

**INSTITUTO FEDERAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DO RIO GRANDE DO SUL**

**Márcio Rogério Silveira da Silveira**

**PROPRIEDADES DA MISTURA POLIMÉRICA DE ABS/PVC EXPANDIDA  
COM AZODICARBONAMIDA E SUA COMBINAÇÃO COM BICARBONATO  
DE SÓDIO E OXIBIS (BENZENO-SULFONIL-HIDRAZIDA)**

Farroupilha, 2017.

**Márcio Rogério Silveira da Silveira**

**PROPRIEDADES DA MISTURA POLIMÉRICA DE ABS/PVC EXPANDIDA  
COM AZODICARBONAMIDA E SUA COMBINAÇÃO COM BICARBONATO  
DE SÓDIO E OXIBIS (BENZENO-SULFONIL-HIDRAZIDA)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Rio  
Grande do Sul, para a obtenção de grau de Mestre Profissional em  
Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Materiais de Engenharia

Orientador: Dr. Edson Luiz Franscisquetti

Farroupilha, 2017

Ficha Catalográfica.

DA SILVEIRA, Márcio R. S.

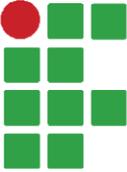
Propriedades da Mistura Polimérica de ABS/PVC expandida com Azodicarbonamida e sua combinação com bicarbonato de sódio e oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida)/Márcio Rogério Silveira da Silveira; orientadores: Dr. Edson Luiz Francisquetti / Dr. Rudinei Fiorio, Farroupilha/Caxias do Sul: IFRS, Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais, 2015/17.

102 páginas, 30 cm

Trabalho de conclusão de curso do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Inclui referências bibliográficas.

1. Polímeros, aplicações. 2. ABS/PVC. 3. Expansão. 4. Agente Expansor  
5. Azodicarbonamida. 6. Bicarbonato de Sódio. 7. Oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida). II. Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul. III Propriedades da mistura polimérica de ABS/PVC expandida com Azodicarbonamida e sua combinação com bicarbonato de sódio e oxibis(benzeno-sulfonil-hidrazida).

	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul.	
	Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais.	

Dissertação intitulada “Propriedades da Mistura Polimérica de ABS/PVC expandida com azodicarbonamida e sua combinação com bicarbonato de sódio e oxibis(benzeno-sulfonil-hidrazida)”, de autoria de Márcio Rogério Silveira da Silveira, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr Edson Luis Francisquetti  
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr Rudinei Fiorio  
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr Vinícius Bassanesi Veronese  
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr Otávio Bianchi  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Douglas Alexandre Simon  
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Cristian Schweitzer de Oliveira  
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

---

Dr. Tarcísio Sanson Sene  
Grendene S/A

---

Prof. Dr. André Zimmer  
Coordenador do PPG-TEM

Data de aprovação: ....., de ..... de 20....

## DEDICATÓRIA

A minha esposa Luciane e a minha filha Maria Luiza, pelo incentivo, compreensão, carinho, e por despertar em mim o desejo de ser uma pessoa cada vez melhor.

Ao meu pai Teófilo (*in memoriam*) e minha mãe Vitalina, pelos valores e ensinamentos transmitidos ao longo da vida.

A minha irmã Cláudia, por ter acreditado na minha capacidade em todos os momentos.

E a Deus, que permitiu que tudo isto se tornasse realidade.

## AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr. Edson Francisquetti e Dr. Rudinei Fiorio pela orientação, pela cobrança e incentivo, pelos ensinamentos e pelo acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

Aos professores Vinícius Bassanesi Veronese, Otávio Bianchi, Douglas Alexandre Simon, Cristian Schweitzer de Oliveira e Tarcísio Sanson Sene membros da banca avaliadora.

Ao colega Marcos Aurélio Colombo pelo suporte, orientação, apoio e incentivo não só na realização deste trabalho, mas em todos os momentos junto à empresa.

Ao Sr. Luciano Rosa da Costa, pelo incentivo ao estudo, pelas oportunidades e por possibilitar a execução deste trabalho.

À empresa Grendene S/A pela oportunidade de realização da pesquisa, fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao Instituto Federal Rio Grande do Sul, Campus Farroupilha e campus Caxias do Sul, por disponibilizar o Laboratório de Tecnologia e Pesquisa para a realização dos ensaios de laboratório.

A todos os amigos colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

## EPIGRAFE

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento,  
mais evidente fica nossa ignorância”. (John f.  
Kennedy)

## RESUMO

O polímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é um terpolímero obtido pela copolimerização entre o acrilonitrila, o butadieno e o estireno, caracterizado como termoplástico com características de engenharia, suas propriedades são resultado da combinação das propriedades de cada componente. A versatilidade de aplicações do poli (cloreto de vinila) (PVC) é função direta da gama de aditivos que podem ser incorporados à sua resina base. A mistura mecânica de dois ou mais polímeros resulta em um material com propriedades intermediárias as dos polímeros que a compõem. A expansão de um polímero é o processo no qual se formam células de gás no interior da peça durante o processamento, como forma de enchimento que não reforça o material e reduz sua densidade. Neste trabalho ocorreu o desenvolvimento e avaliação de uma espuma polimérica estrutural obtida através do processo de moldagem por injeção de uma mistura polimérica de ABS/PVC. Foram produzidas amostras utilizando a resina de ABS combinada com composto de PVC de durezas 60 e 70 *Shore A* nas com proporções de 38 e 48%, expandidas com azodicarbonamida, bicarbonato de sódio, oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) e suas combinações, com aplicação de 0,45 e 1,05%. Através da análise de um projeto fatorial se identificou como melhor configuração para a mistura polimérica de ABS/PVC um material com 62% de resina de ABS e 38% de composto de PVC dureza 60 *Shore A*, os expansores que atingiram melhores resultados foram a azodicarbonamida, a azodicarbonamida combinada com o bicarbonato de sódio, a azodicarbonamida combinada com o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) e o bicarbonato de sódio combinado com a azodicarbonamida na relação de duas partes de expansor primário para uma parte de expansor combinado. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu definir um perfil de formação de pele, razão entre a pele e o núcleo e a dimensão média das células de expansão para cada expansor utilizado. A amostra que apresentou melhor razão entre a pele e o núcleo (0,229) e melhor uniformidade entre as células de expansão foi a expandida com azodicarbonamida combinada com oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida). A análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) determinou que a mistura entre o ABS e composto de PVC é parcialmente miscível, e que a temperatura dos expansores utilizados é compatível com a temperatura de processamento utilizada para a injeção (176°C). Na análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi identificado que não houve formação de novos grupos funcionais nas amostras. As propriedades de resistência à tração, alongamento, módulo elástico e módulo de compressão estão diretamente relacionadas com as características morfológicas das amostras. O ensaio de solitação mecânica por tensão de tração revelou melhores resultados para o material expandido com bicarbonato de sódio combinado com azodicarbonamida. O ensaio de compressão revelou melhores resultados para o material expandido com azodicarbonamida combinado com oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida). O ensaio de resistência ao impacto definiu que o material com células de expansão e paredes maiores reage melhor ao impacto, os ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto identificaram uma fratura frágil para o material. O ensaio de resiliência revelou que o material tem características de baixa resiliência. Das combinações testadas para a mistura polimérica de ABS/PVC, a resina de ABS com 38% do composto de PVC dureza 60 *Shore A* apresentou melhores resultados de expansão. Dos expansores testados o mais indicado para a obtenção de uma espuma polimérica estrutural é a azodicarbonamida combinado com o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida); esta combinação de expansores apresentou melhores resultados de formação de pele, células de expansão mais uniforme, menores variações de processo, e melhores propriedades mecânicas.

Palavras-chave: *ABS, PVC, Expansão, Expansor, Processamento, Injeção.*

## ABSTRACT

The acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymer is a terpolymer obtained by the copolymerization between acrylonitrile, butadiene and styrene, characterized as a thermoplastic with engineering characteristics; its properties are the result of the combination of the properties of each component. The versatility of polyvinyl chloride (PVC) applications is a direct function of the range of additives that can be incorporated into its base resin. The mechanical mixing of two or more polymers results in a material having intermediate properties of the polymers that comprise it. The expansion of a polymer is the process in which gas cells are formed inside the part during processing as a form of filler that does not reinforce the material and reduce its density. In this work the development and evaluation of a structural polymer foam obtained through the injection molding process of an ABS / PVC polymer blend took place. Samples were made using the ABS resin combined in with a PVC compound of hardness 60 and 70 Shore A in the proportions of 38 and 48%, expanded with azodicarbonamide, sodium bicarbonate, oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide) and combinations thereof, with application of 0.45 and 1.05%. Through the analysis of a factorial design, a material with 62% ABS resin and 38% PVC compound 60 Shore A of hardness, was identified as the best configuration for the ABS / PVC polymer blend, the expanders that achieved the best results were azodicarbonamide, azodicarbonamide combined with sodium bicarbonate, azodicarbonamide combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide) and sodium bicarbonate combined with azodicarbonamide, in the ratio of 2 parts of primary expander to a combined expander part. Scanning electron microscopy (SEM) made it possible to define a skin formation profile, skin to core ratio and mean expansion cell size for each expander used. The sample that presented the best ratio between skin and core (0.229) and better uniformity between expansion cells was expanded with azodicarbonamide combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide). The scanning differential calorimetry (DSC) analysis determined that the mixture between the ABS and PVC compound is partially miscible, and that the temperature of the expanders used is compatible with the processing temperature used for the injection (176°C). In the analysis of Infrared Spectroscopy with Fourier transform (FTIR) it was identified that there was no formation of new functional groups in the samples. The properties of tensile strength, elongation, elastic modulus and compression are directly related to the morphological characteristics of the samples. The mechanical tensile stress test showed better results for the expanded material with sodium bicarbonate combined with azodicarbonamide. The compression test showed better results for the expanded material with azodicarbonamide combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide). The impact strength test defined that material with expansion cells and larger walls reacts better to impact; tensile strength tests and impact strength have identified a fragile fracture for the material. The resilience test revealed that the material characteristics as low resilience. From the ABS / PVC blends, the ABS resin with 38% of the PVC compound with hardness of 60 Shore A showed better expansion results. Of the tested expanders the most suitable for obtaining a structural polymeric foam is azodicarbonamide combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide); this combination of expanders showed better skin formation results, more uniform expansion cells, lower process variations, and better mechanical properties.

Keywords: *ABS, PVC, Expansion, Expander, Processing, Injection.*

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Estágios de formação da bolha .....	23
<b>Figura 2:</b> Ovalização da bolha em escoamento .....	26
<b>Figura 3:</b> Estrutura Química do Azodicarbonamida.....	31
<b>Figura 4:</b> Fórmula estrutural da hidrazina .....	33
<b>Figura 5:</b> Estrutura molecular do ABS .....	36
<b>Figura 6:</b> Micrografia do ABS.....	36
<b>Figura 7:</b> Estrutura molecular do PVC. ....	37
<b>Figura 8:</b> Esquema do modo de atração cadeias poliméricas do PVC .....	40
<b>Figura 9:</b> Representação das fases da gelificação do PVC.....	41
<b>Figura 10:</b> Reação do estearato de cálcio com o ácido clorídrico. ....	42
<b>Figura 11:</b> Microscopia do PVC plastificado (a), do ABS puro (b), da mistura ABS/PVC (70/30) (c), da mistura ABS/PVC (50/50) (d) e da mistura ABS/PVC (30/70) (e).....	44
<b>Figura 12:</b> Procedimento para a preparação do composto de PVC peletizado.....	55
<b>Figura 13:</b> Procedimento para a preparação da mistura de ABS/PVC peletizado .....	57
<b>Figura 14:</b> Corpo de prova para análise no estudo dos expansores.....	60
<b>Figura 15:</b> Molde utilizado para a injeção dos corpos de prova.....	61
<b>Figura 16:</b> Hastes cortadas a partir dos corpos de prova fornecidos.....	64
<b>Figura 17:</b> Amostras fixadas nos porta-amostras antes da metalização .....	65
<b>Figura 18:</b> Programa para realização do DSC .....	66
<b>Figura 19:</b> Misturas ABS/PVC-60A (90/10), ABS/PVC-60A (80/20), ABS/PVC-60A (70/30), ABS/PVC-60A (60/40), ABS/PVC-60A (50/50), ABS/PVC-60A (40/60). ....	69
<b>Figura 20:</b> Resultados de expansão das amostras.....	70
<b>Figura 21:</b> Efeitos dos fatores na expansão da mistura ABS/PVC .....	72
<b>Figura 22:</b> Gráficos das interações AC (Quantidade de PVC com quantidade de expansor) e BD (dureza do PVC com expansor secundário).....	73
<b>Figura 23:</b> Diferença de efeito para as quantidades de ABS e Dureza do PVC aplicados na mistura ABS/PVC .....	73
<b>Figura 24:</b> Coeficiente de expansão para os expansores e combinações .....	74
<b>Figura 25:</b> Microscopia da secção transversal da superfície das amostras (A) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), (B) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5), (C)	

ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5), (D) ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5).....	76
<b>Figura 26:</b> Micrografia do núcleo das amostras (A) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), (B) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5), (C) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5), (D) ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5) .....	77
<b>Figura 27:</b> Termografia do ABS. ....	79
<b>Figura 28:</b> Termografia do Composto de PVC. ....	80
<b>Figura 29:</b> Termografia da Mistura ABS/PVC-60A (62/38). ....	81
<b>Figura 30:</b> Análise de DSC dos expansores AZDC, NaHCO <sub>3</sub> , e OBSH. ....	82
<b>Figura 31:</b> Análise de DSC da azodicarbonamida pura e com 50% de óxido de zinco. ....	82
<b>Figura 32:</b> Análise de DSC dos expansores AZDC/ZnO (50/50), AZDC/ZnO/NaHCO <sub>3</sub> (40/40/20), AZDC/ZnO/OBSH (40/40/20) e NaHCO <sub>3</sub> /AZDC/ZnO (50/25/25).....	83
<b>Figura 33:</b> Curva de DSC para o resfriamento da resina de ABS .....	84
<b>Figura 34:</b> Curva de DSC para o aquecimento da resina de ABS.....	84
<b>Figura 35:</b> Curva de DSC para o resfriamento do composto de PVC.....	85
<b>Figura 36:</b> Curva de DSC para o 2º aquecimento do composto de PVC. ....	85
<b>Figura 37:</b> Curva de DSC para o resfriamento da mistura ABS/PVC-60A. ....	86
<b>Figura 38:</b> Curva de DSC para o 2º aquecimento da mistura ABS/PVC-60A. ....	87
<b>Figura 39:</b> Análise de FTIR da resina de ABS.....	88
<b>Figura 40:</b> Análise de FTIR do composto de PVC .....	89
<b>Figura 41:</b> Análise de FTIR da mistura de ABS/PVC-60A (62/38) .....	90
<b>Figura 42:</b> Análise de FTIR do ABS, do composto de PVC e da mistura de ABS/PVC-60A (62/38) .....	90
<b>Figura 43:</b> Análise de FTIR da mistura de ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC- 60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5) .....	91
<b>Figura 44:</b> Gráfico para os resultados de índice de fluidez das amostras. ....	92
<b>Figura 45:</b> Alongamento, módulo elástico e resistência máxima à tensão .....	94
<b>Figura 46:</b> Deformação máxima no ensaio e deformação medida após 1h.....	95
<b>Figura 47:</b> Carga para deformar as amostras em 13%, e deformação final das amostras medida após 1 hora. ....	96
<b>Figura 48:</b> Resistência ao impacto das amostras.....	97
<b>Figura 49:</b> Fratura dos corpos de prova ensaiados por impacto.....	98
<b>Figura 50:</b> Resiliência das amostras .....	99

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Características de Agentes Químicos de Expansão.....	30
<b>Tabela 2:</b> Combinações utilizadas para a amostragem da mistura de ABS/PVC para a determinação da faixa de mistura para o estudo dos expansores .....	53
<b>Tabela 3:</b> Expansores e combinações utilizadas para a blocagem do projeto fatorial.....	53
<b>Tabela 4:</b> Fatores e níveis utilizados para o projeto fatorial.....	54
<b>Tabela 5:</b> Formulação do composto de PVC 60 e 70 <i>shore A</i> . .....	54
<b>Tabela 6:</b> Perfil de temperaturas da extrusora para a obtenção do composto .....	56
<b>Tabela 7:</b> Codificação e descrição das composições das misturas de ABS/PVC.....	57
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros de temperatura utilizados na extrusão da mistura ABS/PVC.....	58
<b>Tabela 9:</b> Codificação e descrição das composições das espumas ABS/PVC .....	59
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros de injeção utilizados para o processamento.....	60
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros de temperatura utilizados na injeção dos corpos de prova .....	60
<b>Tabela 12:</b> Parâmetros de injeção utilizados para o processamento.....	61
<b>Tabela 13:</b> Parâmetros de temperatura utilizados na injeção dos corpos de prova .....	62
<b>Tabela 14:</b> Codificação e descrição das composições das espumas ABS/PVC .....	62
<b>Tabela 15:</b> Tabela de resultados para o teste de mistura .....	69
<b>Tabela 16:</b> Teste de hipótese para expansão maior que 30%.....	71
<b>Tabela 17:</b> Nível de significância em (%) para os fatores e interações.....	72
<b>Tabela 18:</b> Densidades das amostras utilizadas para a caracterização .....	75
<b>Tabela 19:</b> Medida de espessura de pele das amostras.....	76
<b>Tabela 20:</b> Médias de medida dos diâmetros das células das amostras .....	78
<b>Tabela 21:</b> Razão entre a espessura da pele e o núcleo das amostras.....	78
<b>Tabela 22:</b> Temperaturas apresentadas na TG e DTG dos materiais .....	79
<b>Tabela 23:</b> Temperaturas dos picos apresentados nas análises de DSC .....	83
<b>Tabela 24:</b> Índice de fluidez das misturas. ....	92
<b>Tabela 25:</b> Valores do alongamento, módulo elástico e tensão máxima das amostras .....	93
<b>Tabela 26:</b> Valores para o módulo de compressão das amostras .....	95
<b>Tabela 27:</b> Valores de resistência ao impacto das amostras.....	97
<b>Tabela 28:</b> Valores de resiliência das amostras .....	99

## Lista de Equações

<b>Equação 1:</b> Princípio de Rayleigh.....	25
<b>Equação 2:</b> Variação da energia livre de Gibbs .....	34
<b>Equação 3:</b> Coeficiente de Expansão das misturas poliméricas.....	62
<b>Equação 4:</b> Teste de hipótese para expansão superior a 30% .....	63
<b>Equação 5:</b> Razão entre a pele e o núcleo das amostras expandidas.....	78
<b>Equação 6:</b> Módulo de compressão.....	96

## Siglas, Termos e Abreviações

ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	- <i>Attenuated total reflectance</i> (reflectância total atenuada)
AZDC	- Azodicarbonamida
C	- Carbono
Ca	- Cálcio
Cl	- Cloro
cm <sup>-1</sup>	- Por centímetro
cm <sup>3</sup>	- Centímetros Cúbicos
cm <sup>3</sup> /g	- Centímetros cúbicos por grama
CO	- Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de carbono
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
DTG	- Derivada termogravimétrica
Endo	- Endotérmico
Exo	- Exotérmico
FTIR	- Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier
g	- Grama
g.s <sup>-1</sup>	- Gramas por segundo
g/cm <sup>3</sup>	- Gramas por centímetro cúbico
H	- Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	- Água
HCl	- Ácido clorídrico

HDT	- Temperatura de distorção de calor
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J	- Joule
J/m <sup>2</sup>	- Joule por metro quadrado
kg	- Quilograma
kg/cm <sup>3</sup>	- Quilograma por centímetro cúbico
kgf	- Quilograma força
L/D	- Razão comprimento-diâmetro
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
mg.cm <sup>-1</sup>	- Miligramas por centímetro
min	- Minuto
ml	- Mililitro
ml.min <sup>-1</sup>	- Mililitro por minuto
mm	- Milímetro
mm.min <sup>-1</sup>	- Milímetro por minuto
MPa	- MegaPascal
mw.mg <sup>-1</sup>	- Miliwatts por miligrama
N	- Nitrogênio
NaHCO <sub>3</sub>	- Bicarbonato de Sódio
NBR	- Normas brasileiras regulamentadas
nm	- Nanômetro
O	- Oxigênio
OBSH	- Oxibis(benzeno-sulfonil-hidrazida)
OSE	- Óleo de soja epoxidado
Pa	- Pascal
PEBD	- Polietileno de baixa densidade
PC	- Policarbonato
PPSO	- Polifenileno Sulfóxico
PVC	- Poli (cloreto de vinila)
rpm	- Rotações por minuto
s	- Segundo
T	- Temperatura
TC	- Temperatura de transição cristalina

TG	-	Temperatura de transição vítrea
TGA	-	Termogravimetria
TM	-	Temperatura de fusão cristalina
Ton	-	Tonelada
ZnO	-	Óxido de zinco
$\Delta G$	-	Energia Livre de Gibbs
$\Delta H$	-	Variação de entalpia
$\Delta S$	-	Variação de entropia

### Lista de Símbolos

$\emptyset$	-	Diâmetro
%	-	Porcentagem
°	-	Graus
$\pm$	-	Mais ou menos
$\Delta$	-	Variação
$\mu$	-	Média
$\Sigma$	-	Tensão
E	-	Módulo elástico
E	-	Alongamento

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	20
1.2	OBJETIVO GERAL .....	21
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	22
2.1	ESPUMAS POLIMÉRICAS.....	22
2.1.1	Obtenção de Espumas Poliméricas Estruturais.....	22
2.1.2	Agentes de Expansão .....	27
2.2	MISTURAS POLIMÉRICAS.....	33
2.2.1	Miscibilidade das Misturas Poliméricas .....	34
2.3	ABS (ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO).....	35
2.3.1	Características e propriedades do Acrilonitrila-Butadieno-Estireno .....	35
2.4	PVC (POLICLORETO DE VINILA).....	37
2.4.1	Características e propriedades do Poli (Cloreto de Vinila) .....	37
2.4.2	Aditivção do Poli (cloreto de vinila).....	38
2.5	MISTURA POLIMÉRICA DE ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO E POLI (CLORETO DE VINILA).....	43
2.6	PROCESSAMENTO .....	45
2.6.1	Processamento por Extrusão .....	45
2.6.2	Processamento por Injeção .....	46
2.6.3	Temperatura de Processamento .....	48
2.7	ANÁLISE DE POLÍMEROS.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	MATERIAIS .....	51
3.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	51
3.3	MÉTODOS .....	52
3.3.1	Planejamento de Amostragem .....	52
3.3.2	Preparação dos Compostos de PVC .....	54
3.3.3	Extrusão do Composto.....	56
3.3.4	Preparação e Extrusão da Mistura Polimérica de ABS/PVC.....	56
3.3.5	Injeção dos Corpos de Prova .....	58
3.3.6	Caracterização.....	62

3.3.6.1	Determinação da Densidade .....	62
3.3.6.2	Análise dos Resultados de Densidade .....	63
3.3.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	64
3.3.6.4	Termogravimetria (TGA) .....	65
3.3.6.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	65
3.3.6.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	66
3.3.6.7	Índice de Fluidez (MFI).....	66
3.3.6.8	Resistência à Tração .....	67
3.3.6.9	Resistência à Compressão .....	67
3.3.6.10	Resistência ao Impacto .....	67
3.3.6.11	Resiliência .....	68
4	ANÁLISE DE RESULTADOS.....	69
4.1	ANÁLISE DO PROCESSO DE EXTRUSÃO PARA O TESTE DE MISTURAS.....	69
4.2	ANÁLISE DOS RESULTADOS DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS DO TESTE DE EXPANSORES .....	70
4.3	ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS .....	74
4.3.1	Determinação da Densidade dos Corpos de Prova .....	74
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	75
4.3.3	Termogravimetria (TGA) .....	79
4.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	81
4.3.5	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	88
4.3.6	Índice de Fluidez (MFI).....	91
4.3.7	Resistência à Tração .....	93
4.3.8	Resistência à Compressão.....	95
4.3.9	Resistência ao Impacto .....	97
4.3.10	Resiliência.....	99
5	CONCLUSÕES.....	100
	REFERÊNCIAS .....	102

# 1 INTRODUÇÃO

A Grendene S/A é uma empresa brasileira de produção de calçados adultos e infantis, entre os produtos da empresa estão chinelos, sandálias, tênis, saltos e plataformas. Para a produção de seus produtos a empresa utiliza como principal matéria prima o poli (cloreto de vinila) composto, moldado através de processamento por injeção.

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é o segundo termoplástico mais consumido no mundo. O Brasil é responsável pelo consumo de 2% da demanda mundial [1]. A versatilidade de aplicações do PVC é função direta da gama de combinações de aditivos que podem ser incorporados à sua resina base [2]. A tecnologia da utilização do PVC reside em sua morfologia e dos aditivos incorporados ao polímero para a obtenção das propriedades desejadas, para isto é necessário o desenvolvimento de um composto, e dependendo das substâncias e suas quantidades adicionadas à fórmula, é possíveis moldar compostos em PVC com o aspecto rígido ou flexível, opaco ou transparente, brilhante ou fosco, colorido ou translúcido; com características aceitáveis no uso final, propriedades físicas adequadas e boa processabilidade para a transformação [3] [4].

Os calçados encontram-se na categoria de produtos de uso individual e possuem uma vida útil relativamente alta, quando comparado a outros bens de consumo. Possuem funções práticas e estéticas. Um calçado atrativo possui requisitos básicos para o momento da aquisição: apresentar estabilidade durante o calce, executar bem as suas funções, ser atrativo esteticamente e confortável [5]. Calçados como saltos e plataformas necessitam de estruturação, que normalmente é permitida através da utilização de componentes internos, os quais são injetados em acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), este material é um terpolímero obtido pela copolimerização entre o acrilonitrila, o butadieno e o estireno. É um termoplástico que apresenta elevada resistência mecânica, fácil processamento e resistência à temperatura de em torno de 80°C em aplicação. As propriedades do ABS são resultado da combinação e das propriedades de seus componentes. Resistência química, tenacidade e polaridade são fatores atribuídos à presença de acrilonitrila; resistência ao impacto é ação direta do butadieno; brilho superficial, rigidez e facilidade de processamento são resultados da presença do estireno [4] [6]. O ABS com configuração básica tem percentualmente em massa cerca de 20% de butadieno, 25% de acrilonitrila e 55% de estireno [6].

No caso de calçados com elevada massa, componentes estruturais em ABS podem estar superdimensionados, podendo suportar cargas superiores a qual são destinados. O ABS é

um material normalmente importado, o que eleva o custo do componente e cria uma necessidade de estoque de matéria prima. Uma alternativa é a substituição de parte da resina de ABS utilizada por composto de PVC, que pode ser virgem ou reciclado proveniente de sobras da produção, esta união de materiais forma uma mistura polimérica.

A mistura polimérica de dois ou mais polímeros é um dos caminhos comercialmente mais importantes para o desenvolvimento de novos materiais, muitas vezes resulta em um material com propriedades melhores que os constituintes puros; o principal objetivo destas misturas é a produção de materiais com propriedades melhoradas sem o investimento em rotas de síntese [7]. O uso de uma mistura polimérica pode reduzir o custo do componente, mas não resolve o problema do peso causado pelo uso de massa elevada. Tanto o ABS como o composto de PVC podem ser expandidos através de agentes de expansão físicos ou químicos, que provocam ações de expansão em consequência de volatilização ou de decomposição térmica, respectivamente [6].

A expansão de polímeros é o processo no qual se formam células de gás no interior da peça durante a fabricação do produto; é uma forma de enchimento que não reforça o material. Normalmente este processo reduz as propriedades mecânicas do polímero em relação ao material original. A expansão é de grande interesse para a redução da densidade do material, reduzindo assim o peso e o consumo de matéria-prima [8]. Para expandir um material pelo processo de injeção sem a necessidade de aquisição de novos equipamentos é recomendado à expansão química. Os expansores químicos mais utilizados no mercado são o azodicarbonamida, o bicarbonato de sódio e o oxibis(benzeno-sulfonil-hidrazida) [8] [9].

Diante do exposto, este trabalho propõe-se desenvolver e avaliar amostras injetadas da mistura polimérica de ABS/PVC, utilizando como agente de expansão a azodicarbonamida, o bicarbonato de sódio, o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) e as suas combinações, para a aplicação em componentes para calçados (saltos e cepas), a fim de obter ganhos relacionados com a massa do calçado e menor custo com matéria-prima, sem comprometer a qualidade do produto acabado. Para isto torna-se necessário realizar uma avaliação das propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas da mistura polimérica expandida de ABS/PVC e verificar se há perdas significativas de propriedades que inviabilizem o uso em produtos com massa elevada e necessidade de estruturação.

## 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

Calçados com saltos ou plataformas necessitam de estruturação, muitas vezes com elevada massa, gerando em alguns casos desconforto, ou até mesmo inviabilizando alguns modelos. O polímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) já é comumente utilizado para algumas destas aplicações, mas não na forma de mistura polimérica e nem na forma expandida, sabe-se que o uso do ABS natural está superdimensionado para o processo, visto que em componentes com elevada massa poderia aguentar um esforço muitas vezes superior ao qual é destinado. O ABS é um material intermediário entre as *commodities* e os materiais de engenharia, e possui um custo elevado quando comparado ao composto de PVC, misturar o ABS com um material economicamente mais barato e expandir este material pode ser uma alternativa para a redução de custos de produção de componentes com elevada massa, visto que podem ser utilizados para a mistura polimérica com o ABS, compostos de PVC reciclados, que sobram nas trocas de cores e perdas do processo de transformação por injeção. A expansão da matéria prima proveniente da mistura polimérica entre ABS e PVC também vai contribuir para a redução do peso final do calçado e consumo de matéria prima.

É de importância para o projeto que o valor da economia em matéria prima não seja afetado por um aumento de ciclo no processo de injeção, ou seja, a produtividade deve ser igual ou maior do que a produtividade do processo com a matéria prima atual. Para que a tecnologia obtenha sucesso é necessário que o processo tenha alto índice de confiabilidade.

O conhecimento de como fazer a mistura de materiais poliméricos, e também o conhecimento da aditivação para o processo de expansão química bem como conhecer as propriedades finais do material obtido contribuem para a validação desta tecnologia e viabiliza a sua utilização.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar para a aplicação na fabricação de componentes estruturais para calçados, as propriedades de um material expandido, com característica de uma espuma polimérica estrutural, constituído da mistura polimérica do ABS com composto de PVC, utilizando expansão química através do processo de moldagem por injeção, e utilizando como expansores a azodicarbonamida, o bicarbonato de sódio, o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) e suas combinações.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um material que permita reduzir o máximo possível do consumo de resina de ABS, sem que o produto perca características estruturais;
- Substituir a resina de ABS reduzida por um composto de PVC que posteriormente poderá ser proveniente de rejeitos de processo;
- Analisar a melhor condição para reduzir a densidade da matéria prima em no mínimo 30% (valor médio definido por SHUTOV e EAVES para uma espuma polimérica estrutural) de expansão em relação ao ABS natural;
- Identificar qual a relação de mistura da resina de ABS e do composto de PVC é ideal para a formulação da mistura polimérica expandida;
- Identificar entre a azodicarbonamida, o bicarbonato de sódio e o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) qual o melhor expansor ou combinação de expansores que resultam em uma melhor expansão e melhor estabilidade de processo;
- Identificar qual a quantidade ideal de aplicação do expansor/combinação para a obtenção da espuma polimérica estrutural com densidade inferior a 70% da densidade do ABS natural;
- Identificar o material com maior estabilidade em processo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS

As primeiras patentes para tecnologias com polímeros expandidos estruturais foram concedidas entre 1962 e 1964 para dois inventores, R. Angell e T. P. Engel. Essas patentes se referiam a uma espuma estrutural de poliestireno, que posteriormente foi utilizada como base para a produção das primeiras espumas comerciais na Europa e nos EUA, a industrialização da espuma de poliestireno integral foi seguida posteriormente pelas espumas de polietileno, polipropileno e poli (cloreto de vinila), para uso em isolamentos térmicos [10].

As espumas poliméricas são consideradas materiais de engenharia devido a suas excelentes propriedades, agregando às propriedades do polímero matriz a capacidade de amortecimento, de isolamento térmico, isolamento acústico e isolamento elétrico, e vem sendo utilizadas em embalagens, bens de consumo e aplicações estruturais [11].

Espumas estruturais possuem uma estrutura particular e característica que se distingue por uma pele, cuja densidade é igual ou próxima à do polímero não expandido, e um núcleo poroso. A pele contribui para a rigidez e resistência mecânica, enquanto que o núcleo celular contribui para a redução de densidade do material. Madeira e osso são materiais naturais que possuem as características das espumas poliméricas estruturais [10].

Espumas estruturais são obtidas por processo que mantém pressão durante a formação da célula; os processos de fabricação para se obter espumas estruturais são a moldagem por injeção, extrusão ou rotomoldagem. A classificação das espumas depende do tipo de equipamento utilizado para a produção, das condições em que o material é feito e dos parâmetros utilizados para o processamento [10].

#### 2.1.1 Obtenção de Espumas Poliméricas Estruturais

As espumas celulares podem ser obtidas através da incorporação de um agente químico de expansão ou através da incorporação de um agente físico de expansão [8]. Em processos de expansão obtidos através de fenômenos químicos e físicos o mecanismo de formação de uma espuma polimérica é controlado pela difusão da molécula de gás na massa fundida do polímero [12]. A presença do gás formado pela decomposição de um agente de

expansão em um polímero em processamento tem um efeito de plastificante, estão presos entre as moléculas do polímero reduzindo sua interação.

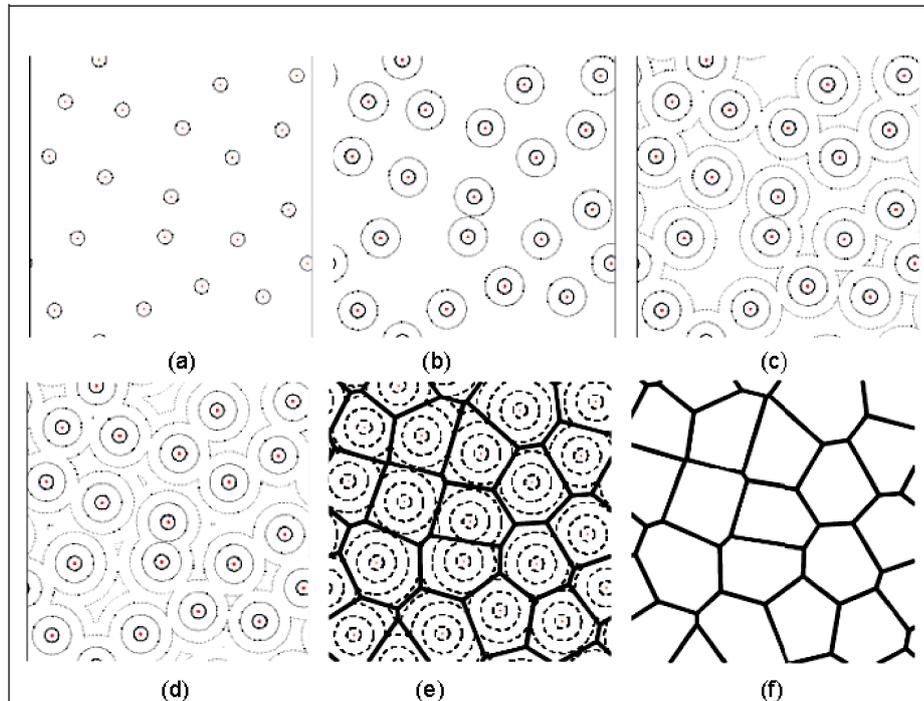
A formação da célula em um processo de expansão está associada a redução do módulo do polímero, a formação e crescimento da bolha só pode ocorrer quando o polímero pode ser facilmente deformado sob a pressão do gás criada no interior da massa [13].

A formação da bolha para o processo de expansão de polímeros acontece a partir da mistura de ao menos dois componentes (gás, polímero) que apresentam um determinado limite de solubilidade, dependentes das condições de temperatura e pressão. No processo de redução do limite de solubilidade entre o gás e o polímero, a mistura irá se separar em uma fase rica em polímero e outra rica em gás, este fenômeno é responsável pela geração dos poros em uma espuma polimérica. O mecanismo geral de formação de células em polímeros é a nucleação e crescimento de poros [14].

A produção de uma espuma polimérica considera três estágios de desenvolvimento:

- A formação ou nucleação da bolha;
- O crescimento da bolha;
- A estabilização da estrutura [12].

A Figura 1 ilustra os estágios da produção de uma espuma polimérica.



**Figura 1:** Estágios de formação da bolha: (a) nucleação da bolha; (b), (c), (d) crescimento da bolha; (e), (f) estabilização da bolha.

### 2.1.1.1 Formação ou Nucleação da Bolha

É o primeiro estágio na produção de uma espuma de expansão. Ocorre quando se formam as bolhas de gás no interior da fase líquida ou viscosa. Termodinamicamente existem dois processos básicos de geração de bolhas:

- Por nucleação homogênea;
- Por nucleação heterogênea.

Na nucleação homogênea a geração de bolhas ocorre espontaneamente quando a temperatura da massa estiver acima da temperatura de decomposição do expansor, este efeito pode ser provocado pela rápida descompressão da massa a ser moldada e pode ser comparado ao efeito provocado na abertura de uma garrafa de bebida carbonatada [15]. A nucleação homogênea ocorre através de flutuações termodinâmicas em um sistema homogêneo supersaturado, causando o surgimento de núcleos esféricos de moléculas gasosas, o crescimento espontâneo do núcleo é um processo ativado; uma barreira de energia livre deve ser ultrapassada para que se formem núcleos estáveis e propícios a se expandirem [14].

Na ocorrência de nucleação homogênea de uma bolha esférica estável, a estabilização somente ocorrerá se a pressão interna da bolha de gás ultrapassar a soma das forças entre a pressão externa e as forças interfaciais [16].

Conforme LEE (2005), o fenômeno de nucleação celular em termoplásticos não está bem descrito pela teoria clássica de nucleação homogênea, um modelo de nucleação será apresentado, com base na heterogeneidade do sistema [17].

A nucleação heterogênea é geralmente preferida na prática industrial, exerce um melhor controle sobre o processo de nucleação celular, proporcionando assim a reprodutibilidade da estrutura. Isso é feito em muitos casos usando agentes de nucleação mineral como (agentes expansores, carbonato de cálcio, talco, dióxido de silício, por exemplo). Contudo, foi relatado que partículas elastoméricas podem proporcionar um melhor controle do estágio de nucleação [13]. A eficiência da produção de bolhas depende de vários fatores, como o tipo e a forma das partículas de nucleação e as tensões da interface entre o sólido e o gás. O principal benefício de uma nucleação heterogênea vem da interface, que atua como um catalisador para a nucleação. A presença de pequenas partículas e cavidades reduz a energia de ativação necessária para atingir um núcleo estável [17].

Agentes de expansão químicos são por natureza de nucleação heterogênea, os principais disponíveis comercialmente são:

- Ácido cítrico / bicarbonato de sódio (endotérmico);
- Azodicarbonamida (exotérmico);
- oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) (exotérmico) [17].

### 2.1.1.2 Crescimento da Bolha

A fase na qual há o aumento do tamanho do interior da bolha em formação é denominada de crescimento da bolha. O crescimento da bolha é o principal mecanismo para dissipar o elevado estado de saturação inerente aos fenômenos de formação das espumas poliméricas. O crescimento da bolha ocorre após a fase de nucleação ou formação da bolha, devido à instabilidade termodinâmica causada pelo grau elevado de saturação. Na fase final do crescimento ocorre uma expansão mais agressiva em função da instabilidade do sistema, esta ocorrência faz com que a menor concentração de bolhas incentive a difusão. À medida que a bolha continua a expandir, a concentração gradiente entre o limite do polímero e do gás diminui [18]. O mecanismo para o crescimento da bolha de uma espuma polimérica ocorre pela difusão do gás na fase líquida que é controlado pelo sincronismo entre a geração do gás e a capacidade de deformação do polímero. No início da expansão, quando o volume de gás ainda é pequeno, as bolhas apresentam o formato esférico, com o aumento da quantidade de bolhas e a interação entre elas o formato passa a ser poliédrico, nesta etapa ocorre também à redução da espessura da parede entre as bolhas. O tamanho da bolha é dependente da temperatura do material, da pressão interna do gás e da tensão superficial do polímero [15].

À medida que a temperatura da massa aumenta, ocorre à redução da viscosidade da massa aumentando a difusividade do gás no polímero, como resultado deste efeito há o aumento do colapso entre as bolhas, podendo reduzir a densidade celular, ou formar células desuniformes. Pela aplicação do princípio de Rayleigh, ilustrada na Equação 1, pode-se ainda concluir que a pressão de gás para manter uma bolha pequena é superior à de uma bolha maior; por esta razão o gás tende a colapsar das bolhas pequenas para as bolhas maiores [15].

**Equação 1**

$$\Delta P_1^2 = 2\sigma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Onde

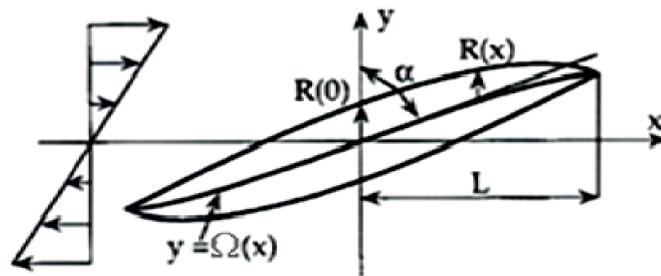
$\Delta P_1^2$  - Diferencial de pressão entre duas bolhas (N.m<sup>-2</sup>)

$\sigma$  – Tensão superficial do líquido ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$r_1$  – Raio da bolha 1 (m)

$r_2$  – Raio da bolha 2 (m)

As bolhas em crescimento nem sempre tem o formato esférico. A Figura 2 ilustra o modelo criado por Lee e Biesenberger, denominado sítio de nucleação metaestável (“*metastable nucleation site*”), o qual sugere que em polímeros fundidos as únicas forças promotoras do crescimento celular são as taxas de cisalhamento que tendem a estirar as tensões superficiais que tentam conservar o gás no ponto de nucleação. Apenas por deformação do fundido se consegue superar as tensões superficiais e extrair parte do gás retido na cavidade celular para se formar uma bolha livre [19].



**Figura 2:** Ovalização da bolha em escoamento.

Onde:

$R(x)$  – raio local

$L$  – Metade do comprimento da bolha

$\alpha$  – Ângulo de inclinação

$\Omega$  - Linha de centro da bolha

Na prática ainda existem mais dois tipos de crescimento celular, um baseado na transferência de massa como resultado do movimento ascendente e outro baseado no crescimento sem transferência de massa como resultado da redução da pressão hidrostática [15].

### 2.1.1.3 Estabilização da Estrutura

Tanto a nucleação, quanto o crescimento das bolhas em uma espuma polimérica são responsáveis por dissipar a energia para reestabelecer o equilíbrio do sistema. O processo de formação de espuma é instável por natureza, visto que a tensão interfacial do polímero que envolve a fase gasosa deve ser suficiente para manter as paredes das células sob controle. Quando a formação da espuma polimérica está completa o resfriamento do sistema aumenta gradativamente a viscosidade do polímero, aumentando a resistência do material fundido até que o resfriamento e solidificação do material mantenha a morfologia celular estável [18].

A fase terminal da formação da estrutura expandida é resultante do meio no qual está a sua formação: presença de moldes ou matrizes, pela pressão interna, permeabilidade do gás nas células expandidas e pelas propriedades do material usado como substrato. Nesta fase, a transferência de massa na interface líquido-gás não é suficientemente rápida para manter a pressão de dilatação e o gás contido na zona líquida é esgotado rapidamente, passando a ser fornecido por difusão do líquido distante das bolhas em crescimento [15].

A estabilização das bolhas ocorre com o processo de solidificação; nesta etapa, a fase passa de estado líquido-gás para sólido-gás. Na solidificação do polímero, a temperatura diminui reduzindo a difusão do gás e reduzindo a pressão de dilatação até ocorrer à impossibilidade do crescimento das células pelo rápido aumento de viscosidade ou pela formação de ligações cruzadas [20].

### 2.1.2 Agentes de Expansão

Polímeros comuns não contêm agentes voláteis em sua estrutura, e nenhum agente que sofra decomposição pela ação da temperatura e pressão em condições normais de processamento, por este motivo na fabricação de espumas é necessário a aditivação da resina com agentes de expansão em quantidades controladas de acordo com a densidade desejada ao polímero a ser obtido [15].

As propriedades de uma espuma polimérica estrutural podem variar dependendo do agente de expansão, o agente ideal é aquele em que a temperatura de degradação e formação de gases é compatível com a temperatura de processamento da resina base. A composição utilizada para obter uma espuma polimérica estrutural deve levar em conta a compatibilidade

entre o agente expensor e o polímero base, bem como o efeito de aditivos utilizados na composição do polímero a ser utilizado [10].

Os agentes de expansão têm por função produzir células de enchimento, que são introduzidas durante o processamento e moldagem do produto. Um polímero expandido normalmente tem suas propriedades mecânicas reduzidas em relação ao polímero natural, mas adquire leveza e propriedades como o isolamento térmico e acústico, que o tornam de grande interesse comercial [8].

Agentes expansores aplicados em processamento por injeção podem ser classificados como agentes expansores físicos ou químicos, os agentes físicos são aplicados diretamente no polímero fundido através da compressão de um gás diretamente no cilindro da injetora, enquanto que os agentes expansores químicos são adicionados diretamente à matéria prima e se decompõem nas condições de processamento do fundido, gerando gases responsáveis pela expansão e formação da espuma polimérica [15].

#### 2.1.2.1 Agentes Químicos de Expansão

Agentes de expansão químicos são substâncias que libertam gás (es) quando estão submetidos a temperaturas de processamento ou transformação devido à decomposição térmica. Em geral, a decomposição da molécula do agente de expansão químico resulta em um ou mais gases para a expansão do polímero, geralmente  $N_2$  e  $CO_2$ , e um ou mais resíduos sólidos que permanecem na espuma polimérica. As densidades das espumas poliméricas estruturais produzidas através de expansão química estão na gama de 400-800  $Kg/m^3$ ; isto representa uma redução de 20 a 40 % da densidade da espuma polimérica em relação ao polímero natural [9].

O processo de decomposição do expensor pode ser exotérmico (quando gera calor) ou endotérmico (quando absorve calor); os agentes expansores químicos exotérmicos geralmente produzem  $N_2$  como resultado de sua decomposição enquanto que os endotérmicos liberam  $CO_2$ . É uma reação irreversível e o gás gerado é solubilizado na matriz do polímero fundido. A mistura formada entre o polímero e o gás obtido da decomposição não é miscível e a solubilidade é influenciada pelo tipo de polímero usado e pelas condições de processamento [15]. Para a escolha do agente químico de expansão é preciso conhecer o método de transformação. A temperatura de decomposição do agente expensor deve ser compatível com a temperatura de processamento do polímero; o agente químico de expansão deve ser de fácil

incorporação e dispersão no polímero. O agente de expansão químico não pode provocar riscos à saúde, prejudicar a estabilidade térmica do polímero ou provocar efeitos corrosivos nos equipamentos de mistura e processamento.

Um agente de expansão químico deve ter um bom rendimento de gás, para que seja utilizado em pequenas quantidades [8]. A cristalinidade e a viscosidade do polímero fundido podem influenciar na quantidade necessária de expansor químico para o processo de formação de; para uma espuma ou expansão similar, polímeros amorfos requerem menos expansor do que polímeros semicristalinos [10].

#### *2.1.2.1.1 Agentes de Expansão Química Exotérmicos*

Agentes de expansão exotérmicos geram calor durante a sua decomposição, uma vez que iniciada a decomposição, não é possível parar a reação antes que resulte em uma decomposição completa. A principal característica deste agente expansor é a decomposição rápida em um intervalo estreito de tempo e de temperatura. Expansores químicos exotérmicos são associados como aqueles que geram nitrogênio como principal gás em sua decomposição. O nível de utilização para expansores exotérmicos é geralmente de 0,3 - 0,5% em massa. O azodicarbonamida e o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) são exemplos de expansores químicos com características exotérmicas [9].

Em aplicações práticas, a energia gerada pela decomposição do expansor exotérmico em relação ao teor de energia da massa fundida do polímero é extremamente pequena, não alterando a temperatura de fusão do polímero a ser expandido [21].

#### *2.1.2.1.2 Agentes de Expansão Química Endotérmicos*

Agentes de expansão endotérmicos absorvem o calor durante a sua decomposição, resultando em uma decomposição com intervalos maiores de tempo e temperatura. Agentes de expansão endotérmicos geralmente geram como principal gás em sua decomposição o CO<sub>2</sub>, o nível de utilização de agentes expansores endotérmicos é comumente o dobro dos exotérmicos. Estes expansores são frequentemente utilizados em aplicações em que ocorre uma difusão com taxa rápida de gás CO<sub>2</sub> através da massa fundida do polímero, o que permite um acabamento com a formação de uma pele grossa sem a necessidade de um período longo

de desgaseificação. Um exemplo de expensor químico com características endotérmicas é o bicarbonato de sódio [9].

### 2.1.2.2 Características dos Agentes Químicos de Expansão

Os agentes químicos de expansão mais utilizados são a azodicarbonamida, o bicarbonato de sódio e o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) e podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Os agentes orgânicos têm sua temperatura de decomposição em média entre 160 e 220°C, em geral produzem espumas de células fechadas com poros uniformes. O azodicarbonamida e o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) são exemplos de agentes expansores químicos orgânicos. Os agentes expansores inorgânicos têm sua temperatura de decomposição em média entre 100 e 150°C, tendem a formar poros com estrutura não uniforme de célula aberta. O bicarbonato de sódio é um exemplo de agente expensor químico inorgânico [10].

Tabela 1 lista os principais agentes químicos de expansão, sua faixa de temperatura de decomposição, os principais gases produzidos e a quantidade de gás gerada na decomposição.

**Tabela 1:** Características de Agentes Químicos de Expansão (Adaptada de EAVES).

Descrição	Tipo	Temperatura de Decomposição (°C)	Rendimento de formação de Gás (m <sup>3</sup> /kg)	Gases Gerados
Azodicarbonamida (AZDC)	Exotérmico	200-230	220-245	N <sub>2</sub> , CO, NH <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
Oxibis(benzeno-Sulfonil-Hidrazida) (OBSh)	Exotérmico	150-160	120-125	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Bicarbonato de Sódio (NaHCO <sub>3</sub> )	Endotérmico	120-150	130-170	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O

Quando as propriedades exigidas não são satisfeitas por nenhum tipo de agente de expansão química, a mistura de dois ou mais agentes de expansão pode ser de grande utilidade, produtos da decomposição de um agente podem acelerar a decomposição de outro [8]. A mistura física de agentes de expansão endotérmicos com azodicarbonamida pode ser utilizada para impulsionar a capacidade de expansão do componente endotérmico,

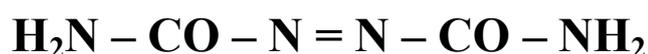
aproveitando suas características de arrefecimento, estabilização mais rápida e desgaseificação com a maior geração de volume de gases dos exotérmicos [21].

Abaixo são apresentados os expansores químicos mais utilizados em processo de injeção de polímeros termoplásticos.

### 2.1.2.3 Azodicarbonamida

O azodicarbonamida (AZDC) e suas misturas formam a família de agentes de expansão química mais utilizada em todo o mundo, sendo responsáveis por aproximadamente 90% dos agentes químicos de expansão consumidos na Europa Ocidental [9].

O azodicarbonamida é obtido através da reação entre a hidrazina e a uréia; sua estrutura química é ilustrada na Figura 3. Este agente expansor químico se decompõe de 200 à 230°C, com geração média de gás de 220 m<sup>3</sup>/kg de expansor. Quanto maior a temperatura de decomposição maior será o volume de gás gerado [15]. A temperatura de decomposição do AZDC pode ser reduzida para até aproximadamente 150°C através da adição de ativadores. Esta redução de temperatura de decomposição pode ser necessária para fazer com que a temperatura de decomposição do azodicarbonamida coincida com a temperatura de processamento desejada para o polímero a ser expandido. Ativadores comuns incluem óxido de zinco, estearato de zinco, estanho, uréia, aminas de álcool, e ácidos orgânicos como o ácido esteárico [9].



**Figura 3:** Estrutura química do Azodicarbonamida.

Os resíduos da decomposição do azodicarbonamida são formados por:

- 67% resíduos sólidos;
- 33% gás, formado por:
  - 62% de nitrogênio (N<sub>2</sub>),
  - 35% de monóxido de carbono (CO) e
  - 3% de um gás formado por amoníaco (NH<sub>3</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

O azodicarbonamida é um agente expansor barato, e pode ser usado na maioria dos polímeros *comodities* e de engenharia. Os principais problemas gerados pela decomposição do azodicarbonamida durante o processamento e injeção são:

- Geração de amônia, que pode potencializar a degradação dos moldes e impossibilita a aplicação deste expansor em produtos que tenham contato com alimentos de todos os tipos;
- Pode amarelar a peça moldada;
- Gera monóxido de carbono (CO), que pode causar danos à saúde dos operadores em processos industriais [15].

Em sua forma mais básica, o azodicarbonamida é encontrado na forma de um pó fino com uma gama de diâmetros de partícula de 3 - 30 $\mu$ m, e com densidade de 300 a 700 kg/m<sup>3</sup>. Está também disponível como material formulado pré-disperso em veículo polimérico na forma de *masterbatch*. Praticamente todos os tipos de borrachas e plásticos podem ser expandidos e/ou espumados com AZDC. As exceções são os polímeros sensíveis ao amoníaco, tais como o policarbonato e o poliéster termoplástico que se degradam durante o processo de formação de espuma [9].

#### 2.1.2.4 Bicarbonato de Sódio

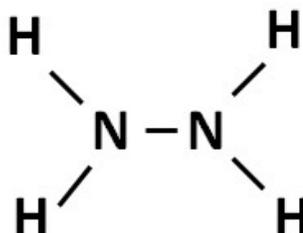
O bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) é um agente expansor químico inorgânico, que se decompõe endotermicamente; o principal gás resultante de sua decomposição é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Em alguns casos o NaHCO<sub>3</sub> gera também água (H<sub>2</sub>O) como resíduo de sua decomposição. O NaHCO<sub>3</sub> e o carbonato de zinco são os agentes de expansão mais utilizados para produtos que poderão em seu uso entrar em contato com alimentos [9].

O bicarbonato de sódio gera um volume de gás de aproximadamente 130-170 m<sup>3</sup>/Kg de material, resultando em uma espuma com células maiores em relação ao azodicarbonamida. Desenvolvimentos recentes sugerem um sistema com sinergia utilizando uma mistura de ácido cítrico e bicarbonato de sódio [18].

A reação de decomposição do bicarbonato de sódio acontece em uma gama de temperatura que pode variar de 130 a 150°C. Quando o bicarbonato de sódio está combinado com o ácido cítrico esta reação acontece em uma faixa de temperatura de 160°C até 210°C. A mistura entre o ácido cítrico e o bicarbonato de sódio é de aproximadamente 44% de ácido cítrico para 56% de bicarbonato de sódio [18].

#### 2.1.2.5 Hidrazina

A hidrazina (Figura 4) consiste em um composto químico inorgânico cuja fórmula molecular é N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; esta substância foi descoberta por Theodor Curtius em 1887 [23].



**Figura 4:** Fórmula estrutural da hidrazina.

A decomposição da hidrazina e seus derivados acontecem na faixa de 110 -120 °C de temperatura, gerando  $N_2$  e  $H_2O$ . O oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) (OBSh) é o agente expensor químico mais comum que deriva da hidrazina; é um pó branco com forma oligomérica e decomposição não volátil, e não tóxica. O rendimento pela decomposição do OBSh é de aproximadamente 120 - 125 m<sup>3</sup>/kg de geração de gás. Os compostos derivados de hidrazina são amplamente utilizados para expandir polímeros que exigem temperatura de processamento relativamente baixa tais como borracha, plastisóis de PVC, fios de PEBD e espumas epóxi [9].

## 2.2 MISTURAS POLIMÉRICAS

Através da mistura e compatibilização de polímeros já conhecidos podem-se desenvolver novos materiais com melhores propriedades que os materiais de origem, estes materiais podem ser uma alternativa de desenvolvimento mais rápido e econômico do que a síntese de um novo polímero, principalmente quando a aplicação possui características particulares [24].

Misturas poliméricas são materiais com origem da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros sem ligação covalente entre os componentes. A maioria das misturas poliméricas comerciais é obtida através do processo de mistura mecânica (*melt-blend*), as misturas poliméricas podem ser classificadas como sistemas parcialmente miscíveis de fase única e sistemas imiscíveis de duas ou mais fases [7]. Os componentes de uma mistura polimérica devem ser selecionados de modo a conservar as vantagens de cada polímero da composição. Um processo de mistura mecânica envolve aquecimento e alto grau de cisalhamento, e pode ser feito através de extrusão, injeção ou misturadores intermitentes [25].

As propriedades de uma mistura polimérica podem ser diferentes das propriedades finais do produto obtido após uma moldagem ou conformação; quando a mistura polimérica é moldada no estado fundido pode perder características obtidas durante o processo de mistura por extrusão. Aspectos importantes como a degradação térmica, propriedades reológicas, orientação molecular sob fluxo e solidificação dos componentes poliméricos podem ocasionar mudanças morfológicas significativas [26].

A morfologia de uma mistura polimérica pode se apresentar como um sistema homogêneo (monofásico) ou como um sistema heterogêneo (multifásico). As principais propriedades de uma mistura polimérica dependem exclusivamente da composição do sistema, da compatibilidade de seus componentes, do processamento e da morfologia apresentada pelas fases. A homogeneidade de uma mistura polimérica é o principal fator para a composição de um material de qualidade [27].

### 2.2.1 Miscibilidade das Misturas Poliméricas

O principal fator a ser considerado em uma mistura polimérica é a miscibilidade das fases presentes. As misturas poliméricas parcialmente miscíveis apresentam apenas uma fase, nesta condição os polímeros misturam-se intimamente não havendo segregação ou separação dos componentes. Para que uma mistura polimérica seja termodinamicamente favorável, ou parcialmente miscível, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) dada na Equação 2, deve ser menor que zero [28].

Equação 2

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Onde:

$\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs;

$\Delta H$  é a variação da entalpia (quantidade de energia de cada polímero participante da reação);

$\Delta S$  é a variação da entropia (associada ao grau de desordem, ela mede a parte da energia que não pode ser transformada em trabalho);

T é a temperatura absoluta.

Em uma mistura polimérica imiscível, de duas ou mais fases, em que o fator crítico para o produto é o comportamento mecânico, a relação entre a formulação e o desempenho

pode ser avaliada através da estrutura da mistura e a adesão entre as fases da mistura. Em uma mistura polimérica formada por polímeros imiscíveis as fases formadas possuem uma interface nítida. O desempenho de uma mistura polimérica depende das propriedades dos polímeros que compõem a mistura, bem como do arranjo espacial dos componentes [7].

Nas misturas poliméricas imiscíveis, os polímeros constituintes estão separados em duas fases distintas, podendo ou não ocorrer adesão interfacial entre as fases, o polímero que se encontra em maior quantidade é denominado de matriz [29].

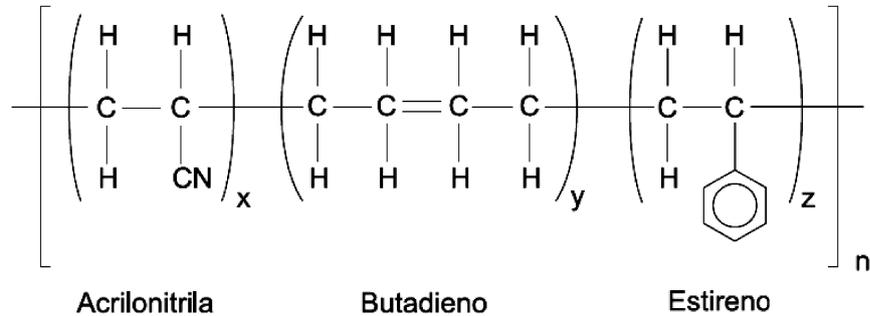
## 2.3 ABS (ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO)

As resinas de ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) começaram a ser introduzidas comercialmente a partir da década de 40, esta resina é intermediária entre as *commodities* e os polímeros de engenharia [6]. As excelentes propriedades como o brilho, resistência ao impacto, estabilidade térmica e química e sua boa processabilidade fazem com que o ABS seja a resina mais consumida quando classificada entre os plásticos de engenharia, e a 5ª mais consumida entre os termoplásticos quando classificada como *commodities*. Esta resina atende uma grande variedade de aplicações, como componentes para veículos de transporte, máquinas de escritório e eletrodomésticos, brinquedos, componentes para calçados e componentes para a construção civil [30].

### 2.3.1 Características e propriedades do Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

As resinas de ABS são obtidas através da copolimerização entre o acrilonitrila, o butadieno e o estireno; a Figura 5 apresenta a estrutura molecular do ABS. As resinas de ABS podem ser preparadas pelo processo químico, que inicia com a polimerização do butadieno seguido da adição do estireno e do acrilonitrila no reator, fazendo a fusão da mistura, e pelo processo mecânico, que consiste em fazer a mistura do monômero de butadieno, com o monômero de acrilonitrila-estireno já polimerizado. As propriedades do ABS são consequência direta dos monômeros presentes nas concentrações e variam de acordo com suas porcentagens, em um ABS mais comum o acrilonitrila varia de 20 a 30% da composição e é responsável pela polaridade, resistência térmica e química da resina, o estireno varia de 40 a 60% e fornece ao material o brilho, a moldabilidade e a rigidez, e o butadieno varia de 20 a

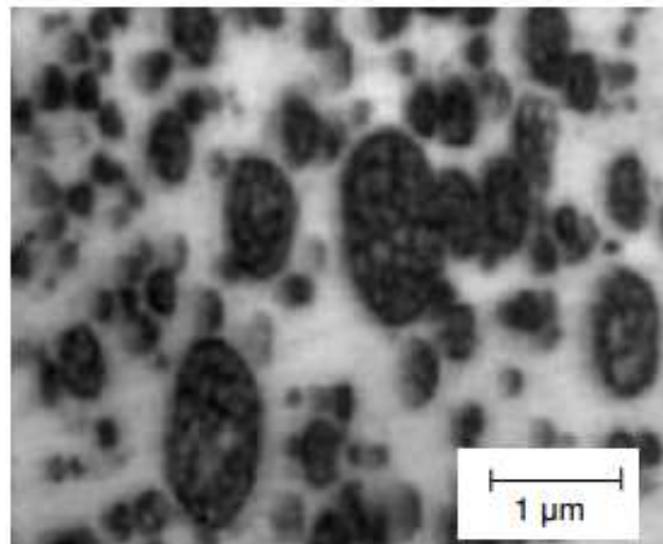
30% e fornece ao ABS a resistência ao impacto e alongamento. As resinas de ABS são inflamáveis, queimam com muita facilidade, e apresentam densidade de 1,01 a 1,05 g/cm<sup>3</sup> [6].



**Figura 5:** Estrutura molecular do ABS.

A presença de um elastômero na composição do material faz com que ele seja sensível ao oxigênio e à radiação ultravioleta; como consequência desta exposição pode ocorrer perdas de propriedades como efeito do envelhecimento. A resistência aos produtos químicos está relacionada à quantidade de acrilonitrila presente na resina; este material geralmente é resistente à água, soluções alcalinas, ácidos orgânicos, ácidos minerais diluídos e soluções salinas, são atacados por hidrocarbonetos aromáticos, pela acetona, por éteres e ésteres, por hidrocarbonetos clorados e ácidos minerais ou orgânicos concentrados.

A Figura 6 ilustra a micrografia eletrônica de transmissão da superfície do ABS, de acordo com a micrografia o terpolímero é composto por uma matriz do copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) com domínios esféricos compostos de polibutadieno com subinclusões de SAN nas partículas esféricas do polibutadieno [31].



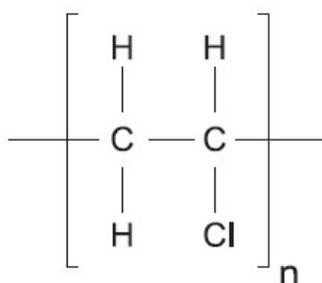
**Figura 6:** Micrografia do ABS (adaptado de LIU; LEI, 2013).

## 2.4 PVC (POLICLORETO DE VINILA)

A descoberta de PVC foi em 1872, quando E. Baumann descobrira que a exposição do cloreto de vinila ao sol produziu um pó sólido branco. De 1912 a 1926 os trabalhadores alemães da companhia *Chemische Fabrik Griesheim - Electron* tentaram construir máquinas com a finalidade de processar o PVC e superar sua instabilidade, sem sucesso, desistiram de sua patente. No mesmo ano, Waldo Semon e B.F. Goodrich, descobriram que a adição do fosfato tricresilo ou dibutilftalato (plastificante) tornava o PVC elástico, criando o PVC flexível plastificado. No início dos anos 1930 o processo de industrialização do PVC teve início na Alemanha e nos Estados Unidos, e nos anos 1940 a 1960 na Europa e no Japão; as principais e mais avançadas tecnologias de fabricação de PVC tiveram início na década de 1970 [3] [32].

### 2.4.1 Características e propriedades do Poli (Cloreto de Vinila)

O PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes de sal marinho ou terra (salgema) e 43% de insumos de fontes não renováveis como o petróleo ou gás natural. A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular (Figura 7) torna sua molécula polar; aumentando sua afinidade e permitindo sua aditivção com uma gama de substâncias, possibilitando a preparação de variadas formulações com propriedades e características adequadas a aplicação na qual será destinada. O PVC é reciclável e é caracterizado como um material de aplicação de longo ciclo de vida [1].



**Figura 7:** Estrutura molecular do PVC.

O PVC quando não plastificado é frágil e quebradiço; plastificado torna-se normalmente dúctil, mas mantém característica de fragilidade, podendo apresentar quebras e

rupturas prematuramente. O estudo da valorização com o aumento de propriedades do PVC tem atraído um grande número de pesquisadores, o PVC quando apresentado com suas propriedades melhoradas pode substituir alguns polímeros de engenharia em diversas aplicações com menor custo [33].

Segundo RODOLFO JR. e MEI (2007), o PVC é um material amorfo, sua temperatura de transição vítrea (TG) quando não plastificado ocorre de 80 a 84 °C e a temperatura de fusão cristalina (TM) é 212 °C. Com a aditivação da resina de PVC pode-se obter uma grande variedade de matéria prima aplicável ao processo de injeção, a formulação pode ser adequada de acordo com a natureza da aplicação, do processo e do produto a ser obtido. As alterações que ocorrem devido à aditivação do PVC podem ser em relação ao fluxo de injeção, temperatura de processamento, aspecto visual, propriedades físicas, químicas e mecânicas do material [34]. Com a mesma resina, acrescida de aditivos pode-se obter materiais rígidos, semirrígidos e flexíveis com dureza relativamente baixa. Estes materiais de acordo com sua aplicação e proporção de aditivos adicionados na formulação podem ter as propriedades mecânicas maiores ou menores [1].

#### **2.4.2 Aditivação do Poli (cloreto de vinila)**

Para melhorar as propriedades físicas e mecânicas do PVC, foram estudadas composições com o uso de aditivos e variações de suas quantidades em formulações de compostos de PVC, com a finalidade de atingir as características necessárias para a aplicação destinada e viabilizar o seu processamento [35].

A aditivação de polímeros pode compreender um número muito grande de substâncias na sua formulação, no caso específico do PVC existem aditivos que são necessários para viabilizar o processo de injeção do composto de PVC e aditivos para adicionar ao material alguma propriedade específica; estes aditivos são os plastificantes, estabilizantes, lubrificantes, antiestáticos, auxiliares de fluxo, preservativos, pigmentos, retardantes de chama, cargas, agentes de expansão, agentes antibloqueio, agentes antifogging, agentes biocidas, agentes deslizantes, desmoldantes, espessantes, modificadores de impacto e os solventes [36].

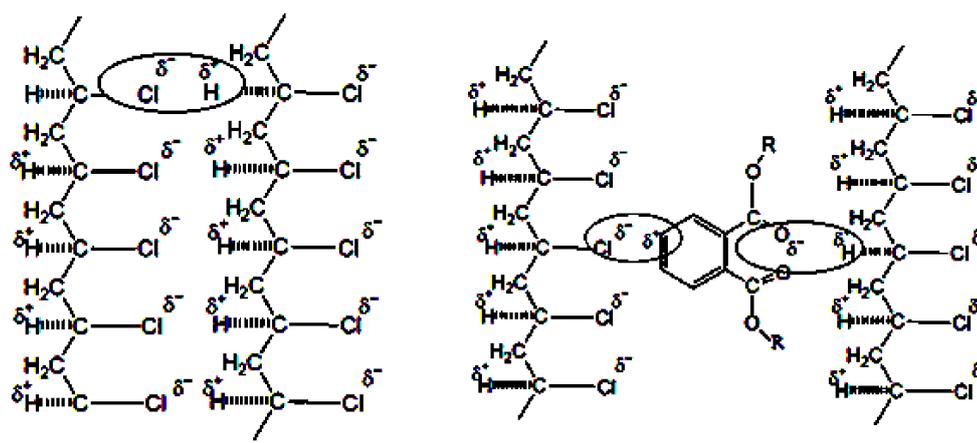
### 2.4.2.1 Influência da Aditivação na Resina de Poli (Cloreto de Vinila)

O PVC em seu estado original (não composto) é duro e extremamente frágil, a estabilidade térmica do PVC é relativamente baixa quando em comparação com outros materiais termoplásticos. Não sendo possível sua utilização sem a aditivação, as propriedades do material composto é um resultado tanto da resina utilizada como dos aditivos aplicados à composição [37]. A utilização das resinas de PVC depende da sua mistura com substâncias, compostos ou produtos químicos variados, as características e propriedades do composto de PVC estão diretamente relacionadas aos aditivos incorporados. Conforme as características desejadas e o processo de transformação utilizado são adicionados diferentes tipos de aditivos a fim de conferir ao composto as características e propriedades desejadas para sua aplicação. A aplicação de aditivos define se o composto será rígido, semirrígido ou flexível à temperatura ambiente, transparente, translúcido, opaco ou colorido e se terá resistência a intempéries. No processamento a aditivação pode melhorar a fluidez e a resistência à degradação por temperatura e cisalhamento [1].

### 2.4.2.2 Plastificantes

O plastificante é empregado no PVC para melhorar sua processabilidade, flexibilidade e resistência a baixas temperaturas. A plastificação de um polímero consiste em adicionar o plastificante para alterar a viscosidade do sistema e aumentar a mobilidade das macromoléculas. Os principais plastificantes utilizados na formulação de compostos de PVC são líquidos a temperatura ambiente com alto ponto de ebulição. O plastificante reduz a temperatura de transição vítrea (TG), mudando as propriedades mecânicas e físicas sem alterar a natureza química do material.

A Figura 8 ilustra as forças de atração dipolo-dipolo entre as moléculas de PVC e o efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença da molécula de plastificante em meio às cadeias poliméricas [38].

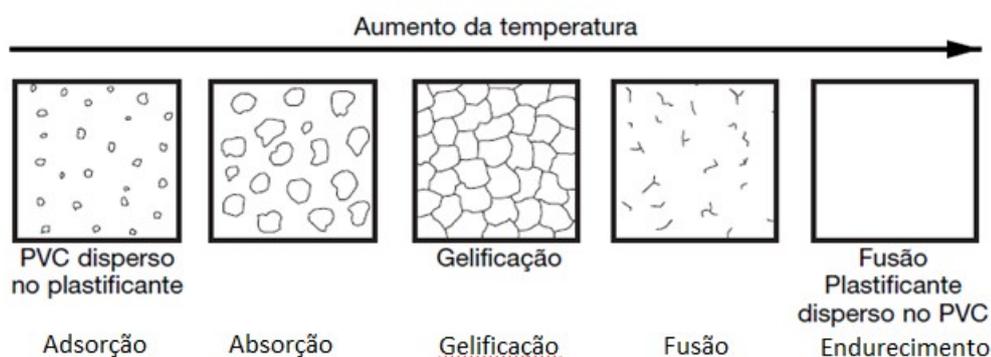


**Figura 8:** Esquema do modo de atração dipolo-dipolo entre duas cadeias poliméricas do PVC e esquema do efeito de atenuação das ligações dipolo-dipolo devido à presença das moléculas de plastificante em meio às cadeias poliméricas.

Existem duas teorias que explicam as ações dos plastificantes sobre o PVC: a teoria da lubrificação e a teoria do gel. Na teoria da lubrificação, quando o sistema é aquecido o plastificante difunde para o polímero e enfraquece as interações dipolo-dipolo (forças de Van der Waals), agindo como um escudo e reduzindo as forças de interação, devido ao afastamento das cadeias principais do PVC, prevenindo e evitando a formação de uma rede rígida, e permitindo que as cadeias possam mover-se rapidamente, resultando em um aumento da flexibilidade, maciez e alongamento. Na teoria do gel se considera que o polímero plastificado está em um estado intermediário entre o sólido e o líquido, ou seja, as forças que estão atuando entre o polímero e o plastificante são facilmente superadas pelas tensões externas praticadas, permitindo ao polímero plastificado flexionar, alongar ou comprimir [39].

Para que um plastificante possa ter qualidade de aplicação e eficiência, devem ser observados os critérios de pureza, comportamento no processamento do polímero, permanência do plastificante no composto final, toxicidade apresentada e propriedades que são conferidas ao polímero. Os problemas de migração são comuns em polímeros plastificados, onde o plastificante migra para a superfície do material, principalmente em pontos que estão tensionados, ocorrendo o surgimento de trincas que fragilizam o material, com a ausência de plastificante o polímero volta a ter suas características originais [8].

A Figura 9 ilustra as fases da gelificação entre o PVC e o plastificante pela ação da temperatura [1].



**Figura 9:** Representação das fases da gelificação do PVC.

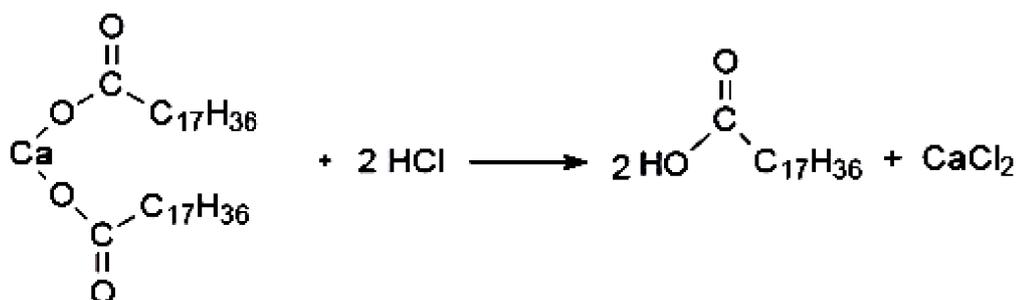
### 2.4.2.3 Estabilização do Poli (Cloro de Vinila)

O PVC quando exposto ao calor, radiação ultravioleta ou radiação gama sem a presença de estabilizantes em sua formulação, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causa a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), este processo é denominado desidrocloração. Pode promover a mudança de coloração do material e formar sequências poliênicas ao longo da cadeia. A principal forma de estabilizar o PVC é prevenir o processo de desidrocloração térmica e destruir as sequências poliênicas formadas no processo de desidrocloração [40].

O processamento, manufatura, transporte e uso final são as principais situações que expõem o PVC à degradação. No processamento e manufatura devido à exposição a altas temperaturas e contato com produtos químicos o material pode sofrer modificações estruturais, como cisão ou quebra da cadeia principal, mudança de cor, alterações nas propriedades físicas e químicas e eliminação de aditivos presentes no composto. Durante o transporte e armazenamento do produto o material pode sofrer reações ocasionadas por exposição ao calor e a umidade. No seu uso final pode sofrer exposição à luz, ao calor e ao intemperismo. Todos estes eventos podem causar o envelhecimento precoce do produto, os fenômenos de envelhecimento estão ligados à composição do composto, a sua estrutura química e molecular, a sua estrutura física, aos efeitos térmicos e mecânicos sofridos ao longo dos processos ao qual foi submetido e as condições de uso do produto final. Os estabilizantes são utilizados para a melhoria das propriedades da matéria prima e para evitar o envelhecimento precoce [8].

A estabilização de um material consiste em evitar a sua degradação. O termo degradação é definido como uma série de reações ou mudanças indesejáveis que podem

envolver a ruptura da cadeia principal da macromolécula, causando a redução das propriedades de um sistema polimérico. Os estabilizantes mais utilizados em PVC para neutralizar o HCl são os estearatos de cálcio e zinco. A Figura 10 ilustra a reação do estearato de cálcio com o ácido clorídrico [41].



**Figura 10:** Reação do estearato de cálcio com o ácido clorídrico.

Os principais tipos de degradação que ocorrem em compostos de PVC são:

- degradação térmica; a qual ocorre quando a energia adicionada ao sistema é superior à energia de ligação da cadeia principal na ausência de oxigênio;
- degradação termo-oxidativa; que ocorre durante o uso, pela ação do oxigênio atmosférico, iniciada normalmente por processos térmicos ocorridos durante o processamento;
- degradação foto-oxidativa; é a degradação causada pela ação dos raios ultravioletas, a absorção desta radiação pelo material causa a excitação eletrônica que resulta em uma cisão molecular da cadeia polimérica [8].

#### 2.4.2.4 Estabilizante Térmico

O estabilizante térmico é utilizado com a finalidade de evitar a degradação térmica durante o processamento do composto de PVC. Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC através de seis mecanismos básicos; por substituição do cloreto lábil por um ligante estável; neutralização do HCl; adição de duplas ligações; prevenção da oxidação; complexação de produtos da degradação e desativação de radicais livres [40].

Os estabilizantes térmicos mais efetivos para a proteção do PVC devem ser básicos o suficiente para neutralizar o HCl, os sais de cálcio e zinco são aprovados para utilização em contato com a pele, alimentos e fármacos, são utilizados muitas vezes em combinação com

óleos epoxidados, que além da estabilização servem também como plastificantes e lubrificantes [40].

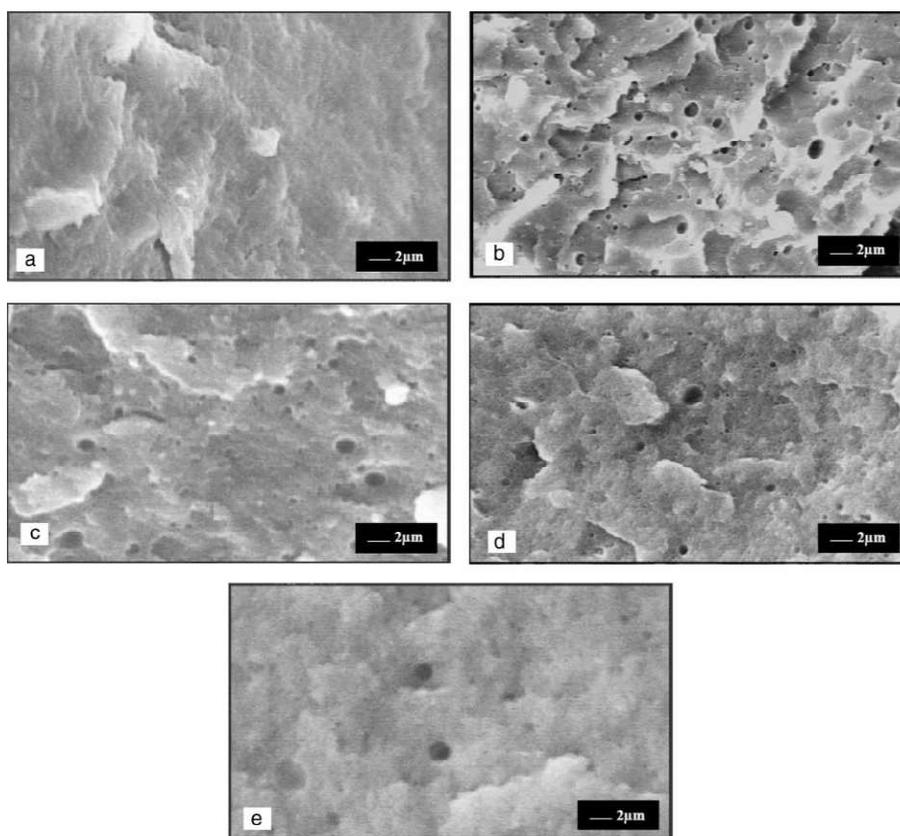
## 2.5 MISTURA POLIMÉRICA DE ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO E POLI (CLORETO DE VINILA)

O ABS é um polímero com características de engenharia, e tende a apresentar propriedades mecânicas superiores em relação às *commodities*, estas elevadas propriedades mecânicas podem em muitos casos ser muito superior à solicitação do uso, a fim de reduzir o custo de produção e melhorar a condição de processamento pode-se fazer uso de outro componente com características complementares e constituir uma mistura polimérica [25].

As principais propriedades que se busca com o desenvolvimento de uma mistura polimérica de ABS/PVC são o aumento de resistência ao impacto, melhoria da processabilidade e redução da inflamabilidade do ABS [1].

O ABS é um sistema de duas fases em que o polibutadieno está disperso como uma fase menor na matriz de poli (estireno-co-acrilonitrila) (SAN), então, na mistura entre o ABS e o composto de PVC, a interação entre o SAN e o PVC é o fator mais importante para se obter uma compatibilidade ideal, a fase SAN do ABS e o PVC possuem parâmetros de solubilidade próximos (9,6 e 9,5 cal/cm<sup>3</sup> respectivamente), a interação entre o SAN e o PVC é influenciada pela quantidade de acrilonitrila presente na mistura, um ABS contendo na faixa de 12-26% de acrilonitrila tem maior compatibilização com o PVC, acima deste intervalo a mistura torna-se praticamente imiscível [42] [43].

A Figura 11 ilustra as microscopias da mistura polimérica entre o ABS e o PVC plastificado, como resultados obtidos por AALAIE et. al. (2007) [43].



**Figura 11:** Microscopia do PVC plastificado (a), do ABS puro (b), da mistura ABS/PVC (70/30) (c), da mistura ABS/PVC (50/50) (d) e da mistura ABS/PVC (30/70) (e) (adaptado de AALAIIE, et. al., 2007).

As misturas de ABS/PVC são compatíveis e parcialmente miscíveis, a compatibilidade e a miscibilidade das misturas diminui com o aumento do peso molecular do PVC, a morfologia da superfície de mistura do ABS / PVC é esponjosa e a dispersão dos domínios elastoméricos nesta mistura é uniforme. A incorporação do PVC plastificado na mistura de ABS/PVC provoca um aumento da resistência ao impacto da mistura. Misturas que contêm maior conteúdo de PVC plastificado apresentam comportamento dúctil.

Quando a mistura de ABS/PVC é moldada a uma temperatura adequada para o processamento de ABS (210-230°C), o PVC sofre degradação térmica, por outro lado, quando a mistura é processada a temperaturas baixas, indicadas para o processamento do PVC, o processamento da mistura fica difícil de ser feito devido à alta viscosidade, a adição de plastificantes pode ser uma alternativa para reduzir esta variação, aumentando a viscosidade da massa fundida em menores temperaturas, a presença do plastificante aumenta os valores de fluidez, aumentando a capacidade de processamento [43].

## 2.6 PROCESSAMENTO

### 2.6.1 Processamento por Extrusão

O processamento por extrusão é uma das técnicas de transformação de polímeros mais úteis e mais utilizadas para converter polímeros em produtos comerciais, o processamento por extrusão também é amplamente utilizado para fazer misturas poliméricas e incorporação de aditivos em resinas poliméricas para fabricação de *masterbatch*. O processo de extrusão consiste basicamente em forçar a passagem do material por dentro de um cilindro aquecido de maneira controlada, esta passagem se dá através da ação bombeadora de uma ou duas roscas sem fim, estas roscas promovem o cisalhamento, homogeneização e plastificação do material. Na saída do cilindro o material é comprimido contra uma matriz com o perfil que confere formato ao produto, podendo o mesmo em seguida ser calibrado, cortado, enrolado, furado, etc. [1].

Dentre todos os componentes de uma extrusora, a rosca é o mais importante, pelo fato de transportar, fundir e/ou amolecer, homogeneizar, dispersar e plastificar o polímero. É devido ao movimento da rosca que ocorre o cisalhamento sobre o material, como os polímeros possuem baixa condutividade térmica e alta viscosidade no estado plástico é necessário que a plastificação do polímero se dê por trabalho mecânico. Portanto a rosca deve ser projetada de tal maneira que sua geometria promova em máxima eficiência, tenha vazão constante, plastificação e homogeneização adequadas e que não ofereça danos ao polímero em processamento [44].

Para a fabricação de misturas poliméricas e *masterbatch* disperso em base de resina polimérica são indicadas extrusoras dupla-rosca, que podem ser com acionamento contra-rotacional, com as roscas em movimento de giro oposto, ou co-rotacional, na qual o movimento de giro das roscas se dá no mesmo sentido. Segundo RODOLFO JR., et. al. (2006) as extrusoras de dupla rosca apresentam uma série de vantagens em relação às extrusoras de rosca simples:

- Maior eficiência na gelificação, plastificação, dispersão e homogeneização do composto, em função da geometria da rosca mais elaborada;
- Menores temperaturas de processamento podem ser utilizadas;
- Maior eficiência no transporte de massa;

- Maior produtividade em função da possibilidade de operação em condições de processamento mais severas [1].

### 2.6.1.1 Extrusão de Misturas Poliméricas

Uma das principais maneiras de se obter uma mistura polimérica compatível é através do processamento por mistura mecânica, em que os polímeros são colocados e processados em uma extrusora, a homogeneização dos materiais ocorre através da fusão e cisalhamento durante o processamento, a extrusão provoca a dispersão das partes alterando as propriedades mecânicas do material resultante [6].

O principal desafio no processo de desenvolvimento de misturas poliméricas por mistura mecânica é encontrar condições de processamento e mistura que satisfaçam simultaneamente os requisitos para cada um dos polímeros constituintes da mistura, as condições de processo para a preparação da mistura muitas vezes é diferente das condições necessárias para cada componente se processados isoladamente, isto pode ocasionar na degradação ou na mistura insuficiente do material em processamento [1].

## 2.6.2 Processamento por Injeção

Quando é produzida uma peça injetada, as propriedades do produto serão o resultado do conjunto da função dos parâmetros de processamento, relacionadas com o material a ser processado, a máquina utilizada e o tipo de molde aplicado [44].

O processamento ou transformação de um polímero consiste em forçar a passagem do material por dentro de um sistema formado por um cilindro aquecido de maneira controlada, por ação bombeadora de uma rosca sem fim, que se localiza dentro do cilindro, o movimento circular da rosca promove o aquecimento, cisalhamento, homogeneização e plastificação do material [1].

O processamento e moldagem de um polímero dependem exclusivamente de sua plastificação, o sistema mais moderno de processamento de polímeros é o sistema rosca/pistão. A principal característica deste sistema de processamento é a sua capacidade de plastificar o polímero de forma rápida e uniforme, mantendo a temperatura da massa e a composição do polímero bem homogeneizada sem ocasionar degradação térmica [45].

De maneira geral os principais parâmetros de processamento por injeção são a velocidade de rotação da rosca, a velocidade de injeção, a contrapressão, a descompressão, a pressão de injeção e a temperatura de processamento [45].

O processo de injeção envolve quatro principais estágios; a plastificação; o preenchimento da cavidade do molde; o empacotamento das cadeias poliméricas; e o resfriamento. No estágio de plastificação a unidade de injeção funde e homogeneiza o polímero. No estágio de preenchimento ou injeção, o parafuso não possui mais o movimento circular, mas funciona como um pistão, empurrando o material para dentro da cavidade através de pressão e velocidade, a pressão de injeção é mantida após o preenchimento da cavidade do molde no estágio de empacotamento e a peça a ser moldada permanece alguns segundos dentro do molde fechado no estágio de resfriamento [46].

### 2.6.2.1 Processamento de Espumas por Injeção

O processamento por injeção de espumas poliméricas pode utilizar o processo de expansão química ou física, o mais comum é a utilização de agentes de expansão químicos, o agente expensor é alimentado junto com o polímero e se decompõe no cilindro da injetora durante o processamento [8]. Na moldagem de espumas por injeção existem duas maneiras de ocorrer à moldagem; na primeira injeta-se uma quantidade menor do que a necessária para o preenchimento total do molde, este processo denomina-se injeção de baixa pressão; na segunda constrói-se um molde pressurizado com núcleo móvel a fim de permitir a expansão após o material injetado, este processo denomina-se injeção de alta pressão [15].

Em ambos os casos a velocidade de injeção deve ser alta para que o produto fique homogêneo; o material em contato com o molde refrigera e estabiliza formando uma pele, enquanto que o material interno expande livremente, de modo que no final se obtém uma estrutura composta de pele sólida e núcleo expandido [8]. Para este processo é recomendado que se utilize saídas de gás que permitam a extração do gás em excesso; estas saídas devem estar localizadas em pontos de final de fluxo, para que possa possibilitar o enchimento completo do molde [15].

O processo de injeção de espumas utiliza menor pressão de injeção, e menor força de fechamento, quando comparado à injeção convencional; em produtos expandidos ocorre à ausência de rechupes e tensões internas no produto, produtos expandidos têm menor orientação molecular e maior relação rigidez/peso. Por outro lado a moldagem de material

expandido por injeção apresenta algumas desvantagens em relação ao método convencional, como por exemplo, a rugosidade superficial ocasionada pelo colapso das células e a necessidade de alta velocidade de injeção [8].

A obtenção de uma espuma de qualidade é o resultado de uma combinação entre o agente de expansão, o polímero matriz a ser expandido, o equipamento em conjunto com os parâmetros e condições de processamento [15].

### **2.6.3 Temperatura de Processamento**

O polímero é considerado plastificado quando está homogêneo e com viscosidade ideal, sem apresentar nenhum tipo de degradação. O calor específico de um polímero dimensiona a quantidade de calor necessário para a mudança de temperatura e a entalpia fornece a quantidade de energia necessária para sua plastificação.

A temperatura de processamento afeta diretamente as propriedades do material. A condutividade térmica dos polímeros é baixa, fazendo com que o calor gerado pelo cisalhamento não possa ser retirado rapidamente, e a temperatura da massa fundida aumente muito até se estabilizar [44]. Os termopares (sensores de temperatura) que indicam a temperatura do cilindro não medem a temperatura real da massa; a temperatura da massa é superior à leitura indicada pelo pirômetro, isto ocorre devido à energia de atrito gerada entre o material e a rosca da máquina em rotação. A zona de compressão do cilindro pode aumentar sua temperatura consideravelmente pelo efeito do atrito gerado pelo material [45].

## **2.7 ANÁLISE DE POLÍMEROS**

Os polímeros podem apresentar uma variedade muito grande e complexa de morfologia para atender as características necessárias para a sua utilização. A mistura de dois ou mais polímeros e o uso de aditivos podem alterar a forma e o arranjo dos componentes, podendo alterar as propriedades do polímero obtido. As alterações morfológicas sofridas alteram o comportamento do material sob a influência de temperatura, pressão, exposição à reagentes, aplicação temporária de uma força, etc., através da caracterização podemos obter respostas de como estes materiais poliméricos de comportarão diante de situações as quais forem submetidos [7].

As técnicas de microscopia eletrônica são as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura fina e da morfologia dos materiais [47].

As análises térmicas são um grupo de técnicas que permitem medir as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função de uma temperatura programada e controlada em uma atmosfera especificada [48].

Uma das técnicas de análises térmicas é a termogravimetria qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura, esta técnica possibilita conhecer as faixas de temperatura e as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, na TG são registradas as curvas da massa da amostra em função da temperatura, enquanto que a DTG é a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo [47], e indica com exatidão as temperaturas correspondentes ao instante em que a velocidade de reação é máxima, relacionando as áreas dos picos quantitativamente à perda de massa [48]. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que utiliza a medição da diferença de energia fornecida à amostra em análise e a de uma referência em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura [48].

Em uma curva de análise de DSC a temperatura de fusão cristalina de um polímero (TM) representa um pico endotérmico na curva, a temperatura de cristalização (TC) é representada por um pico exotérmico, enquanto que a temperatura de transição vítrea (TG) aparece como uma mudança endotérmica na linha de base, a decomposição térmica com quebra de cadeia aparece em picos endotérmicos, a reticulação, polimerização e oxidação normalmente aparecem em picos exotérmicos [47].

CANEVAROLO JR. (2007) cita que pequenos picos exotérmicos podem estar relacionados à oxidação da amostra, pela reação química com o oxigênio presente na atmosfera do forno ou em fragmentos de decomposição térmica da amostra. Picos endotérmicos aleatórios podem estar relacionados com a vaporização de componentes da amostra ou de produtos voláteis formados durante as reações induzidas pelo calor.

A técnica utilizada para o estudo da radiação da radiação eletromagnética com a matéria é a espectroscopia, é uma ferramenta poderosa que permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula, identificando e determinando os grupos funcionais presentes nas amostras em análise [47].

Para materiais poliméricos a viscosidade do fundido é um parâmetro importante para ser determinado, devido a sua relação com a massa molecular determina o grau de

desempenho dos materiais, um dos parâmetros mais utilizados é a medição do índice de fluidez do material, que pode ser determinado pelo *Melt Flow Index* (MFI) que mede o fluxo do material fundido a temperatura controlada em função do tempo de fluxo [7].

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância devido aos requisitos e exigências que os materiais devem atender nas suas aplicações, valores de propriedades mecânicas tais como a resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento, resistência á compressão, módulo de compressão, impacto e resiliência, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, para avaliar os efeitos de uma modificação feita a um polímero base e para prever o desempenho do material em aplicação [47].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Materiais utilizados na formulação das composições das amostras expandidas da mistura polimérica de ABS/PVC:

- PVC, Norvic® SP 1300 (K 71, densidade 0,47 g/cm<sup>3</sup>), fornecido pela Braskem;
- ABS, Polyac® PA – 749, (densidade 1,03 g/cm<sup>3</sup>), fornecido pela Chi Mei;
- Plastificante EK FLEX, (DOCH, Dioctil Ciclohexanoato) fornecido pela Elequeiroz;
- Óleo de soja epoxidado (OSE), fornecido pela Lubistab (BBC);
- Lubrificante, Lubvin BS, fornecido pela Lubistab (BBC);
- Estabilizante térmico (Ca/Zn), fornecido pela Lubistab (BBC);
- Alvejante ótico, Imbragen VB®, fornecido pela Imbra;
- Azodicarbonamida, (tamanho médio de partícula 12 µm) fornecido pela Sinochem;
- OBSH, (tamanho médio de partícula 6-10 µm) fornecido pela INNUA Petrochem Ltda;
- Bicarbonato de Sódio Genitron TP BCH 51051, (tamanho médio de partícula 9,5 µm) fornecido pela LANXESS.

#### 3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos utilizados para a obtenção das amostras foram:

- Balança BK 6000, da Multtec;
- Balança digital Toledo 3400/9, da Toledo do Brasil Ltda.;
- Misturador de resina MH4, da MH Equipamentos Ltda.;
- Termômetro digital com infravermelho MT 350, da Minipa do Brasil Ltda.
- Extrusora dupla rosca, co-rotante ZSK 18 ML, da Coperion;
- Tracionador da Seibt Máquinas para Plásticos;
- Moinho MF 300/R, da Mecanofar;
- Estufa de secagem *Hopper Dryer*, da Jyi Shyang Machine CO. Ltd.
- Injetora Golden Eagle GEK 180 Ton, da Tien Kang CO..

### 3.3 MÉTODOS

Os procedimentos de preparação das amostras bem como as técnicas e métodos empregados no desenvolvimento serão listados e especificados neste capítulo.

O trabalho foi dividido em três etapas. No estudo das misturas foi realizada a extrusão das misturas de ABS/PVC, para conhecer o comportamento das misturas em processo e definir a faixa de relação de mistura que viabiliza a continuidade do projeto.

No estudo dos expansores ocorreu à extrusão dos materiais aprovados na primeira etapa, e posteriormente a injeção das amostras destes materiais aditivados com os expansores e combinações a serem avaliadas, no final da segunda etapa deve-se conhecer qual é a melhor composição da mistura polimérica e qual expansores e/ou combinações que no processo de injeção tem o desempenho de expansão suficiente para atender os requisitos do projeto.

No estudo das propriedades do material ocorreu à extrusão da mistura de ABS/PVC aprovada na segunda etapa, e a injeção das amostras utilizando os expansores e/ou combinações que apresentaram o desempenho suficiente para atender os requisitos do projeto, através da caracterização destes materiais buscou-se identificar qual a formulação que melhor atende aos requisitos do projeto, ou seja, características de um expandido estrutural com melhores propriedades mecânicas para testar na utilização em componentes estruturais (saltos e cepas) para calçados.

Os Métodos foram divididos em:

- Planejamento de amostragem;
- Extrusão do composto de PVC;
- Extrusão da mistura de ABS/PVC;
- Injeção das amostras;
- Caracterização das amostras.

#### 3.3.1 Planejamento de Amostragem

##### 3.3.1.1 Estudo das Misturas

Para esta etapa do trabalho foi utilizado à caracterização por atributo, em que o parecer técnico do analista define as características para aprovação, nesta etapa foi avaliada a viabilidade do processo de extrusão e a coloração apresentada pelas das amostras, com o

objetivo de definir quais as porcentagens de mistura de ABS/PVC, utilizando o composto de PVC com dureza de 60 *Shore A*, são possíveis de processamento por extrusão sem que ocorra uma degradação visível da mistura polimérica.

A Tabela 2 descreve as combinações utilizadas para definir a faixa de relação de mistura entre o ABS e o composto de PVC que será utilizada na sequência do projeto.

**Tabela 2:** Combinações utilizadas para a amostragem da mistura de ABS/PVC para a determinação da faixa de mistura para o estudo dos expansores.

Quantidade de ABS		Quantidade de Composto de PVC	
Porcentagem (%)	Massa (Kg)	Porcentagem (%)	Massa (Kg)
90	1,80	10	0,20
80	1,60	20	0,40
70	1,40	30	0,60
60	1,20	40	0,80
50	1,00	50	1,00
40	0,80	60	1,20

### 3.3.1.2 Estudo dos Expansores

Esta etapa do projeto teve como objetivo a identificação dos fatores que influenciam na expansão da mistura polimérica, e utiliza como fator resposta a porcentagem de redução de peso e/ou densidade em relação às amostras sem expansão. O planejamento do experimento foi realizado segundo a metodologia de projetos fatoriais, utilizando o método fracionado e com dois níveis para cada fator em estudo. A Tabela 3 ilustra a composição para cada bloco de expansor/combinção utilizado.

**Tabela 3:** Expansores e combinações utilizadas para a blocagem do projeto fatorial.

BLOCO	EXPANSOR PRIMÁRIO	QUANTIDADE (%) Massa	EXPANSOR SECUNDÁRIO	QUANTIDADE (%) Massa
1	AZDC	100		
2	NaHCO <sub>3</sub>	100		
3	OBSH	100		
4	AZDC	66,7	NaHCO <sub>3</sub>	33,3
5	AZDC	66,7	OBSH	33,3
6	NaHCO <sub>3</sub>	66,7	AZDC	33,3
7	NaHCO <sub>3</sub>	66,7	OBSH	33,3
8	OBSH	66,7	AZDC	33,3
9	OBSH	66,7	NaHCO <sub>3</sub>	33,3

\*Obs: para o expansor/combinção com AZDC foi acrescentado ZnO como ativador, na proporção de 1/1 em massa em relação ao AZDC.

A Tabela 4 ilustra os fatores e os níveis utilizados para o experimento.

**Tabela 4:** Fatores e níveis utilizados para o projeto fatorial.

FATOR	NÍVEL (-)	NÍVEL (+)
Quantidade de Composto de PVC (%)	40	50
Dureza do composto de PVC ( <i>Shore A</i> )	60	70
Quantidade de Expansor Utilizado (%)	0,45	1,05
Utilização de Mistura de Expansores	sem mistura	com mistura

### 3.3.1.3 Estudo das Propriedades do Material

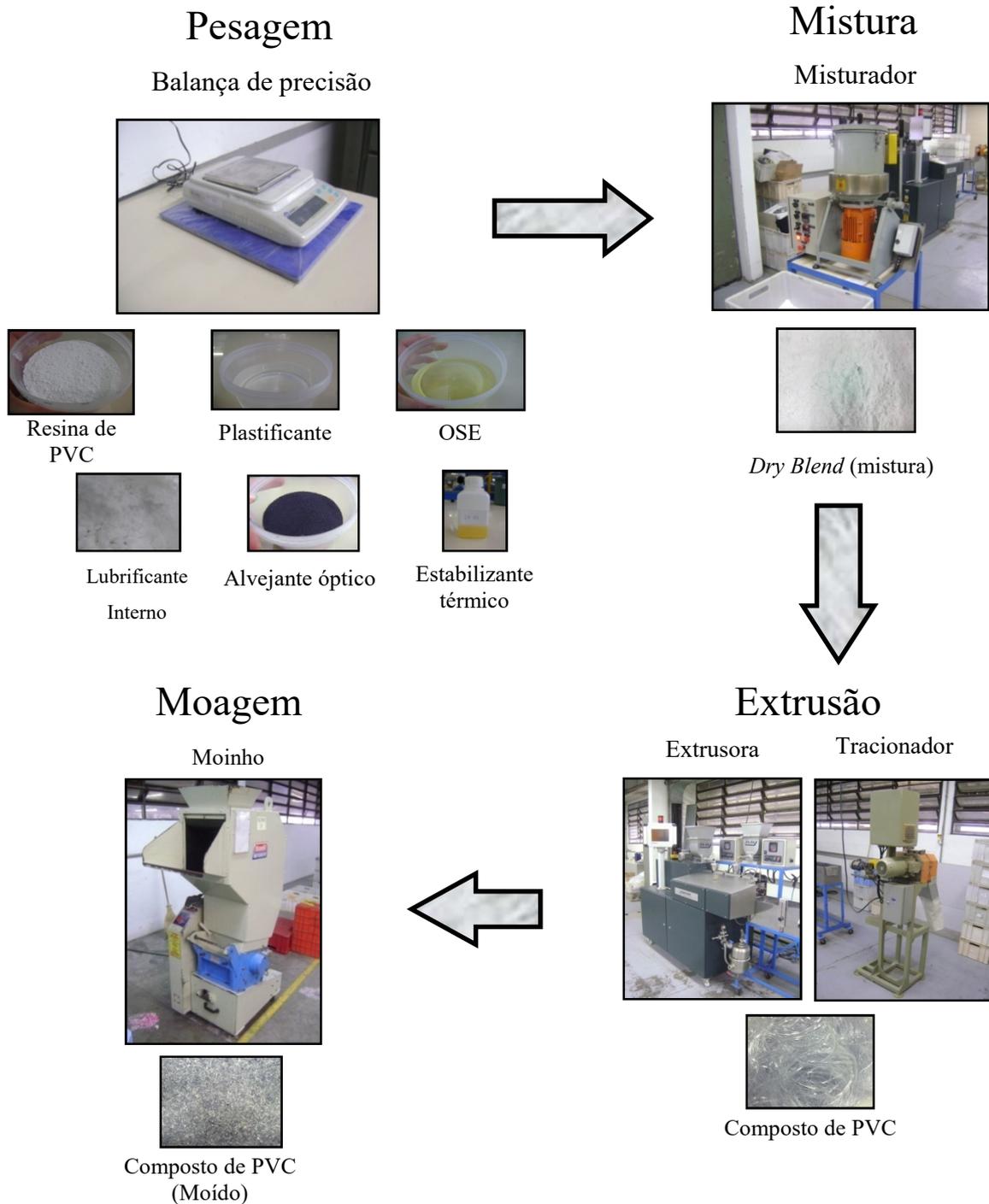
Esta etapa foi dedicada a identificar as propriedades das amostras injetadas com a mistura de ABS/PVC, utilizando como matéria prima uma mistura polimérica com 58% de resina ABS e 32% de composto de PVC dureza 60 *Shore A*, expandidas com a aplicação de 1,5% de expansor, utilizando como expansores a AZDC (1,5), e as combinações; AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5); AZDC/OBSH (1/0,5); NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5).

### 3.3.2 Preparação dos Compostos de PVC

A Figura 12 apresenta a etapa de preparação dos compostos de PVC (formulações na Tabela 5). Esta etapa contempla a separação e pesagem da resina de PVC e dos aditivos para a preparação do composto; a mistura dos componentes do composto; a obtenção do *dry blend*; a plastificação do *dry blend* através de processamento por extrusão; e a moagem do composto para a obtenção dos *pellets*.

**Tabela 5:** Formulação do composto de PVC 60 e 70 *shore A*.

	COMPOSTO DE PVC 60	COMPOSTO DE PVC
	<i>Shore A</i> (densidade 1,16 g/cm <sup>3</sup> )	70 <i>Shore A</i> (densidade 1,16 g/cm <sup>3</sup> )
	% (Massa)	% (Massa)
Resina de PVC	55,62	59,24
Plastificante	39,49	35,54
Lubrificante	0,56	0,59
Plastificante Secundário	2,66	2,83
Estabilizante Térmico	1,67	1,78
Alvejante Ótico	0,01	0,01



**Figura 12:** Procedimento para a preparação do composto de PVC peletizado.

Os materiais utilizados na formulação do composto de PVC foram pesados, e misturados, com velocidade constante de 1750 rpm. Primeiramente foi acrescentado à resina de PVC e o estabilizante térmico, e misturados por aproximadamente 8 minutos até atingir a temperatura de 65°C. Após atingir a temperatura de 65°C foi adicionado o plastificante, o

óleo de soja epoxidado e o lubrificante, a mistura foi mantida por agitação por aproximadamente 10 minutos até atingir a temperatura de 105°C. O *dry blend*, produto da mistura, foi retirado do misturador e resfriado até atingir a temperatura ambiente para o acréscimo do pigmento alvejante ótico. Depois de acrescentado o alvejante ótico o *dry blend* retornou para o misturador e foi submetido a 15 segundos de agitação.

### 3.3.3 Extrusão do Composto

Os compostos de PVC do estudo foram plastificados e homogeneizados em uma extrusora dupla rosca, co-rotante, com roscas de 18 mm de diâmetro, L/D de 32 e com elementos de mistura e cisalhamento; a velocidade de rosca para o processamento foi de 250 rpm. Para o processamento dos compostos de PVC utilizou-se o alimentador lateral (*side feeder*) da extrusora posicionado na zona 3 do equipamento. No processo foi utilizado um perfil de temperatura conforme dados apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Perfil de temperaturas da extrusora para a obtenção do composto.

Zona	Temperatura (°C)
1	150
2	155
3	165
4	170
5	175
6	175
7	170

Os materiais foram moídos imediatamente após o processamento.

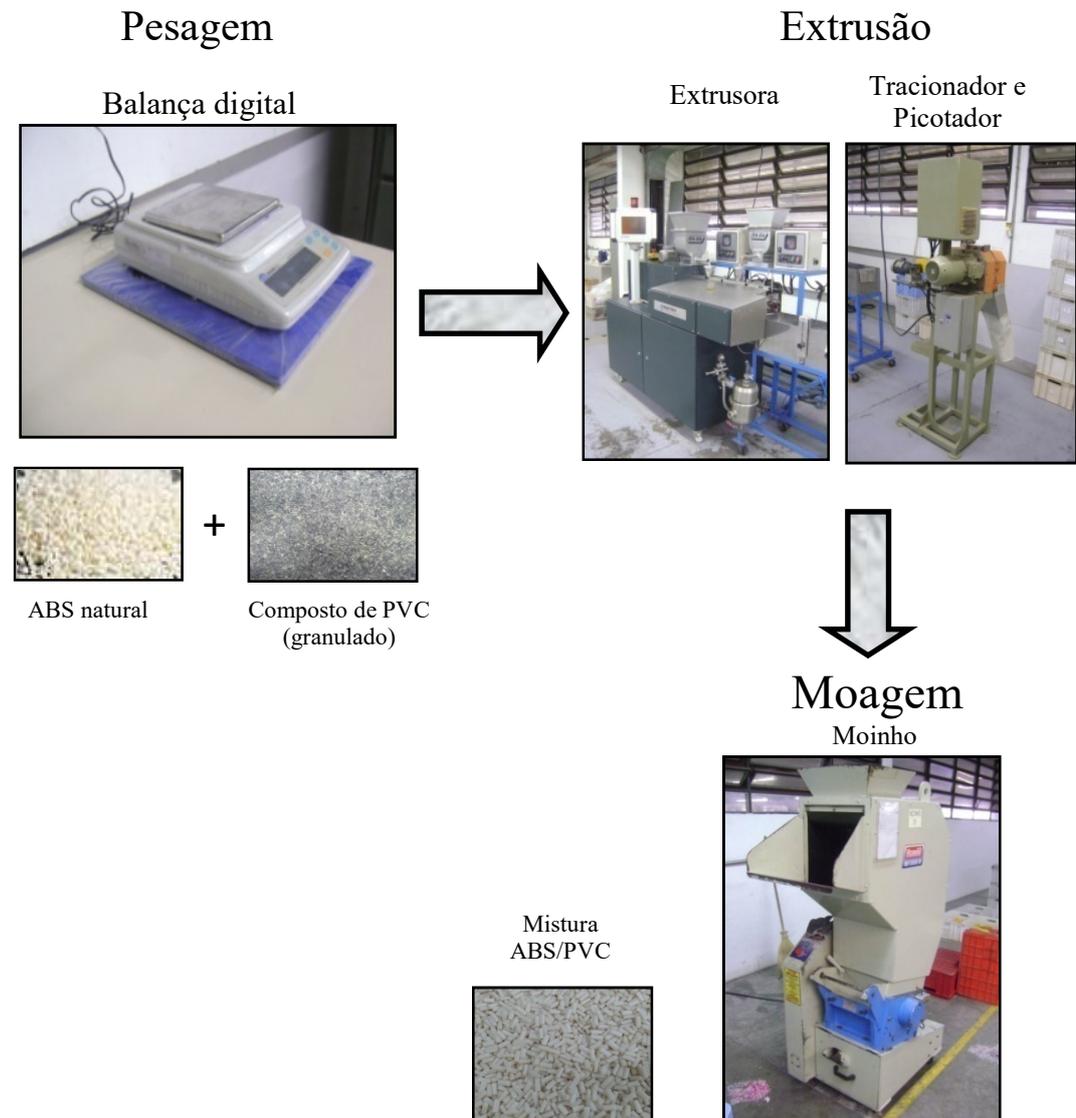
### 3.3.4 Preparação e Extrusão da Mistura Polimérica de ABS/PVC

A Figura 13 apresenta a etapa de preparação da mistura de ABS/PVC; esta etapa contempla a pesagem da resina de ABS, a pesagem do composto de PVC, a plastificação do material através do processamento por extrusão e a moagem do composto.

As composições das misturas de ABS/PVC utilizadas para o estudo dos expansores são ilustradas na Tabela 7.

**Tabela 7:** Codificação e descrição das composições das misturas de ABS/PVC.

CÓDIGO	QTDADE DE ABS (%)	DUREZA DO COMPOSTO DE PVC	QTDADE DE COMPOSTO DE PVC (%)
ABS/PVC-60A (52/48)	52	60 Shore A	48
ABS/PVC-70A (52/48)	52	70 Shore A	48
ABS/PVC-60A (62/38)	62	60 Shore A	38
ABS/PVC-70A (62/38)	62	70 Shore A	38

**Figura 13:** Procedimento para a preparação da mistura de ABS/PVC pelotizado.

Para a obtenção das composições das misturas poliméricas a resina de ABS foi submetida a um processo de secagem a 80°C em estufa durante 8 horas. Para a extrusão da mistura foram pesadas as quantidades de resina de ABS e do composto de PVC mostradas

anteriormente na Tabela 7, após pesados foram homogeneizadas em uma extrusora dupla rosca, co-rotante, com elementos de mistura e cisalhamento, e L/D igual a 32, com velocidade da rosca de 250 rpm. Para o processamento das misturas de ABS/PVC utilizou-se o alimentador principal (*main feeder*) da extrusora para a alimentação da resina de ABS e o alimentador lateral (*side feeder*) posicionado na zona 3 do equipamento para a alimentação do composto de PVC. No processo foi utilizado um perfil de temperatura conforme dados apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Parâmetros de temperatura utilizados na extrusão da mistura ABS/PVC.

Zona	Temperatura (°C)
1	182
2	190
3	185
4	180
5	180
6	180
7	175

Os materiais foram moídos imediatamente após o processamento.

### 3.3.5 Injeção dos Corpos de Prova

#### 3.3.5.1 Estudo dos Expansores

As composições das misturas de ABS/PVC e as diferentes combinações de expansores descritas na Tabela 9 foram pesadas em balança digital e misturadas manualmente. A injeção dos corpos de provas (Figura 14) cilíndricos com diâmetro de 130 mm por 8 mm de espessura foi realizada em uma injetora com capacidade de plastificação de  $34,7 \text{ g.s}^{-1}$ , diâmetro da rosca de 55 mm, relação L/D de 21, para a injeção das amostras não foi fixado o volume de injeção, como parâmetro para a medição de densidade foi utilizado amostras com injeção completa de cavidade.

**Tabela 9** – Codificação e descrição das composições das espumas ABS/PVC.

ITEM	CÓDIGO	MATERIAL		EXPANSOR			
		ABS (%)	COMPOSTO DE PVC (%)	DESCRIÇÃO	QTDE (%)	DESCRIÇÃO	QTDE (%)
1	ABS/PVC-70A (62/38) AZDC/OBSH (0,3/0,15)	62	38	AZDC	0,30	OBSH	0,15
2	ABS/PVC-70A (52/48) AZDC (0,45)	52	48	AZDC	0,45		
3	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (0,45)	62	38	AZDC	0,45		
4	ABS/PVC-70A (52/48) AZDC/OBSH (0,7/0,35)	52	48	AZDC	0,70	OBSH	0,35
5	ABS/PVC-70A (62/38) AZDC (1,05)	62	38	AZDC	1,05		
6	ABS/PVC-60A (52/48) AZDC (1,05)	52	48	AZDC	1,05		
7	ABS/PVC-60A (52/48) AZDC/OBSH (0,3/0,15)	52	48	AZDC	0,30	OBSH	0,15
8	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (0,7/0,35)	62	38	AZDC	0,70	OBSH	0,35
9	ABS/PVC-70A (62/38) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	62	38	AZDC	0,30	NaHCO <sub>3</sub>	0,15
10	ABS/PVC-70A (52/48) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	52	48	AZDC	0,70	NaHCO <sub>3</sub>	0,35
11	ABS/PVC-60A (52/48) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	52	48	AZDC	0,30	NaHCO <sub>3</sub>	0,15
12	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	62	38	AZDC	0,70	NaHCO <sub>3</sub>	0,35
13	ABS/PVC-70A (62/38) OBSH/AZDC (0,3/0,15)	62	38	OBSH	0,30	AZDC	0,15
14	ABS/PVC-70A (52/48) OBSH (0,45)	52	48	OBSH	0,45		
15	ABS/PVC-60A (62/38) OBSH (0,45)	62	38	OBSH	0,45		
16	ABS/PVC-70A (52/48) OBSH/AZDC (0,7/0,35)	52	48	OBSH	0,70	AZDC	0,35
17	ABS/PVC-70A (62/38) OBSH (1,05)	62	38	OBSH	1,05		
18	ABS/PVC-60A (52/48) OBSH (1,05)	52	48	OBSH	1,05		
19	ABS/PVC-60A (52/48) OBSH/AZDC (0,3/0,15)	52	48	OBSH	0,30	AZDC	0,15
20	ABS/PVC-60A (62/38) OBSH/AZDC (0,7/0,35)	62	38	OBSH	0,70	AZDC	0,35
21	ABS/PVC-70A (62/38) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	62	38	OBSH	0,30	NaHCO <sub>3</sub>	0,15
22	ABS/PVC-70A (52/48) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	52	48	OBSH	0,70	NaHCO <sub>3</sub>	0,35
23	ABS/PVC-60A (52/48) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	52	48	OBSH	0,30	NaHCO <sub>3</sub>	0,15
24	ABS/PVC-60A (62/38) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	62	38	OBSH	0,70	NaHCO <sub>3</sub>	0,35
25	ABS/PVC-70A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,3/0,15)	62	38	NaHCO <sub>3</sub>	0,30	AZDC	0,15
26	ABS/PVC-70A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> (0,45)	52	48	NaHCO <sub>3</sub>	0,45		
27	ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> (0,45)	62	38	NaHCO <sub>3</sub>	0,45		
28	ABS/PVC-70A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,7/0,35)	52	48	NaHCO <sub>3</sub>	0,70	AZDC	0,35
29	ABS/PVC-70A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> (1,05)	62	38	NaHCO <sub>3</sub>	1,05		
30	ABS/PVC-60A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> (1,05)	52	48	NaHCO <sub>3</sub>	1,05		
31	ABS/PVC-60A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,3/0,15)	52	48	NaHCO <sub>3</sub>	0,30	AZDC	0,15
32	ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,7/0,35)	62	38	NaHCO <sub>3</sub>	0,70	AZDC	0,35
33	ABS/PVC-70A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,3/0,15)	62	38	NaHCO <sub>3</sub>	0,30	OBSH	0,15
34	ABS/PVC-70A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,7/0,35)	52	48	NaHCO <sub>3</sub>	0,70	OBSH	0,35
35	ABS/PVC-60A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,3/0,15)	52	48	NaHCO <sub>3</sub>	0,30	OBSH	0,15
36	ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,7/0,35)	62	38	NaHCO <sub>3</sub>	0,70	OBSH	0,35

\*Obs: para o expansor/combinção com AZDC foi acrescentado ZnO como ativador, na proporção de 1/1 em massa em relação ao AZDC.

Os parâmetros de injeção utilizados para a moldagem dos corpos de prova são apresentados na Tabela 10, para manter a mesma condição de processo para todas as amostras, a temperatura do molde foi mantida em 35°C através do uso de um circulador de fluido com controle de temperatura.

**Tabela 10** – Parâmetros de injeção utilizados para o processamento.

Parâmetros	Unidade	Valor
Tempo de injeção	s	2,1
Tempo de recalque	s	0,1
Tempo de Resfriamento	s	42,0
Pressão de injeção	Bar	50,0
Contra pressão	Bar	15,0
Pressão de Recalque	Bar	0
Velocidade da rosca	rpm	160,0

O perfil de temperatura do processo é apresentado na Tabela 11.

**Tabela 11** – Parâmetros de temperatura utilizados na injeção dos corpos de prova.

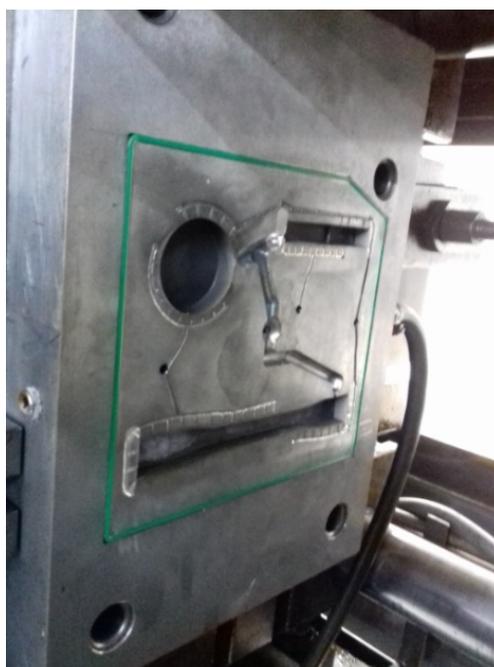
Zona	Temperatura
Bico	40%
1	176°C
2	170°C
3	163°C

**Figura 14:** Corpo de prova para análise no estudo dos expansores.

### 3.3.5.2 Estudo das Propriedades do Material

As composições das misturas de ABS/PVC e as diferentes combinações de expansores foram pesadas em balança digital e misturadas manualmente. A injeção dos corpos de provas foi realizada em uma injetora com capacidade de plastificação de  $34,7 \text{ g.s}^{-1}$ ,

diâmetro da rosca de 55 mm e relação L/D de 21. O molde utilizado para a injeção das amostras é ilustrado na Figura 15, as amostras são constituídas por corpos de prova de impacto (norma adaptada da ASTM E23 – 16b), compressão (norma ASTM D1621 – 16) e tração (norma adaptada da ASTM D 638 – 03).



**Figura 15:** Molde utilizado para a injeção dos corpos de prova.

Os parâmetros de injeção utilizados para a moldagem dos corpos de prova são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Parâmetros de injeção utilizados para o processamento.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
Tempo de injeção	s	1,8
Tempo de recalque	s	0,1
Tempo de Resfriamento	s	48,0
Pressão de injeção	Bar	105,0
Contra pressão	Bar	15,0
Pressão de Recalque	Bar	0
Velocidade da rosca	rpm	160,0

No processo foi utilizado um perfil de temperatura conforme dados apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Parâmetros de temperatura utilizados na injeção dos corpos de prova.

Zona	Temperatura
Bico	40%
1	176 °C
2	170 °C
3	163 °C

A Tabela 14 apresenta a formulação e codificação para a fabricação das amostras expandidas da mistura polimérica de ABS/PVC.

**Tabela 14:** Codificação e descrição das composições das espumas ABS/PVC.

MATERIAL	EXPANSOR			
	DESCRIÇÃO	QTDE (%)	DESCRIÇÃO	QTDE (%)
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	AZDC	1,5		
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	AZDC	1,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,5
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	AZDC	1,0	OBSH	0,5
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	NaHCO <sub>3</sub>	1,0	AZDC	0,5

\*Obs: para o expansor/combinacão com AZDC foi acrescentado ZnO como ativador, na proporção de 1/1 em massa em relação ao AZDC.

### 3.3.6 Caracterização

#### 3.3.6.1 Determinação da Densidade

##### 3.3.6.1.1 Estudo dos Expansores

A determinação da densidade das amostras para o estudo dos expansores foram medidas segundo a norma ABNT NBR 14453, através do método dimensional, para cada material foram utilizadas seis amostras. O coeficiente de expansão foi calculado através das densidades do ABS e do composto de PVC puro. A Equação 3 ilustra a Fórmula utilizada para o cálculo do coeficiente de expansão.

**Equação 3**

$$\% \text{ Expansão} = \left( 1 - \left( \left( \frac{m}{\rho M1 \cdot V} \right) \cdot AM1 \right) + \left( \left( \frac{m}{\rho M2 \cdot V} \right) \cdot AM2 \right) \right) \cdot 100$$

Fonte: O Autor (2016).

Sendo:

m = massa da amostra

M1 = Material 1

M2 = Material 2

A = Quantidade de aplicação do material

p = densidade do material

V = volume da amostra

### 3.3.6.1.2 *Estudo das Propriedades do Material*

A determinação da densidade para as amostras utilizadas no estudo das propriedades do material foram medidas segundo a norma ABNT NBR 14453, através do método dimensional. Para assegurar a acuracidade nos resultados as amostras utilizadas na caracterização foram pesadas no momento da injeção, utilizando-se as amostras com no máximo 5% de diferença entre a amostra de maior peso e a amostra de menor peso.

### 3.3.6.2 Análise dos Resultados de Densidade

Para a análise de densidade, aplicou-se o teste de hipótese da Equação 4 com um nível de significância (alfa) de 0,05 identificando as amostras com coeficiente de expansão superior a 30%.

Equação 4

$$H_0 \mu \leq 30 \%$$

$$H_1 \mu > 30 \%$$

$$\text{Para: } Z_0 = \frac{y - \mu_0}{\sigma / \sqrt{n}}, \text{ com critério de rejeição para } Z_0 < Z_\alpha$$

Sendo:

Z = aplicação para teste Z (normal)

y = média das amostras

$\mu_0$  = média padrão

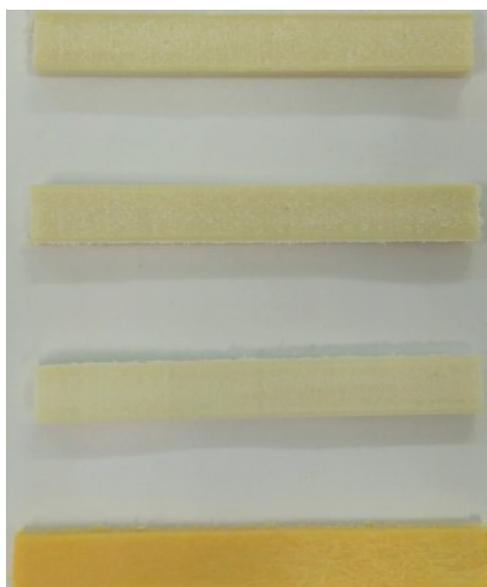
$\sigma$  = desvio padrão das amostras

n = número de amostras

### 3.3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) marca Tescan, modelo Mira3, no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol, localizado na Universidade de Caxias do Sul (UCS – RS). Foram obtidas duas imagens de cada amostra fornecida, sendo uma da camada mais densa, externa do corpo de prova, visando determinar a espessura da pele; e outra do núcleo, visando obter medidas médias das células expandidas.

Para a análise de MEV foram utilizados os corpos de prova injetados foram cortados com espessuras aproximadas de 4 mm (Figura 16).



**Figura 16:** Hastes cortadas a partir dos corpos de prova fornecidos.

De cada corpo de prova foram obtidas duas hastes, uma superficial e outra da região central. As hastes obtidas foram imersas em nitrogênio líquido e fraturadas de modo a expor a seção transversal. Foram cortados amostras para micrografia com as superfícies fraturadas paralelamente e horizontalmente. As amostras foram fixadas em porta-amostra de alumínio com fita de carbono e metalizados com ouro por *magnetron-sputtering* a plasma (Figura 17).



**Figura 17:** Amostras fixadas nos porta-amostra antes da metalização.

Para a medição da pele foi usado como critério a faixa de transição entre a região expandida e a região com menor densidade e incidência de células como sendo a divisão entre a camada densa e a região celular.

Na medição do núcleo devido há variabilidade nos tamanhos das células, as medições não podem ser consideradas representativas, mas orientativas; como critério foram medidas as dimensões de células que eram claramente individuais, ou as dimensões individuais daquelas células que coalesceram.

As medições foram executadas no *software* do equipamento.

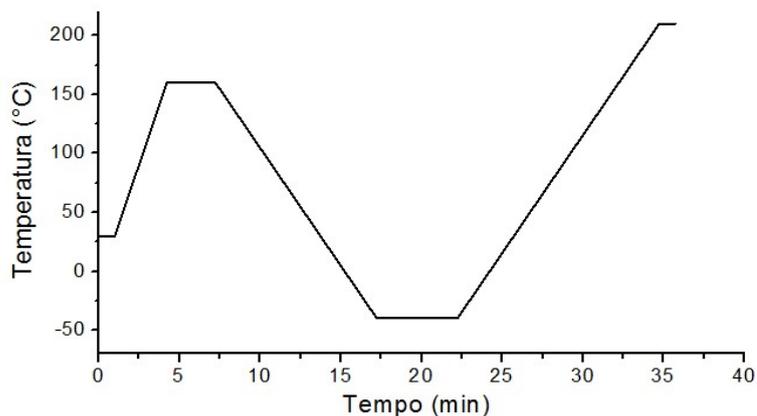
#### 3.3.6.4 Termogravimetria (TGA)

A análise de termogravimetria (TGA) das amostras foi realizada, segundo norma ASTM E1131-08, utilizando uma termobalança TGA – 50, da Shimadzu, localizado no laboratório de Polímeros do Instituto Federal de Educação e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) de Farroupilha. As amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 40 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio de 19 ml.min<sup>-1</sup>.

#### 3.3.6.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial da mistura polimérica ABS/PVC (DSC) foi realizada com isoterma de 1 minuto a 30 °C; aquecimento de 30 a 160°C com taxa de 40°C.min<sup>-1</sup>; isoterma de 3 minutos, resfriamento de 160 °C a -40°C com taxa de 20°C.min<sup>-1</sup>; isoterma de 5 minutos a -40°C; novo aquecimento de -40°C até 210 °C com taxa de 20°C.min<sup>-1</sup> e isoterma de 1 minuto. A Figura 18 ilustra o programa para realização do DSC da mistura ABS/PVC. A análise de DSC dos expansores foi realizada com isoterma de 1 minuto

a 30°C, aquecimento de 30 a 250° e isoterma de 1 minuto a 250°C com taxa de 20°C.min<sup>-1</sup>, o fluxo de gás foi de 19 ml.min<sup>-1</sup>. Para esta análise utilizou-se o analisador térmico DSC 6000, da Perkin Elmer, localizado no laboratório de Polímeros do Instituto Federal de Educação e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) de Farroupilha.



**Figura 18:** Programa para realização do DSC.

### 3.3.6.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das amostras foram realizadas em um foto espectrômetro Nicolet IS10, da Thermo Scientific, localizado no laboratório de Polímeros do Instituto Federal de Educação e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) de Farroupilha. As amostras foram avaliadas por refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

A utilização da técnica de caracterização por FTIR teve como foco identificar a existência de moléculas características dos materiais utilizados, tentando identificar a formação de componentes diferentes, e também identificar se houve ocorrência de termodegradação dos materiais após os processos de transformação.

### 3.3.6.7 Índice de Fluidiez (MFI)

Os ensaios de índice de fluidiez determinam a fluidiez do material sob temperatura e carga constantes. O índice de fluidiez do fundido (MFI – *Melt Flow Index*) foi determinado com base na norma ASTM D1238 utilizando um plastômetro de IF Instron CEAST 7023.000, localizado no laboratório de Polímeros do Instituto Federal de Educação e Tecnologia do Rio

Grande do Sul (IFRS) de Farroupilha (RS), com uma carga predefinida de 10 kg, temperatura de 200°C, utilizando 4 amostras retiradas a cada 30 segundos, as amostras foram pesadas em uma balança analítica OHAUS modelo Explorer. Para os testes com expansores, utilizou-se os expansores/combinções sem reagir, foram adicionados à mistura ABS/PVC-60A imediatamente antes do teste.

### 3.3.6.8 Resistência à Tração

O ensaio mecânico de resistência à tensão sob tração dos corpos de prova foi realizado em um equipamento universal de ensaios EMIC DL2000 localizado no laboratório físico da empresa Grendene S/A em Farroupilha (RS), segundo a norma ASTM D638-03 adaptada, com corpos de prova tipo IV (gravata) com espessura de 10 mm, o ensaio foi realizado em sala climatizada à temperatura ambiente e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  %. A velocidade do ensaio foi de  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  com célula de carga Trd24 com capacidade de 500 kgf, utilizando 3 amostras para cada material.

### 3.3.6.9 Resistência à Compressão

O ensaio mecânico de resistência à compressão dos corpos de prova foi realizado em um equipamento universal de ensaios EMIC DL2000 localizado no laboratório físico da empresa Grendene S/A em Farroupilha (RS), segundo a norma ASTM D1621 – 16, com corpos de prova de 45 mm de diâmetro e com espessura de 11 mm, em sala climatizada à temperatura ambiente e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  %. A velocidade do ensaio foi de  $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  e célula de carga Trd 24 com capacidade de 500 Kgf, utilizando 3 amostras para cada material.

### 3.3.6.10 Resistência ao Impacto

O ensaio mecânico de resistência ao impacto dos corpos de prova foi realizado em um equipamento Zwick localizado no laboratório de Polímeros do Instituto Federal de Educação e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) de Farroupilha, com pêndulo tipo U de 1 J posicionado a um ângulo de  $160^\circ$ , o ensaio foi realizado segundo a norma ASTM E23 – 16b, com corpos de prova tipo Izod, em sala climatizada à temperatura ambiente e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  %, utilizando 3 amostras para cada material.

### 3.3.6.11 Resiliência

O ensaio mecânico de resiliência dos corpos de prova foi realizado em um equipamento Zwick localizado no laboratório de Polímeros do Instituto Federal de Educação e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) de Farroupilha, com pêndulo posicionado a um ângulo de 90°, o ensaio foi realizado segundo a norma DIN 53512, com corpos de prova de 45 mm de diâmetro e 11 mm de espessura, o ensaio foi realizado em sala climatizada à temperatura ambiente e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5$  %, utilizando 3 amostras para cada material.

A resiliência é determinada pela quantidade de energia envolvida após a deformação, por aplicação de uma tensão, é normalmente medida em percentual de energia recuperada, e fornece informações sobre o caráter elástico do material, em espumas poliméricas a resiliência é determinada pela quantidade de energia desenvolvida após o impacto de um material com massa conhecida, um material perfeitamente elástico tem uma resiliência de 100% e um absorvedor de energia perfeito tem resiliência de 0% (ASTM D 2632 -15).

## 4 ANÁLISE DE RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISE DO PROCESSO DE EXTRUSÃO PARA O TESTE DE MISTURAS

A Figura 19 ilustra as imagens dos materiais obtidos no processo de extrusão. A Tabela 15 ilustra o resultado da avaliação técnica para o processo de extrusão da mistura.



**Figura 19:** Misturas ABS/PVC-60A (90/10), ABS/PVC-60A (80/20), ABS/PVC-60A (70/30), ABS/PVC-60A (60/40), ABS/PVC-60A (50/50), ABS/PVC-60A (40/60), respectivamente.

**Tabela 15:** Tabela de resultados para o teste de mistura.

TABELA DE RESULTADOS	CRITÉRIO	OBSERVAÇÕES	
ABS/PVC 90/10	Ruim	Coloração Marrom Escuro	Torque elevado, extrusora entrando em alarme constantemente
ABS/PVC 80/20	Ruim	Coloração Marrom	Torque elevado, extrusora entrando em alarme constantemente
ABS/PVC 70/30	Ruim	Coloração Marrom Claro	Torque elevado, acima de 80 %
ABS/PVC 60/40	Bom	Não modificou Coloração	Torque entre 55 e 70 %
ABS/PVC 50/50	Bom	Não modificou Coloração	Torque entre 45 e 60%
ABS/PVC 40/60	Ruim	Não modificou Coloração, mas o material ficou com baixa rigidez	Torque baixo

Para a próxima etapa do trabalho será utilizado como faixa de utilização às misturas ABS/PVC (50/50) e ABS/PVC (60/40).

## 4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS DO TESTE DE EXPANSORES

A Figura 20 ilustra o gráfico com os resultados das médias das amostras, a densidade do corpo de prova injetado em ABS puro ficou  $0,98 \text{ g/cm}^3$ , em composto de PVC ficou  $1,08 \text{ g/cm}^3$  e na mistura ABS/PVC ficou  $1,01 \text{ g/cm}^3$ .

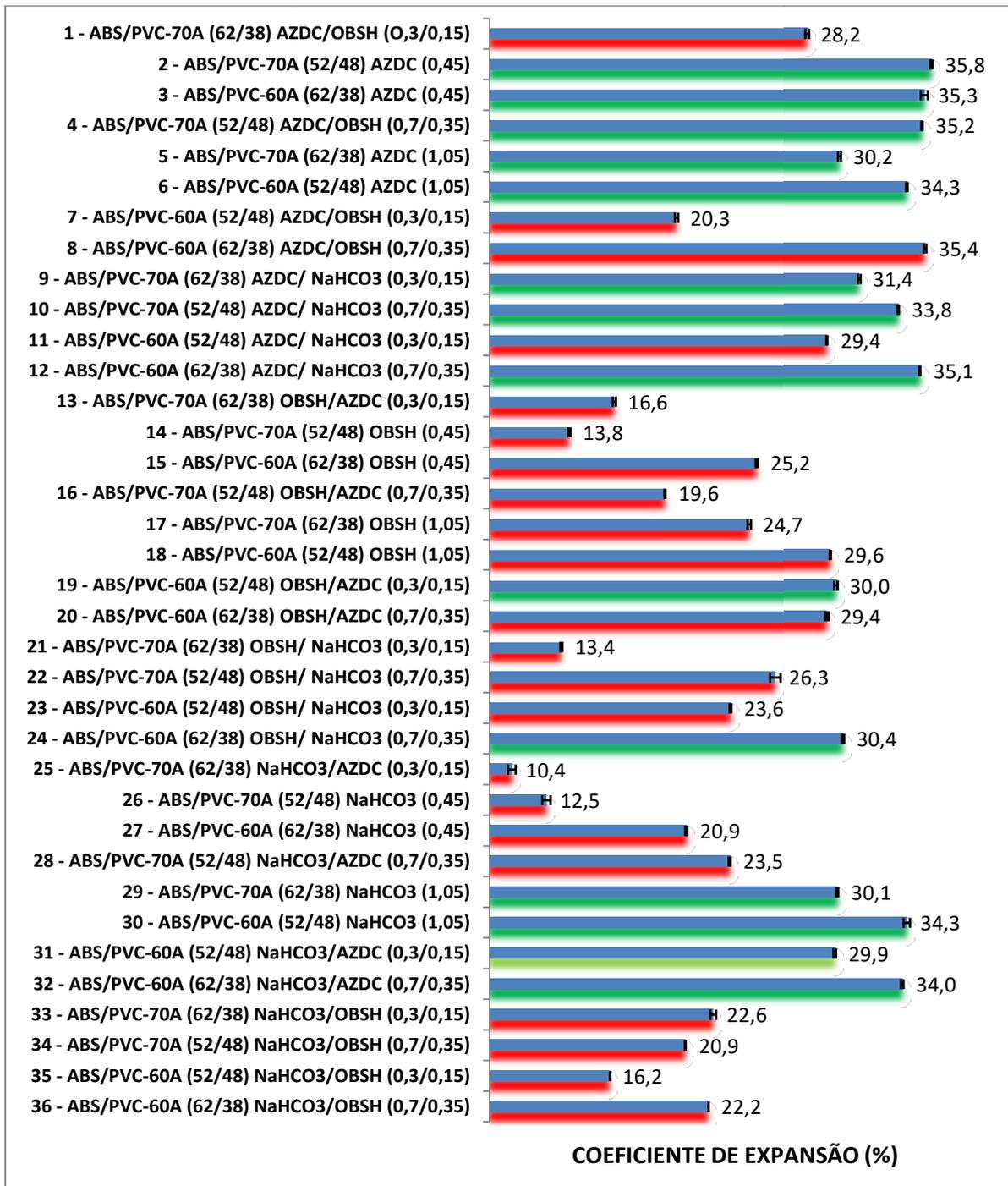


Figura 20: Resultados de expansão das amostras.

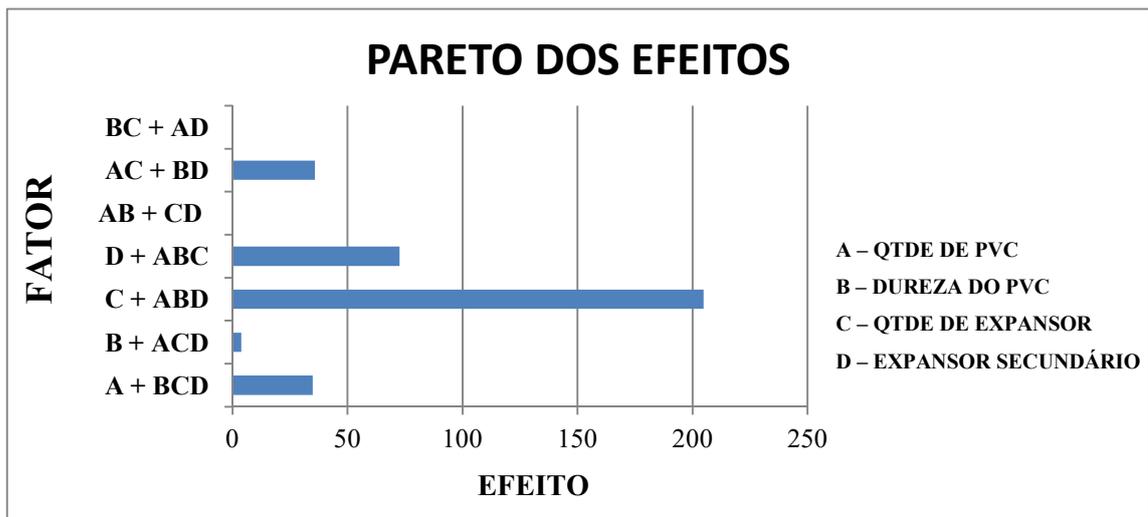
Utilizando como fator resposta o coeficiente de expansão, o resultado esperado como aceitável é visualizado nas amostras com coeficiente de expansão superior a 30% (sombreado verde). A faixa de utilização dos expansores e combinações (0,45 e 1,05 %) compensa a diferença de eficiência de geração de gás entre eles, ou seja, a utilização no nível maior dos expansores OBSH (rendimento de formação de gás de 120-125 m<sup>3</sup>/kg) e NaHCO<sub>3</sub> (rendimento de formação de gás de 130-170 m<sup>3</sup>/kg) teoricamente gera uma quantidade maior de gás que a utilização do nível mínimo do azodicarbonamida (rendimento de formação de gás de 220-245 m<sup>3</sup>/kg). A compensação de eficiência na formação de gás evita a reprovação e permite verificar o comportamento de um expansor/combinação pela quantidade de aplicação.

A Tabela 16 ilustra o resultado do teste de hipótese aplicado, o resultado rejeita as amostras com o Z calculado menor que 1,684.

**Tabela 16:** Teste de hipótese para expansão maior que 30%.

ITEM	AMOSTRA	MÉDIA DE EXPANSÃO (%)	Z CALCULADO	Z TABELADO	Resultado
1	ABS/PVC-70A (62/38) AZDC/OBSH (0,3/0,15)	30,199	1,464	1,684	Aceita
2	ABS/PVC-70A (52/48) AZDC (0,45)	28,244	-10,894	1,684	Rejeita
3	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (0,45)	35,771	43,829	1,684	Aceita
4	ABS/PVC-70A (52/48) AZDC/OBSH (0,7/0,35)	34,277	39,885	1,684	Aceita
5	ABS/PVC-70A (62/38) AZDC (1,05)	35,334	17,562	1,684	Aceita
6	ABS/PVC-60A (52/48) AZDC (1,05)	35,197	55,125	1,684	Aceita
7	ABS/PVC-60A (52/48) AZDC/OBSH (0,3/0,15)	20,326	-59,378	1,684	Rejeita
8	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (0,7/0,35)	35,378	40,572	1,684	Aceita
9	ABS/PVC-70A (62/38) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	31,395	11,724	1,684	Aceita
10	ABS/PVC-70A (52/48) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	33,764	39,702	1,684	Aceita
11	ABS/PVC-60A (52/48) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	29,432	-8,753	1,684	Rejeita
12	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	35,074	117,309	1,684	Aceita
13	ABS/PVC-70A (62/38) OBSH/AZDC (0,3/0,15)	24,735	-32,139	1,684	Rejeita
14	ABS/PVC-70A (52/48) OBSH (0,45)	16,561	-78,801	1,684	Rejeita
15	ABS/PVC-60A (62/38) OBSH (0,45)	13,839	-91,385	1,684	Rejeita
16	ABS/PVC-70A (52/48) OBSH/AZDC (0,7/0,35)	29,639	-6,796	1,684	Rejeita
17	ABS/PVC-70A (62/38) OBSH (1,05)	25,182	-42,260	1,684	Rejeita
18	ABS/PVC-60A (52/48) OBSH (1,05)	19,635	-257,343	1,684	Rejeita
19	ABS/PVC-60A (52/48) OBSH/AZDC (0,3/0,15)	29,988	-0,065	1,684	Rejeita
20	ABS/PVC-60A (62/38) OBSH/AZDC (0,7/0,35)	29,445	-4,827	1,684	Rejeita
21	ABS/PVC-70A (62/38) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	13,350	-29,208	1,684	Rejeita
22	ABS/PVC-70A (52/48) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	26,306	-8,357	1,684	Rejeita
23	ABS/PVC-60A (52/48) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,3/0,15)	23,588	-75,943	1,684	Rejeita
24	ABS/PVC-60A (62/38) OBSH/ NaHCO <sub>3</sub> (0,7/0,35)	30,406	3,188	1,684	Aceita
25	ABS/PVC-70A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,3/0,15)	30,078	0,604	1,684	Rejeita
26	ABS/PVC-70A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> (0,45)	10,360	-61,258	1,684	Rejeita
27	ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> (0,45)	12,456	-46,342	1,684	Rejeita
28	ABS/PVC-70A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,7/0,35)	34,274	15,600	1,684	Aceita
29	ABS/PVC-70A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> (1,05)	20,918	-114,599	1,684	Rejeita
30	ABS/PVC-60A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> (1,05)	23,550	-68,258	1,684	Rejeita
31	ABS/PVC-60A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,3/0,15)	29,915	-0,670	1,684	Rejeita
32	ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (0,7/0,35)	34,006	33,332	1,684	Aceita
33	ABS/PVC-70A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,3/0,15)	22,551	-31,023	1,684	Rejeita
34	ABS/PVC-70A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,7/0,35)	20,860	-275,675	1,684	Rejeita
35	ABS/PVC-60A (52/48) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,3/0,15)	16,223	-96,366	1,684	Rejeita
36	ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /OBSH (0,7/0,35)	22,210	-65,678	1,684	Rejeita

O gráfico com os efeitos dos fatores é ilustrado na Figura 21. Os resultados demonstram que o fator com maior efeito é a quantidade de expansor, que pode estar relacionado com a eficiência de formação de gás de cada expansor. A presença de um expansor secundário como o segundo fator de maior efeito pode estar indicando que nas misturas de expansores o expansor secundário pode estar inibindo ou acentuando a expansão. As interações de maior significância para os fatores estudados ocorrem entre a quantidade de PVC com a quantidade de expansor e entre a dureza do PVC com o expansor secundário, os gráficos das interações AC e BD são ilustrados na Figura 22, o gráfico de interação AC demonstra que com maior quantidade de composto de PVC é necessário mais expansor para atingir um resultado similar, enquanto que o gráfico de interação BD indica que sem a presença de um expansor secundário o aumento de dureza do composto de PVC perde eficiência de expansão.

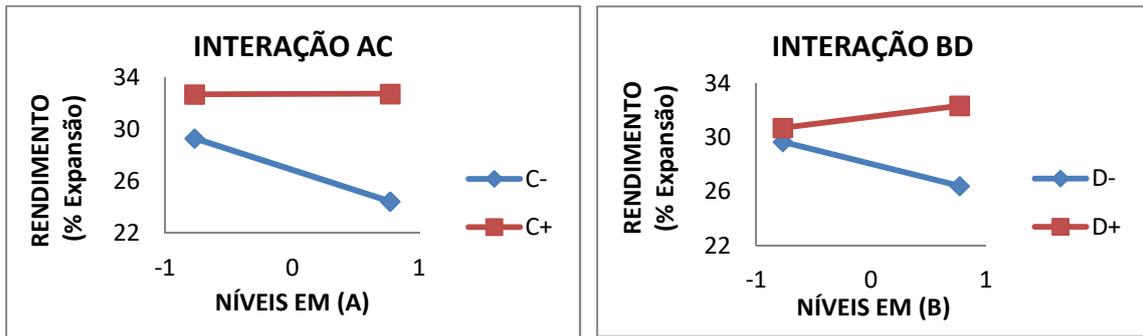


**Figura 21:** Efeitos dos fatores na expansão da mistura ABS/PVC.

A Tabela 17 ilustra o nível de significância para cada fator estudado.

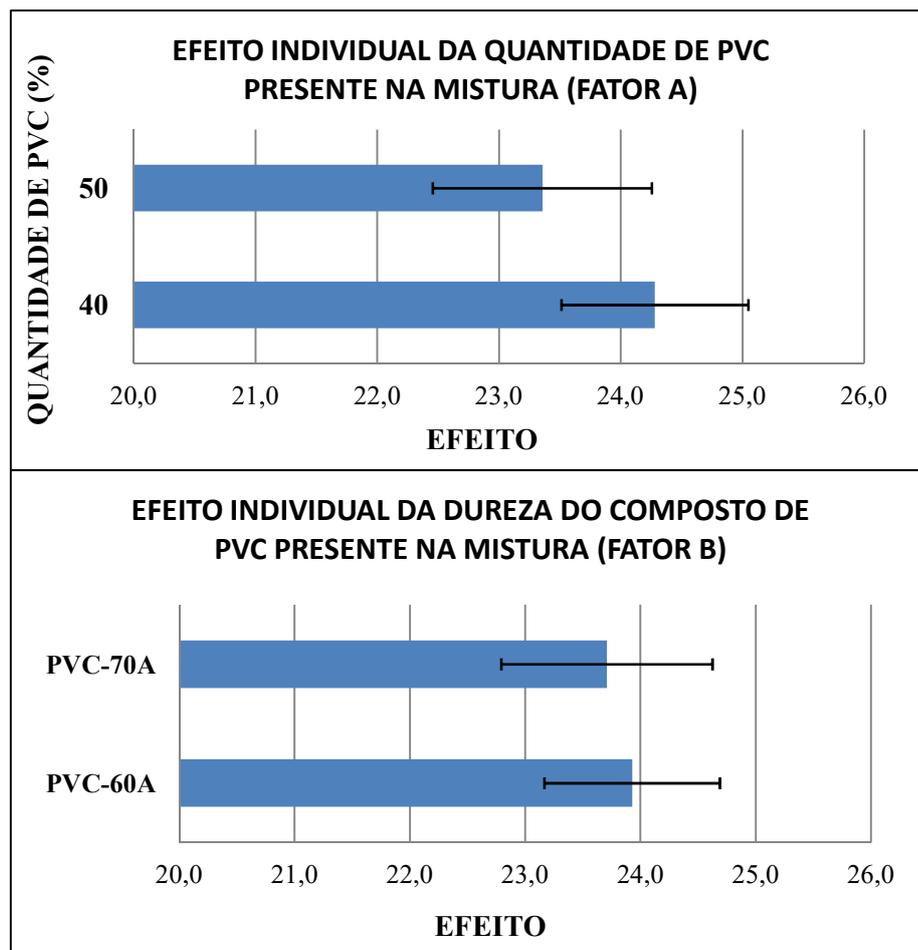
**Tabela 17:** Nível de significância em (%) para os fatores e interações.

FATOR	NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA (%)
A + BCD	9,90
B + ACD	1,10
C + ABD	58,16
D + ABC	20,62
AB + CD	0,01
AC + BD	10,20
BC + AD	0,00



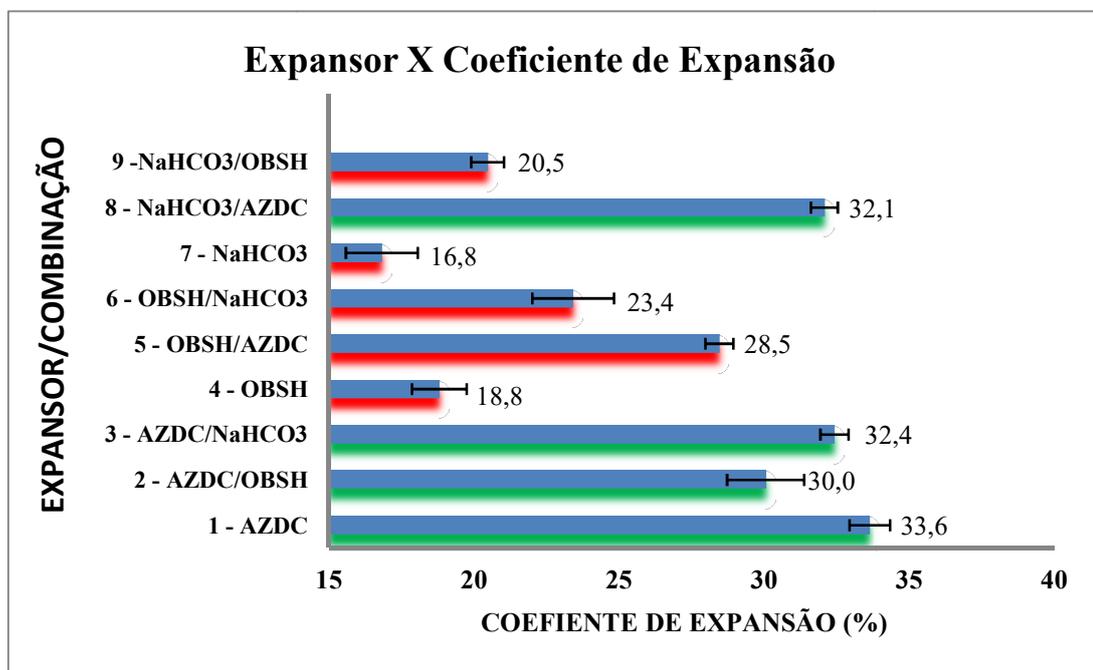
**Figura 22:** Gráficos das interações AC (quantidade de PVC com quantidade de expansor) e BD (dureza do PVC com expansor secundário).

Os fatores A (quantidade de PVC) e B (dureza do PVC) não foram estatisticamente significantes para o processo, no entanto, para fins de seleção de quantidade e dureza de composto de PVC para ser aplicado na próxima etapa do projeto foram analisadas as médias individuais destes fatores, ilustrados no gráfico da Figura 23.



**Figura 23:** Diferença de efeito para as quantidades de ABS e dureza do PVC aplicados na mistura ABS/PVC.

Os expansores/combinações foram avaliados através das médias das amostras obtidas, o resultado é ilustrado na Figura 24.



**Figura 24:** Coeficiente de expansão para os expansores e combinações.

Os expansores/combinações que apresentaram o melhor rendimento (sombreados em verde) foram respectivamente o azodicarbonamida (1), o azodicarbonamida combinado com o bicarbonato de sódio (3), o bicarbonato de sódio combinado com o azodicarbonamida (8) e o azodicarbonamida combinado com o oxibis(benzeno-sulfonil-hidrazida) (2), com melhores resultados para 1,05% de aplicação de expansor aplicado à mistura de ABS/PVC com 62% de resina de ABS e 38% de composto de PVC dureza 60 *Shore A*.

### 4.3 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

#### 4.3.1 Determinação da Densidade dos Corpos de Prova

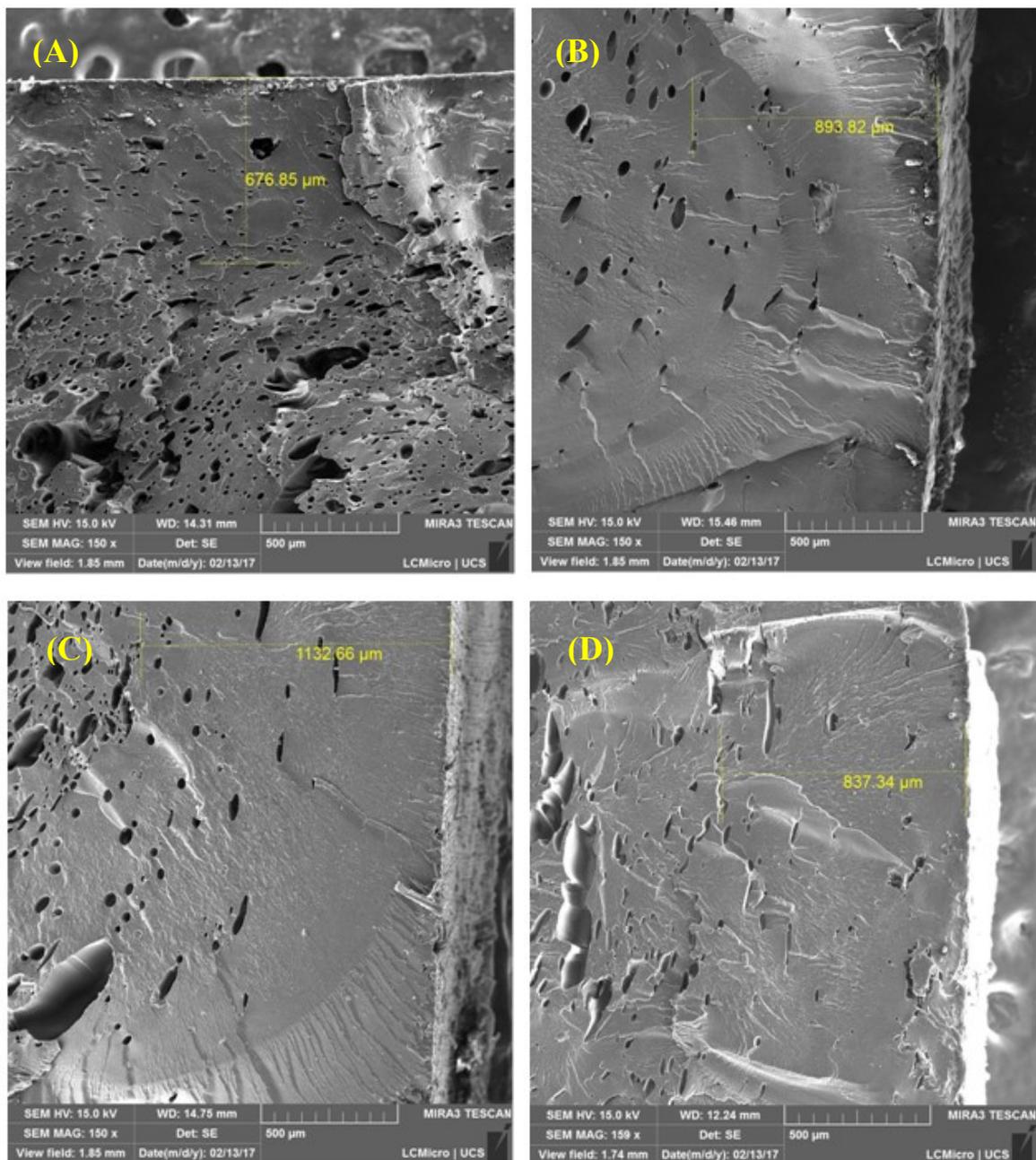
A Tabela 18 ilustra as massas dos corpos de prova utilizados para as análises de resistência ao impacto, resistência à tração, resistência à compressão e resiliência.

**Tabela 18:** Massa das amostras utilizadas para a caracterização.

<b>CORPOS DE PROVA PARA IMPACTO (3 AMOSTRAS)</b>		
	<b>MASSA (g)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	6,32	0,026
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	6,29	0,025
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	6,32	0,038
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	6,34	0,060
<b>CORPOS DE PROVA PARA TRAÇÃO (3 AMOSTRAS)</b>		
	<b>MASSA (g)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	21,45	0,046
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	21,59	0,016
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	21,09	0,032
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	21,53	0,070
<b>CORPOS DE PROVA PARA COMPRESSÃO (3 AMOSTRAS)</b>		
	<b>MASSA (g)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	13,45	0,038
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	13,49	0,026
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	13,52	0,032
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	13,55	0,032
<b>CORPOS DE PROVA PARA RESILIÊNCIA (3 AMOSTRAS)</b>		
	<b>MASSA (g)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	13,26	0,14
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	13,16	0,23
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	13,27	0,13
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	13,32	0,07

### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise de microscopia verificou-se que próximo à superfície do corpo de prova verifica-se uma faixa com menor incidência de células de expansão. Usou-se como critério de medição a faixa de transição entre a região expandida (núcleo) e a região com menor densidade de células (pele), como sendo a fronteira da camada densa (SAMPAIO, 2004). Os resultados são ilustrados na Figura 25 as micrografias das amostras ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) e ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5), E a Tabela 19 indica as espessuras de pele das amostras.

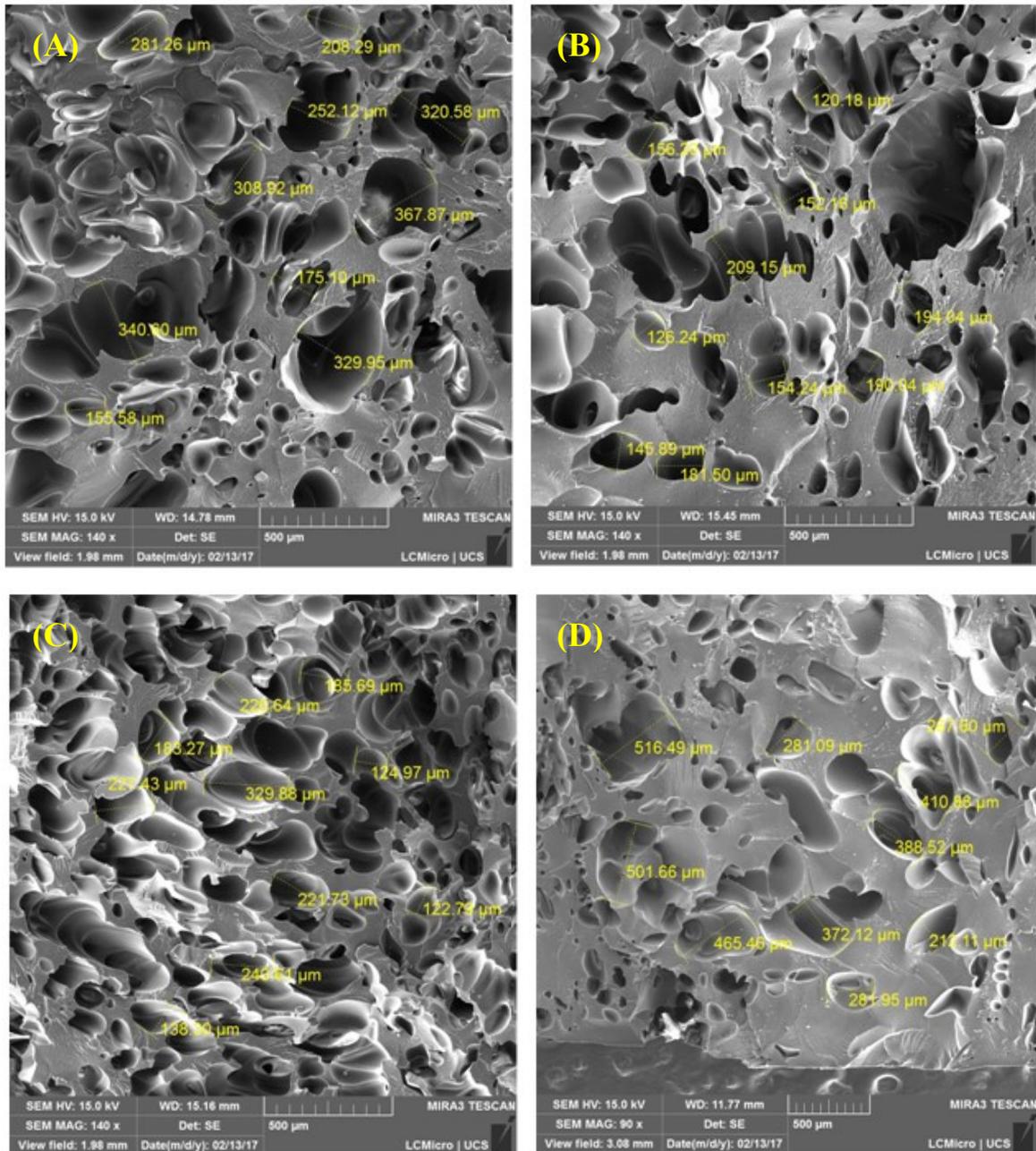


**Figura 25:** Microscopia da secção transversal da superfície das amostras (A) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), (B) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$  (1/0,5), (C) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5), (D) ABS/PVC-60A (62/38)  $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5).

**Tabela 19:** Medida de espessura de pele das amostras.

AMOSTRA	ESPESSURA DE PELE ( $\mu\text{m}$ )	AMPLIAÇÃO (X)
(A) - ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	680	150
(B) - ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$ (1/0,5)	890	150
(C) - ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	1130	150
(D) - ABS/PVC-60A (62/38) $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5)	840	150

A Figuras 26 apresenta as micrografias com as medidas dos diâmetros de células das amostras ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$  (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) e ABS/PVC-60A (62/38)  $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5), respectivamente.



**Figura 26:** Micrografia do núcleo das amostras (A) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), (B) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$  (1/0,5), (C) ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5), (D) ABS/PVC-60A (62/38)  $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5).

As médias de diâmetro dos poros medidos para cada amostra expandida são ilustradas na Tabela 20.

**Tabela 20:** Médias de medida dos diâmetros das células das amostras.

AMOSTRA	DIÂMETRO MÉDIO DAS CÉLULAS ( $\mu\text{m}$ )	AMPLIAÇÃO (X)
(A) - ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	291	140
(B) - ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$ (1/0,5)	163	140
(C) - ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	200	140
(D) - ABS/PVC-60A (62/38) $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5)	370	90

A razão entre a pele e o núcleo foi determinada como mostra a Equação 5.

$$\text{Razão da Pele}(\%) = \frac{Es_1 + Es_2}{h}$$

Equação 5

$Es_1$  – Espessura da pele superior (mm)

$Es_2$  – Espessura da pele inferior (mm)

$h$  – Espessura da amostra (mm)

Fonte: Adaptado de SAMPAIO, 2004.

A Tabela 21 ilustra a razão entre a pele e o núcleo das amostras utilizadas para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

**Tabela 21:** Razão entre a espessura da pele e o núcleo das amostras.

AMOSTRA	PELE (mm)	ESPESSURA DA AMOSTRA (mm)	RAZÃO ENTRE A PELE E O NÚCLEO (%)
ABSPVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	0,676	9,950	0,136
ABSPVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$ (1/0,5)	0,893	10,050	0,178
ABSPVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	1,132	9,900	0,229
ABSPVC-60A (62/38) $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5)	0,837	9,900	0,169

Para a natureza de aplicação para qual o material está sendo desenvolvido, devido a processos posteriores como colagem e colocação de pregos ou parafusos, o melhor resultado é maior razão entre a pele e o núcleo.

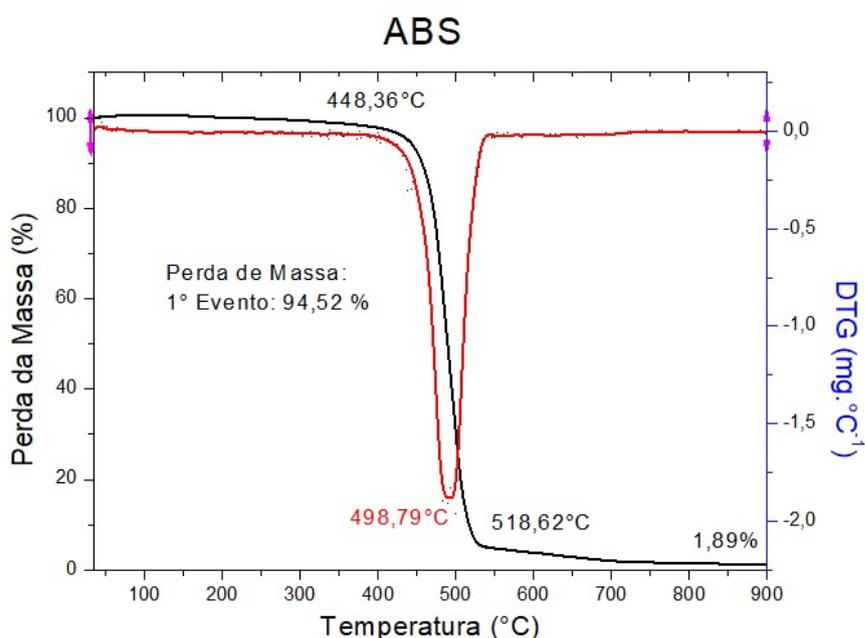
### 4.3.3 Termogravimetria (TGA)

As temperaturas características obtidas na TG e DTG para os compostos utilizados na fabricação das amostras são apresentadas na Tabela 22.

**Tabela 22:** Temperaturas apresentadas na TG e DTG dos materiais.

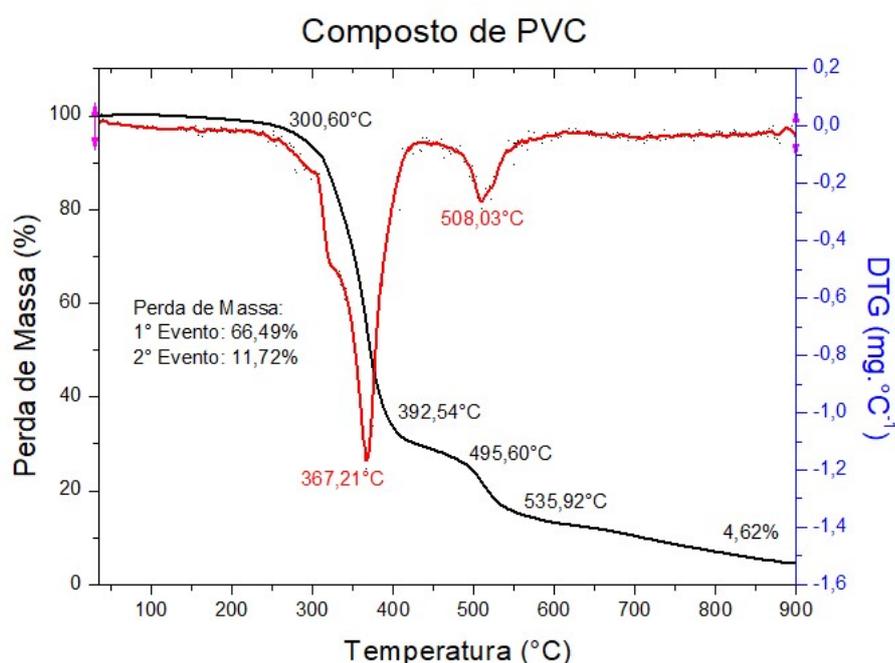
AMOSTRA	EVENTO	TEMPERATURA DE INÍCIO DE PERDA DE MASSA (°C)	TEMPERATURA MÁXIMA DE DEGRADAÇÃO (°C)	TEMPERATURA FINAL DE PERDA DE MASSA (°C)	PERDA DE MASSA (%)	RESÍDUO FINAL (%)
ABS	1	448,36	498,79	518,62	94,52	1,89
PVC-60A	1	300,60	367,20	392,54	66,49	4,62
	2	495,60	508,03	535,92	11,72	
ABS/PVC-60A (62/38)	1	325,28	339,31	360,98	25,46	1,97
	2	492,74	508,84	514,79	53,96	

A termografia da resina de ABS (Figura 27) apresentou apenas um evento de degradação com temperatura de início de perda de massa em 448 °C e temperatura final de perda de massa em 514 °C e pico máximo de degradação em 498 °C; o resíduo final para a resina de ABS foi de 1,89%. Segundo KUREK (2015) a degradação do ABS pode ser considerada a mesma de seus constituintes, começando na região do butadieno e em seguida passando para a parcela de acrilonitrila-estireno, KUREK (2015) percebeu o primeiro pico de degradação do ABS em 400 °C, com temperatura final de degradação em aproximadamente 480 °C.



**Figura 27:** Termografia do ABS.

O composto de PVC puro (Figura 28) apresentou dois eventos de degradação, o primeiro evento com início em 300 °C e pico de degradação em 367 °C terminando em 392 °C, com uma perda de massa de 66,49% do composto, DA SILVA, (2016) caracterizou o plastificante utilizado neste trabalho (DOCH) e constatou a total perda de massa do plastificante em até 316 °C, isto indica que a perda do plastificante se encontra dentro do primeiro evento de perda de massa do composto de PVC, o segundo evento de perda de massa do composto de PVC inicia em 495 °C com pico de degradação em 508 °C e termina em 535 °C, com uma perda de massa de 11,72%, resíduo final de 4,62%, segundo BANEGAS (2011) em seu estudo, o PVC puro apresentou o primeiro pico de degradação próximo de 245 °C - 390 °C, sofrendo uma perda de aproximadamente 54% de massa, que representa a eliminação de HCl. No segundo estágio a temperatura de degradação máxima foi 476 °C e a perda de massa foi 23%. Relacionou esta perda de massa com a degradação das insaturações pela eliminação do HCl, a massa residual foi de aproximadamente 17,5%. Para BANEGAS (2011), na análise do plastificante o pico máximo de degradação foi de 299 °C e a perda de massa foi de 99,6% [52].



**Figura 28:** Termografia do Composto de PVC.

A Figura 29 ilustra a termografia da mistura polimérica ABS/PVC-60A (62/38) apresentando dois eventos de degradação; no primeiro evento a temperatura inicial de degradação foi de 325 °C, com pico máximo em 339°C terminando em 360 °C, com perda de massa de 25,46%; o segundo evento teve início em 492°C, com pico máximo em 508°C e

termino em 540°C; a perda de massa do segundo evento foi de 53,96%, e o resíduo final da mistura de ABS/PVC foi de 1,97%. Com relação aos materiais puros a mistura polimérica elevou a temperatura de início de degradação de 300°C do PVC para 325°C, e manteve a de final de degradação de do ABS.

Para KUREK (2015) as misturas de ABS/PVC se comportaram de forma similar a proporção dos componentes de ABS e PVC, em seus experimentos observou que o PVC puro e as misturas de ABS/PVC apresentaram dois eventos de perda de massa [49].

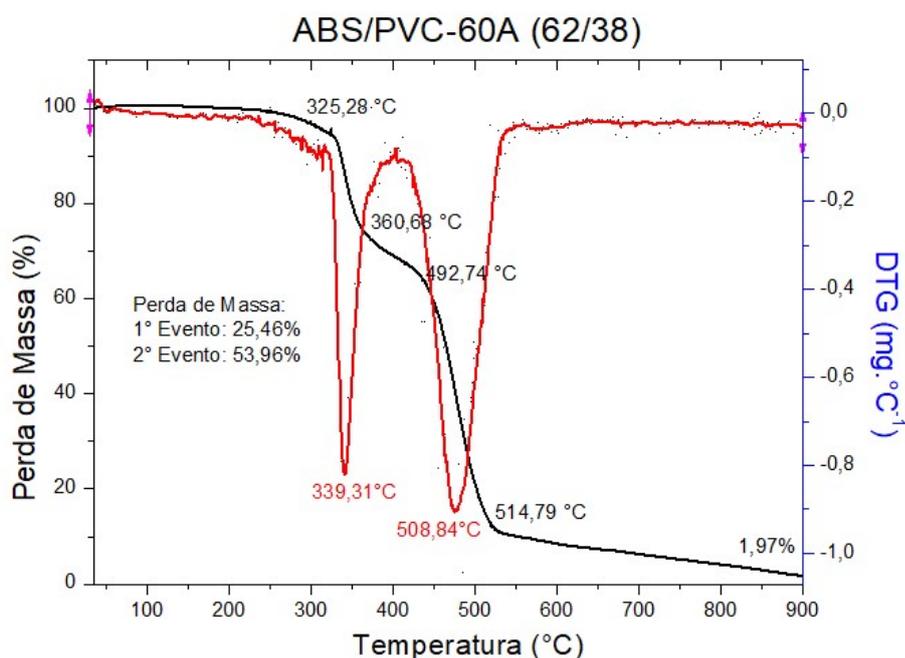
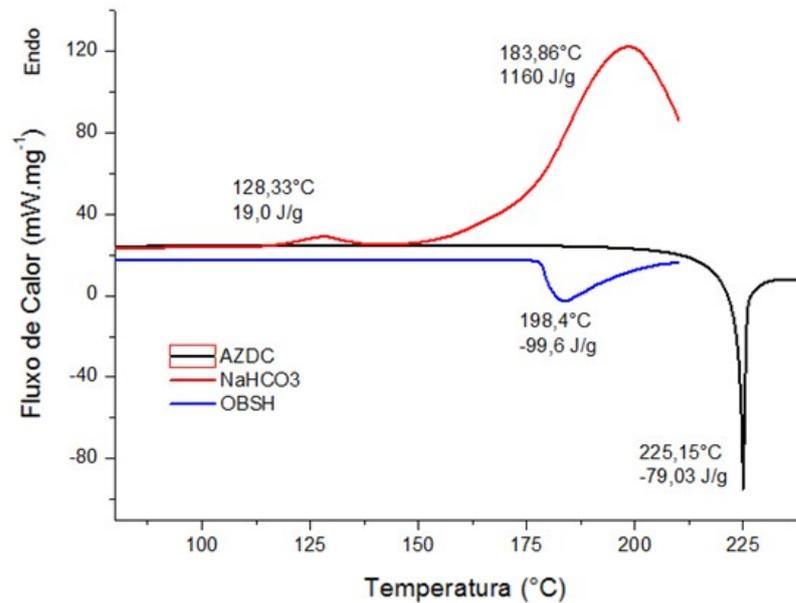


Figura 29: Termografia da Mistura ABS/PVC-60A (62/38).

Todas as amostras após o processamento e expansão apresentaram o mesmo comportamento, com curvas similares a da mistura polimérica pura.

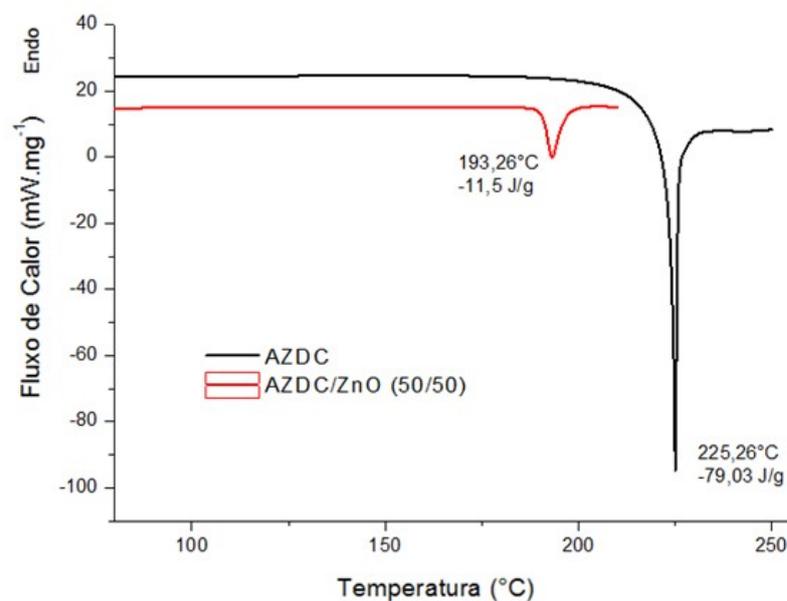
#### 4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC dos expansores AZDC, NaHCO<sub>3</sub>, OBSH, ilustra na Figura 30 que a temperatura de decomposição dos expansores puros (entre 184 e 225°C) está acima da temperatura na qual a mistura ABS/PVC-60A foi processada (176°C), sendo a azodicarbonamida o expansor com temperatura de pico de decomposição mais distante da temperatura de processamento (225°C), 49 °C acima, o OBSH mostrou uma temperatura de pico de decomposição (198°C), 22°C acima da temperatura que foi processada a mistura, e o NaHCO<sub>3</sub> ficou com (184°C), 8°C acima da temperatura de processamento (176°C).



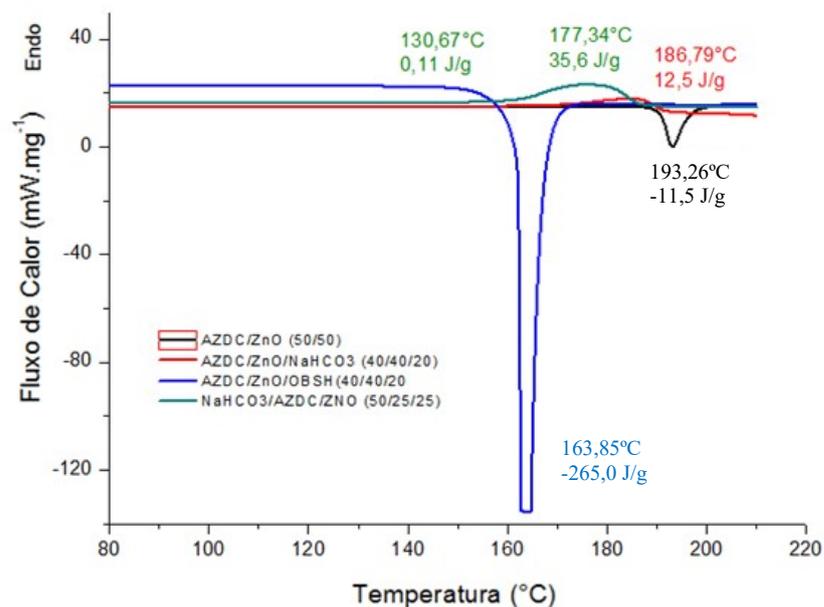
**Figura 30:** Análise de DSC dos expansores AZDC, NaHCO<sub>3</sub>, e OBSH.

A Figura 31 ilustra o gráfico de DSC de uma mistura com azodicarbonamida e óxido de zinco, conforme descrito por EAVES (2004), a adição de óxido de zinco reduz a temperatura de decomposição da azodicarbonamida.



**Figura 31:** Análise de DSC da azodicarbonamida pura e com 50% de óxido de zinco.

A adição de 50% de óxido de zinco na azodicarbonamida reduziu sua temperatura de degradação em 32°C. A Figura 32 ilustra os gráficos de DSC dos expansores com maior rendimento de expansão para a mistura ABS/PVC-60A.



**Figura 32:** Análise de DSC dos expansores AZDC/ZnO (50/50), AZDC/ZnO/NaHCO<sub>3</sub> (40/40/20), AZDC/ZnO/OBSH (40/40/20) e NaHCO<sub>3</sub>/AZDC/ZnO (50/25/25).

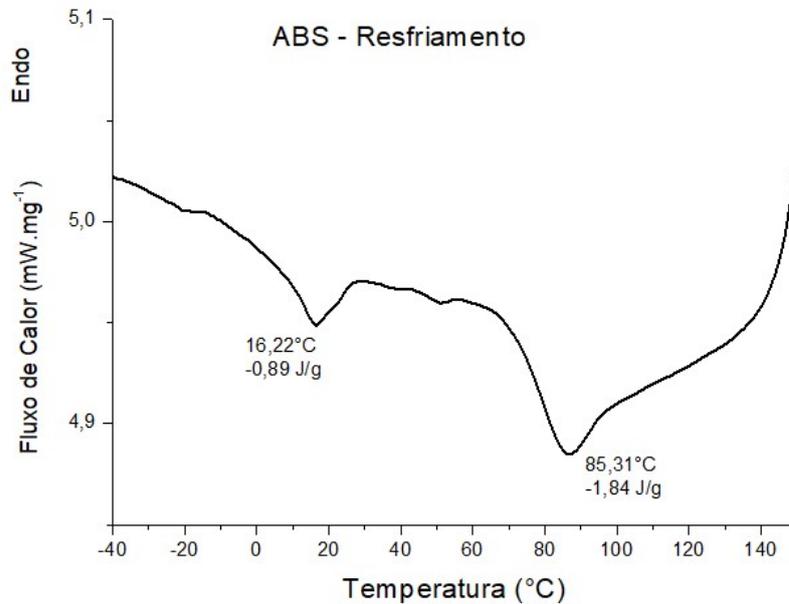
A mistura AZDC/ZnO (50/50) ficou com a temperatura de pico de decomposição em 193,26°C, a mistura AZDC/ZnO/NaHCO<sub>3</sub> (40/40/20) ficou com a temperatura de pico em 186,79°C, as misturas que mostraram maior compatibilidade com a temperatura de processamento da mistura ABS/PVC-60A foram NaHCO<sub>3</sub>/AZDC/ZnO (50/25/25) com temperatura de decomposição igual a temperatura de processamento da mistura (177°C) e AZDC/ZnO/OBSH (40/40/20) com temperatura de decomposição 13°C abaixo da temperatura de processamento da mistura.

A Tabela 23 ilustra os dados de temperaturas, a entalpia e a possível causa do evento obtidos nas análises de DSC para o ABS puro, para o composto de PVC e para a mistura ABS/PVC-60A.

**Tabela 23:** Temperaturas dos picos apresentados nas análises de DSC.

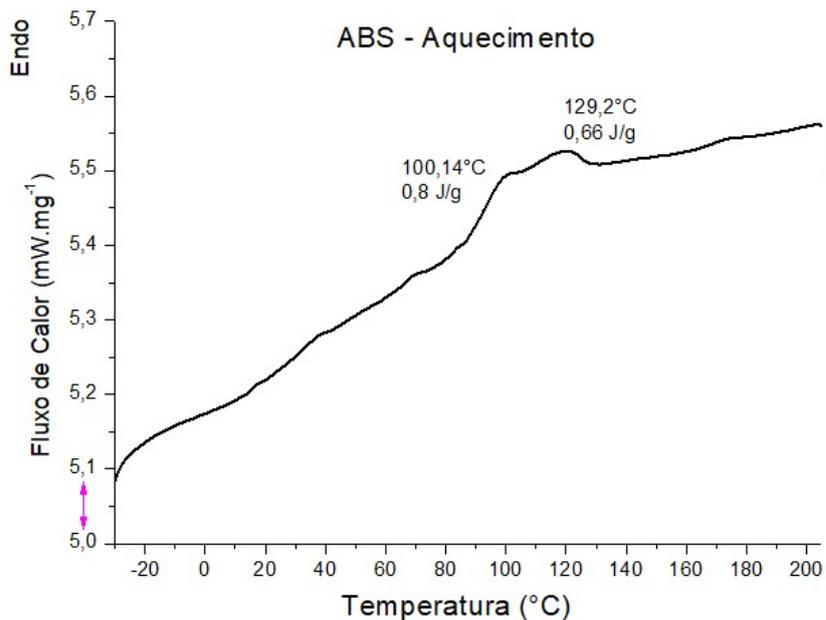
	TC 1 (°C)	ENTALPIA (J/g)	TC 2 (°C)	ENTALPIA (J/g)
ABS	85,31	-1,84	16,22	-0,89
PVC-60A	50,95	-0,58	23,1	-0,32
ABS/PVC-60A (62/38)	88,21	-1,94	51,88	-0,12
	TG (°C)	ENTALPIA (J/g)	TM 1 (°C)	ENTALPIA (J/g)
ABS	100,14	0,8	129,2	0,66
PVC-60A	97,87	0,27	171,98	0,27
ABS/PVC-60A (62/38)	97,82	0,93	120,67	0,56

Conforme ilustra a Figura 33 a resina de ABS apresentou no resfriamento dois picos exotérmicos, a 85,31°C e 16,22 °C que podem estar relacionados com a transição cristalina (TC) do material.



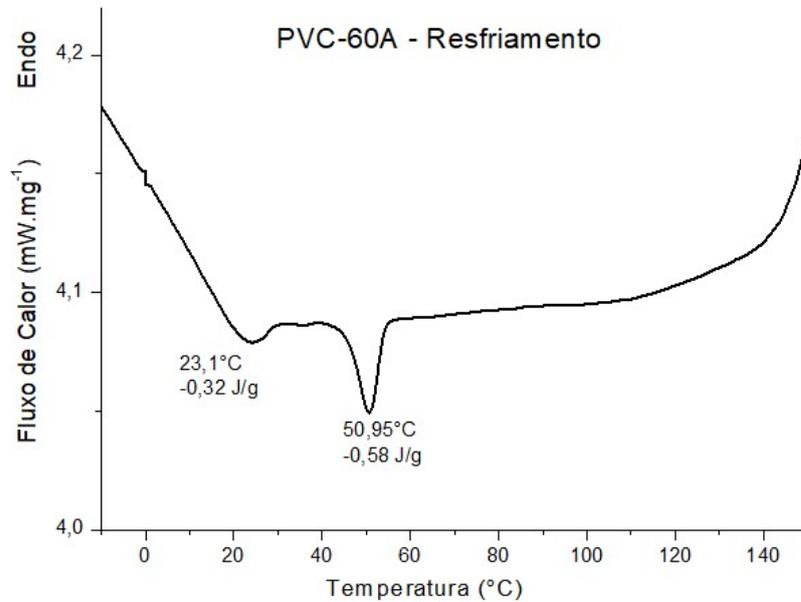
**Figura 33:** Curva de DSC para o resfriamento da resina de ABS.

Na segunda corrida do aquecimento (Figura 34) apresentou dois picos endotérmicos a 99,26 e 129,2°C, o primeiro pico está relacionado com a transição vítrea (TG) e o segundo com a fusão cristalina (TM) do material.



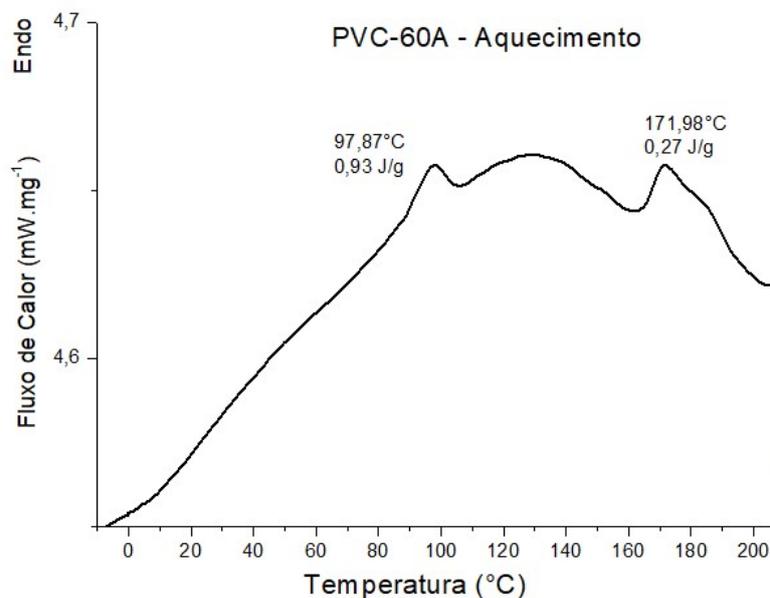
**Figura 34:** Curva de DSC para o aquecimento da resina de ABS.

O gráfico das curvas de DSC para a amostra do composto de PVC plastificado com dureza 60 Shore A apresentou no resfriamento (Figura 35) dois picos exotérmicos, a 23,1 e 50,95°C que podem estar relacionados com a transição cristalina (TC) do material.



**Figura 35:** Curva de DSC para o resfriamento do composto de PVC.

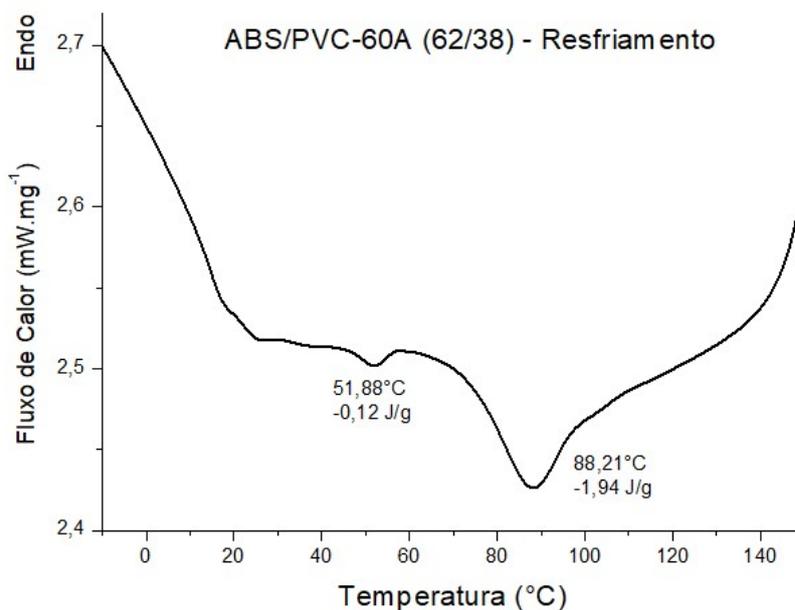
Na segunda corrida de aquecimento (Figura 36) o gráfico de DSC do composto de PVC apresentou dois picos endotérmicos a 97,87 e 171,28°C, o primeiro pico pode estar relacionado com a transição vítrea (TG) e o segundo pode estar relacionado com temperatura de transição cristalina.



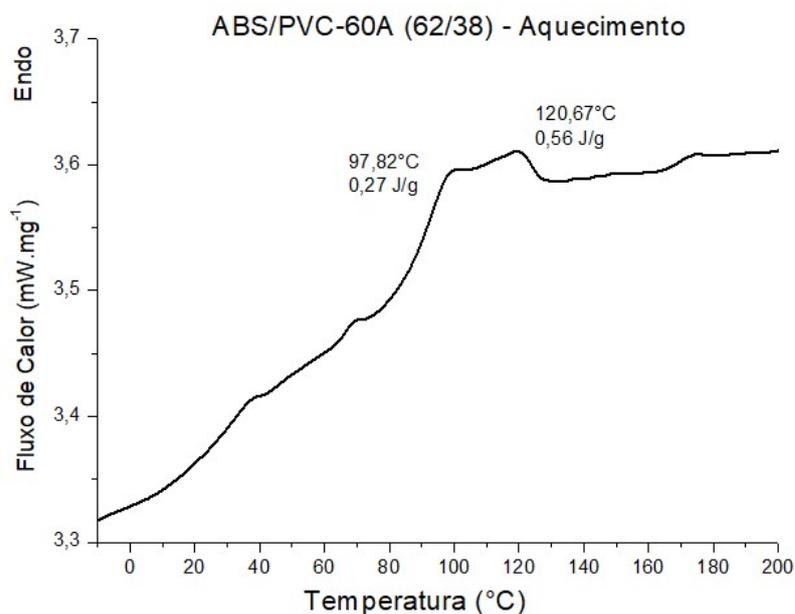
**Figura 36:** Curva de DSC para o 2º aquecimento do composto de PVC.

Segundo RODOLFO et. al. (2006) a TG e a TM de um polímero plastificado diminui proporcionalmente ao aumento de plastificante na formulação do composto, esta diminuição ocorre porque os plastificantes atuam entre as cadeias poliméricas, afastando-as. O afastamento provocado reduz as forças de atração intermoleculares secundárias, consequentemente reduzindo o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia.

A Figura 37 e a Figura 38 representam as curvas de DSC para as amostras da mistura ABS/PVC-60A (62/38) para a corrida de resfriamento e 2º aquecimento respectivamente, a análise apresenta os mesmos picos encontrados na amostra de ABS puro e do composto de PVC, os picos da mistura polimérica apresentaram uma variação de posição em relação aos seus componentes puros, DIAO (2006) observou que na mistura com 80% de ABS e 20% de PVC rígido, a TG do PVC aumentou em 2°C enquanto que a TG do ABS caiu 3,1 °C, Segundo KULSHRESHTHA et. al. (1988), a compatibilidade pode ser mensurada com a aproximação das temperaturas de transição vítrea dos materiais, a TG da fração de SAN do ABS, sofre uma redução de 10 a 15 °C quando misturado com o PVC para formar uma mistura polimérica.



**Figura 37:** Curva de DSC para o resfriamento da mistura ABS/PVC-60A.



**Figura 38:** Curva de DSC para o 2º aquecimento da mistura ABS/PVC-60A.

JIN et. al., (1998) analisou três misturas poliméricas ABS/PVC (50/50) com variação de resina de ABS (quantidade de butadieno presente na fórmula), e obtiveram duas temperaturas de transição vítrea para cada material, a primeira TG apresentou temperaturas de 77,1°C e entalpia de 0,12 J/g para a primeira mistura, 78,8 °C com entalpia de 0,10 J/g para a segunda e 81,5 °C com entalpia de 0,07 J/g para a terceira, a segunda TG apresentou 102,8 °C e entalpia de 0,25 J/g para a primeira mistura, 102,4°C com entalpia de 0,24 para a segunda e 102,1°C com entalpia de 0,23 J/g para a terceira mistura.

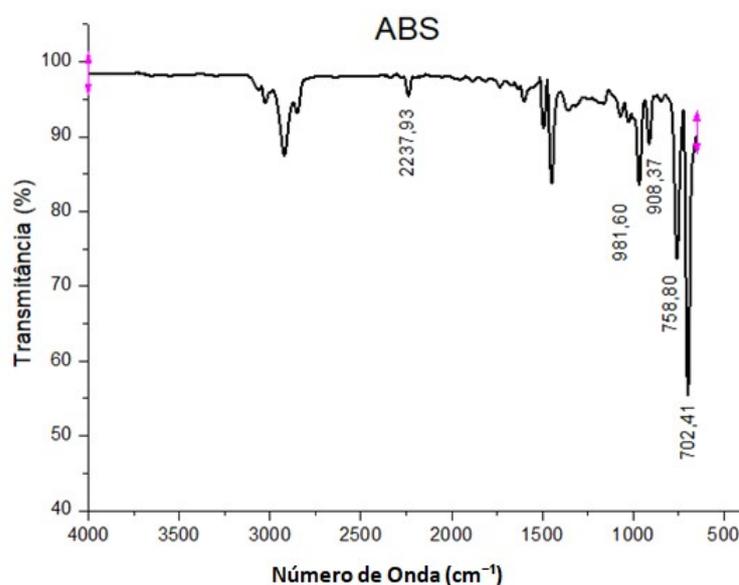
O deslocamento da TG do ABS puro (99,26 °C) em relação à TG apresentada pelas amostras das misturas poliméricas (de 93 a 97 °C) foi similar ao resultado encontrado por DIAO (2006) em seus experimentos, e demonstra que o material resultante é parcialmente miscível. Em misturas poliméricas imiscíveis, em que há separação de fases, as transições vítreas estão em temperaturas idênticas ao de seus componentes puros. Em polímeros parcialmente miscíveis as transições vítreas ocorrem a temperaturas deslocadas em relação à TG de seus componentes puros, este deslocamento é maior e proporcional a condições favoráveis às interações entre os componentes da mistura polimérica [56].

As misturas de ABS/PVC depois de injetadas e expandidas apresentaram os mesmos picos e em temperaturas similares as encontradas na amostra de ABS/PVC sem expansão.

### 4.3.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

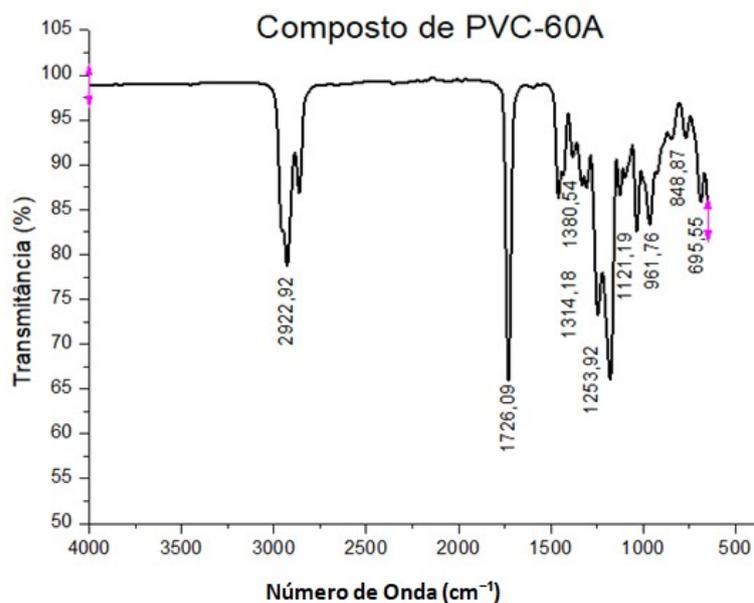
Inicialmente foram caracterizados o ABS puro, o composto de PVC e a mistura de ABS/PVC, a Figura 39 apresenta os principais picos utilizados como parâmetro de análise da resina de ABS utilizada para a confecção das amostras.

Conforme CRISTOVAN (2009) observou em sua análise o espectro de ABS obtido por FTIR apresenta um pico de absorção na região de  $2240\text{ cm}^{-1}$  atribuído à deformação axial da nitrila do grupamento acrilonitrila, a absorção na região de  $758\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento do plano das ligações C-H do anel aromático do estireno do ABS, em  $990$  e  $910\text{ cm}^{-1}$  é proveniente aos grupamentos 1,4 trans butadieno e 1,2 butadieno, respectivamente, a absorção em  $700\text{ cm}^{-1}$  é proveniente ao estiramento no plano dos grupos 1,4 cis-butadieno presente no ABS.



**Figura 39:** Análise de FTIR da resina de ABS.

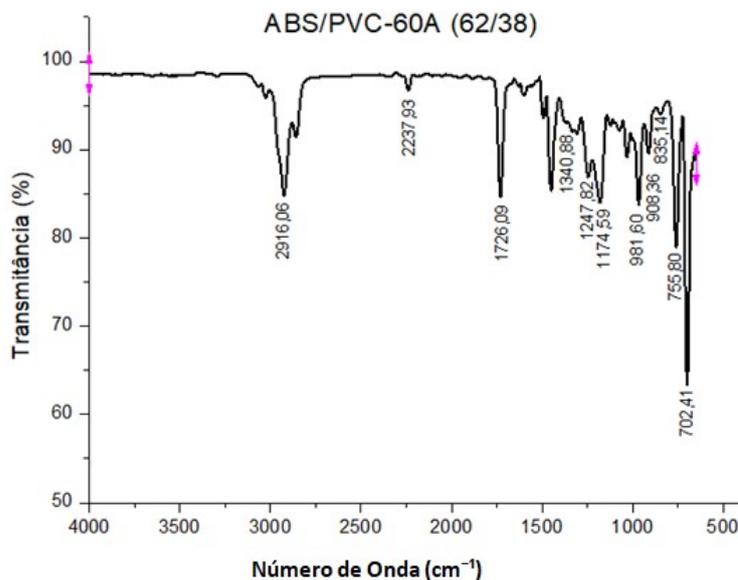
A Figura 40 apresenta os principais picos utilizados como parâmetro de análise do composto de PVC utilizado para a confecção das amostras.



**Figura 40:** Análise de FTIR do composto de PVC.

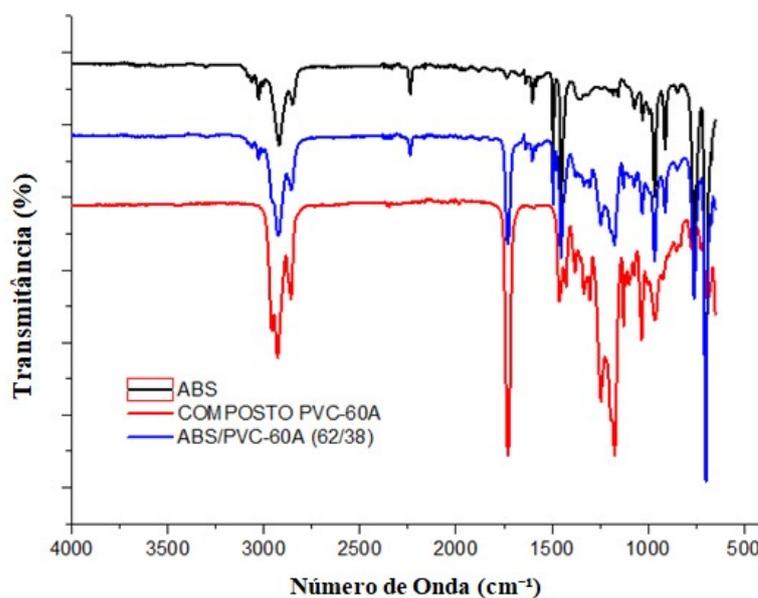
A análise de FTIR do composto de PVC revelou as bandas características do PVC e do plastificante utilizado. Segundo SILVERSTEIN (2005), o espectro FTIR do PVC apresenta bandas em  $1250\text{ cm}^{-1}$  referente ao  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ , duas bandas em  $695\text{ cm}^{-1}$  e  $624\text{ cm}^{-1}$ , referentes às ligações  $\text{C-Cl}$ , e uma banda referente a ligações  $\text{C-H}$  em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$ . DA SILVA (2016) em sua análise identificou a banda em  $1368\text{ cm}^{-1}$  e atribuiu à deformação angular em  $\text{CH}_3$ , as bandas em  $649$ ,  $680$  e  $834\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento de  $\text{C-Cl}$ , as bandas em  $1160$  e  $1259\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a deformações angulares de  $\text{CH-Cl}$  e  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ , e a banda em  $957\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular fora do plano do grupo  $\text{C-Cl}$ , a banda em  $1724\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às deformações axiais do ester do plastificante, e a banda em  $1337\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformações axiais do grupamento  $\text{C-O}$ .

A Figura 41 apresenta os principais picos de absorção utilizados como parâmetro de análise da mistura de ABS/PVC utilizada para a confecção das amostras. A análise dos picos obtidos na amostra da mistura de ABS/PVC revela os principais picos anteriormente encontrados nas análises individuais da resina de ABS e do composto de PVC.



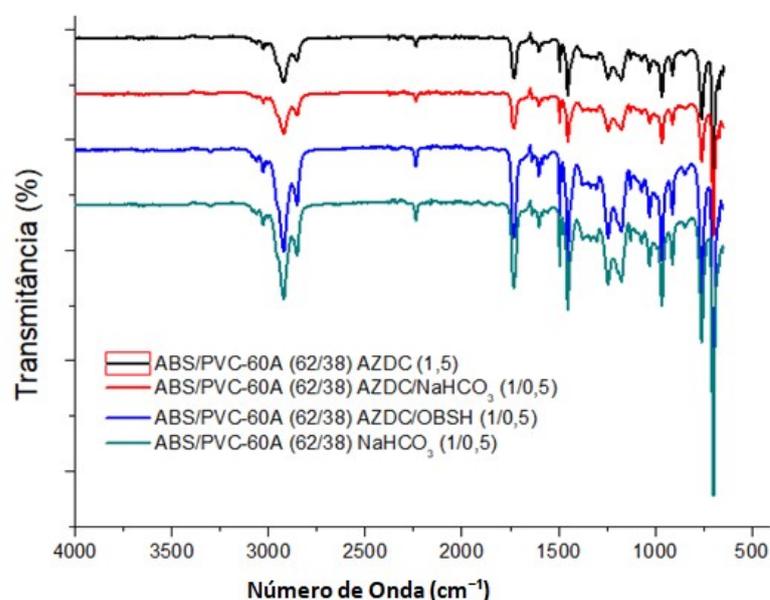
**Figura 41:** Análise de FTIR da mistura de ABS/PVC-60A (62/38).

A Figura 42 apresenta as análises da resina de ABS, do composto de PVC e da mistura polimérica de ABS/PVC sobrepostas; nesta imagem pode-se notar que o espectro da mistura de ABS/PVC é uma resultante dos espectros da resina de ABS e do composto de PVC, mostrando os mesmos picos anteriormente citados, mas com intensidades diferentes. As intensidades dos picos do espectro da mistura polimérica são menores em relação aos picos obtidos nas análises da resina de ABS e do composto de PVC.



**Figura 42:** Análise de FTIR do ABS, do composto de PVC e da mistura de ABS/PVC-60A (62/38).

A Figura 43 apresenta as análises sobrepostas das misturas de ABS/PVC expandidas pós-processamento por injeção; a imagem ilustra os espectros das amostras ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$  (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) e ABS/PVC-60A  $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5), a imagem ilustra que não foi possível a identificação de novos picos e/ou grupos funcionais em relação a resina de ABS, ao composto de PVC e a mistura de ABS/PVC.



**Figura 43:** Análise de FTIR da mistura de ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$  (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38)  $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5).

#### 4.3.6 Índice de Fluidez (MFI)

A Tabela 24 mostra os resultados do índice de fluidez para o ABS, PVC-60A, ABS/PVC-60A (62/38), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ $\text{NaHCO}_3$  (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38)  $\text{NaHCO}_3$ /AZDC (1/0,5), a Figura 44 ilustra graficamente os resultados da Tabela 24.

Tabela 24: Índice de fluidez das misturas.

MATERIAL	MFI (g/10 min) (4 amostras)
ABS	1,95±0,012
PVC-60A (200°C / 5 kg)*	105,08±0,198
ABS/PVC-60A	9,80±0,082
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	19,75±0,377
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	12,80±0,548
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	5,00±0,258
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	15,45±1,170

\* Para o composto de PVC-60A foi utilizado 5 kg devido à diferença de fluidez.

A presença do composto de PVC aumenta o índice de fluidez do ABS puro, como era de se esperar. Na análise do índice de fluidez com os expansores podemos perceber que a reação de decomposição do expansor químico modifica a fluidez do material diferentemente para cada mistura, a azodicarbonamida aumentou o índice de fluidez em 100% em relação à mistura ABS/PVC-60A, enquanto que a combinação de expansores AZDC/OBSH (1/0,5) reduziu o índice de fluidez em quase 100% em relação ao ABS/PVC-60A, a combinação AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5) aumentou o índice de fluidez em 30% em relação ao ABS/PVC-60A, a combinação NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5) aumentou o índice de fluidez em 58% em relação ao ABS/PVC-60A.

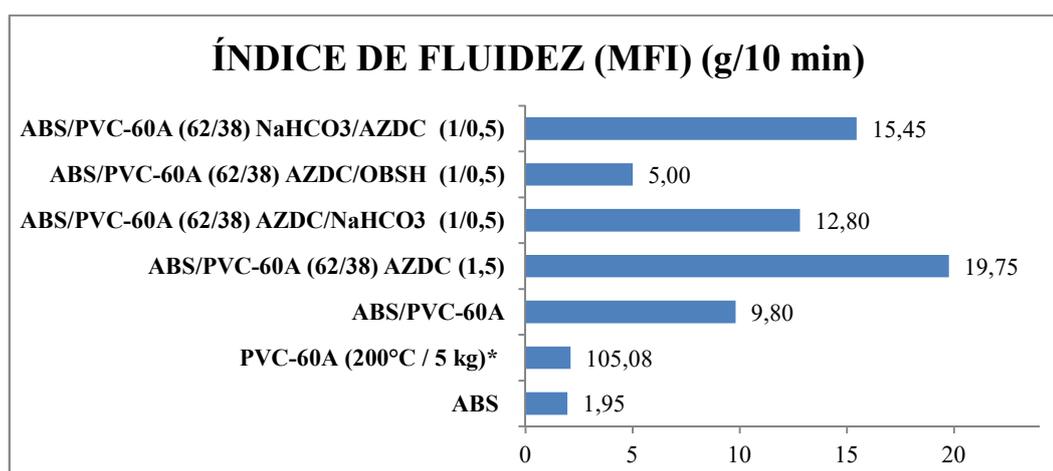


Figura 44: Gráfico para os resultados de índice de fluidez das amostras.

\* A escala para barra do gráfico relacionada com o composto de PVC foi reduzida em 50X devido à diferença de fluidez.

GENDRON (2005) e SHUTOV (1986) citam que a presença do gás formado pela decomposição de um agente de expansão em um polímero em processamento tem um efeito

de plastificante, que presos entre as moléculas do polímero reduzindo sua interação, podendo aumentar o índice de fluidez.

Na massa fundida polimérica em um sistema fechado a formação de gases pela decomposição do agente expensor faz com que aumente a pressão interna do sistema, alterando as características de fusão e fluxo. A redução do índice de fluidez pode estar relacionada com a decomposição prematura da combinação de expansores causada pela temperatura de ensaio (200°C) muito superior à temperatura de decomposição da mistura (163°C conforme observado na análise de DSC), o volume livre gerado pelo deslocamento das cadeias pode estar sendo preenchido pelo gás já formado, a presença do gás pode estar gerando uma maior pressão sobre as paredes do sistema, como resultado a redução de fluidez do material [18]. Neste caso LEE et. al. (2005) cita que a redução de temperatura pode ser uma solução para o aumento de pressão de processamento, para LEE et. al. (2005) a pressão de processamento deve ser maior que a pressão interna causada pelo gás [18].

#### 4.3.7 Resistência à Tração

Os dados de módulo elástico (E), alongamento na tensão máxima ( $\epsilon$ ) e resistência máxima à tensão ( $\sigma$ ) das amostras são descritos na Tabela 25.

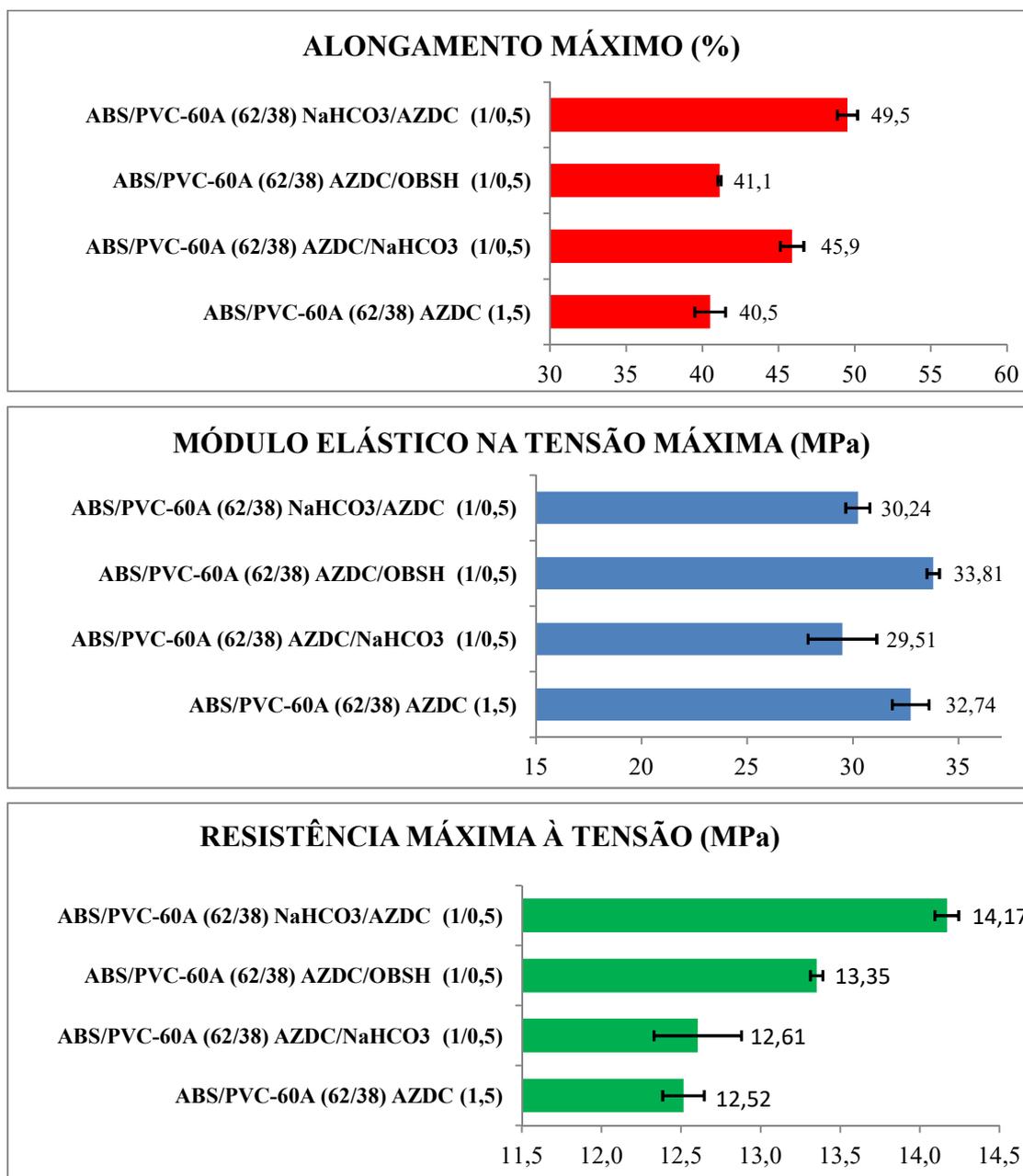
**Tabela 25:** Valores do alongamento máximo, módulo elástico e tensão máxima das amostras.

AMOSTRA	Alongamento Máximo $\epsilon$ (%)	Módulo Elástico na Tensão Máxima E (MPa)	Resistência Máxima à Tensão de Tração $\sigma$ (MPa)
ABS	39,50 $\pm$ 1,84	75,89 $\pm$ 2,57	29,83 $\pm$ 1,1
ABS/PVC	43,38 $\pm$ 0,49	48,68 $\pm$ 2,27	19,27 $\pm$ 0,71
PVC-60A	410 $\pm$ 15,7	6,18 $\pm$ 1,02	10,10 $\pm$ 0,89
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	40,519 $\pm$ 2,02	32,74 $\pm$ 1,74	12,51 $\pm$ 0,26
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	45,890 $\pm$ 1,54	29,50 $\pm$ 3,25	12,61 $\pm$ 0,55
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	41,129 $\pm$ 0,22	33,80 $\pm$ 0,59	13,35 $\pm$ 0,08
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	49,528 $\pm$ 1,34	30,23 $\pm$ 1,14	14,17 $\pm$ 0,15

Embora não haja alterações significativas entre as amostras, foi identificado que as amostras da mistura ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5) e ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO<sub>3</sub> obtiveram maiores valores de alongamento, as amostras ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) apresentaram maior valor de módulo elástico, enquanto que o menor valor de módulo elástico é apresentado pelas amostras ABS/PVC-60A (62/38)

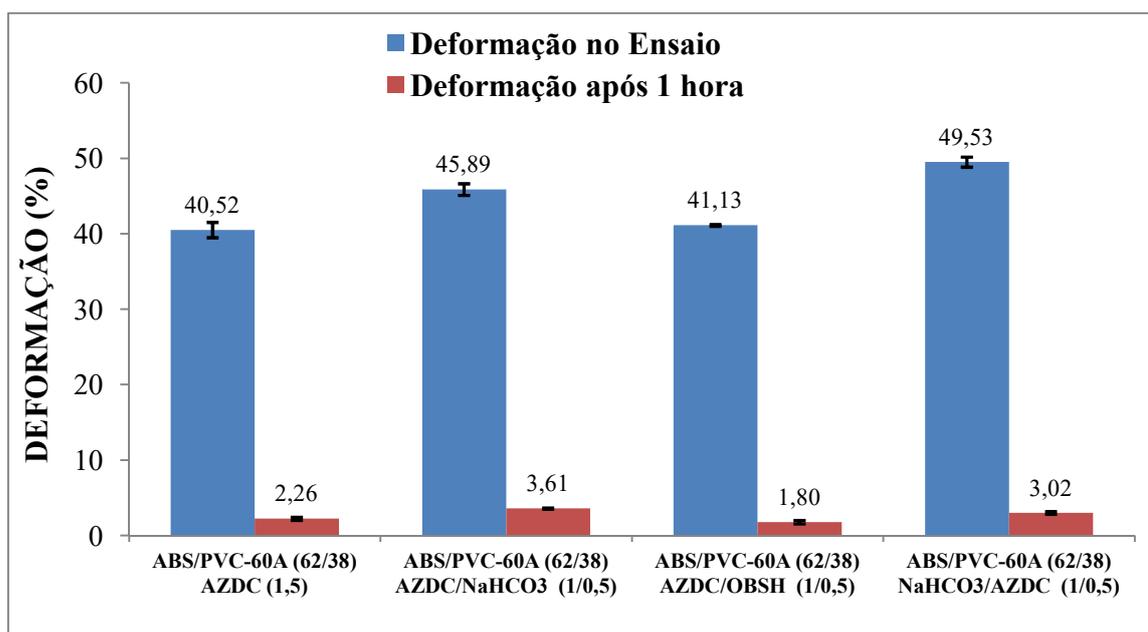
NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5), o melhor resultado de resistência máxima à tensão é visto na análise das amostras ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5). A menor variação de medidas (erro) é constatada nas amostras ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5).

A Figura 45 ilustra graficamente os resultados da Tabela 23.



**Figura 45:** Alongamento máximo, módulo elástico e resistência máxima à tensão.

O gráfico que representa a deformação do corpo de prova em ensaio e a deformação medida após 1 hora ilustrado na Figura 46 demonstra que os polímeros em estudo apresentam uma boa recuperação elástica, não possuem uma deformação plástica elevada.



**Figura 46:** Deformação máxima no ensaio (azul) e deformação medida após 1h (vermelho).

#### 4.3.8 Resistência à Compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em triplicata, a Tabela 26 apresenta os dados de módulo de compressão com 13% de deformação (E) das amostras injetadas com as misturas de ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) e ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5).

**Tabela 26:** Valores para o módulo de compressão das amostras.

AMOSTRA	MÓDULO DE COMPRESSÃO (MPa)
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	9,877 ± 0,32
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	9,974 ± 0,42
ABS/PVC60-A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	20,774 ± 0,58
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	19,652 ± 0,40

As amostras expandidas com azodicarbonamida combinado com oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazina) mostraram maiores propriedades de resistência à compressão, tendo o módulo de compressão (E) calculado conforme a Equação 6. A Figura 47 ilustra o gráfico com as cargas necessárias para deformar o corpo de prova em 13% e o gráfico com a deformação final medida após 1 hora.

As curvas obtidas para o gráfico de módulo de elasticidade *versus* deformação das misturas de ABS/PVC expandidas apresentam a região de deformação elástica, onde as células expandidas sofreram flexão ou flambagem elástica, se recuperando entre 98,6 e 99,3% com a retirada da carga, nesta fase a distensão das membranas das células estão no limite de elasticidade do polímero base, não ocorrendo ruptura do material, na segunda fase ocorreu um aumento da sollicitação, onde a tensão aumenta rapidamente sem que haja incremento significativo de deformação, nesta fase as células de expansão do polímero já estão comprimidas, então ocorre à compressão do próprio material do polímero base aumentando rápida e consideravelmente a resistência do corpo de prova.

Equação 6

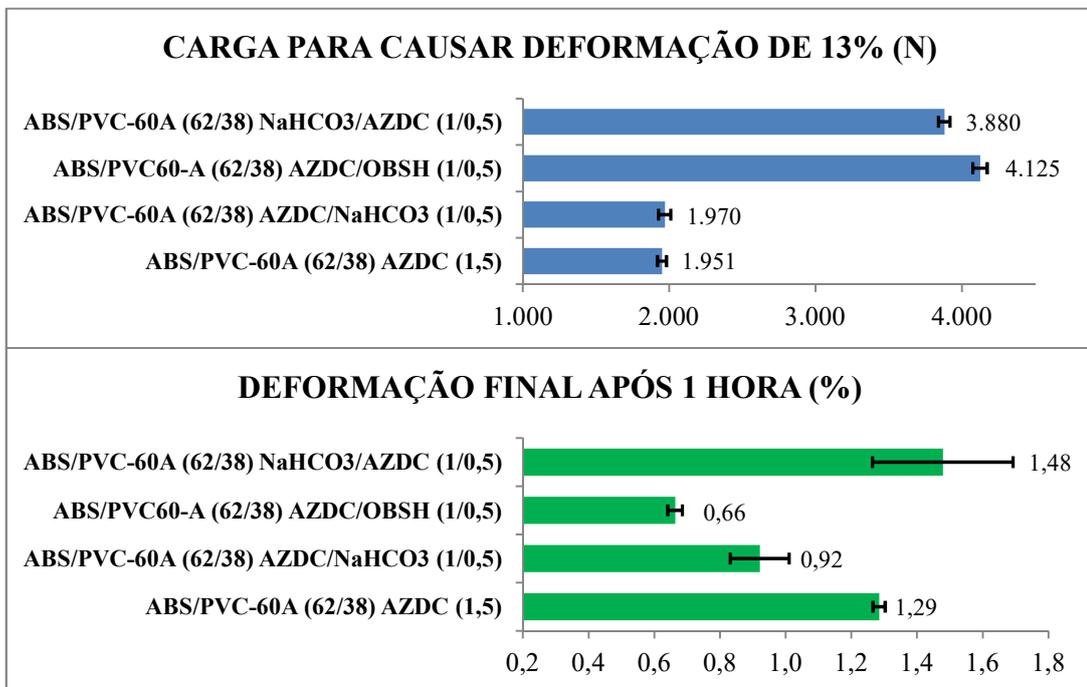
$$E = \frac{F \cdot l_0}{A \cdot \Delta l}$$

$F$  – Força, medida em Newton (N)

$A$  – Área da secção que é exercida a tensão, medida em metros quadrados (m<sup>2</sup>)

$\Delta l$  – variação do comprimento, medido em metros (m)

$l_0$  – Comprimento inicial, medido em metros



**Figura 47:** Carga necessária para deformar as amostras em 13% (azul), e deformação final das amostras medida após 1 hora (verde).

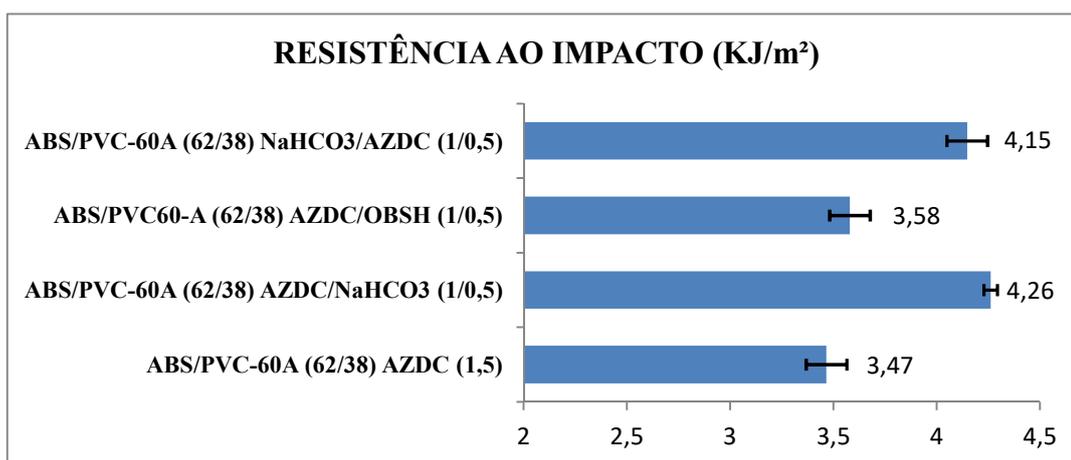
O gráfico da carga necessária para a deformação de 13% do corpo de prova e o gráfico de deformação final após 1 hora demonstram um melhor resultado para as amostras expandidas com azodicarbonamida combinado com oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida).

### 4.3.9 Resistência ao Impacto

A Tabela 27 lista os resultados de resistência ao impacto dos corpos de prova injetados com a mistura polimérica de ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) e ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5). A Figura 48 ilustra os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto das amostras.

**Tabela 27:** Valores de resistência ao impacto das amostras.

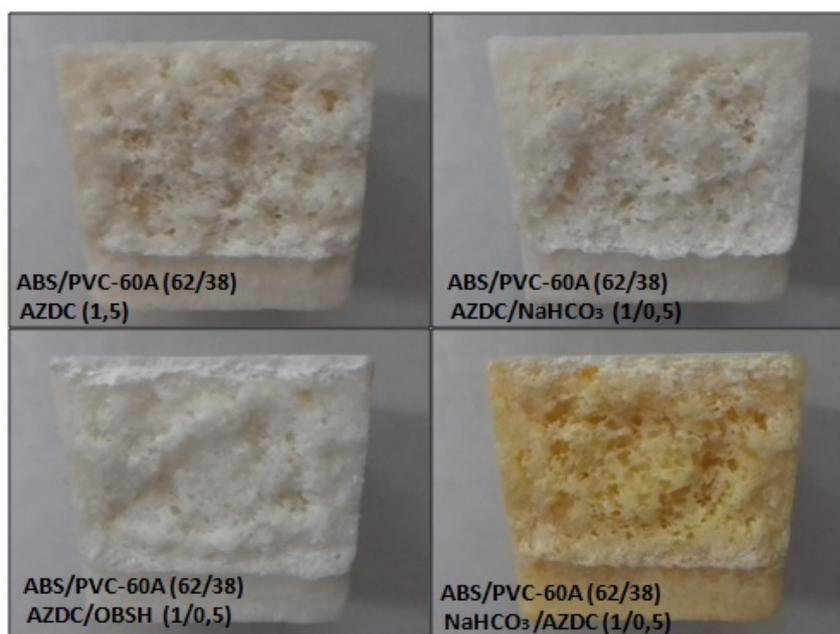
AMOSTRA	Resistência ao Impacto (KJ/m <sup>2</sup> )
ABS (datasheet)	29 (ISO 180-1A)
ABS/PVC-60A	22,23 ± 0,096
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	3,46 ± 0,098
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	4,26 ± 0,032
ABS/PVC60-A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	3,58 ± 0,098
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	4,15 ± 0,098



**Figura 48:** Resistência ao impacto das amostras.

As amostras expandidas com azodicarbonamida combinado com bicarbonato de sódio e bicarbonato de sódio combinado com azodicarbonamida apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto.

A Figura 49 ilustra a fratura dos corpos de prova injetados em ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) e ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5) , após o ensaio de resistência ao impacto.



**Figura 49:** Fratura dos corpos de prova ensaiados por impacto.

Os materiais em geral podem apresentar dois modos de fratura típicos em ensaios de resistência ao impacto, esta classificação é baseada na capacidade do material de apresentar ou não deformação plástica durante a fratura. Todo o processo de fratura envolve duas etapas, a iniciação e a propagação da trinca, o modo de fratura é fortemente dependente do mecanismo de propagação da trinca. Materiais dúcteis exibem níveis consideráveis de deformação plástica nas vizinhanças da trinca, e ocasionam uma elevada absorção de energia durante a propagação, em materiais frágeis ou vítreos deve ocorrer pouca ou nenhuma deformação plástica durante a fratura [50].

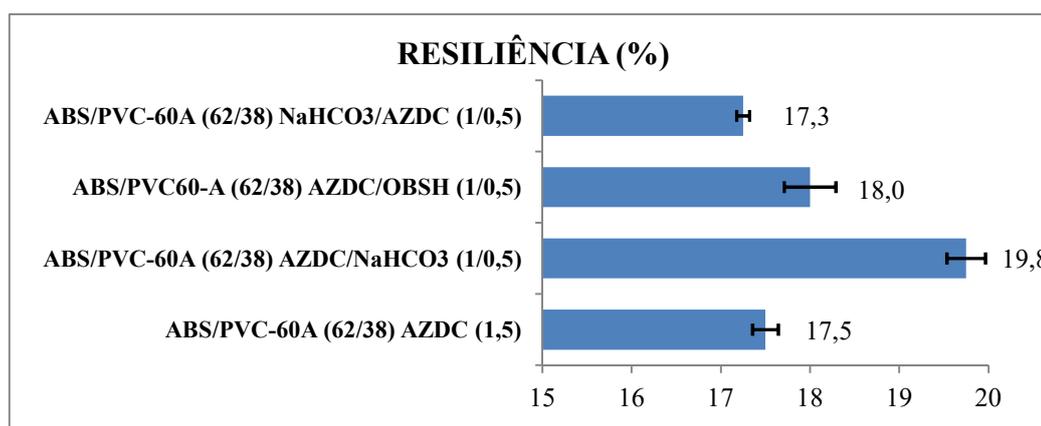
As fraturas da mistura de ABS/PVC expandidas não apresentaram deformação plástica nas vizinhanças da trinca, o que ocasiona uma redução na absorção de energia durante a propagação da trinca; os corpos de prova tiveram características de ruptura frágil, onde ocorre pouca ou nenhuma deformação plástica durante a fratura.

### 4.3.10 Resiliência

A Tabela 28 lista os dados de resiliência das amostras injetadas com a mistura polimérica de ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5), ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) e ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5). A Figura 50 ilustra os resultados obtidos de resiliência das amostras expandidas.

**Tabela 28:** Valores de resiliência das amostras.

AMOSTRA	RESILIÊNCIA (%)
ABS	43,3 ± 0,16
PVC-60A	13,9 ± 0,29
ABS/PVC-60A	34,0 ± 0,46
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	17,5 ± 0,29
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO <sub>3</sub> (1/0,5)	19,75 ± 0,43
ABS/PVC60-A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	18,00 ± 0,58
ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO <sub>3</sub> /AZDC (1/0,5)	17,25 ± 0,14



**Figura 50:** Resiliência das amostras.

Considerando que o material em desenvolvimento se destina ao uso na fabricação de componentes estruturais para calçados, o melhor resultado é esperado para o material com maior poder de absorção de impacto.

Os resultados obtidos no ensaio de resiliência demonstram que todas as amostras têm a predominância de um material absorvedor de energia. Embora não haja diferença significativa entre as amostras analisadas, as amostras expandidas com azodicarbonamida combinado com bicarbonato de sódio (ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/NaHCO<sub>3</sub> (1/0,5) têm o perfil mais elástico, enquanto que as amostras expandidas com bicarbonato de sódio combinado com azodicarbonamida (ABS/PVC-60A (62/38) NaHCO<sub>3</sub>/AZDC (1/0,5) possuem o perfil mais absorvedor de energia.

## 5 CONCLUSÕES

Através dos testes preliminares foi analisado que devido aos problemas com degradação e processamento, as melhores combinações de proporção para a mistura de ABS/PVC foram 52/48 e 62/48. Estas formulações foram utilizadas para a injeção de corpos de prova para a análise de coeficiente de expansão, utilizando como expansores o azodicarbonamida, o bicarbonato de sódio, o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida), e suas combinações.

A análise dos expansores identificou através de uma análise de projetos fatoriais que os fatores de maior significância para o processo são a quantidade de expansor aplicada ao material (58%) e a utilização de um expansor combinado ou composto (20,6%), na análise dos blocos os expansores ou combinações que atingiram uma média igual ou superior aos 30% de redução de densidade, contratada no início do projeto, foram o azodicarbonamida puro, o azodicarbonamida combinado com o bicarbonato de sódio, o azodicarbonamida combinado com o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida) e o bicarbonato de sódio combinado com o azodicarbonamida.

A análise de densidade do estudo das propriedades garantiu que as amostras analisadas não apresentassem variação significativa de densidade que afetasse diretamente nos resultados das análises. A avaliação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou que o produto obtido através do processamento por injeção da expansão da mistura de ABS/PVC-60A (62/38) é um polímero expandido estrutural, pois apresenta uma pele distinta e um núcleo poroso, a amostra ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) apresentou melhor razão entre a pele e o núcleo (0,229) e melhor uniformidade das células de expansão.

Através da análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) observou-se que a mistura de ABS/PVC pode ser caracterizada como parcialmente miscível. Esta conclusão está baseada no fato de que as faixas de temperatura de transição cristalina, transição vítrea e fusão cristalina das amostras expandidas estão entre as faixas de transição do ABS e do composto de PVC. Na análise de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras da mistura de ABS/PVC expandidas foram identificados os principais grupos funcionais presentes no ABS e no composto de PVC, esta análise verificou que a reação de degradação e geração de gases dos expansores não formou novos grupos funcionais, e não

gerou resíduos com significância capaz de alterar a configuração das moléculas dos materiais bases da mistura polimérica.

Os ensaios de solitação mecânica por tensão de tração e compressão revelaram um perfil de material compósito para as curvas de tensão *versus* deformação das amostras. Na solitação ao ensaio de resistência ao impacto os corpos de prova da mistura de ABS/PVC expandida apresentaram um comportamento de fratura frágil, o material que reage melhor ao impacto tem característica de maior formação de pele e maior média de medida de células de expansão, o ensaio de resiliência revelou que o material tem características de absorvedor (baixa resiliência) e identificou que as amostras com maior espessura de pele e menor medida média de células de expansão apresentaram melhores resultados.

Das combinações proporcionais testadas para a mistura de ABS/PVC, o composto de PVC dureza 60 *Shore A* com aplicação de 38%, combinado com 62% de ABS apresentou uma condição melhor para a expansão. Dos expansores testados o mais indicado para a obtenção de uma espuma polimérica estrutural é o azodicarbonamida combinado com o oxibis (benzeno-sulfonil-hidrazida), esta combinação de expansor apresentou melhor razão entre a pele e o núcleo (0,229), células de expansão mais uniforme, menores variações de processo, e melhores propriedades mecânicas.

Através dos resultados obtidos nas análises foi possível identificar que o melhor material para a aplicação na fabricação de componentes estruturais para calçados (saltos e cepas) através do processo de moldagem por injeção é o ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5). Com a redução de densidade através da expansão, e com a adição de composto de PVC ao material, vai ser possível reduzir 68% a aplicação da resina de ABS, deixando o material com estruturação suficiente para a aplicação em componentes estruturais para calçados, e mantendo estabilidade de processo suficiente para produção em escala.

## REFERÊNCIAS

- [1] RODOLFO JUNIOR, Antônio; NUNES, Luciano R.; ORMANJI, Wagner. **Tecnologia do PVC: 2ª edição - Revista e Ampliada**. São Paulo: Proeditores/Braskem, 2006.
- [2] ALMEIDA, Yeda M. B.; SOUTO-MAIOR, Rosa M.; VINHAS, G. M.,. Estudo de Propriedades de PVC Modificado com Grupos Alquila e Benzila, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 3, p 207-211, 2005.
- [3] INSTITUTO DO PVC. **As principais características do PVC**. Disponível em: <[http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal\\_id=39&subcanal\\_id=41](http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=39&subcanal_id=41)>. Acesso em: 09 set. 2015.
- [4] HASHEMI, Javad; SMITH, Willian.F.. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. – McGraw Hill Brasil, 2013.
- [5] SEFERIN, Mariana Toledo.; **Design, Emoção e o Calçado Feminino: Mulheres que Amam Calçados**. 2012, p 146. Dissertação (Mestrado) – Trabalho de conclusão do curso de Pós-Graduação em Design, da Universidade Federal do Rio Grande do sul.
- [6] WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio; **PLÁSTICOS DE ENGENHARIA – Tecnologia e Aplicações**, Editora Artiber, 2005.
- [7] FRANCISQUETTI, Edson Luiz; **OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE MISTURAS POLIMÉRICAS A PARTIR DE POE/EVA/PVC**; Tese (Doutorado) em Ciência dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- [8] RABELLO, Marcelo Silveira. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- [9] EAVES, David; **Handbook of Polymer Foams**, Publisher: Smithers Rapra Press, 2004.
- [10] SHUTOV, Fjodor A.; **Integral / Strutral Polymers Foams – Technology, Properties and Applications**, Springer, 1986.
- [11] LEE, S. T.; **Polymeric Foams Series – Termoplastic Foam Processing, Principles and Development**, edited by Richard Gendron, CRC press LLc, 2005.

- [12] RIBEIRO, S. A.; **Finite element modelling of the mechanics of solid foam materials.** Aeronautical and Vehicle Engineering Sciences, Kungliga Tekniska Hogskolan, Doctoral Thesis, Stockholm, Sweden 2005.
- [13] GENDRON, Richard; **Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development,** by CRC Press, 2005.
- [14] SHAFI, M. A.; FLUMERFELD, R. W.; Initial Bubble Growth in Polymer Foam Processes. **Chemical Engineering Science**, v, 52, n. 4, p 627-633, 1997.
- [15] SAMPAIO, Marcos Cunha Reis Rodrigues.; **Influência das Condições de Processamento na Estrutura e Comportamento Mecânico de Espumas Estruturais Injectadas com Agentes Expansores Químicos**, 2004. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciência e Engenharia de Polímeros na área de processamento de Polímeros, Universidade do Minho, Portugal 2004.
- [16] BLANDER, M.; Bubble Nucleation in Liquids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v 10, n 1, p 1-32, 1979.
- [17] LEE, S. T.; RAMESH, N. S.; **Polymeric Foams: Mechanisms and Materials**, edited by CRC Press LLC, 2004.
- [18] LEE, S. T.; CHUL, B. Park; and RAMESH, N.S.; **Polymeric Foams, Science and technology**, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [19] LEE, S. T.; BIESENBERGER A.; A fundamental study of polymer melt devolatilization. IV: Some theories and models for foam-enhanced devolatilization, **Polymer Engineering e Science**, v 29, p 782-790, 2004.
- [20] ZHIJUAN, X.; et. Al.; Effects of formulations and processing parameters on foam single-screw extruder morphologies in the direct extrusion foaming of polypropylene using a effects of formulations and processing parameters on Foam, **Journal of Cellular Plastics**, v 41, p 169-185, 2005.
- [21] LEE, Shau-Tarng.; SCHOLZ, Dieter.; **Polymeric Foams Series, Polimeric Foams - Technology and Developments in Regulation, Process, and Products**, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.

- [22] EAVES, David; **Polymer Foams - Trends in Use and technology**, Publisher: Smithers Rapra Press 2001.
- [23] OLIVEIRA, Vanessa G.; OLIVEIRA, Pedro Henrique de; TOLENTINO, Nathalia M.C.; Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos, **Revista Virtual de Química** - v 7, n 4, 2015.
- [24] FIGUEIRA, Rossana Cristina Rossoni; **Análise da Processabilidade de Blendas PBT/ABS Compatibilizadas In Situ com copolímeros Acrílicos**, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2007.
- [25] LUNA, Carlos Bruno Barreto; et. al.; Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Visando a Tenificação dos Polímeros: Uma Revisão, Semana: **Ciências Exatas e Tecnologia, Londrina**, v 36, n 1, p 67-80, 2015.
- [26] ITO, Edson N.; et. al.; Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção; **Polímeros Ciência e tecnologia**, v 14, p 83-92, 2004.
- [27] ORÉFICE, Rodrigo L.; VASCONCELOS, Wander L.; MORAES, Maria Antonieta S.; Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestirano Avaliada por Micro-FTIR, análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura; **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v 14, p 129-133, 2004.
- [28] CIVIERO, Ederson; **Preparação e Caracterização de Blendas Poliméricas Recicladas**. Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- [29] CORRADINI, Elisângela; **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho**. Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [30] RESINS REPORT - **Modern Plastics International** - p.55 January 1996. Disponível em:<[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/abs2.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/abs2.pdf)>. Acesso em: 12dez. 2015.

- [31] LIU, B.; LEI, H.; Recycled acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer resin strengthened and toughened by an elastomer/inorganic nanoparticles complex, **Journal of Applied Polymer Science**, v.128, n. 4, p. 2458-2467, 2013.
- [32] EMURA, T.; SAEKI, Y; Technical Progresses for PVC Production, **Progress in Polymer Science**, v 27, december 2002.
- [33] SANTAVITEE, O.; SOMBATSOMPOP, N.; THONGPIN, C..Degradation Mechanism and Mechanical Properties of PVC-PE Melt Blends: Effects of Molecular Architecture, Content, and MFI of PE, **Journal of Vinyl & Additive Technology** – v 12, p 115 – 123, 2006.
- [34] WICSON, Edward J.; **Handbook of PVC Formulation**, Wicson product research, Ltd. Baton Rouge, Louisiana, p 15-30, 1993.
- [35] AZIZ, Shaheen; SOOMRO, Suhail Ahmed, UNAR, Imran Nazir; **Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinylchloride Resin**, Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry, v 11, n 2, 2010.
- [36] GACHTER, R.; MULLER, H.; **Plastics Additives Handbook** – Stabilizers, Processing Aids, Fillers, Reinforcements, colorants for Thermoplastics, Hanser Publications, 1985.
- [37] BILGIÇ, Tülin.; **Processing of PVC**, Advanced Polymer Processing Operations, Norwich, United States Of America, Noyes Publications, 1998.
- [38] VINHAS, Glória Maria; **Estabilidade à Radiação Gama do Poli (Cloro de Vinila) Quimicamente Modificado**, Tese (Doutorado) Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2004.
- [39] DANIELS, Charles A.; SUMMERS, James W.; WILKES, Charles E.; **PVC Handbook**, Hanser Publications, 2005.
- [40] MEI, Lúcia Helena .; RODOLFO JR., Antônio. Mecanismos de Degradação e Estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e tecnologia**. V 17, n 3, p 263-275, 2007.
- [41] DE PAOLI, Marco Aurelio – **Degradação e estabilização de polímeros**, 1ª ed., Artliber Editora Ltda., São Paulo, 2009.

- [42] JIN, D. W.; et. al.; Compatibility Enhancement of ABS/PVC Blends, **Journal of Applied Polymer Science**, v 70, 705-709, 1988.
- [43] AALAIE, J.; et. al.; Preparation and Evaluation of the Morphology, Flammability, and Mechanical Properties of the Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly (vinyl chloride) Blends, **Journal of Macromolecular Science®**, *Part B: Physics*, v 46, p 1023-1032, 2007.
- [44] MANRICH, Silvio; **Processamento de Termoplásticos**, São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- [45] HARADA, Júlio; **Moldes para Injeção de Termoplásticos**, São Paulo, Editora Artliber, 2005.
- [46] BRETAS, Rosario E. S.; D'AVILA, Marcos A.; **Reologia dos Polímeros Fundidos**, 2ª edição, São Paulo, Editora Edufscar, 2005.
- [47] CANEVAROLO Jr, S. V.; **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2007.
- [48] IONASHIRO, M; Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial, São Paulo, GIZ Editorial, 2004.
- [49] KUREK, Ana Paula; **MODIFICAÇÕES DA SUPERFÍCIE DE PEÇAS EM PVC E BLENDS PVC/ABS PARA ADESÃO DE CAMADAS METÁLICAS**, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis SC, 2014.
- [50] CORRÊA, Carlos A.; YAMAKAWA, Roberto S.; HAGE Jr., Elias; Determinação de Temperatura de Transição Dúctil-frágil de Plásticos Através de Testes de Impacto Instrumentado; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 9, n 1, 1999.
- [51] DA SILVA, Guilherme Bembom dos Santos; **AValiação do Desempenho de Diferentes Plastificantes em Composições de Poli(cloreto de Vinila)**. Caxias do Sul, 2016, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul.

[52] BANEGAS, Rodrigo Souza.; **Estudo em Filmes Formados por PVC e Agentes Plastificantes: Estabilidade, Morfologia, Propriedades Térmicas e Mecânicas**, 2011. Dissertação (Mestrado) – Dissertação apresentada a Universidade federal de Santa Catarina.

[53] KULSHESHTHA, A. K.; SINGH, B. P.; SHARMA, Y. N.; Viscometric determination of compatibility in PVC/ABS polyblends – I. Viscosity composition plots. **European Polymer journal**, v 24, p 29-31, 1988.

[54] DIAO, Jianzhi; Compatibilization Effects of a Hyperbranched Polymer on Acrylonitrile-butadiene-styrene/Poly (vinylchloride) Blends; **Iranian polymer Journal**, v 15, November 2006.

[55] SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.; **SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS**;; Seventh Edition, State University of new York, 2005.

[56] PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. 2. ed., v 12. New York: John Wiley & Sons, 1988.

[57] CRISTOVAN, F. H. **Preparação e caracterização de blendas de PANI/ABS**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Carlos, São Carlos, 2009.

ABNT NBR. Construção Inferior do Calçado: Determinação da Densidade, Método Dimensional, 14453, São Paulo, 2013.

ASTM Standart test Method for Tensile Properties of Plastics, D638–03. West Conshohocken, PA, 2003.

ASTM D2632 – 15; Standart Test method for Ruber Property – Resilience by Vertical Rebound; ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM E23-16 B – 16; Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials; ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM D1621-16. Standart test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics. West Conshohocken, PA, 2016.

DIN 53512 – 1; Determining the rebound resilience of rubber; West Conshohocken, PA, 2003.

BRASKEM. **Boletim Técnico:** Nº 1 – PVC. Revisão 2– jul/02. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm\\_tecnico/Plastificantes.pdf](http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Plastificantes.pdf)>. Acesso em: 7 set. 2015.

BRASKEM. **Boletim Técnico:** Nº 3 – PVC. Revisão 1– jul/02. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/Tabela\\_de\\_Propriedades\\_de\\_Referencia\\_dos\\_Compostos\\_de\\_PVC.pdf](http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/Tabela_de_Propriedades_de_Referencia_dos_Compostos_de_PVC.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2015.

BRASKEM.; **Boletim Técnico:** Nº 8 – PVC. Revisão 0– jul/02. Disponível em: <[http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/boletm\\_tecnico/Glossario\\_de\\_termos\\_aplicados\\_a\\_polimeros.pdf](http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/boletm_tecnico/Glossario_de_termos_aplicados_a_polimeros.pdf)>. Acesso em: 07 jun. 2015.

CALLISTER JR., Willian D.; **Fundamento da Ciência e Engenharia de Materiais**, 2ª edição, São Paulo, Editora LTC, 2011.

CÂNDIDO, Luis Henrique Alves; **ESTUDO DO CICLO DE RECICLAGEM DE MATERIAIS EM BLENDA ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO / POLICARBONATO**; Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, PPGE3M, UFRGS Porto Alegre, 2011.

CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CHEN, Lee; SHETH, Himanshu; WANG, Xiang; **Effects of Shear Stress and Pressure Drop Rate on Microcellular Foaming Process**, Trexel Inc., 45 6<sup>th</sup> Road, Woburn, Journal Of cellular Plastics, Polymer Science, 2014. Disponível em: <<http://cel.sagepub.com/content/37/4/353.abstract>>. Acesso em: 02 nov. 2015.

CHIELLINI, Federica, et al. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. **Progress In Polymer Science**, v 38, n7 p 1067-1088, 2013.

CROMEX. **Os Bastidores da Cor**, Manual de Consulta, 2014. Disponível em: <[http://www.cromex.com.br/cromex\\_os\\_bastidores\\_da\\_cor.pdf](http://www.cromex.com.br/cromex_os_bastidores_da_cor.pdf)>. Acesso em 01 out. 2015.

CRUZ, Ulisses Gomes da ; **Otimização de Formulações de Sistemas de Estabilizantes para PVC Através de Projetos de Mistura**, 2005. Dissertação (Mestrado) – Dissertação apresentada á Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

HANSEN, L. D.; MACCARLIE, V. W.; From foam rubber to volcanoes: the physical chemistry of foam formation. **Journal of Chemical Education**, v 81, n 11, p 1581-1584, 2004.

LANCROCK, Arthur H.; **Handbook of Plastic Foams** - Types, Properties, Manufacture and Applications; Elsevier, Amsterdã, Países Baixos, 1995.

MASSAROTTO, Marinês.; **Obtenção e Caracterização de Compósitos Celulares a Base de Resíduo de SBR Proveniente da Indústria Calçadista**, dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em materiais, Universidade de Caxias do Sul, 2007.

MOURÃO, Rogério Pimenta; NETO, Miguel Mattar; CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMA POLIMÉRICA PARA USO EM EMBALAGENS PARA TRANSPORTE DE REJEITOS RADIOATIVOS; [www.abcm.org.br/anais/conem/2002/trabalhos/tema01/CPB0031.PDF](http://www.abcm.org.br/anais/conem/2002/trabalhos/tema01/CPB0031.PDF), II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica; João pessoa – PB, 2002.

HOSSEINPOUR, P. M; et. al.; Morphological, mechanical, and Rheological Studies of PVC/ABS Blends in the Presence of Maleic Anhydride, **JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGY**, 2010.