vezes. De acordo com as imagens de MEV, o EVA microcelular apresenta todas as células fechadas e bem definidas. As células das placas de EVA microcelular sem resina hidrocarbônica são significativamente diferentes daquelas do EVA microcelular contendo 4 ou 8 phr de resina, especialmente quanto ao tamanho, distribuição de tamanho e densidade das células.

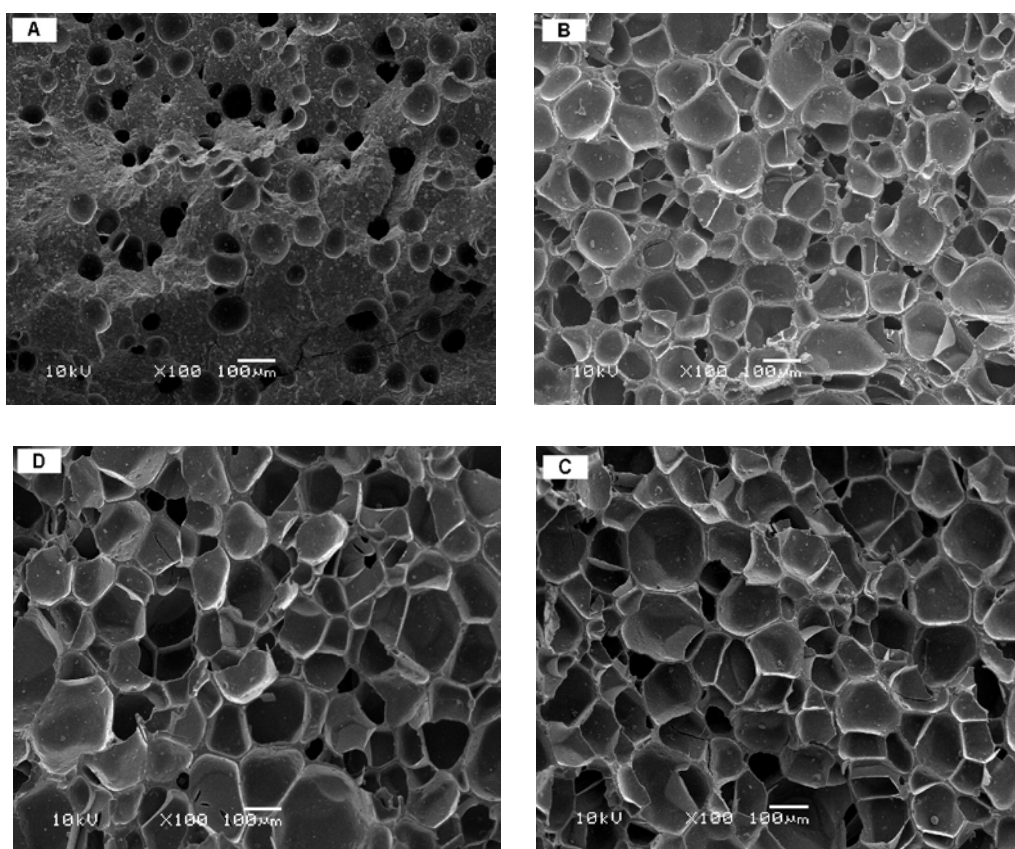


Figura 31: Micrografia de MEV (100x) de EVA microcelular sem ((A) E1A80/A90-0) e (B) E2A80/A90-0) e com resina hidrocarbônica ((C) E2A90-8 e (D) E2A80-8) com diferentes teores do agente de expansão.

As Figuras 32 e 33 mostram histogramas da distribuição e valor médio de área das células das placas de EVA microcelular com 4 e 8 phr das resinas A80 e A90, respectivamente, comparativamente com a formulação sem resina. Observa-se

que a adição de resina modificou a distribuição, o valor médio de área das células independentemente se a resina utilizada foi a A80 ou A90.

No histograma da Figura 32 verifica-se que o EVA microcelular sem resina hidrocarbônica na sua formulação (E2A80/A90-0) possui mais de 60% de suas células com área de até 0,0025 mm², enquanto que os compostos de EVA com 8 phr de resina (E2A80-8 e E2A90-8) apresentaram respectivamente 41% e 39% de suas células com área inferior a 0,0025 mm². A adição de resina hidrocarbônica (A80 ou A90) aumentou o tamanho médio das células. Isto provavelmente ocorreu devido a menor viscosidade da massa polimérica quando adiciona-se RHC, facilitando a expansão das células através da ação do agente expensor, o que permitiu aumento no seu tamanho. Observa-se também que a adição de resina A90 ou A80 também influenciou na população de células na faixa entre 0,0025 e 0,0075 mm², apresentando um maior número de células de tamanho superior àquelas do EVA microcelular sem resina.

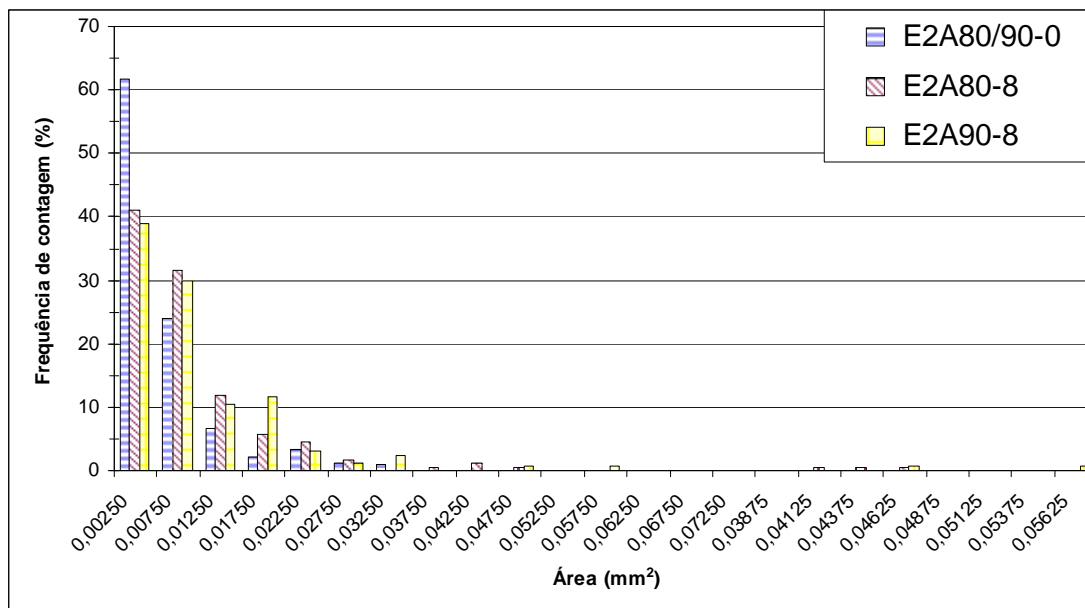


Figura 32: Frequência de contagem percentual versus área (mm²) para placas de EVA microcelular sem e com resina A90.

Na Figura 33 observa-se que os EVAs microcelulares com resina hidrocarbônica (E2A80-4 e E2A80-8) apresentaram respectivamente 49% e 41% de suas células com área inferior a 0,0025 mm², ou seja, a maior parte das células apresentam tamanho superior a 0,0025 mm². O aumento da quantidade de resina A80 de 4 para 8 phr causou uma redução significativa no número de células com tamanhos até 0,0025 mm², havendo uma diminuição percentual de mais de 60%

(sem A80) para 48% (4 phr) e 41% (8 phr), respectivamente. Novamente inferi-se que a redução na viscosidade da massa polimérica foi o fator responsável pelo aumento no tamanho das células. Observa-se também que o número de células com tamanhos superiores a $0,0025 \text{ mm}^2$ aumentou, sendo sutilmente mais elevado para teores maiores de resina A80.

Comparando-se as células obtidas com as resinas A80 e A90, observa-se uma população de tamanhos ligeiramente maiores para aqueles com resina A90, especialmente na faixa entre $0,01750$ e $0,02250$.

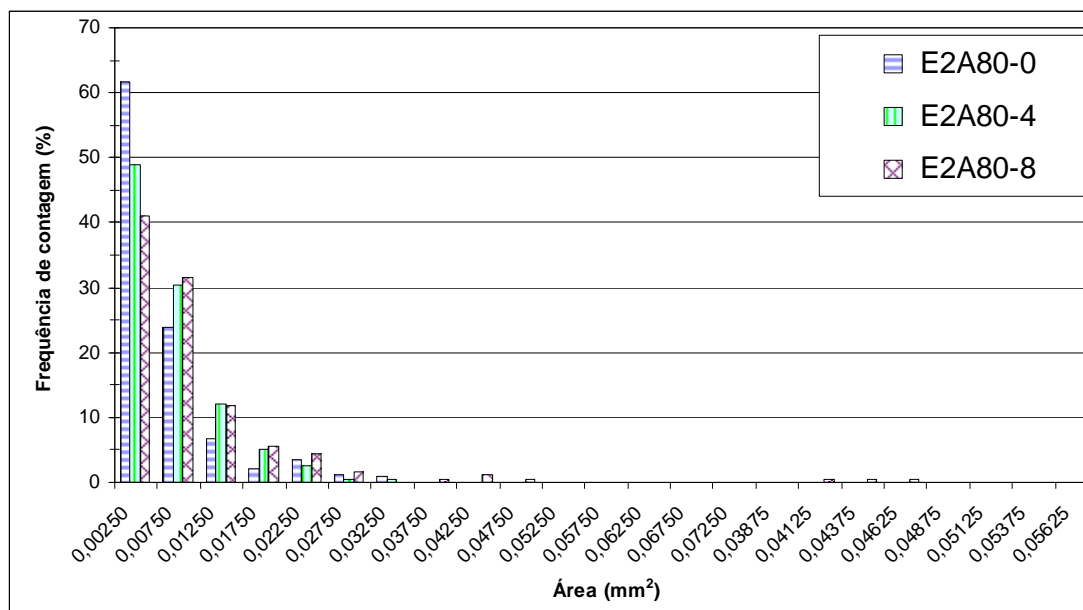


Figura 33: Frequência de contagem percentual versus área (mm^2) para placas de EVA microcelular sem e com resina A80.

Em geral, o tamanho médio das células do EVA microcelular foi maior para maiores teores do agente de expansão, independentemente da quantidade ou tipo de resina hidrocarbônica presente.

O número de células por unidade de volume (cm^3), denominada densidade de células, foi calculado para as placas de EVA microcelulares utilizando a relação descrita na equação (F) [44]:

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Equação (F)}$$

Onde N_f representa a densidade de células por volume (cm^3), n é o número de células da micrografia de MEV utilizada, A é a área da micrografia em cm^2 e M é a magnificação ou número de aumento utilizado.

Nas Figuras 34 e 35 apresenta-se a densidade e o número de células de acordo com o teor tipo de RHC empregado. Pode-se verificar destes gráficos que houve uma diminuição do número de células, independentemente do tipo de resina hidrocarbônica utilizada ou do seu teor. Pode-se sugerir que esta redução no número de células, a exemplo do aumento médio do tamanho das células relatado anteriormente, deve-se a redução na viscosidade da massa polimérica, que facilitaria a ação do agente expensor permitindo que células menores se unirem formando células com tamanhos maiores.

Nas Figura 34 e Figura 35 pode-se verificar que a densidade de células do EVA microcelular sem resina foi de $6,45 \times 10^{11}$ células por unidade de volume. Com a adição da resina A80 estes valores diminuiram para $4,88 \times 10^{11}$ e $4,05 \times 10^{11}$ para quantidades de 4 e 8 phr respectivamente, uma queda percentual de 24% e de 37%. Esta diminuição na quantidade de células por unidade de volume também aconteceu quando foi adicionada a resina A90, com uma queda ainda maior (44%) na densidade quando comparado com a resina A80 usada em igual quantidade. A diminuição na densidade de células nos compostos de EVA microcelular com resina hidrocarbônica pode ser atribuída ao aumento no tamanho médio das células e conseqüente redução no número destas por unidade de volume.

No estudo de materiais microcelulares assume-se que o tamanho da célula é um indicativo da sua taxa de crescimento [56] e a taxa de crescimento por sua vez é limitada pela taxa de difusão e pela viscosidade da solução polímero-gás [57]. A taxa de difusão é afetada pela temperatura, pressão e tempo de moldagem, mas estes não foram modificados neste estudo. O parâmetro responsável pela mudança no tamanho das células e que foi variado neste estudo foi somente a viscosidade da massa polimérica pela adição de resinas hidrocarbônicas. Pode-se inferir que o aumento no tamanho das células do EVA microcelular verificados nos compostos com resina hidrocarbônica foi devido à facilidade de expansão dos gases uma vez que neste caso a viscosidade da massa polimérica era menor. A diminuição na viscosidade facilita a ação de formação e crescimento das bolhas de gás que dão origem, quando estabilizadas, às células [52].

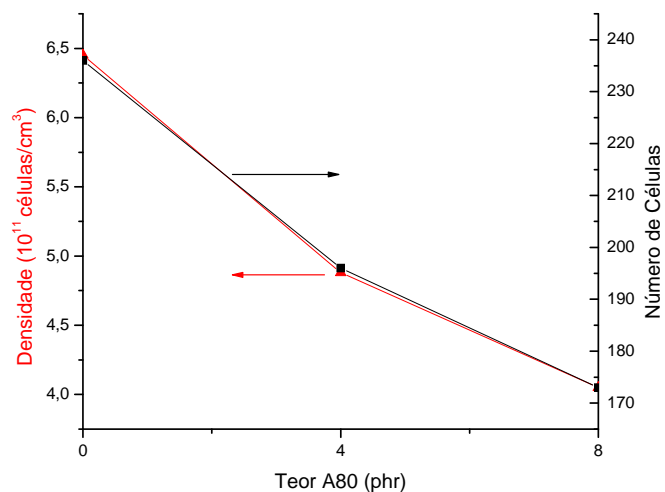


Figura 34: Influência do teor de resina unilene A80 (0, 4 e 8 phr) na densidade e no número de células para 2 phr de agente expansor.

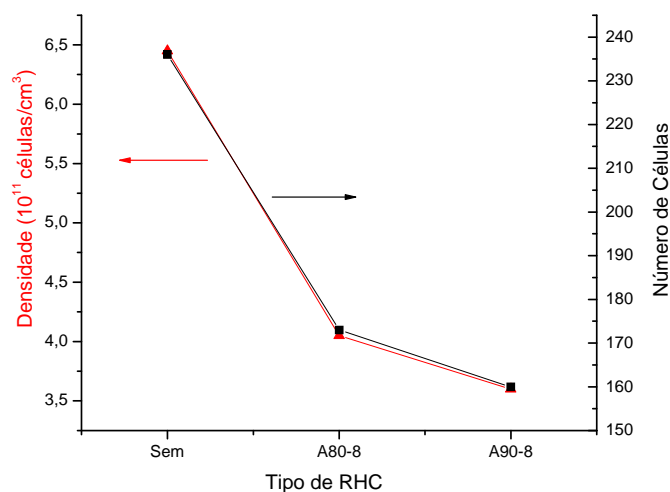


Figura 35: Influência do tipo da resina Unilene (A80 ou A90) na densidade e no número de células para 2 phr de agente expansor.

A maior facilidade ou não no processo de crescimento das bolhas na massa polimérica está relacionada à maior ou menor viscosidade, o que justifica porque o EVA microcelular com resina hidrocarbônica apresenta tamanho médio de poros superior. Este fato é corroborado pelo teor de vazios apresentado na Figura 36, o qual foi em torno de 45% no EVA contendo 8 phr de resina hidrocarbônica A80 e A90 contra um teor de vazios de 41% no EVA microcelular sem resina. Nayak e Tripathy [52] observaram em compostos poliolefinicos microcelular contendo sílica

uma diminuição no tamanho médio de célula de materiais microcelulares devido ao aumento da viscosidade da massa polimérica causado pela incorporação de sílica. O menor crescimento das células durante o seu processo de formação foi atribuído à maior viscosidade da massa polimérica com conseqüente diminuição do tamanho das células.

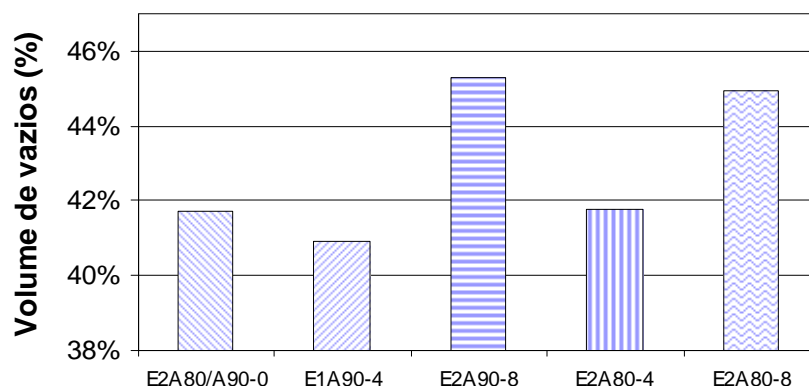


Figura 36: Influência do tipo e teor de resina Unilene no teor de vazios apresentados pelos EVAs microcelulares.

Como relatado anteriormente, o percentual de cristalinidade relativa do composto de EVA aumentou com o aumento do teor de resina, sugerindo que a mesma favorece a cristalização do EVA, atuando, portanto como agente de nucleação. Nayak e Tripathy [52] também notificaram que nos materiais microcelulares de copolímero de etileno-octano houve um aumento da densidade de células (Figura 7) com o aumento do teor de sílica na formulação, que segundo os autores serviria como agente de nucleação. O maior crescimento das células segundo os autores deve-se a formação de microbolhas atribuída a decomposição do agente expensor, o que provocaria redução na viscosidade da massa polimérica fundida. Assim, se o número de células diminui se reduz a densidade de células por unidade de volume.

A Tabela 13 apresenta os valores de diâmetro máximo e esfericidade das células determinadas em algumas placas de EVA microcelular através do auxílio de um software analisador de imagens. Pode-se verificar que compostos com a resina unilene A90 apresentaram os maiores valores para diâmetro máximo. Em geral, a adição de resina hidrocarbônica aumentou o diâmetro máximo encontrado para as células do EVA microcelular.

A esfericidade é uma medida que indica quanto às células se aproximam do formato circular. O valor 1 significa que a célula possui um formato totalmente circular. Como se pode verificar para os compostos preparados neste trabalho o valor de esfericidade foi em torno de 0,7. O aumento do teor de resina hidrocarbônica ou do agente expensor não influenciou no formato das células produzidas, o que está coerente com dados relatados na literatura, que demonstram que apenas variações na pressão do processo têm influência no formato das células obtidas [45 e 52].

Tabela 13: Esfericidade e diâmetro máximo das microcélulas para algumas EVA microcelulares.

EVA microcelular	Esfericidade	Máximo diâmetro celular (mm)
E2A80/A90-0	0,70 ± 0,06	0,21
E1A90-4	0,67 ± 0,07	0,40
E2A90-8	0,71 ± 0,05	0,27
E2A80-4	0,69 ± 0,05	0,20
E2A80-8	0,69 ± 0,06	0,24

6 CONCLUSÕES

No que se refere à reologia dos compostos de EVA, a adição e o aumento do teor de resina hidrocarbônica diminuiu o torque e a energia necessários para a preparação destes compostos. O teor de resina foi mais importante do que o tipo de resina, se A80 ou A90 para este efeito.

Com relação ao comportamento térmico dos compostos de EVA, ou seja, não expandido, verifica-se que a adição de resina hidrocarbônica não alterou a estabilidade térmica.

Quanto ao comportamento térmico dos EVAs microcelulares ou placas de EVA expandidas, observa-se que a adição de resina hidrocarbônica provocou um aumento da cristalinidade do composto com conseqüente aumento da contração das placas de EVA expandidas durante seu resfriamento.

Observou-se um maior percentual de expansão final para os compostos de EVA com resina hidrocarbônica, especialmente para àqueles contendo 8 phr de resina hidrocarbônica A90 que apresentaram expansão final de até 38% maior do que o composto sem resina hidrocarbônica.

Constatou-se que o aumento do teor de resina hidrocarbônica provoca uma diminuição da densidade, da dureza e da resiliência de impacto dos compostos de EVAs microcelulares. Entretanto, verificou-se que o fator que afetou de forma mais significativa às propriedades citadas acima foi o aumento do teor do agente de expansão de 1 phr para 2 phr. Este aumento levou a uma expansão percentual maior, com redução significativa da densidade e da dureza. A deformação permanente à compressão foi afetada apenas por maiores teores do agente expensor, tendo seu valor levemente aumentado. O tipo de resina hidrocarbônica utilizado afetou apenas compostos com maiores teores de expensor e resina Unilene.

As formulações com resina hidrocarbônica estudadas deram origem a artefatos microcelulares com propriedades físicas e mecânicas diferentes das especificadas para utilização em artigos esportivos, como tênis, ou palmilhas, havendo necessidade de ajuste ou adequação da formulação.

Com relação à morfologia os EVAs microcelulares apresentaram todas as células fechadas e a adição de resina hidrocarbônica afetou o tamanho, o número e a densidade de células.

O aumento da quantidade de resina RHC na formulação, independentemente se A80 ou A90, levou a uma diminuição no número e um aumento do tamanho médio das células, com conseqüente diminuição da densidade de células por volume.

Houve uma variação da morfologia dos EVA microcelulares mais pronunciada quando se utilizou resina RHC tipo A90 em quantidade de 8 phr. Constatou-se um aumento no volume de vazios para ambas as resinas RHC tipo A80 e A90 em teor de 8 phr.

De um modo geral a adição de resina hidrocarbônica trouxe prejuízos e benefícios significativos às propriedades físicas e mecânicas das placas de EVA microcelulares. Como exemplo de prejuízo pode-se citar o aumento da DPC, a redução da resiliência de impacto e o aumento da contração percentual. Por outro lado, houve benefícios como diminuição da densidade e aumento da expansão final sem a necessidade de utilizar-se maior quantidade de expansor. Se for possível combinar diminuição da densidade e aumento da expansão final com atenuação das características negativas como elevada contração percentual, aumento na deformação permanente à compressão e diminuição da resiliência de impacto, o uso de resina hidrocarbônica traria grandes vantagens na produção de artefatos microcelulares, especialmente calçados, uma vez que possibilitaria a produção de artefatos mais leves, com maior conforto e qualidade.

Recomenda-se a utilização de resinas hidrocarbônicas para melhorar a processabilidade de compostos poliméricos durante seu preparo e posterior moldagem. Entretanto, é preciso otimizar seu uso através de ajustes na formulação ou em parâmetros de moldagem para evitar-se piora em propriedades físicas e mecânicas importantes para o desempenho de artigos produzidos com este material.

Outros trabalhos já vêm sendo desenvolvidos no intuito de permitir uma grande redução na densidade com a manutenção de outras propriedades físicas e mecânicas utilizando, por exemplo, copolímero de estireno e etileno o que indica que o uso das resinas hidrocarbônicas pode trazer vantagens aos artigos de EVA também quanto ao desempenho com ganho em propriedades físico-mecânicas.

7 TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho permitiu verificar alguns aspectos que podem ser investigados com relação à fabricação de materiais microcelulares, em especial o EVA:

- Com o objetivo de viabilizar a utilização de resinas hidrocarbônicas em compostos de EVA microcelular sugere-se investigar a influência do tipo e da quantidade de peróxido na expansão e contração das placas de EVA microcelular para obter-se uma redução na densidade sem prejuízo às propriedades importante para o conforto e qualidade como resistência à deformação permanente por compressão e resiliência de impacto.
- Utilizar as formulações desenvolvidas neste estudo em moldagem por injeção para produção de artefatos de EVA microcelular.
- Avaliar os artefatos produzidos por moldagem por injeção quanto a propriedades chaves como DPC, densidade, resiliência de impacto, resistência à abrasão, resistência ao rasgo, colagem entre outras para aplicação destes na fabricação de artigos esportivos como solados e entressolas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, R. D.; NEWMANA, S. T.; MITCHELLA, S. R.; TEMPLEA, R. I. **Design of experiments for the qualification of EVA expansion characteristics.** *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, V. 21, p. 412-420, 2005.
2. BUFFON, C.; GONSALEZ, W. **Materiais para calçados: Solados e palmilhas de montagem.** Porto Alegre: Centro tecnológico do couro, calçados e afins - CTCCA, 2002. 57p.
3. HSU, C. F.; CHOU, R. L.; WHELICHE, W. C.; OU, Y. T. Crosslinked foam of ethylene vinyl acetate copolymer and acid copolymer. **U.S. Patent 6 797 737**, 2004.
4. PIEDRO, J. C. **Cauchotecnia.** Enciclopédia latinoamericana de tecnologia del caucho, v 17, p. 8-17, Junho 1998.
5. BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of elastomers – News developments and technology.** 1988. 427p.
6. BROGLY, M.; NARDIM, M.; SCHULTZ, J. **Effect of vinylacetate on crystallinity and second-order transitions in ethylene-vinylacetate copolymers.** *Journal of Applied Polymer Science*, V. 64, n. 10, p. 1903-1912, 1998.
7. ARSAC, A.; CARROT, C. GUILLET, J. **Rheological characterization of ethylene vinyl acetate copolymers.** *Journal of Applied Polymer Science*, V. 74, n. 11, p. 2625-2630, 1999.
8. BISTAC, S.; KUNEMANN, P.; SCHULTZ, J. **Crystalline modifications of ethylene-vinyl acetate copolymers induced by a tensile drawing: effect of the molecular weight.** *Polymer*, V. 39, n. 20, p. 4875-4881, 1998.
9. GOSPODINOVA, T.; ZLATOKOV, T.; TERLEMEZYAN, L. **Relationship between microstructure and relaxation and phase transitions in ethylene-(vinyl acetate) copolymers prepared by emulsion copolymerization.** *Polymer*, V. 39, n. 12, p. 2583-2588, 1998.
10. SUNG, Y. T.; KUM, C. K.; LEE, H. S.; KIM, J. S.; YOON, H. G.; KIM, W. N. **Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer.** *Polymer*, V. 46, n. 25, p. 11844-11848, 2005.

11. HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**. Hanser, 1989. 100-103p.
12. ARAUJO, A. P. **De Pina Dicionário técnico**. São Paulo: Mcgraw-Hill, 1975. 508,554p.
13. BISCONTI, B. Injection moulding process for soles in expansible and cross-linking EVA b. **U.S. Patent 5 868 981**, 1999.
14. RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 87, 94-95,173,202-203p.
15. BRED AHL, T. D. et al. Thermoplastic additives for hot melt adhesives based on non-thermoplastic hydrocarbon elastomers. **U.S. Patent 6 613 381**, 2003.
16. KLOSIEWICZ, D. W. Compositions, processes for making, and articles of polyolefins, high density polyethylene and hydrocarbon resin. **U.S. Patent 6 281290**, 2001.
17. MIZUI, K.; TAKEDA, M.; IWATA, T. Hydrocarbon resin and modified hydrocarbon resin product thereof. **U.S. Patent 4 533 700**, 1985.
18. ACHARYA, V. L.; PALLAVOOR, R. Hot melt adhesive compositions containing an aromatic hydrocarbon resin. **U.S. Patent 4 338 415**, 1982.
19. BULLARD, H. L.; OSBORN, R. A. Hydrocarbon resin. **U.S. Patent 4 230 842**, 1980.
20. Petroquímica União Ltda. **Catálogo sobre Resina Unilene**.
21. ORIANI, S. R.; KARANDE, S. V. Crosslinked foams from blends of ethylene vinyl acetate and ethylene-styrene interpolymers. **U.S. Patent 6 111 020**, 2000.
22. SHYU, H. Y.; SHYU, Y. S. EVA-based foamable composition and process for making biodegradable EVA foam. **U.S. Patent 6 201 032**, 2001.
23. YUNG, et al. Process for manufacturing an ethylene vinyl acetate sole using first and second mold units. **U.S. Patent 5 560 877**, 1996.
24. SUEDA, et al. Crosslinked olefin elastomer foam and elastomer composition thereof. **U.S. Patent 6 617 366**, 2003.
25. ERB, R.; KIM, H. J.; GROTT, M. Shoe having an inner sole incorporating microspheres. **U.S. Patent 7 073 277**, 2006.

26. LIU, T. S. Process for preparing EVA foam. **U.S. Patent 6 346 207**, 2002.
27. SUEDA, et al. Elastomeric composition for preparing olefinic elastomer crosslinked foam and use thereof. **U.S. Patent 6 720 364**, 2004.
28. JÚNIOR, S. V. C. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 227p.
29. LIU, I. C.; TSIANG, R. C. C. **Tailoring viscoelastic and mechanical properties of the foamed blends of EVA and various ethylene-styrene interpolymers**. Polymer Composites, V. 24, n. 3, p. 304-313, 2004.
30. LECLERC, A. Nonshrink cellular rubber composition. **U.S. Patent 4 003 860**, 1977.
31. FLORES, I. G. Y. et al. **Peroxide crosslinking of PVC foam formulations**. European Polymer Journal, V. 30, p. 2235-2241, 2000.
32. KLEMPER, D.; FRISCH, K. C. **Handbook of Polymer foam and technology**. Munich: Hanser Publishers, 382-402p.
33. VOLL, R.; HOCHÉ, W.; GRAAB, G. Method for the manufacture of a relief-like profiled outer sole of a cross-linked ethylene-co-vinyl acetate (EVA) foamed with closed cells. **U.S. Patent 4 396 568**, 1983.
34. REYES-LABARTA, J. A.; OLAYA, M. M.; MARCILLA, A. **DSC study of transitions involved in thermal treatment of formable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide**. Journal of Applied Polymer Science, V. 102, n. 3, p. 2015-2025, 2006.
35. FISCHER, J.; HOYT, J. M. Ethylene-vinyl acetate copolymer rubbers. **U.S. Patent 4 309 332**, 1982.
36. MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. **Science and technology of rubber**. New York: Elsevier academic press, 2004.
37. OU, Y. C. Method of making EVA shoe midsole. **U.S. Patent 5 177 824**, 1993.
38. MARK, H. F.; OVERBERGER, C. G.; BIKALES, N. M.; MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: Wiley Interscience, 1985. 1-10p.

39. ASTM D 1566, **Standard Terminology Relating to Rubber**, ASTM. USA. P. 294-304. 1998.
40. ASTM D 2856, **Standard Test Method for Open-cell Content of Rigid Cellular Plastics by Air Pycnometer**, ASTM. USA. P. 143-148. 1994.
41. JIAO, J. et al. **Preparation and characterization of biodegradable foams from calcium carbonate reinforced poly(propylene carbonate) composites**. Journal of Applied Polymer Science, V. 102, n. 6, p. 5240-5247, 2006.
42. GURIYA, K. C.; TRIPATHY, D. K. **Morphology and physical properties of closed-cell microcellular ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) rubber vulcanizates: effect of blowing agent and carbon black loading**. Journal of Applied Polymer Science, V. 62, p. 117-127, 1996.
43. RACHTANAPUN, P.; SELKE, S. E. M.; MATUANA, L. M. **Microcellular foam of polymer blends of HDPE/PP and their composites with wood fiber**. Journal of Applied Polymer Science, V. 88, p. 2842-2850, 2003.
44. XIANG, B et al. **Preparation and characterization of microcellular thin Polycarbonate sheets**. Journal of Applied Polymer Science, V. 99, p. 1760-1766, 2006.
45. DOROUDIANI, S.; KORTSCHOT, M. T. **Polystyrene foams. I. Processing-structure relationships**. Journal of Applied Polymer Science, V. 90, p. 1412-1420, 2003.
46. RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A.; DUIJSENS, A.; DE SAJA, J. A. **Effect of addition of EVA on the technical properties of extruded foam profiles of low-density polyethylene/EVA blends**. Journal of Applied Polymer Science, V. 68, p. 1237-1244, 1998.
47. KIM, M. S. et al. **Physical properties of Ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)/Natural rubber (NR) blends based foam**. Journal of Applied Polymer Science, V. 94, n. 5, p. 2212-2216, 2004.
48. RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A. et al. **Characterization of the matrix polymer morphology of polyolefins foams by Raman spectroscopy**. Polymer, V. 46, p. 12093-12102, 2005.

49. NA, B. et al. **Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding: the morphology and mechanical properties of HDPE/EVA blends.** *Polymer*, V. 43, p. 7367-7376, 2002.
50. AUBERT, J. H.; CLOUGH, R. L. **Low-density, microcellular polystyrene foams.** *Polymer*, V. 26, n. 13, p. 2047-2054, 1985.
51. ALMANZA, O.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A.; SAJA, J. A. **The microstructure of Polyethylene foams produced by a nitrogen solution process.** *Polymer*, V. 42, p. 7117-7126, 2001.
52. NAYAK, N. C.; TRIPATHY, D. K. **Morphology and physical properties of closed cell microcellular Ethylene-octene copolymer: effect of precipitated Silica filler and blowing agent.** *Journal of Applied Polymer Science*, V. 83, p. 357-366, 2002.
53. JACOBS, M. A.; KEMMERE, M. F.; KEURENTJES, T. F. **Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide.** *Polymer*, V. 45, p. 7539-7547, 2004.
54. SUMARNO, Y. S.; TAKISHIMA, S.; MASUOKA, H. **Production of Polystyrene microcellular foam plastics and a comparison of late- and quick-heating.** *Journal of Applied Polymer Science*, V. 77, p. 2383-2395, 2000.
55. KIM, D. W. et al. **Effect of compatibilizer and silane coupling agent on physical properties of ethylene vinyl acetate copolymer/ethylene-1-butene copolymer/clay nanocomposite foams.** *Journal of Applied Polymer Science*, V. 102, n. 4, p. 3259-3265, 2006.
56. BALDWIN, D. F.; PARK, C. B.; SUH, N. P. **A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: Microcell nucleation.** *Polymer Engineering & Science*, V. 36, n. 11, p. 1437-1445, 2004.
57. NAGUIB, H. E.; PARK, C. B.; REICHEL, N. **Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams.** *Journal of Applied Polymer Science*, V. 91, n. 4, p. 2661-2668, 2003.
58. ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ZENI, M.; FERREIRA, C. A. Caracterização de resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. V.15, n.1, p. 73-78, 2005.

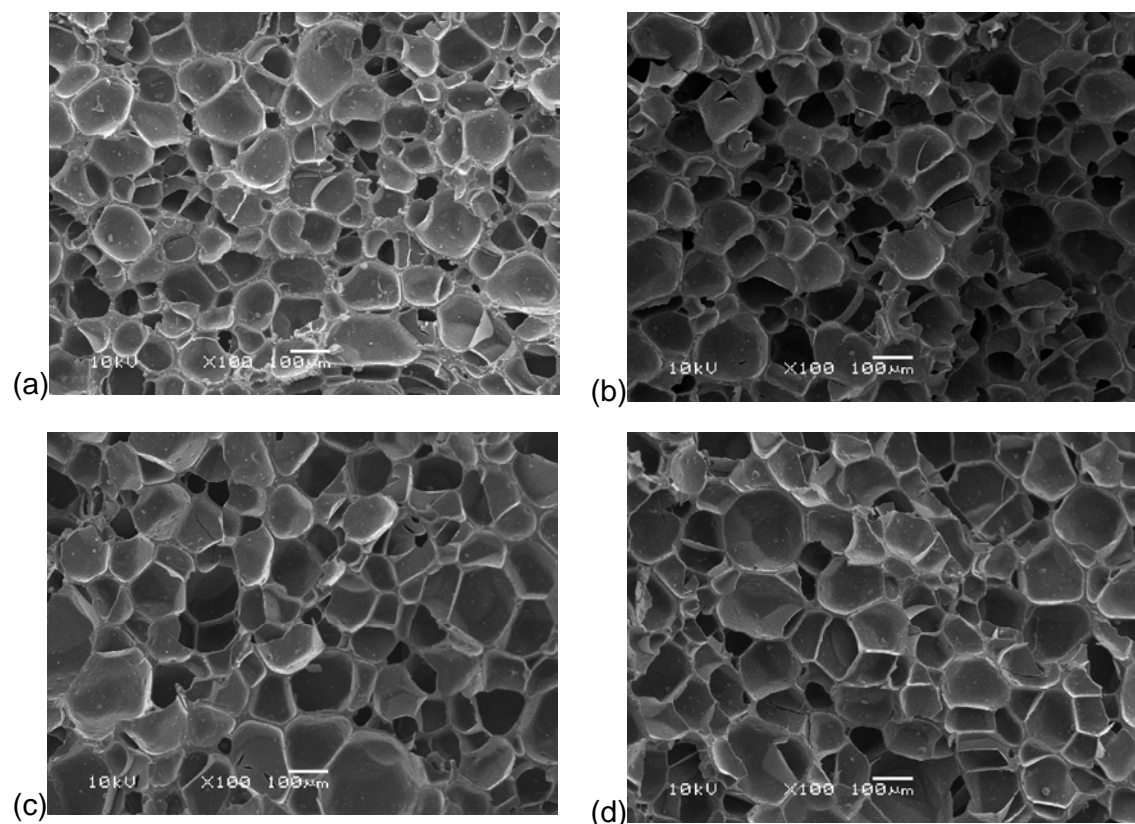
59. GOUTILLE, Y. et. al. **Crosslinking in the melt of EVA using tetrafunctional silane: gel capillary rheometry.** Polymer, V. 44, n. 11, p. 3165-3171, 2003.
60. CHEN, Z. et. al. **Property of Ethylene vinyl acetate copolymer in melting processing.** Journal of Applied Polymer Science, V. 101, p. 2022-2026, 2006.
61. GONZÁLEZ, O. et. al. **Rheology and stability of bitumen/EVA blends.** European Polymer Journal, V. 40, n. 10, p. 2365-2372, 2004.
62. WANG, X.; LI, H.; RUCKENSTEIN, E. **Cooperative toughening and cooperative compatibilization: the nylon 6/ethylene-co-vinyl acetate/ethylene-co-acrylic acid blends.** Polymer, V. 42, n. 22, p. 9211-9216, 2001.
63. SCOTT, G. **Initiation processes in polymer degradation.** Polymer Degradation and Stability. V. 48, n. 3, p. 315-324, 1995.
64. ZHANG, F.; SUNDARARAJ, U. **Nanocomposites of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and organoclay prepared by twin-screw melt extrusion.** Polymer composites, V. 25, n. 5, p. 535-542, 2004.
65. ASTM D 3182, **Standard Test Practice for Rubber– Materials, Equipment and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets,** ASTM. USA. P. 446-451. 1989.
66. ASTM D3417, **Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC),** ASTM. USA. P. 325-328. 1997.
67. ASTM D 2240, **Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness,** ASTM. USA. P. 389-392. 1997.
68. ASTM D 1054, **Standard Test Method for Rubber Property – Resilience using a rebound pendulum,** ASTM. USA. P. 192-195. 1991.
69. ASTM D 395, **Test Method for Rubber Property – Method B Compression Set under Constant Deflection in Air,** ASTM. USA. P. 36-40. 1997.
70. ASTM D 297, **Standard Test Method for Rubber Products Chemical Analysis - Item 16.3 Hydrostatic Method,** ASTM. USA. P. 5-6. 1993.
71. Catálogo técnico Alpha Technologies Disponível no portal: http://www.cetepo.rs.senai.br/artigos_tecnicos. Acessado em 06/07/2006.

72. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e Análise térmica.** E-paper Serviços Editoriais, 2001.
73. HULL, T. R. et al. **An investigation into the decomposition and burning behavior of vinyl acetate copolymer nanocomposite materials.** Polymer Degradation and Stability, V. 82, n. 2, p. 365-371, 2003.
74. MARCILLA, A.; BELTRAN, M. **Kinetic study of the thermal decomposition of polystyrene and polyethylene-vinyl acetate graft copolymer by thermogravimetric analysis.** Polymer Degradation and Stability, V. 50, n. 1, p. 117-124, 1995.
75. MOTHE, C. G.; TAVARES, M. I. B. **Study of recycling and biodegradability of ethylene-co-vinyl acetate reject by thermal analysis.** Polymer Degradation and Stability, V. 57, n. 2, p. 183-186, 1997.
76. VERDEJO, R.; MILLS, N. J. **Simulating the effects of long distance running on shoe midsole foam.** Polymer testing, V. 23, p. 567-574, 2004.
77. VILAR, W. D. Química e tecnologia de Poliuretanos. São Paulo: Vilar consultoria técnica Ltda, 1999.

ANEXOS

Propriedades físico-mecânicas para EVA microcelular com RHC A80 em 0, 2, 4 e 8 phr e agente expansor em teores de 0,5, 1 e 2 phr.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Dureza (shore A)	DPC (%)	Resiliência de impacto (%)	Expansão final (%)	Contração (%)
E0,5 A80-0	0,779 ± 0,005	88	28 ± 1,1	32	14,0%	11,9
E0,5 A80-2	0,682 ± 0,004	85	30 ± 1,2	29	21,0%	16,0
E0,5 A80-4	0,592 ± 0,004	76	26 ± 1,1	33	29,4%	11,3
E0,5A80-8	0,511 ± 0,003	66	25 ± 1,0	32	27,7%	16,6
E1 A80-0	0,536 ± 0,003	73	21 ± 0,9	40	43,4%	7,1
E1 A80-2	0,417 ± 0,002	63	23 ± 0,8	31	69,0%	14,7
E1 A80-4	0,351 ± 0,002	57	20 ± 0,8	29	77,6%	15,8
E1 A80-8	0,346 ± 0,002	57	18 ± 0,7	29	81,6%	16,6
E2 A80-0	0,295 ± 0,006	56	16 ± 1,1	35	122,0%	7
E2A80-2	0,247 ± 0,004	46	21 ± 1,5	42	126,0%	12
E2 A80-4	0,209 ± 0,004	38	24 ± 1,6	32	141,1%	16,3
E2 A80-8	0,196 ± 0,004	36	23 ± 1,6	29	152,0%	18,4



Micrografia de MEV (100x) de EVA microcelular sem E2A80/90-0 (a) e com RHC em diferentes teores: E2A80-4 (b), E2A90-8 (c) e E2A80-8 (d).

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.