

PROPRIEDADES DA MISTURA POLIMÉRICA DE ABS/PVC EXPANDIDA

Márcio R. S. da Silveira^{1,2*}, Ruth M. C. Santana³, Rafael Dallagnol³, Douglas A. Simon¹,
Edson L. Francisquetti¹

1) Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Campus Farroupilha, RS. Correo electrónico:
mrssil@hotmail.com

2) Grendene S.A.

3) Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Recibido: Marzo de 2018; Aceptado: Junio de 2018

RESUMO

Neste trabalho ocorreu o desenvolvimento e avaliação de uma espuma polimérica estrutural obtida através da expansão química pelo processo de moldagem por injeção de uma mistura polimérica de ABS/PVC. Foram produzidas amostras utilizando 62% em massa de resina de ABS combinada com 38% em massa de composto de PVC dureza 60 Shore A, expandidas com azodicarbonamida (1,5% m/m), azodicarbonamida combinado com bicarbonato de sódio (1/0,5% m/m), e azodicarbonamida combinado com oxibis (benzeno-sulfônio-hidrazida) (1/0,5% m/m). Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) o melhor perfil de formação de pele, razão entre a pele e o núcleo e a dimensão média das células de expansão mais uniforme foi apresentado pelas amostras expandidas com azodicarbonamida combinado com oxibis(benzeno-sulfônio-hidrazida), esta combinação de expensor, conforme a análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) obteve a melhor compatibilidade entre a temperatura de decomposição do expensor e a temperatura de processamento utilizada para a injeção (176°C). O ensaio de solicitação mecânica por tensão de tração e o ensaio de resistência à compressão revelaram melhores resultados para o material expandido com azodicarbonamida combinado com oxibis (benzeno-sulfônio-hidrazida). O ensaio de resistência ao impacto definiu que o material com células de expansão e paredes maiores reage melhor ao impacto, identificando uma fratura frágil para o material. O ensaio de resiliência revelou que o material tem características de baixa resiliência. Dos expansores testados o mais indicado para a obtenção de uma espuma polimérica estrutural é a azodicarbonamida combinado com o oxibis (benzeno-sulfônio-hidrazida).

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

ABSTRACT

In this work the development and evaluation of a structural polymeric foam obtained by the chemical expansion through the injection molding process of a polymeric blend of ABS / PVC occurred. Samples were produced using 62% by weight of ABS resin combined with 38% by weight of compound 60 Shore A hardness PVC, expanded with azodicarbonamide (1.5% wt./wt.), azodicarbonamide combined with sodium bicarbonate (1/0.5% wt./wt.), and azodicarbonamide combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide) (1/0.5% wt/wt). In the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, the best profile of skin formation, relationship between skin and core, and the mean of the most uniform expansion cells was presented by the expanded samples with azodicarbonamide combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide), this expander combination, according to the differential scanning calorimetry (DSC) analysis got the best compatibility between the expander decomposition temperature and the processing temperature used for the injection (176°C). The tensile strength analysis and the compressive strength test showed better results for the azodicarbonamide expanded material combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide). The impact strength test defined that material with expansion cells and larger walls reacts better to impact by identifying a fragile fracture for the material. The resilience test revealed that the material has in low resilience characteristics. Of the tested expanders the most suitable for obtaining a structural polymeric foam is azodicarbonamide combined with oxybis (benzene-sulfonyl-hydrazide).

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

INTRODUÇÃO

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 [1]. Calçados como saltos e plataformas necessitam de estruturação, que normalmente é

permitida através da utilização de componentes internos, dos quais alguns 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 [2,3]. No caso de calçados com elevada massa, componentes estruturais em ABS podem estar superdimensionados, podendo suportar cargas superiores a qual são destinados. 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 [4]. 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 da decomposição térmica de agentes de expansão químicos no processo de injeção [3].

Através da expansão da mistura ABS/PVC por processo de injeção, no qual se mantém pressão durante a formação da célula, pode se obter uma espuma estrutural, que se caracteriza pela formação distinta de 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, e o núcleo celular contribui para a redução de densidade do material [5]. 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 [6]. Os expansores químicos mais utilizados no mercado são o azodicarbonamida, o bicarbonato de sódio e o oxibis(benzeno–sulfonil–hidrazida) [7, 5].

A expansão da matéria prima proveniente da mistura polimérica entre ABS e PVC vai contribuir para a redução do peso final do calçado e consumo de matéria prima.

Com isto este trabalho visa o desenvolvimento de um material que permita reduzir o consumo de resina de ABS, sem que o produto perca características estruturais, substituindo esta resina por um composto de PVC que posteriormente poderá ser proveniente de rejeitos de processo, analisando a melhor condição para reduzir a densidade da matéria prima em no mínimo 30% de

expansão (valor médio definido por *Shutov* [5] e *Eaves* [6] para uma espuma polimérica estrutural) em relação ao ABS natural e identificar entre a azodicarbonamida, e sua combinação com o bicarbonato de sódio e com o oxibis (benzeno–sulfonil–hidrazida), qual utilização resulta em uma melhor expansão, melhor razão entre pele e núcleo, melhor uniformidade entre as células de expansão e melhor estabilidade de processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. Os materiais utilizados nas composições das amostras foram; PVC, *Norvic® SP 1300* (K 71, densidade 0,47 g/cm³), ABS, *Polylac® PA – 749*, (densidade 1,03 g/cm³), plastificante *Ekflex*, (DOCH, Dioctil ciclohexanoato), óleo de soja epoxidado (OSE), lubrificante *Lubvin BS*, estabilizante térmico (Ca/Zn), alvejante óptico, *Imbragen VB®*, azodicarbonamida, (tamanho médio de partícula 12 µm), OBSH, (tamanho médio de partícula 6–10 µm) e bicarbonato de sódio *Genitron TP BCH 51051*, (tamanho médio de partícula 9,5 µm).

MÉTODOS

Planejamento da amostragem. Quantidade e variedade necessária para a identificação das 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/NaHCO₃ (1/0,5); AZDC/OBSH (1/0,5).

Preparação do composto de PVC. O composto de PVC do estudo foi plastificado e homogeneizado em uma extrusora dupla rosca, co–rotante, com roscas de 18 mm de diâmetro, L/D de 32 e com elementos de transporte e mistura. A Tabela 1 apresenta a formulação do composto de PVC utilizado.

Tabela 1. Formulação do composto de PVC 60 *Shore A*.

	COMPOSTO DE PVC 60 <i>Shore A</i> (% Massa)
Resina de PVC	55,62
Plastificante	39,49
Lubrificante	0,56
Plastificante Secundário	2,66
Estabilizante Térmico	1,67
Alvejante Ótico	0,01

No processo foi utilizado o perfil de temperatura apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. 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

Preparação da mistura ABS/PVC. Para o processamento da mistura 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 3.

Tabela 3. 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

A injeção dos corpos de provas cilíndricos com diâmetro de 130 mm por 8 mm de espessura foi realizada em uma injetora com capacidade de plastificação de $34,7 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$, 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.

A composição das misturas de ABS/PVC e a codificação utilizada para o estudo estão ilustradas na Tabela 4.

Tabela 4 . Codificação e descrição das composições das espumas ABS/PVC

ITEM	Código	MATERIAL		EXPANSOR			QTDE %
		ABS %	Composto de PVC %	Descrição	QTDE %	Descrição	
1	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC (1,5)	62	38	AZDC	1,50		
2	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1,0/0,5)	62	38	AZDC	1,00	OBSH	0,50
3	ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/ NaHCO ₃ (1,0/0,5)	62	38	AZDC	1,00	NaHCO ₃	0,50

*Obs: As combinações foram acrescidas de ZnO como ativador, na proporção de 1/1 (m/m) em relação ao AZDC.

O perfil de temperatura para o processo de injeção é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de temperatura utilizados na injeção dos corpos de prova

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

Determinação da densidade das amostras. 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.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM), 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 medição da pele foi usado como critério à 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. As medições foram executadas no *software* do equipamento.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). 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⁻¹, o fluxo de gás foi de 19 mL·min⁻¹.

Índice de fluidez (MFI – Melt Flow Index). O índice de fluidez do fundido foi determinado com base na norma ASTM D1238, com uma carga predefinida de 10 kg, temperatura de 200°C, utilizando 4 amostras retiradas a cada 30 segundos. Para os testes com expansores, utilizou-se os expansores/combinações adicionados à mistura ABS/PVC-60A imediatamente antes do teste.

Resistência à tração. O ensaio mecânico de resistência à tensão sob tração dos corpos de prova foi realizado segundo a norma ASTM D638-03 adaptada, com corpos de prova tipo IV (gravata) com espessura de 10 mm, a velocidade do ensaio foi de 50 mm·min⁻¹ com célula de carga com capacidade de 500 kgf, utilizando 3 amostras para cada material.

Resistência à compressão. O ensaio mecânico de resistência à compressão dos corpos de prova foi realizado segundo a norma ASTM D1621-16, com corpos de prova de 45 mm de diâmetro e com espessura de 11 mm, a velocidade do ensaio foi de 5 mm·min⁻¹ e célula de carga com capacidade de 500 kgf, utilizando 3 amostras para cada material.

Resistência ao impacto. O ensaio mecânico de resistência ao impacto dos corpos de prova foi realizado com pêndulo tipo U de 1 J posicionado a um ângulo de 160°, e segundo a norma ASTM E23-16b, com corpos de prova tipo *Izod*, utilizando 3 amostras para cada material.

Determinação da resiliência. O ensaio mecânico de resiliência dos corpos de prova foi realizado com pêndulo posicionado a um ângulo de 90°, e segundo a norma DIN 53512, com corpos de prova de 45 mm de diâmetro e 11 mm de espessura, utilizando 3 amostras para cada material.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Densidade das amostras. Os expansores/combinações foram avaliados através das médias das amostras obtidas, o resultado é ilustrado na Figura 1.

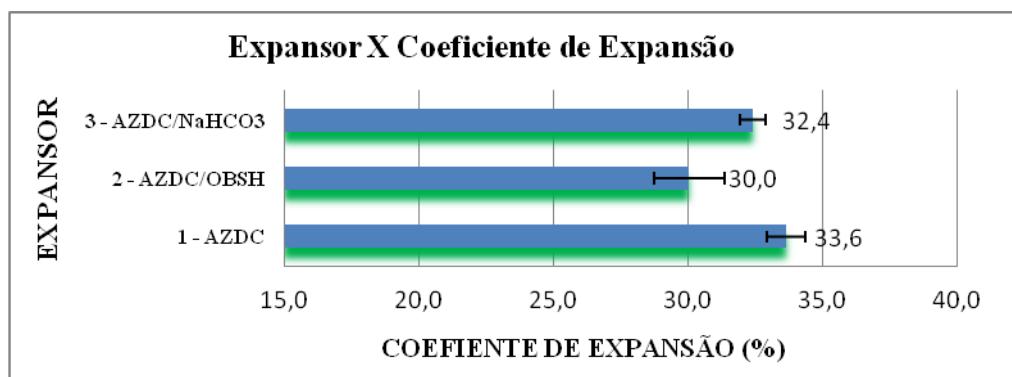


Figura 1. Coeficiente de expansão para os expansores e combinações.

Os expansores/combinações que apresentaram o melhor rendimento foram respectivamente o azodicarbonamida (1), o azodicarbonamida combinado com o bicarbonato de sódio (3), e o azodicarbonamida combinado com o oxibis(benzeno–sulfonil–hidrazida) (2).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na análise de microscopia verificou-se que próximo à superfície da amostra verifica-se uma faixa com menor incidência de células de expansão, na medição utilizou-se 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 [8]. Os resultados das micrografias são ilustrados na Figura 2. E a Tabela 6 indica as espessuras de pele das amostras.

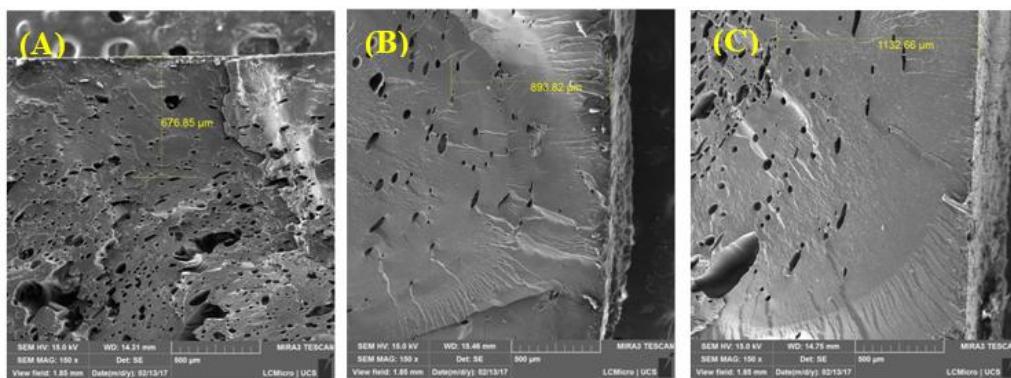


Figura 2. Microscopia da secção transversal da superfície das amostras (A) ABS/PVC–60A (62/38) AZDC (1,5), (B) ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/NaHCO₃ (1/0,5) e (C) ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5).

Tabela 6. Medida de espessura de pele das amostras.

Amostra	Espessura de pele μm
(A) – ABS/PVC–60A (62/38) AZDC (1,5)	680
(B) – ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/NaHCO ₃ (1/0,5)	890
(C) – ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	1.130

A Figura 3 apresenta as micrografias do núcleo (região celular) das amostras.

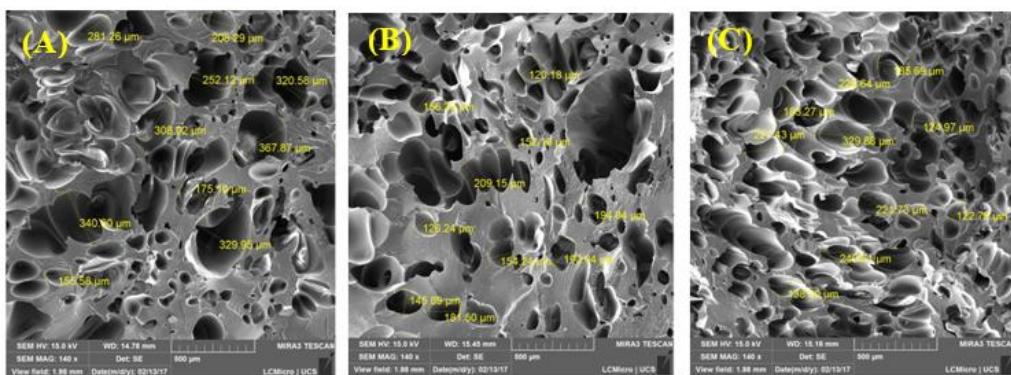


Figura 3. Micrografia do núcleo das amostras (A) ABS/PVC–60A (62/38) AZDC (1,5), (B) ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/NaHCO₃ (1/0,5), (C) ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5).

A medida média do diâmetro dos poros para as amostras é ilustrada na Tabela 7.

Tabela 7: Médias de medida dos diâmetros das células das amostras.

Amostra	Diâmetro médio das células μm
(A) – ABS/PVC–60A (62/38) AZDC (1,5)	291
(B) – ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/NaHCO ₃ (1/0,5)	163
(C) – ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	200

A Tabela 8 ilustra a razão entre a pele e o núcleo das amostras utilizadas para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 8. 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/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

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.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A análise de DSC dos expansores AZDC, NaHCO₃, OBSH, ilustra na Figura 4 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 (225°C) mais distante da temperatura de processamento, o OBSH mostrou uma temperatura de pico de decomposição (198°C) 22°C acima da temperatura que foi processada a mistura, e o NaHCO₃ (184°C) ficou com °C acima da temperatura de processamento.

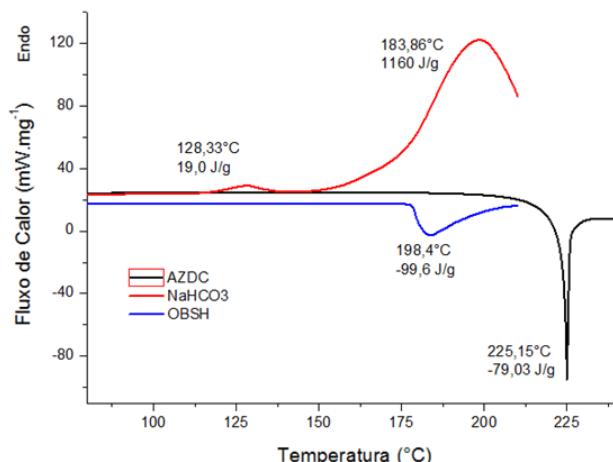


Figura 4. Análise de DSC dos expansores AZDC, NaHCO₃, e OBSH.

A Figura 5 ilustra o gráfico de DSC de uma mistura com azodicarbonamida e óxido de zinco, conforme descrito por Eaves [6], a adição de óxido de zinco reduz a temperatura de decomposição da azodicarbonamida.

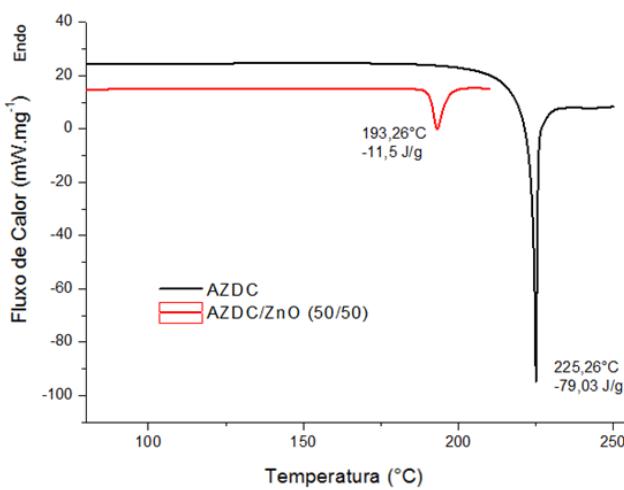


Figura 5. Análise de DSC da azodicarbonamida pura e com 50% de óxido de zinco.

A adição de 50% de óxido de zinco na azodicarbonamida (m/m) reduziu sua temperatura de decomposição em 32°C. A Figura 6 ilustra os gráficos de DSC dos expansores com maior rendimento de expansão para a mistura ABS/PVC-60A.

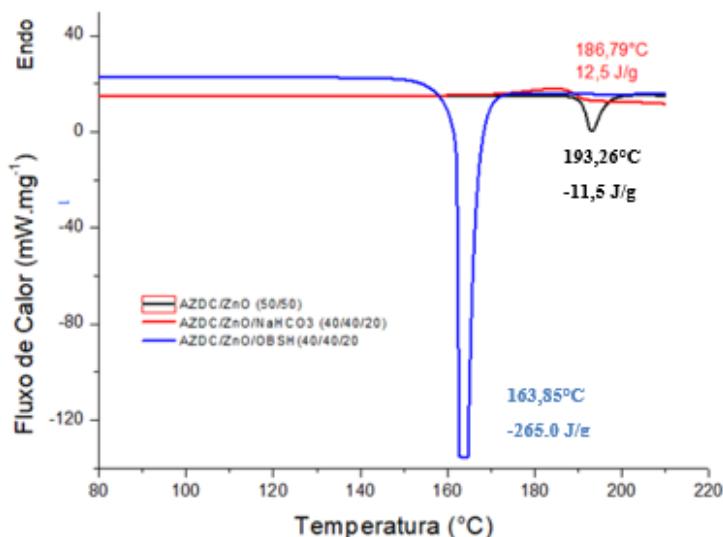


Figura 6. Análise de DSC dos expansores AZDC/ZnO (50/50), AZDC/ZnO/NaHCO₃ (40/40/20) e AZDC/ZnO/OBSH (40/40/20).

A mistura que mostrou maior compatibilidade com a temperatura de processamento da mistura ABS/PVC-60A foi AZDC/ZnO/OBSH (40/40/20) com temperatura de decomposição 13°C abaixo da temperatura de processamento da mistura.

Índice de Fluidez. A Tabela 9 mostra os resultados do índice de fluidez dos materiais em desenvolvimento, comparando os mesmos com a resina de ABS pura, com o composto de PVC dureza 60A e com a mistura polimérica ABS/PVC 60-A.

Tabela 9. Índice de fluidez das misturas.

Material	mfi (g/10 min)
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 ₃ (1/0,5)	12,80 ± 0,548
ABS/PVC-60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	5,00 ± 0,258

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

A presença do composto de PVC aumenta o índice de fluidez do ABS. 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, em relação ao índice de fluidez da mistura ABS/PVC 60-A a azodicarbonamida e a combinação AZDC/NaHCO₃ (1/0,5)

aumentaram o índice de fluidez enquanto que a combinação de expansores AZDC/OBSH (1/0,5) reduziu o índice de fluidez do material sem aditivação de expansores.

Gendron [9] e *Shutov* [5] 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 preso entre as moléculas do polímero reduz sua interação, podendo aumentar o índice de fluidez.

Na massa fundida polimérica em um sistema fechado a formação de gases pela decomposição do agente expansor 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 [10]. Neste caso *Lee* et. al. [10] cita que a redução de temperatura pode ser uma solução para o aumento de pressão de processamento, para *Lee* et. al. [10] a pressão de processamento deve ser maior que a pressão interna causada pelo gás [10].

Resistência à Tração. Os dados de módulo elástico (E), alongamento na tensão máxima (ϵ) e resistência máxima a tensão (σ) das amostras são descritos na Tabela 10.

Embora não haja alterações significativas entre as amostras, foi identificado que as amostras da mistura ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/NaHCO₃ obteve maior valor de alongamento e resistência máxima a tensão, as amostras ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5) apresentam maior valor de módulo elástico e menor variação de medidas (erro).

Tabela 10. Valores do alongamento máximo, módulo elástico e tensão máxima das amostras.

Amostra	Alongamento máximo ϵ (%)	Módulo elástico na tensão máxima E (MPa)	Resistência máxima à tensão de tração σ (MPa)
ABS	39,50 ± 1,84	75,89 ± 2,57	29,83 ± 1,1
ABS/PVC	43,38 ± 0,49	48,68 ± 2,27	19,27 ± 0,71
PVC–60A	410 ± 15,7	6,18 ± 1,02	10,10 ± 0,89
ABS/PVC–60A (62/38) AZDC (1,5)	40,519 ± 2,02	32,74 ± 1,74	12,51 ± 0,26
ABS/PVC–60 (62/38) AZDC/NaHCO ₃ (1/0,5)	45,890 ± 1,54	29,50 ± 3,25	12,61 ± 0,55
ABS/PVC–60A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	41,129 ± 0,22	33,80 ± 0,59	13,35 ± 0,08

Resistência à Compressão. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em triplicata, a Tabela 11 apresenta os dados de módulo de compressão com 13% de deformação (E) das amostras.

Tabela 11. 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 ₃ (1/0,5)	9,974 ± 0,42
ABS/PVC60-A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	20,774 ± 0,58

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 7 ilustra o gráfico com a deformação final medida após 1 hora.

$$E = \frac{F \cdot l_0}{A \cdot \Delta l} \quad (1)$$

F – Força, medida em Newton (N)

A – Área da secção que é exercida a tensão, medida em metros quadrados (m²)

Δ – variação do comprimento, medido em metros (m)

l₀ – Comprimento inicial, medido em metros

O gráfico de deformação final após 1 hora demonstra um melhor resultado para as amostras expandidas com azodicarbonamida combinado com oxibis(benzeno-sulfonil-hidrazida).

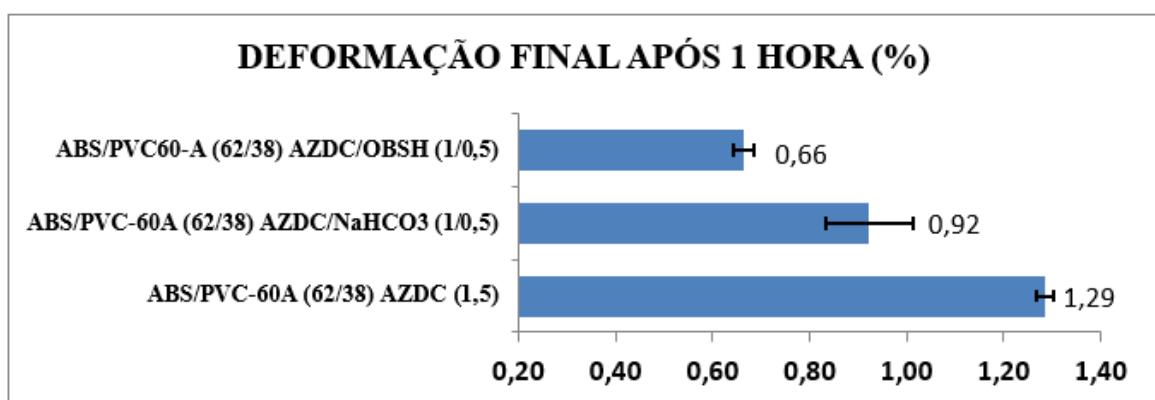


Figura 7. Deformação máxima após 1 hora.

Resistência ao Impacto. A Tabela 12 lista os resultados de resistência ao impacto dos corpos de prova.

Tabela 12. Valores de resistência ao impacto das amostras.

Amostra	Resistência ao Impacto kJ/m ²
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 ₃ (1/0,5)	4,26 ± 0,032
ABS/PVC60-A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	3,58 ± 0,098

As amostras expandidas com azodicarbonamida combinado com bicarbonato de sódio apresentam o maior valor de média de resistência ao impacto.

A Figura 8 ilustra a fratura dos corpos de prova após o ensaio de resistência ao impacto.

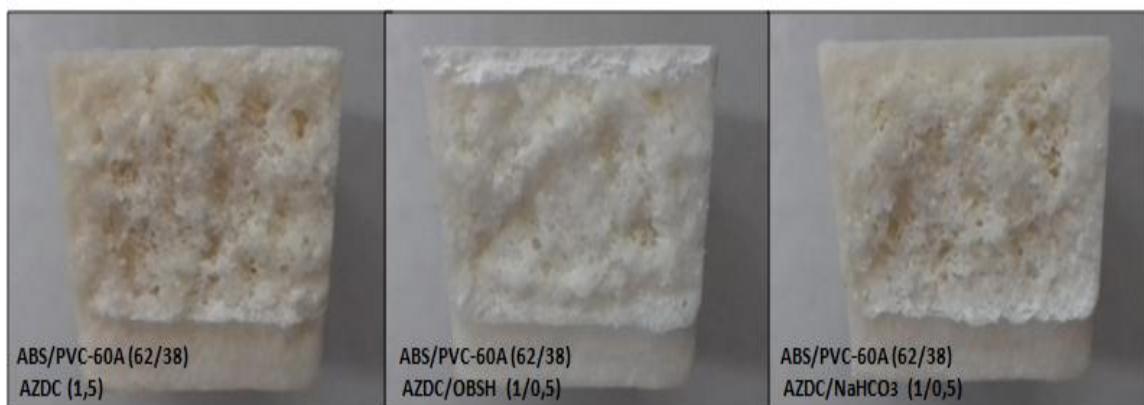


Figura 8. Fratura dos corpos de prova ensaiados por impacto.

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 [11].

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.

Resiliência. A Tabela 13 lista os dados de resiliência das amostras injetadas.

Tabela 13. 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 ₃ (1/0,5)	19,75 ± 0,43
ABS/PVC60-A (62/38) AZDC/OBSH (1/0,5)	18,00 ± 0,58

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 energia.

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 que foram expandidas com a azodicarbonamida pura possuem um perfil mais absorvedor de energia.

CONCLUSÕES

O resultado para o coeficiente de expansão demonstra uma maior expansão para as amostras injetadas com 1,5% (m/m) de azodicarbonamida pura, sendo que todos os expansores em estudo apresentaram expansão maior que 30%.

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 temperatura de decomposição da mistura de expansores AZDC/OBSH está abaixo da temperatura de processamento da mistura de ABS/PVC, o que demonstra uma maior compatibilidade. Os ensaios de solicitação mecânica por tensão de tração não mostraram diferenças significativas de resultados entre as amostras. Na solicitação 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.

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.

Agradecimentos. Grendene S/A, IFRS (Instituto Federal de Educação e Tecnologia do Rio Grande do Sul), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

REFERÊNCIAS

- [1]. Seferin Mariana Toledo; Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 2012
 - [2]. Hashemi J, Smith, WF “Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais”. McGraw Hill Brasil, 2013
 - [3]. Wiebeck H, Harada J “Plásticos de Engenharia”. Editora Artiber, 2005
 - [4]. Francisquetti EL. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2012
 - [5]. Shutov FA “Integral/Strutural Polymers Foams”. Springer, 1986
 - [6]. Eaves D “Handbook of Polymer Foams”, Smithers Rapra Press, 2004
 - [7]. Rabello MS “Aditivação de Polímeros”. São Paulo: Artliber Editora, 2000
 - [8]. Sampaio MCRR. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal 2004
 - [9]. Gendron R “Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development”. CRC Press, 2005
 - [10]. Lee ST, Chul BP, Ramesh NS “Polymeric Foams, Science and technology”, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007
 - [11]. Corrêa CA, Yamakawa RS, Hage jr E, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 9(1), 1999
- ABNT NBR: Determinação da Densidade, Método Dimensional, 14453, São Paulo, 2013
- ASTM Estándar test Method for Tensile Properties of Plastics, D638-03. West Conshohocken, PA, 2003

- 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