

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

**OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE MISTURAS POLIMÉRICAS A PARTIR
DE POE/EVA/PVC**

Edson Luiz Francisquetti

Tese de doutorado

Porto Alegre, dezembro de 2012.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós- Graduação em Ciências dos Materiais

**OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE MISTURAS POLIMÉRICAS A PARTIR
DE POE/EVA/PVC.**

Edson Luiz Francisquetti

Tese realizada sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Marly Maldaner Jacobi e co-orientação da Prof.^a Dr.^a Mara Zeni Andrade, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em Preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2012

AGRADECIMENTOS

Todos nós conseguimos evoluir quando trabalhamos em equipe, muitas pessoas passam em nossa vida, mesmo que em pequenos instantes, mas contribuem muito, por isso agradeço a todos que de uma forma ou outra ajudaram para a realização desta tese.

A professora Mara Zeni Andrade e a Professora Marly Maldaner Jacobi por terem aceitado a orientação deste trabalho, pela dedicação e esforço para a conclusão do mesmo. Também agradeço a paciência de ambas por terem compreendido as vezes que não pude comparecer a orientação por motivos profissionais.

Ao professor Juan Carrau e Patrick Moyna por terem acreditado e sempre me apoiado mesmo nos momentos que pensei em desistir.

A Grendene S.A na pessoa do Sr. Geraldo Nicolau, que acreditou e permitiu investimentos na idéia central deste trabalho, mesmo quando muitos pensaram em abandonar o projeto, aos colegas de Grendene pelo apoio e companheirismo.

Aos meus pais Waldemar e Terezinha, irmãos Daniel e Eduardo meus filhos: Cassiel e Laura e a minha noiva Marine e por sempre me darem força mesmo nas horas mais difíceis.

Aos meus e sobrinhos e cunhadas por acreditarem e me fazerem acreditar que era possível concluir o projeto.

Ao amigo Vinícios Pistor, sem o qual não teria sido possível concluir este trabalho, pelas horas dedicadas a me ajudar e pelas discussões que me ensinaram o verdadeiro valor de uma amizade..

Partes desta Tese foram publicadas na forma de:

Artigo completo:

Edson L. Francisquetti; Vinicius Pistor, Rudinei Fiorio, Mara Z. Andrade, Ademir J. Zattera, Marly A.M. Jacobi “**Evaluation of mechanical properties and physical interactions of a ternary blend of poly(ethylene-co-octene)/poly(ethylene-co-vinylacetate)/poly(vinylchloride) in the molten state**”, *Journal Applied of Polymer Science*, publicado on line, novembro de 2012.

Pedido de Patente :

Edson Francisquetti, Helton Ehrig, “Blenda polimérica, Processos para sua Preparação Incorporação e/ou Adesão sobre Superfícies Diversas.” PI 08804785-5 A2 27/07/10 (RPI 2064).

SUMARIO

LISTA DE TABELAS	13
1-INTRODUÇÃO	21
2 objetivos	23
3- REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS.....	24
3.1.1 COPOLIMERO (ETILENO-CO-OCTENO) (POE).....	24
3.1.2 COPOLIMERO (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) (EVA).....	25
3.1.3 POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC).....	27
3.2MISTURAS.....	28
3.2.2 MISTURAS POLIMÉRICAS	29
3.2.3 Critérios Termodinâmicos Para Misturas Miscíveis.	31
3.2.4 Misturas poliméricas com PVC.....	34
3.2.5 Misturas poliméricas com EVA.	36
3.2.6 Misturas poliméricas a partir POE.	37
3.3ANÁLISES DE POLIMEROS.....	37
4- PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	39

4.2- MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	40
4.2.1 Processamento por extrusão	40
4.2.2. Injeção de corpos de prova	42
4.3MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	44
4.3.1 Análise Termo Gravimétrica (TGA)	44
4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
4.3.3Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)....	45
4.3.4 Medidas de Resistência a Tração.	45
4.3.5 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.3.6 Análises de Reometria Oscilatória.	46
4.3.7 Analise de Estabilidade Dimensional.....	47
4.3.8Análises realizadas em laboratórios específicos.....	47
5-RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 Obtenção e processamento das misturas.	49
5.2. Estabilidade dimensional das misturas.....	49
5.2 Análises Termogravimétricas (TGA).....	51
5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras após os processamentos de extrusão e injeção.	63
5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para as Amostras Poliméricas Preparadas por Injeção.	67

5.5 ENSAIOS MECÂNICOS.....	70
5.5.1 Análises do Comportamento das Misturas POE/EVA /PVC Frente à Tensão-deformação após Processamentos de Extrusão e Injeção.....	70
5.5.2 Análises do Comportamento das Misturas POE/EVA/PVC Índice de Fluidiez (MFI).	74
5.6ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS MISTURAS POE/EVA /PVC APÓS INJEÇÃO.	75
5.7 REOMETRIA OSCILATÓRIA.	81
5.8 Análises comparativas entre produtos de PVC, EVA e Mistura POE/EVA/PVC realizado em laboratórios certificados.....	95
6. CONCLUSÕES.....	100
7. REFERENCIAS	102

LISTA DE FIGURAS

Figura1: Estrutura do copolímero de (etileno-*co*-octeno) (POE)

Figura2: Estrutura molecular do copolímero (etileno-*co*-acetato de vinila)(EVA).

Figura3: Estrutura molecular do poli (cloreto de vinila) (PVC).

Figura4: Ciclo do desenvolvimento de misturas poliméricas, formulação avaliação e performance[108].

Figura5: Configuração das roscas utilizadas, na extrusora co-rotante.

Figura6: Corpos de prova, material extrusado e injeção (Norma ASTM 638D): (A) EVA, (B) POE, (C) PVC, (D) POE/PVC (90/10), (E) POE/EVA (67/33), e (F) EVA/PVC (90/10).

Figura7: Corpos de prova, material extrusado e injeção (Norma ASTM 638D): M0 (POE/EVA (67/33)), M5 (POE/EVA/PVC (63,7/31,3/5)), M10(POE/EVA/PVC(60,3/29,7/10)), M15 (POE/EVA/PVC) (57/28/15))e M20 (POE/EVA/PVC) (53,6/26,4/20)).

Figura8: Termograma (TGA)do EVA, após os processamentos de extrusão e injeção

Figura9: Termograma (TGA) do POE, após os processamentos de extrusão e injeção

Figura10: Termograma (TGA) do PVC, após os processamentos de extrusão e injeção

Figura11: Termograma (TGA) da mistura PVC/EVA (25/75) (m/m), após os processamentos de extrusão e injeção

Figura12: Termograma (TGA) mistura PVC/POE (22/78) (m/m), após os processamentos de extrusão e injeção

Figura13: Termograma (TGA) da mistura M0 POE/EVA (67/33) (m/m), após os processamentos de extrusão e injeção

Figura14: Termograma (TGA) da mistura M 5 POE/EVA/PVC (64/31/5)(m/m) após os processamentos de extrusão e injeção

Figura15: Termograma (TGA) das misturas M 10 POE/EVA/PVC (60/30/10),) após os processamentos de extrusão e injeção

Figura16: Termograma (TGA) das misturas M 15 POE/EVA/PVC (57/28/15),) após os processamentos de extrusão e injeção

Figura17: Termograma (TGA) das misturas M 20 POE/EVA/PVC (54/26/20)(m/m) após os processamentos de extrusão e injeção.

Figura18: Termogramas (TGA) dos componentes e misturas em estudo.

Figura19: Espectro infravermelho (FTIR-ATR) do EVA, POE e PVC, posterior ao processamento de extrusão e injeção.

Figura20: Espectro infravermelho (FTIR-ATR) do PVC virgem(verde) e do PVC após processamento de extrusão e injeção(preto).

Figura21: Espectro infravermelho FTIR-ATR, das misturas M0 POE/EVA = 67/33, M5 POE/EVA/PVC= 64/31/5, M10 POE/EVA/PVC= 60/30/10, M15 POE/EVA/PVC= 57/28/15 e M20 POE/EVA/PVC= 54/26/20, posterior ao processamento de extrusão e injeção.

Figura22: Espectro infravermelho FTIR-ATR, da região de 550 a 1020 cm^{-1} das misturas M0 POE/EVA = 67/33 verde, M5 POE/EVA/PVC= 64/31/5 vermelho, M10 POE/EVA/PVC= 60/30/10 laranja, M15 POE/EVA/PVC= 57/28/15 roxo e M20 POE/EVA/PVC= 54/26/20 azul, posterior ao processamento de extrusão e injeção.

Figura23: Tensão versus deformação das misturas M0 POE/EVA(67/33), M5 POE/EVA/PVC (64/31/5), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10), M15 POE/EVA/PVC (57/28/15) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20).

Figura24a: Micrografias (MEV) da mistura M0 (POE/ EVA 67/33) sem extração com hexano (3000 X)

Figura24b: Micrografias (MEV) da mistura M0 (POE/ EVA 67/33) extração com hexano á 60°C,(3000X).

Figura25a: Micrografia (MEV) POE/EVA (67/33), (3000X).

Figura25b: Micrografia PVC/EVA (25/75), (3000X).

Figura25c: Micrografia PVC/POE (22/78) (3000X).

Figura26: Micrografias MEV das misturas, (a) M0 (POE/EVA = 67/33), (b) M5 (POE/EVA/PVC= 64/31/5), (c) M10 (POE/EVA/PVC= 60/30/10), (d) M15 (POE/EVA/PVC= 57/28/15) e (e) M20 (POE/EVA/PVC= 54/26/20) (3000x).

Figura27: Módulos de armazenamento (G' símbolos sólidos) e perda (G'' símbolos abertos) os componentes em estudo: EVA (\blacksquare -- \square), PVC (\bullet -- \circ), POE (\blacktriangle -- Δ --) e mistura M0 POE/EVA (67/33)(\blacktriangledown -- ∇).

Figura28: Módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das misturas (\square) M0 POE/EVA(67/33), (\lt) M5 POE/EVA/PVC (64/31/5), (\circ)M10 POE/EVA/PVC (60/30/10), (Δ) M15 POE/EVA/PVC (57/28/15) e (∇) M20 POE/EVA/PVC (54/26/20).

Figura29a: viscosidade complexa (η^*) e fator de perda ($\tan \delta$), para os componentes e misturas em estudo: EVA (\square), PVC (\circ), POE (Δ) e M0 POE/EVA (67/33) (∇).

Figura29b: viscosidade complexa (η^*) e fator de perda ($\tan \delta$), para os componentes e misturas em estudo: M0 POE/EVA(67/33)(\square), M5 POE/EVA/PVC (64/31/5) (\circ) , M10 POE/EVA/PVC (60/30/10)(Δ), M15 POE/EVA/PVC(57/28/15)(∇) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20) (\lt).

Figura30: viscosidade cinética vs taxa de cisalhamento obtidas através da correlação Cox-Merz para o EVA(\square), PVC(\circ), POE(Δ), M0 POE/EVA (67/33)(∇), M5

POE/EVA/PVC (64/31/5)(<), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10) (>), M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)(☆) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)(△).

Figura31: Curvas de tensão de cisalhamento vs taxa de cisalhamento, obtidas por regressão linear, através dos parâmetros da lei das potências. EVA(□), PVC(○), POE(Δ), M0 POE/EVA (67/33)(∇), M5 POE/EVA/PVC (64/31/5)(◇), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10) (<), M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)(▷) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)(☆)

Figura32a: Espectro de relaxação em função da tensão de cisalhamento EVA(□), PVC(○), POE(Δ) e M0 (POE/EVA= 67/33)(∇).

Figura32b: Espectro de relaxação em função da tensão de cisalhamento, M0 (POE/EVA=67/33)(□), M5 (POE/EVA/PVC= 64/31/5)(Δ), M10 (POE/EVA/PVC= 60/30/10)(∇), M15 (POE/EVA/PVC= 57/28/15)(<) e M20 (POE/EVA/PVC= 54/26/20)(▷).

Figura33a: Espectro de retardação versus tensão de cisalhamento EVA(□), PVC(○), POE (Δ) e M0 POE/EVA (67/33)(∇).

Figura33b: Espectro de retardação versus tensão de cisalhamento M0 POE/EVA (67/33)(□), M5 POE/EVA/PVC (64/31/5)(○), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10)(Δ), M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)(∇) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)(<).

Figura34: Calçados produzidos com a Mistura POE/EVA/PVC.

Figura35: corpos de prova utilizados pelo SENAI, para realização do Teste de determinação da resistência ao desgaste por abrasão especial-perda de espessura

Figura36: Amostras utilizada na compressão dinâmica a 90° (A) EVA expandido (B) Mistura POE/EVA/PVC e (C) PVC expandido

Figura37: Calçados após 80 horas de uso contínuo

LISTA DE TABELAS

Tabela1: Características dos polímeros comerciais.

Tabela2: Misturas POE/EVA para análise de taxa de encolhimento.

Tabela3: Porcentagem de PVC adicionados a misturas máster POE/EVA em massa.

Tabela 4: Percentual de encolhimento transversal e longitudinal dos corpos de prova da mistura POE/EVA após extrusão e injeção

Tabela5: Percentual de encolhimento transversal e longitudinal dos corpos de prova da mistura POE/EVA/PVC após extrusão e injeção.

Tabela6: Perdas de massa de EVA, POE, PVC, com as respectivas misturas binárias e ternárias após processo de extrusão e injeção, determinadas a partir de análises de TGA condições: 25 a 900°C e velocidade de aquecimento, de 10°C / min.

Tabela7: Dados de DSC obtidos dos componentes poliméricos puros e as misturas diferentes misturas de POE/EVA /PVC

Tabela8: Valores obtidos do ensaio de tensão x deformação do POE, EVA e PVC e misturas POE/EVA/PVC

Tabela9: Valores de dureza Shore A (ASTM D-2240), do POE, EVA e PVC e misturas POE/EVA/PVC

Tabela10: Valores de índice de fluidez (MFI) do POE, EVA e PVC e misturas POE/EVA/PVC

Tabela11: Parâmetros calculados para a lei da potência, para os polímeros e para as misturas

Tabela 12: Densidade e Massa de um calçado produzido com a Mistura POE/EVA/PVC em Estudo

Tabela13: Resultados de deslizamento Tipo puxador Horizontal (HPS)*, comparativo entre a Mistura POE/EVA/PVC e o PVC

Tabela14: Resultados comparativos da determinação da resistência ao desgaste por abrasão especial- perda de espessura

Tabela15: Resultados comparativos da compressão dinâmica a 90°.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ϕ_i = fração volumétrica dos componentes;

$\Delta H_{f_{exp}}$: ΔH_f da amostra determinado por DSC

ΔH_C : Entalpia de cristalização

ΔH_f : Entalpia de fusão

ΔH_{f0} : ΔH_f do PEAD 100% cristalino

ABNT-NBR: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM: American Society for Testing and Materials

B = constante.

D=diâmetro

DOP =Dioctilftalato

DSC: calorimetria Exploratória Diferencial

EPDM= copolímero (etileno- propileno monômero de dieno)

EPR=borracha de etileno propileno

EVA: poli (etileno-*co*-acetato de vinila)

FTIR= infravermelho por transformada de Fourier

GMA: glicidil-metacrilato

G_0 = modulo de equilíbrio,

$H(\tau)$ = função do espectro de relaxação

H(τ)= espectro de relaxação

Hz=Hertz

IBTC= Instituto Brasileiro de Tecnologia do couro, calçados e artefatos

L(τ)= espectro de retardação

L/D= razão entre o comprimento e o diâmetro

MAAcP :massa de ácido acético perdido

MCV= monômero de cloreto de Vinila

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MFI =*Melt Flow Index*

MMAAc: massa molar do ácido acético

MMAV: massa molar do acetato de vinila

ND = Não determinado

N_i= grau de polimerização do polímero i= 1 ou 2;

NLREG= programa de regressão não linear

NR: borracha natural

Pa= pascal

PEAD - polietileno de alta densidade

POE: copolímero (etileno-*co*-octeno) ENGAGE[®]DOW

PP = poli (propileno)

PU: poliuretanos

PVC: poli (cloreto de vinila)

PVCAc. = poli (cloreto de vinila-co-vinil acetato)

R = constante dos gases;

Rpm = rotações por minuto

SAN: copolímero (estireno-co-acrilonitrila)

SBR: poli (estireno-co-butadieno)

T= temperatura;

TAC: teor de acetato de vinila

Tg = transição vítrea

TGA: análise termogravimétrica

Tm = temperaturas de fusão

V= volume;

V_i= volume molar dos componentes;

ΔG_m = variação da energia livre de Gibbs quando se passa dos constituintes puros para a mistura

τ = tempo de relaxação ou retardação

χ : % de cristalinidade

χ_{12} =parâmetro de interação;

SENAI= Centro Tecnológico do Calçado – SENAI

HPS= Deslizamento Tipo puxador Horizontal

PFI= Instituto de Ensaio e Pesquisas para a Fabricação de Calçados-Pirmasens, Alemanha.

ΔH_m = calor de fusão determinado experimentalmente

ΔH_{0m} = calor de fusão do polietileno de alta densidade com 100% de cristalinidade (290J/g)

χ_{POE} = cristalinidade do POE puro determinado a partir dos dados de DSC

$\%_{POE}$ = percentual de POE na mistura POE/EVA

χ_{EVA} = cristalinidade do EVA puro determinado a partir dos dados de DSC

$\%_{EVA}$ = percentual de EVA na mistura POE/EVA

τ_{cis} = tensão de cisalhamento,

K_p = índice de consistência, ou seja, o valor da viscosidade quando a taxa de cisalhamento for zero,

γ = taxa de cisalhamento,

n_p = índice da lei das potências

G' = módulo de armazenamento

G'' =módulo de perda

r = coeficiente de relação

RESUMO

Misturas poliméricas no campo tecnológico e científico vêm sendo desenvolvidas, diariamente, devido à possibilidade de gerar materiais com propriedades especiais para determinadas aplicações, sem a necessidade de se desenvolver novos processos de polimerização. O processo de mistura no estado fundido, por extrusão em dupla rosca, facilita à obtenção de misturas poliméricas, com destaque, às misturas ternárias. As misturas poliméricas possuem a vantagem de produzir materiais com propriedades intermediárias às dos seus componentes puros.

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma mistura polimérica para ser aplicada na indústria calçadista capaz de substituir componentes produzidos a partir do copolímero de (etileno-co-acetato), EVA, em forma de espuma, sem a necessidade de reticulação. Para atingir este objetivo, misturas de POE/EVA/PVC em diferentes proporções, foram preparadas a partir de uma mistura básica de POE/EVA, á qual se adicionou diferentes % de PVC, preparadas em uma extrusora de dupla rosca corrotante, com configuração específica. As condições de processamento foram definidas a partir de um estudo de reometria oscilatória. As misturas foram caracterizadas quanto as suas propriedades térmicas, por DSC e TGA, quanto a sua resistência mecânica por medidas de tração uniaxial e dureza. A compatibilidade dos componentes foi avaliada por reometria oscilatória e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e a sua morfologia por MEV.

Os resultados de FTIR aliados as análises térmicas e a microscopia indicam uma miscibilidade parcial entre os componentes nas composições estudadas.

Os ensaios mecânicos de tração e dureza revelaram que a adição de PVC à mistura POE/EVA aumentou a rigidez do composto ternário, enquanto nas análises de fluidez, no estado fundido, o índice de fluidez (*melt flow index*, IMF) diminuiu, indicando um aumento da viscosidade do sistema.

As propriedades das misturas ternárias desenvolvidas capacitam as mesmas para uma aplicação tecnológica imediata em peças para solados de calçados, visto que, a depender da composição, geram materiais com interação entre as fases adequada para alcançar elasticidade, resiliência e rigidez necessárias, mesmo na ausência de reticulação, o que por sua vez, facilita o reuso do material.

ABSTRACT

Polymer blends in scientific and technological fields are being developed every day because of the possibility to generate materials with special properties for specific applications without a need to develop new polymerization processes. The mixing process in the melt by twin screw extrusion, facilitates the obtaining of polymer blends, especially at ternary mixtures. The polymer blends have the advantage of producing materials with properties intermediate those of their pure components.

This study aimed to develop a polymer blend to be applied in footwear industry capable of replacing components produced from the copolymer of (ethylene-co-acetate), EVA, in the form of foam, without the need for crosslinking. To achieve this goal, blends of POE / EVA / PVC in different proportions were prepared from a basic mixture of POE / EVA, to which was added various% PVC prepared in a twin screw extruder co rotating with specific configuration. The processing conditions were defined from a study of oscillatory rheometry. The blends were characterized for their thermal properties by DSC and TGA, as their mechanical strength by uniaxial tensile measurements and hardness. The compatibility of the components was evaluated by oscillatory rheometry and IR spectroscopy The Fourier transform and its morphology by SEM.

The results of analyzes combined FTIR microscopy and thermal indicate a partial miscibility between the components in the compositions studied.

The properties of ternary mixtures developed enable the same to a technological application shown in parts for shoe soles, since, depending on the composition, generate materials with interaction between the phases to achieve adequate elasticity, resiliency and rigidity necessary even in the absence of crosslinking, which in turn facilitates the reuse of the material.

1-INTRODUÇÃO

Andrade & Corrêa [1] descrevem que materiais como poliuretanos (PU), poli (cloreto de vinila-)(PVC), poli (etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA), poli (estireno-*co*-butadieno) (SBR) e borracha natural (NR),vem nas últimas décadas ocupando espaço no dia a dia do consumidor, com destaque na indústria calçadista. Neste setor, a utilização dos polímeros proporciona ao produto final características diferenciadas se comparadas aos calçados confeccionados em couro. A elasticidade, o conforto, a redução em peso além da facilidade na conformação dos calçados e, conseqüentemente a redução de custo do produto final, são alguns dos atrativos. Como qualquer matéria- prima, os polímeros também apresentam limitações, como por exemplo, calçados confeccionados em PVC são mais densos do que os calçados confeccionados em poliuretano, que por sua vez possuem um desgaste a abrasão mais elevado, como descrevem Andrade & Corrêa [1]. Normalmente, as borrachas são utilizadas na confecção de solados e chinelos, porém apresentam dificuldade para decoração, como por exemplo, motivos através de pintura, já os calçados confeccionados em EVA são de difícil conformação, e sua estabilidade dimensional é prejudicada pela limitação na espessura do produto final, ou seja, a altura total do produto conformado não ultrapassa 50 mm [1].

Alguns polímeros utilizados para confecção de calçados necessitam de reticulação, processo de formação de ligações covalente entre as cadeias poliméricas por agentes químicos ou físicos, para assim suportarem e não escoarem sob as tensões imposta pelo uso; o EVA é um polímero que necessita de uma reticulação, a qual é realizada com peróxidos orgânicos, tornando o processo oneroso. Além disso, a reticulação inviabiliza a reciclagem sob fusão dos polímeros e com a crescente preocupação com o meio ambiente é importante reduzir-se o uso deste tipo de processamento.

O crescente avanço tecnológico relacionado ao uso de polímeros na indústria calçadista possibilitou o desenvolvimento de novos materiais com características específicas, seja pela síntese ou pela modificação química dos polímeros comerciais.

Estas alternativas podem ser onerosas e muitas vezes não atingem as propriedades desejadas para o produto final. Sendo assim, a mistura de dois ou mais polímeros, por processo mecânico, pode ser uma alternativa mais econômica e mais rápida para se obter um novo material, que deve apresentar propriedades químicas e mecânicas, intermediárias as dos polímeros que compõe a mistura. As propriedades finais da mistura, também chamada de blenda polimérica, dependerão de vários fatores tais como: natureza química e estado físico dos constituintes, da forma de processamento, das proporções, aditivos e interações entre os componentes.

Segundo Hernandez e colab. [2] muitos trabalhos foram publicados nas ultimas duas décadas, contendo informações sobre a aplicação de misturas poliméricas, destacando-se o PVC/poliolefinas e o PVC/elastômeros. Utraky [3] destaca a importância de misturas do PVC/copolímero de estireno (acrilonitrila) (SAN), onde a adição do SAN ao PVC ajuda a evitar a de hidrocloração. O interesse pelas misturas contendo PVC deve-se à versatilidade deste polímero, que pode ser utilizado em diversas áreas como: medicina, construção civil; indústria de vestuários e embalagens.

No mundo da moda e, especificamente no caso de calçados, as misturas de PVC com outros polímeros, tem por finalidade a obtenção de produtos com flexibilidade e menor densidade, como é o caso da mistura PVC/ EVA para solados [1].

2 OBJETIVOS

Misturas poliméricas podem ser obtidas de várias formas, via mistura em reator, em solução e por processo mecânico. As misturas obtidas por diluição em solução necessitam de um solvente comum aos componentes, muitas vezes de custo elevado e ofensivo ao meio ambiente, podendo, inclusive, ocorrer a separação de fase e perda de propriedade, após a remoção do solvente. As misturas poliméricas obtidas através da mistura mecânica são mais favoráveis do ponto de vista econômico que as mencionadas acima e podem ser obtidas com o auxílio de uma extrusora, facilitando o processo de obtenção, onde indústrias de terceira geração, da cadeia do petróleo, podem realizar estas misturas.

A proposta do presente trabalho é desenvolver uma mistura polimérica de fácil processamento com boas propriedades mecânicas, menor densidade e baixo custo, em comparação com calçados confeccionados em PVC moldados por injeção, a partir dos polímeros base POE/EVA tendo o e PVC como agente modificador:

Para tanto os seguintes objetivos específicos, devem ser alcançados:

- a) Obtenção das misturas por extrusão;
- b) estudo da influência do PVC sobre o comportamento reológico das misturas a partir de medidas de reometria oscilatória no estado fundido;
- b) avaliar a estabilidade térmica, resistência à tração e dureza;
- e) obter peças através de injeção convencional, sem a necessidade de reticulação.

3- REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 COPOLIMERO (ETILENO-CO-OCTENO) (POE)

O POE é um copolímero constituído de etileno e n-octeno, pertencente à família dos polietilenos (PE), produzidos através de catálise metallocênica, a partir da tecnologia INSITE™, pertencente a DOW Química, cuja estrutura encontra-se na Figura1.

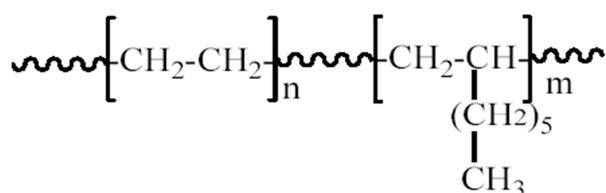


Figura1: Estrutura do copolímero de (etileno-*co*-octeno) (POE)

Os copolímeros produzidos através desta tecnologia podem apresentar uma ampla faixa de estruturas, desde altamente cristalinas, morfologias lamelar ou granular até copolímeros de baixa cristalinidade. O aumento do teor de co-monômero (n- octeno) provoca um comportamento frente a tensão-deformação semelhante a de um termoplástico semi cristalino com o desenho de estiramento típico e uma alta recuperação elástica semelhante a um elastômero[4].

Estes polímeros também são conhecidos como termoplásticos elastoméricos, devido suas características moleculares associada às propriedades físicas, que compreendem um comportamento intermediário entre plásticos e elastômeros [5].

Os catalisadores metallocenos, também chamados de catalisadores de sítio único, são compostos por um metal de transição, geralmente um metal do Grupo 4, tais como Ti, Zr ou Hf, formando um sanduíche entre uma ou mais estruturas de um anel ciclo pentadiênico.

A catálise metalocênica possibilita a síntese de polímeros com alto controle de propriedades físicas (mecânicas, térmicas, elétricas, óticas e reológicas). [6]. A Dow Chemical e a Exxon foram os primeiros produtores a lançarem no mercado os copolímeros etilênicos metalocênicos [7].

Segundo Pervin e colab. [8] o POE tem sido alvo de desenvolvimento encontrando muitas aplicações, pois pode ser obtido em diferentes teores de comônômeros, uniformidade e controle dos níveis de ramificação de cadeias longas, com estreita distribuição da massa molecular, alta flexibilidade e bom desempenho na resistência ao impacto. Além disso, os POEs apresentam excelente estabilidade térmica e estabilidade a radiação ultravioleta. Mesmo assim não é um polímero muito comum no uso industrial devido sua dificuldade de processamento. Sua utilização mais recente é em misturas com outros polímeros, de microestrutura similar, como por exemplo: polietilenos, polipropilenos, copolímero (etileno-*co*-acetato de vinila), dentre outros [8].

3.1.2 COPOLIMERO (ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) (EVA)

O EVA é um polímero termoplástico muito utilizado industrialmente, principalmente na confecção de tintas, adesivos do tipo *hot melt*, a baixas massas moleculares, enquanto que, os copolímeros de alta massa molecular são utilizados para confecção de filmes para agricultura, filmes para embalagens, recobrimento de cabos, entre outros[9]. A facilidade para formação de compostos micro celular flexível e rígido proporciona ao EVA sua utilização pelas indústrias de equipamentos esportivos, também tem sido muito utilizado na fabricação de componentes para calçados, principalmente na produção de solados, entressola. A injeção em molde quente com adição de um agente expensor proporciona a obtenção de produtos mais leves e resistentes [10] [11].

No processo de injeção e expansão, o molde deve ser aberto para que a expansão ocorra, normalmente o material expande de 30 – 90% em relação a sua forma original, tornando o processo de injeção muito complicado, principalmente a confecção do molde, pois as dimensões da cavidade devem ser calculadas em função da forma final

que se deseja obter e a forma final depende da expansão que depende da composição do composto de EVA[10].

O EVA é obtido pela copolimerização do monômero apolar etileno com o monômero polar acetato de vinila, podendo ser copolimerizado por emulsão, ou em sistemas de alta e media pressões. [12].

Na polimerização do EVA os teores de acetato de vinila podem variar entre 2% a 45%. No Brasil, atualmente, são produzidas resinas com teor de acetato de vinila, de no máximo 28%. Resinas com teor de acetato de vinila em torno de 20% são utilizadas na indústria calçadista, por apresentam características semelhantes aos compostos de PVC plastificado, com durezas inferiores a 60 *Shore A*, [13]. A Figura2 mostra a estrutura molecular do EVA.

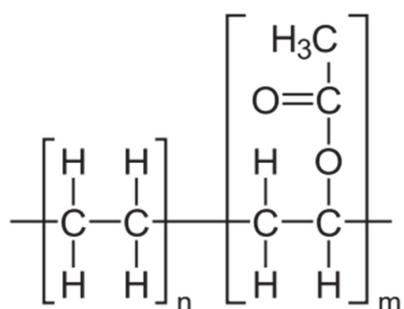


Figura2: Estrutura molecular do copolímero (etileno-co-acetato de vinila)(EVA).

Sung e colab. [14], ao analisarem o módulo de armazenamento de resinas com diferentes teores de acetato observaram que o módulo diminui com o aumento do teor de acetato de vinila, em temperaturas acima de -30 °C, igualmente, observaram por análise de difração de raios-X, que a cristalinidade diminui com o aumento do teor de acetato de vinila presente na resina de EVA.

3.1.3 POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC)

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas/ano (dado de 2005), tendo uma capacidade mundial de produção estimada em cerca de 36 milhões de toneladas/ ano [15].

O PVC possui uma estrutura molecular Figura3, que propicia sua obtenção partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (sal-gema), o restante 43%, são provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. O consumo de gás natural e petróleo para produção do PVC, em 2005, estavam estimados em 0,25% do suprimento mundial de gás [15].

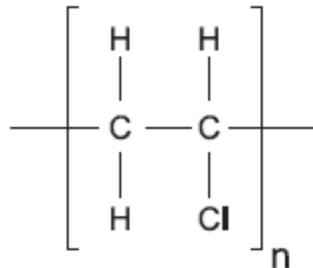


Figura3: Estrutura molecular do poli (cloreto de vinila) (PVC).

A polimerização do PVC, industrialmente, ocorre por polimerização via radical livre. O PVC é considerado um dos polímeros mais versátil, devido a sua possibilidade em reagir/aceitar diferentes aditivos. O PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, podendo gerar compostos rígidos como compostos extremamente flexíveis, o que possibilita sua utilização para confecção de tubos, perfis rígidos, para uso na construção civil, brinquedos e filmes flexíveis utilizados no acondicionamento de alimentos, sangue, soro e plasma. Esta versatilidade também é verificada nos processos de transformação, onde o composto de PVC formulado pode sofrer aditivação, atendendo os diferentes processos de transformação tais como: injeção, calandragem, extrusão ou até mesmo espalmagem [16].

O PVC mesmo sendo industrialmente muito utilizado é alvo de pesquisas acadêmicas e industriais há muitos anos, por ter suas aplicações limitadas devido sua desvantagem de apresentar brilho e baixa estabilidade térmica [17]. As misturas de PVC com outros polímeros são alvo de estudo de vários autores, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do PVC. Destacando-se o estudo realizado por Bureau et colab. [18] que avaliaram o efeito da adição de EVA ao PVC, sobre a fragilidade do PVC. Aquino e colab. [19] estudaram a miscibilidade PVC com PS e Alsalhy [20] estudou a mistura PVC/PS na produção de membranas de ultra filtração.

A injeção de produtos de PVC faz uso de equipamentos convencionais de moldagem. No segmento de calçados o PVC surge como excelente opção para a confecção de solados e outros componentes, expandidos ou compactos, com os quais podem ser produzidas desde sandálias inteiramente moldados em uma única etapa, até calçados mais sofisticados nos quais acabamentos elaborados como transparência ou brilho podem ser dosados mediante a correta formulação do material [15].

3.2 MISTURAS

3.2.1 – MATERIAIS

Ao olharmos ao nosso redor percebemos que os materiais fazem parte de nossa cultura, através dos meios de transporte, habitações, vestuário, na produção de alimentos, ou seja, cada segmento do nosso dia esta influenciado em maior ou menor grau pela presença dos materiais. O desenvolvimento e o avanço das sociedades têm estado intimamente ligados à habilidade dos seus membros em produzir ou manipular materiais com o objetivo de satisfazer suas necessidades [21]. Historicamente as civilizações antigas foram classificadas pelo nível de desenvolvimento dos seus materiais, como sabemos: idade da pedra, do Bronze. Naturalmente os primeiros seres humanos tiveram acesso apenas a um número limitado de materiais, encontrados na natureza, tais como peles, pedras, madeira, argila e assim por diante.

Através da observação, os seres humanos descobriram que poderiam melhorar as propriedades dos materiais naturais através de aplicação de calor e adição de outras substâncias. O desenvolvimento de novas tecnologias permitiu aos cientistas

relacionaram as propriedades dos materiais com a estrutura dos materiais, sendo que nos últimos 60 anos, o conjunto de conhecimentos adquiridos permitiu ao homem moldar as características dos materiais, tornando a existência mais confortável e agradável.

3.2.2 MISTURAS POLIMÉRICAS

Na classificação de materiais encontramos os polímeros, materiais que fazem parte do dia a dia do homem moderno, sua obtenção é a partir do petróleo através de um processo chamado de polimerização. Muitos produtos podem ser obtidos a partir dos materiais poliméricos, desde sacolas plásticas para carregar alimentos até próteses de joelho. Esta grande variedade de aplicação industrial esta associada ao fácil processamento e popularizou o uso dos polímeros. As propriedades dos polímeros podem ser adaptadas segundo as necessidades específicas desejadas, quer pela variação na estrutura atômica da cadeia principal, seja pela estrutura molecular através da adição de ramificações, copolimerização, variação da distribuição da massa molecular definida durante a polimerização, do grau de cristalinidade pode ser alterado a partir das condições de processamento e do uso de outros agentes de cristalização ou plastificantes ou através de misturas com outros polímeros [22].

As misturas poliméricas representam 36% em peso do consumo total dos materiais poliméricos consumidos nas ultimas duas décadas com uma tendência de crescimento. Entorno de 65% das misturas poliméricas são obtidas pelos próprios produtores dos polímeros (as petroquímicas) 25% são produzidas por empresas especializadas em formulação de compostos e os outros 10% das misturas são realizadas pelos próprios transformadores [3].

As vantagens das misturas poliméricas consistem em:

- a) obtenção de materiais com propriedades desejadas a um baixo custo;
- b) na melhorado desempenho das resinas de engenharia;
- c) na melhora das propriedades se comparado com os polímeros puros;

- d) na melhorada processabilidade em relação aos polímeros puros;
- e) na redução de aparas e obtenção de produtos com maior uniformidade;
- f) na flexibilidade de formulação,
- g) na redução do número de grades, reduzindo estoque.

Em uma mistura polimérica multifásica, em que o fator crítico, para o produto, é o comportamento mecânico, o diagrama de fluxo, Figura 4, pode ser utilizado como indicador das considerações que devem ser envolvidas no desenvolvimento da mistura.

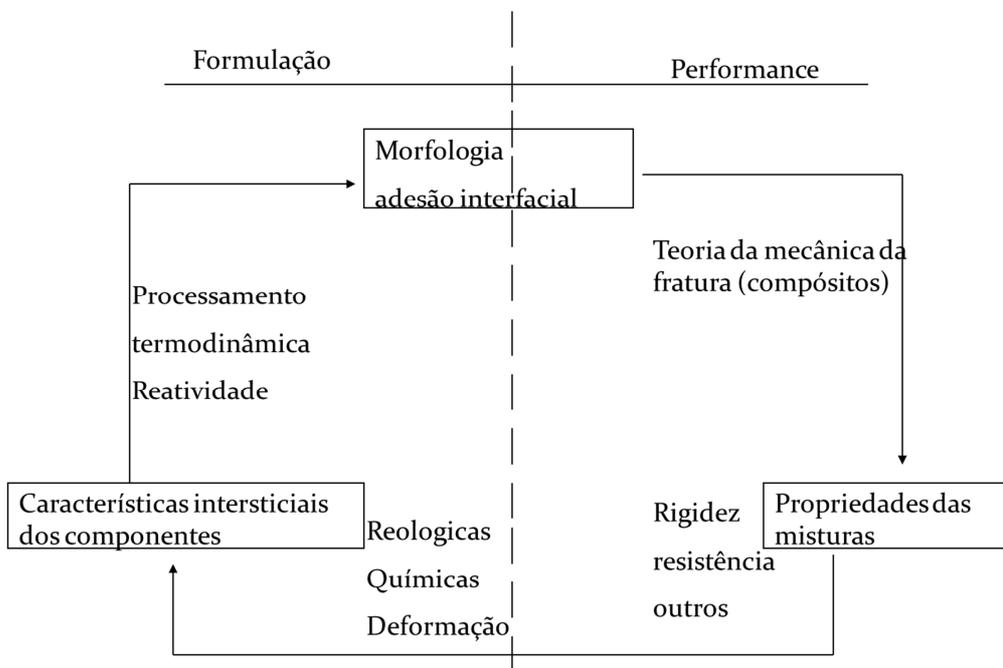


Figura4: Ciclo do desenvolvimento de misturas poliméricas ,formulação avaliação e desempenho[23].

O esquema da Figura 4 foi dividida em dois lados onde o lado esquerdo mostra as preocupações que o pesquisador deve ter em relação à formulação e o lado direito enfatiza as preocupações do desempenho da mistura. O ciclo pode ser repetido várias vezes até se ter a combinação de processo e desempenho desejada do produto. A relação, formulação desempenho é avaliada pelo pesquisador através da estrutura da mistura e a adesão entre as fases da mistura. Estas propriedades são afetadas pelo

processamento, pelas interações termodinâmicas entre os componentes e pelas interações químicas que podem ocorrer aleatoriamente ou por design [23]. As propriedades intrínsecas, reológicas químicas e mecânicas, de cada um dos componentes da mistura, obviamente, terão um papel importante nas propriedades finais do material. Já o comportamento mecânico será reflexo da estrutura da mistura e as propriedades dos componentes.

Por definição, misturas poliméricas são misturas físicas entre dois ou mais homopolímeros ou copolímeros sem ligação covalente entre os componentes. A maioria das misturas poliméricas comerciais é obtida através do processo de mistura mecânica (*melt-blend*), porém nos últimos anos entorno de 90% das misturas patenteadas foram realizadas por extrusão e destes 94% em extrusoras dupla rosca. As misturas poliméricas podem ser classificadas como sistemas parcialmente miscíveis de fase única e sistemas imiscíveis de duas ou mais fases [3].

As misturas poliméricas são atrativas para a formação de redes de materiais com propriedades combinadas entre seus componentes. Entretanto, muitos polímeros são imiscíveis e formam fases distintas, que podem apresentar alta tensão interfacial, tornando nítida a interface entre as duas fases, ou seja, entre a fase útil e a fase pobre em propriedades da mistura [24].

3.2.3 Critérios Termodinâmicos Para Misturas Miscíveis.

Polímeros miscíveis podem ser avaliados através de análises químicas, mas o grau de interpenetração das cadeias poliméricas enoveladas e a viscosidade dos polímeros exerce um importante papel na determinação das condições de equilíbrio do sistema. A obtenção do equilíbrio na interface é dificultada na presença de domínios fato comumente observado em sistemas poliméricos. Entretanto é possível estabelecer uma correlação entre a tensão interfacial, o parâmetro de Flory-Huggins[25], o raio característico e o grau de polimerização, a partir das teorias propostas por Fowkes, Helfand-Tagami e Cahn- Hilliard [3].

O desempenho de um mistura polimérica depende das propriedades dos polímeros que compõe a mistura, bem como do arranjo espacial dos componentes. O

arranjo espacial é controlado pela termodinâmica de mistura e pelo fluxo imposto pela morfologia. A palavra termodinâmica reporta a miscibilidade, mas quando trata-se de ciência e tecnologia de polímeros, a termodinâmica assume um papel mais amplo, pois através da determinação de algumas das propriedades termodinâmicas auxiliam na elaboração de diagramas de fases ou os parâmetros de interação binários de Flory-Huggins [3].

Métodos da termodinâmica estatística que utilizam modelos de elementos de pseudo-cristalinidade dos elementos regularmente dispostos sobre uma rede é chamado de teoria de redes (“lattice theories”). Muitas teorias com diferentes nomes são conhecidas tais como, a teoria do volume livre, célula-buraco, do túnel, Monte Carlo, e várias outras, mas a teoria das misturas e Flory-Huggins ainda é a mais utilizada para descrever o comportamento de sistemas binários.

Uma das formas equivalentes de descrever a teoria de Flory-Huggins, que descreve a variação da energia livre molar, pode ser dada por:

$$\frac{\Delta G_m}{RTV} = \left(\frac{\phi_1}{V_1}\right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{V_2}\right) \ln \phi_2 + \left(\frac{\chi_{12}}{V_1}\right) \phi_1 \phi_2 \quad \text{equação (1)}$$

$$\text{para ; } \frac{\chi_{12}}{V_1} = \chi'_{12} ; B \equiv \chi_{12} RT \left(\frac{V}{V_1}\right)$$

Tem-se :

$$\Delta G_m = RTV \left[\left(\frac{\phi_1}{V_1}\right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{V_2}\right) \ln \phi_2 \right] + B \phi_1 \phi_2 \quad \text{equação (2)}$$

Onde ;

ΔG_m = variação da energia livre de Gibbs quando se passa dos constituintes puros para a mistura

ϕ_i = fração volumétrica dos componentes;

V_i = volume molar dos componentes;

R = constante dos gases;

V= volume total da mistura;

T= temperatura absoluta;

χ_{12} =parâmetro de interação de Flory-Huggins;

Na equação 2 o primeiro termo corresponde à entropia da mistura e o segundo termo corresponde à entalpia. O volume ocupado pela molécula polimérica é muito grande que torna a entropia muito pequena, e a miscibilidade ou imiscibilidade do sistema torna-se dependente das variáveis do ultimo termo, χ'_{12}, ϕ_1 e ϕ_2 .

Aplicando-se as condições de separação de fases no ponto crítico;

$$\left(\frac{\partial_2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial_3 \Delta G_m}{\partial \phi_2^3}\right)_{P,T} = 0 \quad \text{equação (3)}$$

E tratando o parâmetro de interação, χ_{12} , como uma constante, tem-se, nas condições críticas de separação de fase:

$$\chi'_{12,cr} = \frac{\chi_{12,cr}}{V_1} = \frac{\left(V_1^{-1/2} + V_2^{-1/2}\right)^2}{2} \cong \frac{\left(N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2}\right)^2}{2} \text{ então;}$$

$$B_{cr} = \frac{RVT}{2} \frac{\left(V_1^{-1/2} + V_2^{-1/2}\right)^2}{2} \cong \left(\frac{RT}{2}\right) \frac{\left(N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2}\right)^2}{2} \quad \text{equação (4)}$$

Onde :

N_i = grau de polimerização do polímero $i= 1$ ou 2 ;

A equação 4 mostra as condições de miscibilidade para o sistema com diferentes massas moleculares dos componentes. Três casos são possíveis:

1- soluções de solventes, $V_1=V_2$ ou $N_1=N_2=1$, serão miscíveis se $\chi_{12} < \chi_{12cr} = 2$;

2- soluções de polímeros $V_1/V_2 \rightarrow \infty$ ou $N_1=1$ e $N_2 \rightarrow \infty$,

serão miscíveis se $\chi_{12} < \chi_{12cr} = \frac{1}{2}$;

3- misturas poliméricas V_1 e $V_2 \rightarrow \infty$ ou $N_1 = N_2 \rightarrow \infty$, serão miscíveis se $\chi_{12} < \chi_{12cr} = 0$;

3.2.4 Misturas poliméricas com PVC

O PVC foi um dos primeiros polímeros a ser sintetizado em 1835, por Regnault e em 1912 Ostromislensky patenteou a polimerização do PVC a partir do monômero de cloreto de Vinila (MCV), mas para a produção de bens é necessário que a resina de PVC seja estabilizada ou misturada com outros polímeros, com o objetivo de obter maior estabilidade térmica, [3,15,26,27].

Várias misturas de PVC foram produzidas ao longo dos anos a primeira patente de uma mistura de PVC foi uma mistura de látex misturado com Poli(vinil acetato) e poli(cloreto de vinila-co-vinil acetato) PVCAc.

Misturas de PVC extrudado com poli(éster acrílico), uma mistura rígida, foi relatada em 1930 por Fikentcher e em 1931 por Wolff. Misturas de PVC com NR (borracha natural) produz uma mistura excelente, e foi relatada por Badum em 1942. Várias outras misturas foram desenvolvidas com PVC.

A adição de plastificantes a resina de PVC, proporciona a obtenção de produtos flexíveis, de boa processabilidade, garantindo ao produto final uma boa aplicabilidade. O plastificante mais utilizado nas resinas de PVC é o dioctilftalato (DOP), o qual confere boas propriedades ao composto, como efeito negativo este plastificante migra para a superfície do produto final, podendo causar a inviabilização do produto [15,27].

Hernández e colab.[2] estudaram misturas de poli (cloreto de vinila) (PVC) com EVA e poli (cloreto de vinila) (PVC) com copoli(éster-uretano) PU, como forma de pastificação, as propriedades mecânicas e reológicas das misturas foram comparadas com um composto de PVC industrial, o qual utiliza DOP como plastificante. A miscibilidade e imiscibilidade das blendas foi avaliada em relação as propriedades mecânicas e reológicas. A mistura PVC/PU apresentou miscibilidade e a mistura PVC/EVA imiscibilidade, ambas as misturas tiveram um comportamento inferior quando comparados com o PVC comercial em relação a tensão deformação, ambas misturas apresentaram módulo elástico maior que a do PVC comercial.

Passador e colab. [28,29] promoveram misturas de PVC com NBR (borracha nitrílica), para estudar o processo de vulcanização dinâmica *in situ*, utilizaram três formulações com diferentes teores de NBR. As misturas apresentaram um aumento no grau de cura em função do tempo e foram consideradas eficientes, também notaram uma melhora no desempenho mecânico das misturas, o sistema resultante foi um sistema bifásico, com ligações cruzadas preferencialmente no interior das partículas do elastômero.

McConnele colab.[30] estudaram misturas de PVC/EVA, com diferentes proporções, utilizaram dois grades de EVA com 20 e 27% em massa de vinil acetato e dois grades de PVC com K de 56 e 71, os resultados mostraram que com o aumento de EVA em ambas resinas de PVC provocou a diminuição dos módulos de flexão e tensão, um pequeno aumento na viscosidade ocorreu com o aumento de EVA nas misturas e uma miscibilidade parcial foi notada nas misturas.

Monteiro &Thaumaturgo [31] analisaram a interface das misturas PVC/EVA, com diferentes teores de vinil acetato, para determinar a miscibilidade termodinâmica do sistema, concluíram que quanto maior o teor de acetato mais miscíveis são as misturas, mas perceberam que o acetato provoca uma reação de auto catalise no PVC provocando a degradabilidade da mistura, sendo que teores médios de acetato são mais estáveis que os extremos.

A mistura ternária de PVC/EVA/SAN apresenta miscibilidade em estado fundido atribuído a dehidrocloração, que favorece a interações de hidrogênio entre o grupo C=O do EVA com o H do PVC e SAN. Também se observa uma miscibilidade total no estado fundido para a mistura binária PVC/EVA e que no estado sólido esta mistura é parcialmente miscível, a mistura binária PVC/SAN também mostraram uma miscibilidade devido a dehidrocloração, onde os grupos metileno, provocam ligações de hidrogênio, possivelmente entre os átomos de hidrogênio atacando os átomos de carbonos e nitrogênio do grupo nitrila do SAN[32].

3.2.5 Misturas poliméricas com EVA.

Park & Kim [33] avaliaram misturas de resinas de hidrocarbonetos aromáticos com EVA, para adesivos *hot-melt*, observaram que com o aumento do ponto de amolecimento das resinas de hidrocarbonetos aromáticas provocava um aumento no módulo de perda das misturas. A viscosidade do fundido nas misturas decresce com o aumento da temperatura e a cristalinidade diminui com a adição das resinas de hidrocarbonetos aromáticas.

Naskar e colab [34] devolveram a mistura de EVA/POE, para revestimento de cabos industriais, com o objetivo de ser um produto sem a presença de halogênios, como anti chama, ter baixa emissão de fumaça. As misturas também deveriam seguir padrões pré-estabelecidos, tais como resistência a deformação sob aquecimento e deformação permanente após aquecimento, alongação até a quebra, resistividade e geração de ácido durante o processamento. Dentre as misturas em estudo, a mistura 75:25 (POE/EVA) foi a que apresentou melhores resultados, mostrando uma ótima combinação entre todas as propriedades desejadas.

Pervine colab. [8] também estudaram misturas de POE/EVA em três diferentes concentrações de EVA e três diferentes concentrações de peróxido para reticulação. O objetivo dos pesquisadores foi de determinar os melhores parâmetros de processo e melhor composição da mistura com bom balanço físico-mecânico, como Naskar e colab. [34] eles também encontraram a melhor combinação com as proporções 75:25 (POE/EVA).

3.2.6 Misturas poliméricas a partir POE.

Segundo Mnife colab.[35], o POE , uma poliolefina elastomérica, que vem sendo utilizada em misturas com poli (propileno)(PP) em substituição aos elastômeros comumente utilizados, borracha de etileno propileno (EPR) e o copolímero (etileno-propileno monômero de dieno) (EPDM), para facilitar a reciclagem. Mas a alta taxa de contaminantes encontrada nesta mistura, fez com que estudassem a influencia dos contaminantes, principalmente PVC e óleo de motor. As misturas estudadas foram PP/EPR proveniente de reciclagem, a qual foi adicionada o POE, com e sem compatibilizante, as misturas foram realizadas em extrusora dupla rosca corrotante. As misturas foram contaminadas com PVC e óleo de motor. A mistura PP/EPR/POE apresentou uma compatibilidade possivelmente entre as fases etilenicas da mistura, o que não foi observada na mistura PP/EPR onde observaram fases esféricas de EPR, com a adição do compatibilizante como era esperado ocorreu uma melhora de compatibilidade. Já com os poluentes, o óleo de motor atuou como um plastificante da mistura não alterando os resultados obtidos anteriormente, mas o PVC apresentou melhor interação com a mistura na ausência do compatibilizante.

Vários autores, [36,37,38,39] descrevem a importância da mistura PP/POE, principalmente pelo grande volume que esta mistura vem sendo comercializada na Europa , devido a facilidade de se alterar a fase morfológica da mistura durante o processamento para atingir as propriedades requeridas para o uso industrial, o aumento da utilização desta mistura é no setor automotivo e de eletrodomésticos.

3.3ANÁLISES DE POLIMEROS

As misturas poliméricas possuem apresentar uma variedade muito grande e complexa de morfologia, desde uma mistura polimérica simples com duas fases, por exemplo, uma fase elastomérica que atua como modificador de impacto em uma matriz termoplástica. Mas outras misturas podem requerem características específicas e com isso necessitam a adição de vários polímeros como para conferir rigidez, além de agentes de compatibilização (copolímeros ou substâncias de baixa massa molecular), aditivos como cargas, pigmentos, óleos, etc. o que pode alterar a forma e o arranjo dos

componentes, podendo alterar as propriedades físicas e as qualidades estéticas da mistura [40].

As alterações da morfologia das misturas podem ser avaliadas através de análises microscópicas, análises físico-químicas, as quais ajudam a compreender o comportamento destes materiais, sob a influência da temperatura, pressão, tempo de aplicação de uma força, etc., a associação de tal resposta nos mostra como os materiais poliméricos se comportarão diante das situações cotidianas as quais forem submetidos. As análises de microscopia permite visualizar a forma da microestrutura, já a análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) fornecem informações qualitativas sobre a interação das espécies químicas presentes na mistura, tais como a presença de ligações de hidrogênio na mistura polimérica. As técnicas de termo análises fornecem informações sobre o comportamento das temperaturas de fusão (T_m), transição vítrea (T_g), cristalização, ponto de amolecimento Vicat, ponto de fulgor, temperatura de deflexão térmica e taxa de fluxo de fusão. As propriedades mecânicas podem nos dar informações referentes às propriedades de tensão, resistência à flexão, ao impacto, dureza, força de compressão, módulo de fadiga [41].

Para materiais poliméricos a viscosidade do fundido é um parâmetro importante para se determinar, devido sua relação com a massa molecular o que determina o grau de desempenho destes materiais. A determinação de medidas reológicas simples, ou seja, para verificação do comportamento do fundido. Um parâmetro muito utilizado pelas indústrias de transformação é a medição do índice de fluidez do material, o qual é determinado pelo *Melt Flow Index* (MFI), a viscosidade na fusão do material ou MFI, quando se tem a mesma estrutura molecular, pode ser relacionada com a massa molecular do material.

Quando se deseja obter informações analíticas quantitativas de fluxo, as medidas reológicas podem ser obtidas em um reômetro, como por exemplo, um reômetro do tipo cone-placa.

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.

Os polímeros comerciais utilizados foram fornecidos pela Dow Química Co. e Braskem Co., cujas características encontram-se listados na Tabela1.

Tabela1: Características dos polímeros comerciais.

Polímero	Fornecedor	Densidade ASTMD792 (g.cm⁻³)	Dureza shore A ASTM D 2240	Índice de fluidez ASTM D 1238 (g/10min)
PVC Poli (cloreto de vinila)	Braskem S.A	0,52	ND	ND
EVA** poli(etileno- co-acetato de vinila)	Braskem S.A	0,950	80	6,0
POE* Copolímero (etileno-co- octeno)	Dow Co.	0,864	63	13

ND = Não determinado;

** teor de acetato de vinila no EVA de 28%

* ENGAGE® DOW

4.2- MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Processamento por extrusão

As amostras foram preparadas em uma extrusora dupla rosca co-rotante, de diâmetro (D) igual a 20 mm; razão entre o comprimento e o diâmetro (L/D) igual a 32; com oito (8) zonas de aquecimento, na quinta zona foi utilizada uma bomba de vacum para realização de degasagem, imprimindo-se uma velocidade de extrusão de 400 rpm e temperatura variando de 70 a 150° C ao longo do cilindro. A geometria de rosca pode ser vista na Figura5.

A geometria de rosca utilizada foi dividida em 3 zonas:

1ª zona com passo esquerdo de -30°;

2ª zona contendo elementos de malaxagem com passo direito de 30°;

3ª zona contendo apenas elementos de transporte.

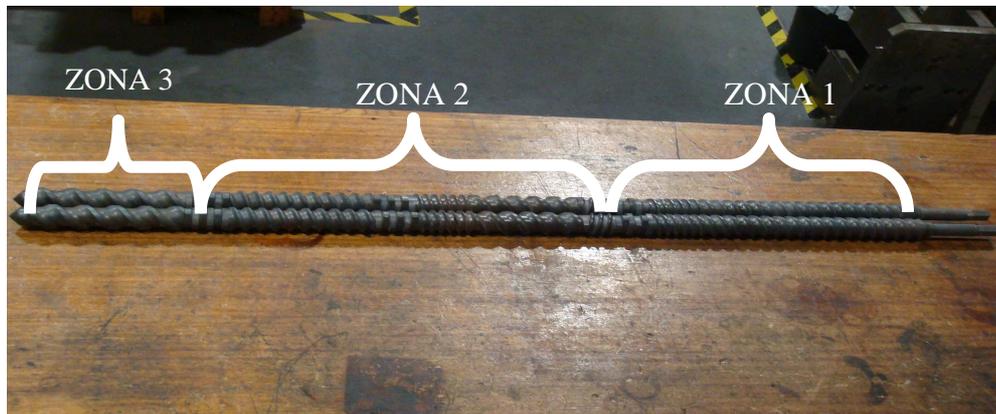


Figura5: Configuração das roscas utilizadas, na extrusora co-rotante.

Inicialmente, através do processo de extrusão foram preparadas misturas de POE/EVA, conforme Tabela2, para verificação a taxa de encolhimento das amostras.

Tabela2: Misturas POE/EVA para análise de taxa de encolhimento.

Polímeros	Amostras (% em massa)					
	POE	100	75	60	40	25
EVA	0	25	40	60	75	100

Em uma segunda etapa, também através do processo de extrusão, foram preparadas, quatro misturas com adição de 5, 10, 15 e 20% de PVC, em massa, a mistura (POE/EVA) escolhida, com o objetivo de se avaliar, a influência do PVC nas propriedades mecânicas, térmicas e demais propriedades sugeridas ao estudo. A designação e a composição das misturas encontram-se na Tabela 3.

Tabela3: Porcentagem de PVC adicionados a misturas máster POE/EVA em massa.

Denominação Composição	M 0 (67/33)	M5 (63,7/31,3/5)	M 10 (60,3/29,7/10)	M 15 (57/28/15)	M 20 (53,6/26,4/20)
POE/EVA	100	95	90	85	80
PVC	0	5	10	15	20

4.2.2. Injeção de corpos de prova

Os corpos de prova utilizados para as análises foram injetados segundo norma ASTM D 638-00[42]. As análises compreendendo taxa de encolhimento, DSC, TGA, Resistência a Tração, FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e reometria oscilatória. A injeção dos corpos de provas foi realizada em uma máquina injetora tipo vertical, marca Petersen & Cia Ltda serie PIC, com rosca de diâmetro de 31 mm espaçamento entre moldes de 280 x 310 mm, com capacidade de dosagem de 100 g e força de fechamento de 62 toneladas. Os corpos de prova foram injetados, com uma variação de temperatura ao longo do cilindro de injeção de 80 a 185°C, com o objetivo de se ter uma temperatura de massa de 180°C, no bico de injeção.

Todos os ensaios foram realizados a partir dos corpos de provas mostrados nas figuras 6 e 7.

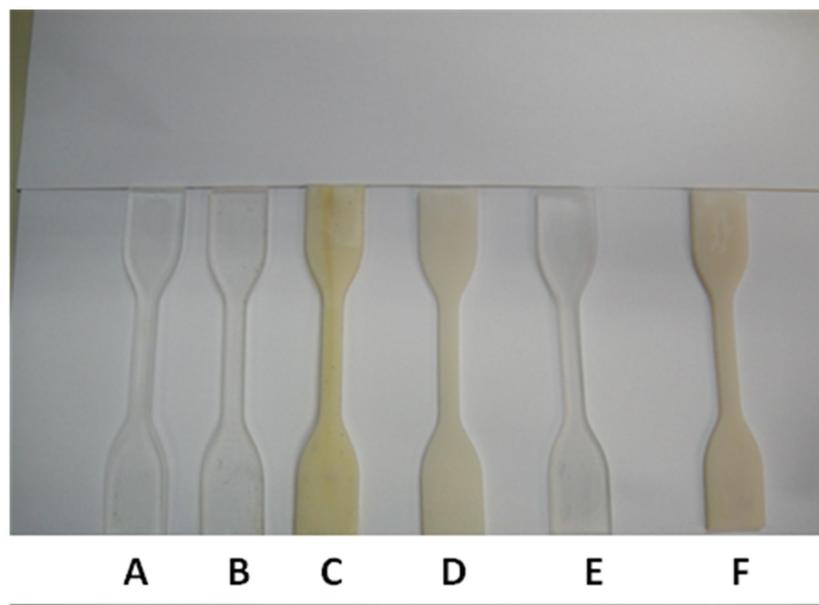


Figura6: Corpos de prova, material extrusado e injeção (Norma ASTM 638D): (A) EVA, (B) POE, (C) PVC, (D) POE/PVC (90/10), (E) POE/EVA (67/33), e (F) EVA/PVC (90/10).

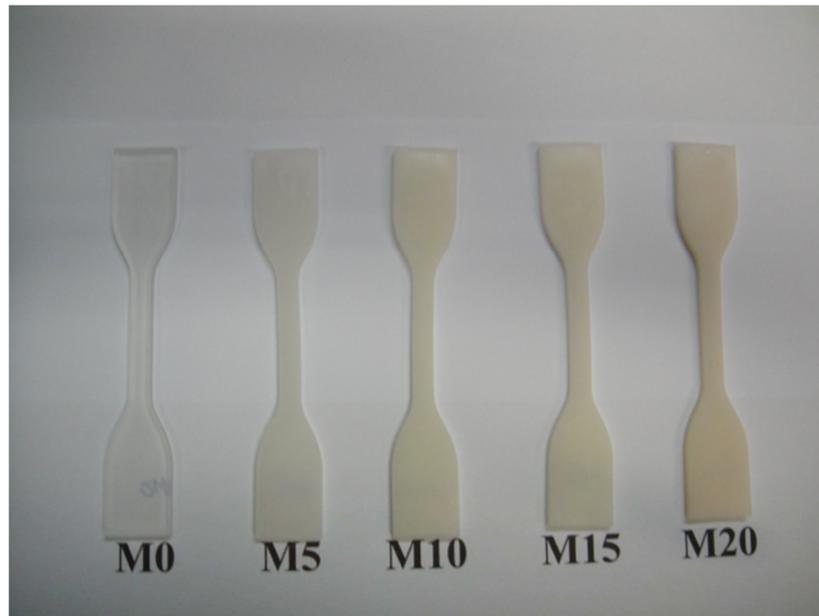


Figura7: Corpos de prova, material extrusado e injeção (Norma ASTM 638D): M0 (POE/EVA (67/33)), M5(POE/EVA/PVC (63,7/31,3/5)), M10(POE/EVA/PVC(60,3/29,7/10)), M15(POE/EVA/PVC (57/28/15))e M20(POE/EVA/PVC (53,6/26,4/20)).

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Análise Termo Gravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um TGA50-Shimadzu, utilizando-se 15mg de amostra, atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, até 860°C. A partir das perdas de massa, determinou-se o teor de acetato presente no polímero de EVA utilizando-se a equação 5 [43].

$$\text{TAC} = (\text{MAAcP} \times \text{MMAV}) / \text{MMAAc} \quad \text{Equação(5)}$$

Onde:

TAC = teor de acetato de vinila.

MAAcP = massa de ácido acético perdida,

MMAV = massa molar do acetato de vinila;

MMAAc = massa molar do ácido acético.

4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro, Shimadzu modelo DSC 50, utilizando 10mg de amostra, atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em três corridas consecutivas: a) aquecimento de 25 a 140°C, b) resfriamento de 140 a -80°C e c) um segundo aquecimento de -80 a 140°C, com os dados da curva do segundo aquecimento determinou-se: T_g, T_m, ΔH_C, ΔH_f, e χ (% de cristalinidade).

Bensason e colab., [4] determinaram grau de cristalinidade do POE, do EVA e suas misturas utilizando como padrão, o calor de fusão de polietileno de alta densidade PEAD e cristalinidade de 100%. Dada à natureza das misturas, POE/EVA/PVC, se

optou por utilizar, também o calor de fusão padrão do PEAD (290,0J/g) [4], para a determinação do grau de cristalinidade, das misturas obtidas, aplicado a equação 6, considerando-se sempre o percentual dos componentes na mesma [7].

$$\chi = \% \text{ de cristalinidade} = (\Delta H_{f_{\text{exp}}} / \Delta H_{f_0}) \times 100 \quad \text{Equação(6)}$$

Onde:

χ = % de cristalinidade

$\Delta H_{f_{\text{exp}}}$ = calor liberado determinado por DSC

ΔH_{f_0} = ΔH_f do PEAD 100% cristalino, igual a 290,0 J/g [4].

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

As amostras após extrusão e injeção, foram mantidas em ambiente climatizado, a 23°C por 72 horas, para estabilização e após foram submetidas à análise de FTIR, em espectrofotômetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum one FTIR, com auxílio do acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR).

4.3.4 Medidas de Resistência a Tração.

Os ensaios mecânicos de tensão deformação foram realizados segundo Norma ASTM [42], velocidade de tração de 50mm. min⁻¹. em uma máquina de ensaio EMIC modelo DL 2000, utilizando-se uma célula de carga de 50 KN, com extensômetro tipo TRD 15, utilizando-se o programa Tesc Versão 3.01 para o ajuste e tratamento de dados. Foram utilizados seis (6) corpos de prova de cada amostra, para determinação dos valores médios.

4.3.5 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados em um equipamento Shimadzu Genesis 2000 S, equipado com micro sonda de EDS, resolução de 3,0 nm a 30KV com filamento de W (tungstênio). Utilizado uma resolução de 15 Kv e magnitude de 1000x, 3000x e 10000 x. As imagens foram obtidas em superfícies fraturadas em nitrogênio líquido, secadas em dissecador por 72 horas e recobertas com ouro em um sistema de vácuo, *sputtering*.

4.3.6 Análises de Reometria Oscilatória.

As amostras foram analisadas em um reômetro oscilatório Anton Paar , Physica MCR 101, com placas paralelas de 25 mm de diâmetro e distância entre placas de 1 mm, o teste foi realizado a temperatura de 180°C , em uma faixa de frequência de 0,1 a 100 Hz, com máxima tensão de cisalhamento de 200 Pa e fluxo de nitrogênio de 1m³h⁻¹. Os resultados das análises reológicas foram obtidos utilizando a correlação de Cox-Merz [44,45] os espectros de relaxação (H(τ)) e retardação (L(τ)) foram obtidos usando-se um programa de regressão não linear (NLREG)[46,47].

As funções viscoelásticas foram obtidas através do módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') através da relação descrita nas equações 7 e 8: [48,49]:

$$G'(\omega) = G_{\theta} + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Equação (7)}$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Equação (8)}$$

Onde :

G_θ= modulo de equilíbrio,

$H(\tau)$ = função do espectro de relaxação ,

τ = tempo de relaxação ou retardação.

4.3.7 Análise de Estabilidade Dimensional

Os ensaios de taxa de encolhimento foram realizados em uma estufa Tecnal TE 394/3, com faixa de temperatura de 27 a 150°C, precisão de $\pm 1,0^\circ\text{C}$, com circulação/remoção de ar. O ensaio foi adaptado da norma ASTM D1204-02 [50]. Para realização do ensaio as amostras após extrusão e injeção, foram mantidas em ambiente climatizado, a 23°C e umidade controlada de 50% por 72 horas e colocadas na estufa a $50^\circ\text{C} \pm 1,0^\circ\text{C}$ por 7 dias. Foram utilizados seis (6) corpos de prova de cada amostra, para determinação dos valores médios.

4.3.8 Análises realizadas em laboratórios específicos.

Peças de calçados obtidos por injeção, a partir das misturas desenvolvidas foram realizados nos laboratórios de ensaios abaixo relacionados para avaliação de qualidade de calçados gerados.

- a) Instituto Brasileiro de Tecnologia do couro, calçados e artefatos (IBTC) em Novo Hamburgo –RS.
- b) Centro Tecnológico do Calçado - SENAI Novo Hamburgo- Rs.

4.3.8.1 Densidade

As mostras de calçados prontos foram enviadas para o SENAI para realização dos testes de densidade segundo norma NBR 14737/2001. Para o procedimento dessa análise, foram cortados corpos de prova cilíndricos de 67mm de diâmetro os quais foram acondicionados em temperatura de $(23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C})$ durante 24 horas, antes de serem submetidos a análise.

4.3.8.2 Deslizamento Tipo puxador Horizontal (HPS)*

Amostras de calçados prontos foram enviadas Para o IBTC, para realização dos ensaios de deslizamento tipo puxador Horizontal (HPS), conhecido comumente como nome de teste de *grip*, que avalia a resistência que o calçado oferece ao escorregamento em uma plataforma inclinada. O ensaio é realizado em plataforma seca e em plataforma úmida, seguindo norma ASTM F 609/2005.

4.3.8.3 Resistência ao desgaste por abrasão especial- perda de espessura.

Amostras de calçados prontos foram enviadas para o SENAI para realização do ensaio de desgaste utilizando-se um equipamento desenvolvido pelo PFI (Instituto de Ensaios e Pesquisas para a Fabricação de Calçados-Pirmasens, Alemanha).O teste simula os movimentos do pé, em caminhada. Utiliza-se uma lixa definida a qual provoca um desgaste em uma borracha padrão de teste. O teste é conhecido como Noratest e os padrões são fornecidos pelo Instituto PFI.

4.3.8.4 Determinação da resistência a flexões contínuas em um ângulo de 90°.

Amostras de calçados prontos foram enviadas para o IBTC. Destes foram retirados corpos de prova de 15mm de largura por 140 mm de comprimento, que foram submetidas a teste em flexômetro 90° Maquitest, com o procedimento de análise da norma NBR14742/2001.

4.3.8.5 Provas de campo

Amostras de calçados são enviadas a varias regiões do Brasil, para avaliação dos calçados em diferentes tipos de clima. O pé esquerdo refere-se à amostra referencia (calçado padrão) e o pé direito é a amostra a ser avaliada. Análise comparativa após 80 horas de uso.

5-RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Obtenção e processamento das misturas.

As misturas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca co-rotante, pois segundo Utracki [3] todas misturas poliméricas comerciais são obtidas através do processo de mistura mecânica (*melt-blend*), sendo que 94% em extrusoras dupla rosca, processo que favorece a obtenção de uma mistura mais homogênea e reprodutível. A extrusora utilizada possui o diâmetro de rosca (D) igual a 20 mm; razão entre o comprimento e o diâmetro da rosca (L/D) igual a 32; com oito (8) zonas de aquecimento. Aplicou-se uma rampa de aquecimento de 70 a 150°C, associada a velocidade de extrusão de 400 rpm, condições que garantiram uma temperatura de massa de 180°C. Nesta temperatura as misturas apresentaram bom comportamento no estado fundido. Nas análises preliminares de reometria, esta foi a temperatura na qual as misturas apresentaram bom comportamento no estado fundido. A extrusão ocorreu em duas etapas, conforme Tabela 2 e 3. Para melhorar a interação entre os polímeros da mistura.

5.2. Estabilidade dimensional das misturas

Por ser uma característica importante em calçados injetados, a estabilidade dimensional dos calçados após injeção, foi avaliada tanto para a mistura POE/EVA (Tabela 4) quanto para as misturas ternárias (POE/EVA/PVC).

Como pode ser constatado pelos valores da Tabela 4, a medida que o teor de EVA aumenta, a amostra vai perdendo a estabilidade dimensional, quando esta é submetida ao aquecimento prolongado. Isto é atribuído ao favorecimento da cristalinidade da resina de EVA dado ao fato que a densidade da fração cristalina é maior que a da fração amorfa ou devido ao maior empacotamento das cadeias poliméricas [12]. Já teores altos de POE interferem na cristalização do EVA diminuindo a contração das amostras, possivelmente devido a presença de partículas elastoméricas em regiões situadas inter e intra molecular dos esferulitos da fase cristalina [51].

Tabela4: Percentual de encolhimento transversal e longitudinal dos corpos de prova da mistura POE/EVA após extrusão e injeção.

Amostra POE/EVA (%em massa)	Encolhimento Longitudinal Médio (%)	Encolhimento Transversal Médio (%)
100/0	1,0± 0,8	0,5 ± 0,3
75/25	1,5± 0,5	0,5 ± 0,1
60/40	2,8± 1,2	0,8± 0,2
40/60	23,0± 11,5	15,0 ± 6,0
25/75	Deformação do corpo de prova	Deformação do corpo de prova
0/100	Deformação do corpo de prova	Deformação do corpo de prova

A Tabela5 mostra que a adição do PVC a mistura POE/EVA não provoca mudanças nas peças, proporcionou uma melhor estabilidade. Mais detalhes encontram-se descritos no pedido de Patente PI0804785-5 A2 em Anexo.

Tabela5: Percentual de encolhimento transversal e longitudinal dos corpos de prova da mistura POE/EVA/PVC após extrusão e injeção.

Amostra POE/EVA/PVC (%em massa)	Encolhimento Longitudinal Médio (%)	Encolhimento Transversal Médio (%)
67/33/0	2,0±1,8	0,8± 0,4
63,7/31,3/5	1,5± 0,5	0,1± 0,1
60,3/29,7/10	1,8±0,3	0,2± 0,2
57/28/15	1,5±0,5	0,2±0,2
53,6/26,4/20	1,5± 0,5	0,2 ± 0,2

5.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

As análises de TGA dos componentes puros, das misturas, após serem injetadas nas condições do experimento correspondem às curvas das Figuras 8 a 18 e os intervalos de decomposição encontram-se na Tabela 6. Observa-se que cada um dos polímeros apresentou degradação térmica característica, como descritas na literatura por Monteiro & Thaumaturgo [31].

Observa-se que as amostras POE/EVA/PVC M5, M10, M15 e M20, não apresentam perda de massa no intervalo de 200 a 300 °C, típico do PVC puro, o que é um indicativo da sobreposição de picos do PVC/EVA. A desacetilação pode ser facilitada pela presença de HCl, proveniente da decomposição do PVC [31]. An e colab. [52] relatam que, em misturas do tipo PVC/EVA se a fração em massa de EVA em relação a PVC, for inferior a 0,2 ou maior que 0,5 apresentam compatibilidade por uma forte interação molecular entre as resinas, o que explicaria ausência de perda de massa no intervalo de temperatura entre 270 a 305 °C, típica do PVC.

Tabela6: Perdas de massa de EVA,POE,PVC, com as respectivas misturas binárias e ternárias após processo de extrusão e injeção, determinadas a partir de análises de TGA condições: 25 a 900°C e velocidade de aquecimento, de 10°C / min.

Amostra	Etapas e faixas de temperaturas(°C) onde ocorrem perdas de massa				
	EVA	-	-	327 -366 (20%)	441- 474 (80%)
POE	-	-	-	430 – 470 (100%)	-
PVC	26- 230 (11%)	270-310 (55%)	-	425- 471 (22%)	Acima de 480 * (12%)
PVC/EVA (25/75)	-	276-293 (9%)	320-355 (21%)	444-476 (65%)	Acima de 480 (4%)
PVC/POE (22/78)	-	274-316 (13%)	-	443-477 (84%)	Acima de 480 (3%)
M0 POE/EVA (67/33)	-	-	324-364 (8%)	438-473 (92%)	-
M5 POE/EVA/PVC (63,7/31,3/5)	-	-	290-350 (9%)	437-474 (88%)	Acima de 480 (1%)
M10 POE/EVA/PVC (60,3/29,7/10)	-	-	283-342 (13%)	437-471 (85%)	Acima de 480 (2%)
M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)	-	-	278-349 (15%)	436-471 (83%)	Acima de 480 (2%)
M20 POE/EVA/PVC (53,6/26,4/20)	-	-	280-348 (16%)	440-472 (79%)	Acima de 480 (5%)

A Figura 8 apresenta o termograma do EVA, onde duas perdas de massa podem ser observadas. A primeira ocorre no intervalo de 327°C a 366°C, ponto média de 340°C, e teor de perda de massa de 20,42%, atribuída a fração acetato, com a evolução quantitativa de ácido acético [9]. A segunda ocorre no intervalo de 441 a 474°C, ponto médio de 453°C, redução de 80 %, atribuída a decomposição da cadeia carbônica restante da molécula [31]. Utilizando a equação 15 calcula-se um percentual de 29% de acetato, valor muito próximo aos 28% indicado pelo fabricante.

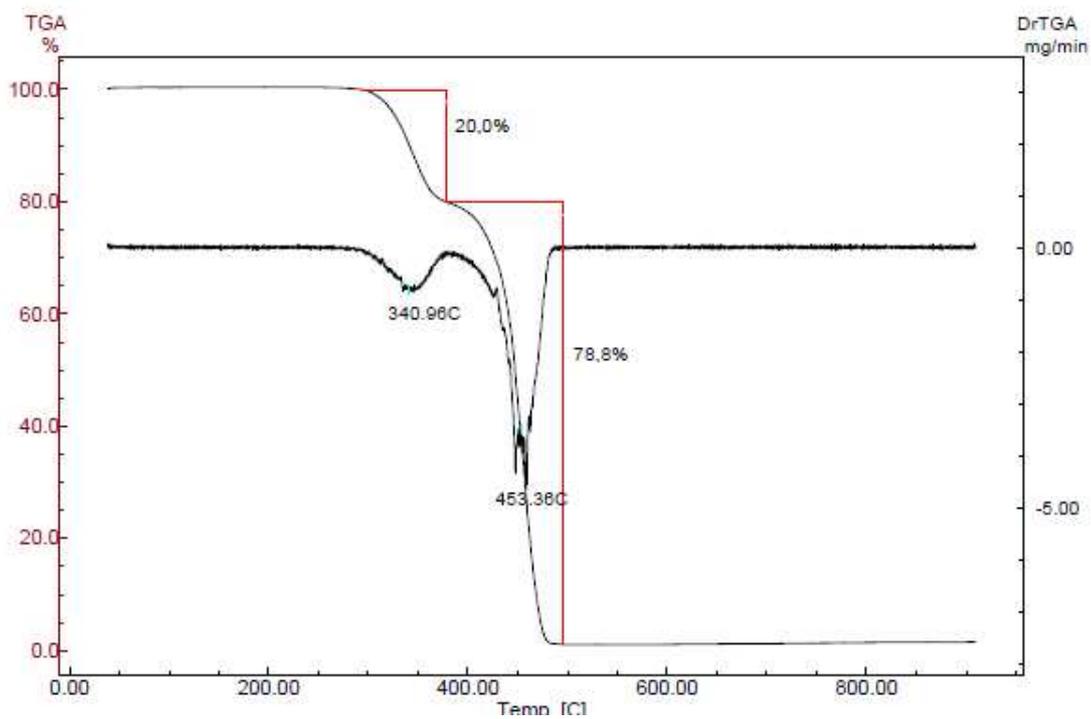


Figura8: Termograma (TGA) do EVA, após os processamentos de extrusão e injeção.

Na Figura 9 temos o termograma do POE. É possível constatar a decomposição em uma única etapa com início em 430°C e término em 465°C, ponto médio de 446°C, característica de decomposição da cadeia carbônica [31]. Segundo Wang e colab. [53] a existência de um único passo de degradação apresentada na curva de TGA do POE pode ser atribuída a cisão ao acaso dos radicais, como um mecanismo de degradação das poliolefinas. Mecanismo este que pode ocorrer no POE devido sua composição química e estrutural, no termograma é possível, também determinar a temperatura de degradação do POE, considerada alta, em torno de 446°C.

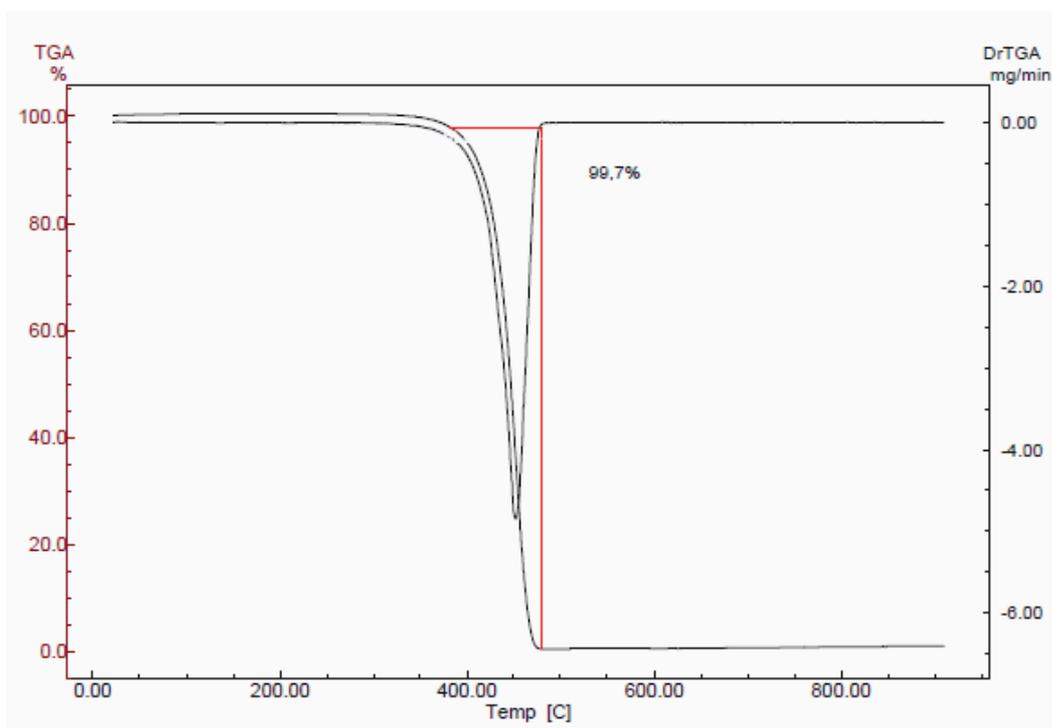


Figura9: Termograma (TGA) do POE, após os processamentos de extrusão e injeção.

Já o termograma do PVC, Figura 10, apresenta 3 perdas de massa distintas. A primeira de 11 % ocorre no intervalo de 26°C e 230° C, ponto médio de 219 °C, provavelmente referente à umidade retida na resina, a segunda perda de 55%, na temperatura de 270°C á 310°C, ponto média de 281 °C, e a terceira de 22% no intervalo de 425°C á 471°C, ponto médio de 455°C, Faria [26] relata dois processos de degradação do PVC, similares ao encontrado, de Paoli [27]descreve que a maior perda,

por degradação térmica atribuída ao PVC ocorre a 291 °C e refere-se à dehidrohalogenação do PVC com a formação de ácido clorídrico, a etapa de perda de massa a temperatura de 446 °C, refere-se à etapa de degradação térmica do polieno – CH=CH-, envolvendo a ciclização e cisão de cadeia. Observa-se, ainda um residual de 12 %, mesmo com aquecimento até 900°C, o qual pode ser atribuído a algum aditivo presente na resina comercial, provavelmente uma carga inorgânica. Segundo Faria [26] a exposição do PVC sem a adição de estabilizantes térmicos, pode causar a liberação de cloreto de hidrogênio, acompanhado da formação de sequências poliênicas, possibilitando a formação de ligações cruzadas na cadeia do polímero, ou seja, reticulação, após a perda de cloreto de hidrogênio e a quebra das ligações duplas, que se formaram, podem ser considerados responsáveis pelo alto teor de resíduo encontrado no termograma, em seu trabalho Faria [26] encontrou uma massa relativa de 15% de resíduos, muito próximo do encontrado neste trabalho 12%.

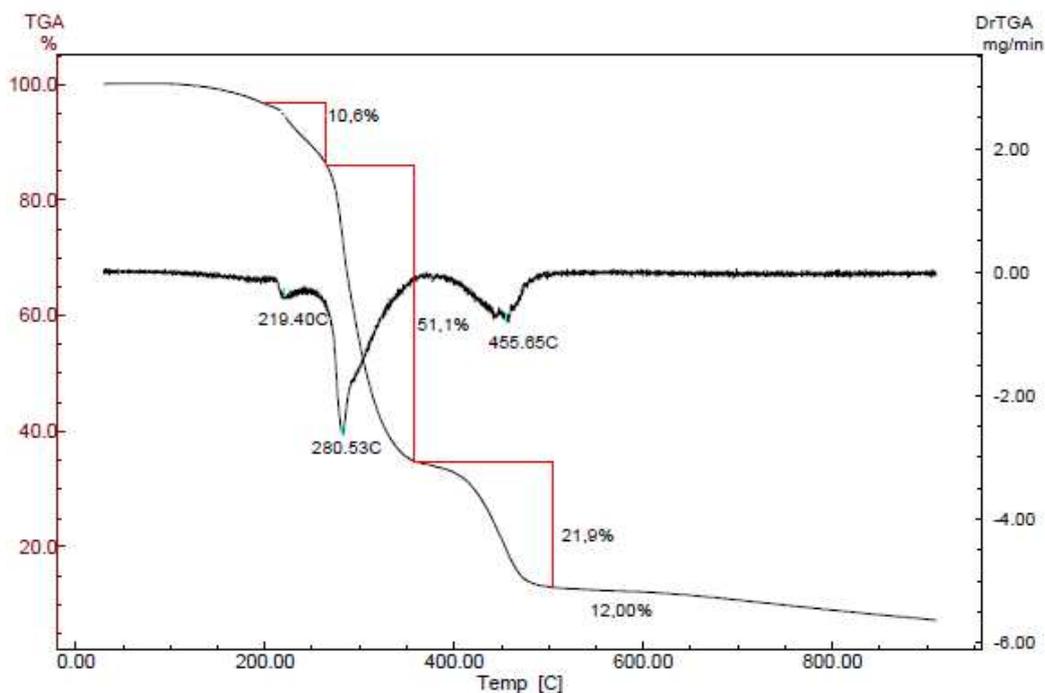


Figura10:Termograma (TGA) do PVC, após os processamentos de extrusão e injeção.

A Figura 11 apresenta o termograma da mistura PVC/EVA 25/75 (m/m), onde se constata três perdas de massa. A primeira entre 276°C á 293 °C, ponto média 285°C e

redução de massa de 9,02%, atribuída a dehidrohalogenação do PVC. A segunda no intervalo de temperatura de 320°C a 355°C, ponto médio de 333°C, redução de massa de 20,53 %, referente à degradação do acetato com evolução de ácido acético [27] e a terceira ocorrendo no intervalo de 443°C a 476°C, ponto médio de 460°C, referente à decomposição corresponde às cadeias carbônicas [31].

O teor de 29% de acetato de vinila calculado pela a equação 5, é igual, ao obtido no termograma do EVA puro. Os resultados podem ser indicio de que não ocorre interação entre o PVC/EVA na proporção de 25/75 (m/m).

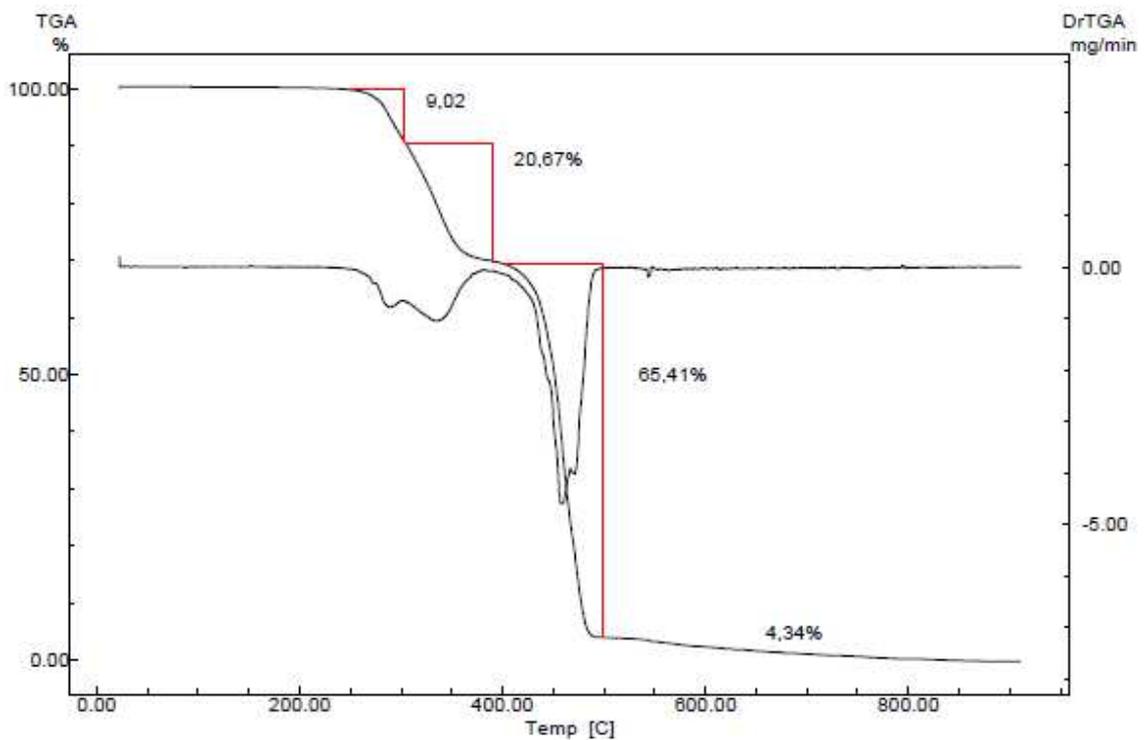


Figura11: Termograma (TGA) da mistura PVC/EVA (25/75) (m/m), após os processamentos de extrusão e injeção.

A Figura12 mostra o termograma da mistura PVC/POE (22/78) (m/m), com a ocorrência de 2 etapas de degradação. A primeira entre 274°C a 316°C, ponto médio de 294°C e perda 13% em massa atribuída a dehidrohalogenação do PVC, a segunda no

intervalo de 444 °C a 476°C, ponto médio de 458°C, e redução de 83% da massa referente à decomposição das cadeias carbônicas [31]. Com um resíduo de 3%, ao final do aquecimento, até 900°C, atribuída aos resíduos do PVC como observados na Figura10, o teor de PVC nesta mistura é de 22%, sendo que os 3% de resíduos encontrados correspondem ao percentual de resíduo encontrado na resina pura de PVC.

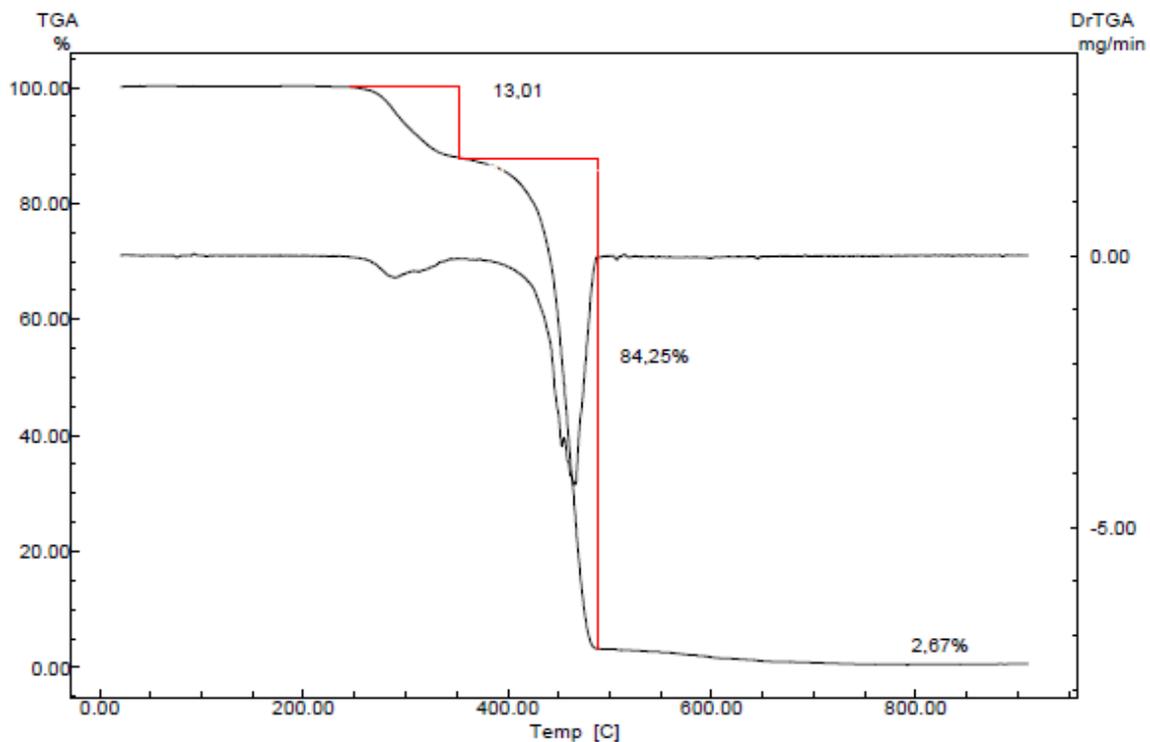


Figura12: Termograma (TGA) mistura PVC/POE (22/78) (m/m), após os processamentos de extrusão e injeção.

A Figura13 apresenta o termograma da mistura M0, mistura máster com 33% de EVA e 67% de POE, á ocorrência de duas perdas de massa a primeira no intervalo de 324°C a 364°C, ponto médio 343 °C e redução de massa 8 %, perda atribuída a fração acetato [36], pois 28% de 33 correspondem a 9% valor muito próximo do encontrado, de 8%. A segunda no intervalo de temperatura de 438°C a 473°C, ponto médio de 453°C, e redução de massa de 92%, a decomposição refere-se à fração de cadeias carbônicas [36]. Pervine colab. [8], relatam que resinas de POE, podem ser modificadas

através da adição de polímeros que apresentam microestruturas similar, tais como EVA, polietilenos lineares de baixa densidade, polipropilenos, entre outros, alterando sua propriedades, apresentam uma miscibilidade parcial o que garante a mistura propriedades intermediárias a dos dois polímeros pertencentes à mistura. A Equação 13, nos permite calcular o teor de acetato de vinila presente na mistura, considerando-se que o POE provoca diluição da resina de EVA, o teor de acetato de vinila presente na mistura é de 11% que equivale aos 29% de acetato encontrados para o EVA puro, pois a fração percentual de perda de massa corresponde aos 33% de EVA presente em M0.

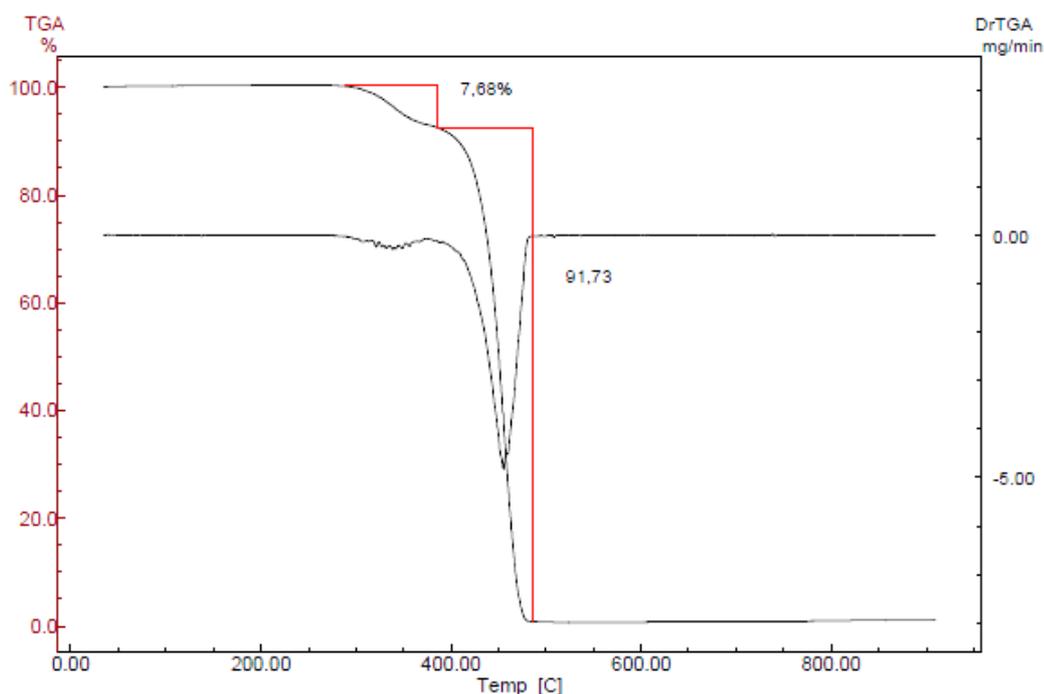


Figura13: Termograma (TGA) da mistura M0 POE/EVA (67/33) (m/m), após os processamentos de extrusão e injeção.

A Figura14 apresenta o termograma da mistura M 5, onde constata-se três perdas de massa, a primeira no intervalo de 290°C a 350°C, ponto médio de 319°C, redução de 9 % em massa, faixa de temperatura que corresponde a decomposição térmica do PVC e do EVA, respectivamente a dehidrocloração e da deacetilação. A perda por degradação do acetato de vinila presente na mistura, proveniente do EVA corresponde a 8% , correspondente a 31 % de EVA na mistura, 1% correspondem a dehidrocloração dos 5% de PVC presentes na mistura. Ao se calcular o teor de acetato

correspondente a 9% de perda de massa, o teor de 14%, superior aos 11% esperados, como na mistura M0, evidenciando que a degradação do PVC e EVA se sobrepõe nesta mistura. A segunda perda de massa ocorre no intervalo de 437°C a 474°C, ponto média 451 °C e redução de 88 % da massa, decomposição atribuída as cadeia carbônica restante da mistura [31]. Temos também um residual de 1% , o qual que pode ser atribuída aos resíduos no PVC puro Figura10, que equivalem aos 5 % de PVC presentes na mistura.

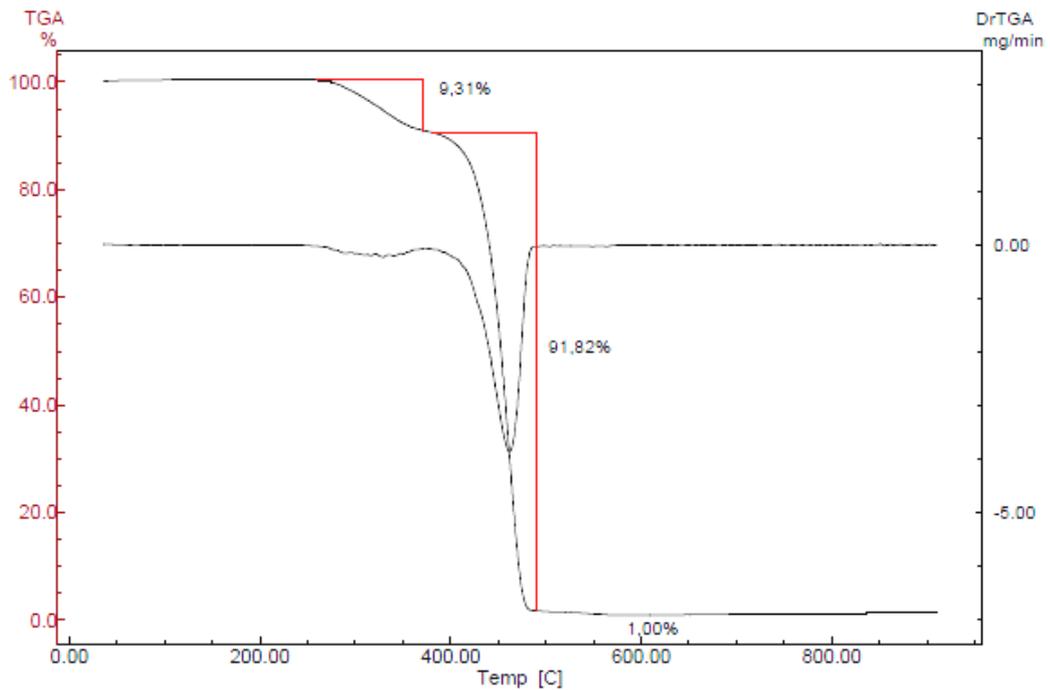


Figura14: Termograma (TGA) da mistura M 5 POE/EVA/PVC (64/31/5)(m/m)após os processamentos de extrusão e injeção.

As Figuras 15, 16 e 17 correspondem aos termogramas das misturas M10, M15 e M20, respectivamente, segundo formulações da Tabela6. Em todos os termogramas observam-se duas regiões de perdas de massa, a primeira entre 280 °C a 350°C, variando um pouco o início e o final, com ponto médio de 313 °C, e uma segunda perda de massa no intervalo de temperatura de 430 a 470°C com ponto médio de 451°C. As pequenas variações são atribuídas ao erro experimental na determinação do onset [51].

A primeira perda é atribuída à degradação dos componentes: EVA e PVC, os quais se sobrepõem, como constatado na Figura11. A segunda perda é atribuída à decomposição da cadeia carbônica residual. Na temperatura próxima a 900°C em todas as amostras se observa um pequeno resíduo, atribuído ao resíduo de decomposição do PVC, como já discutido anteriormente e constatado no PVC puro, Figura10.

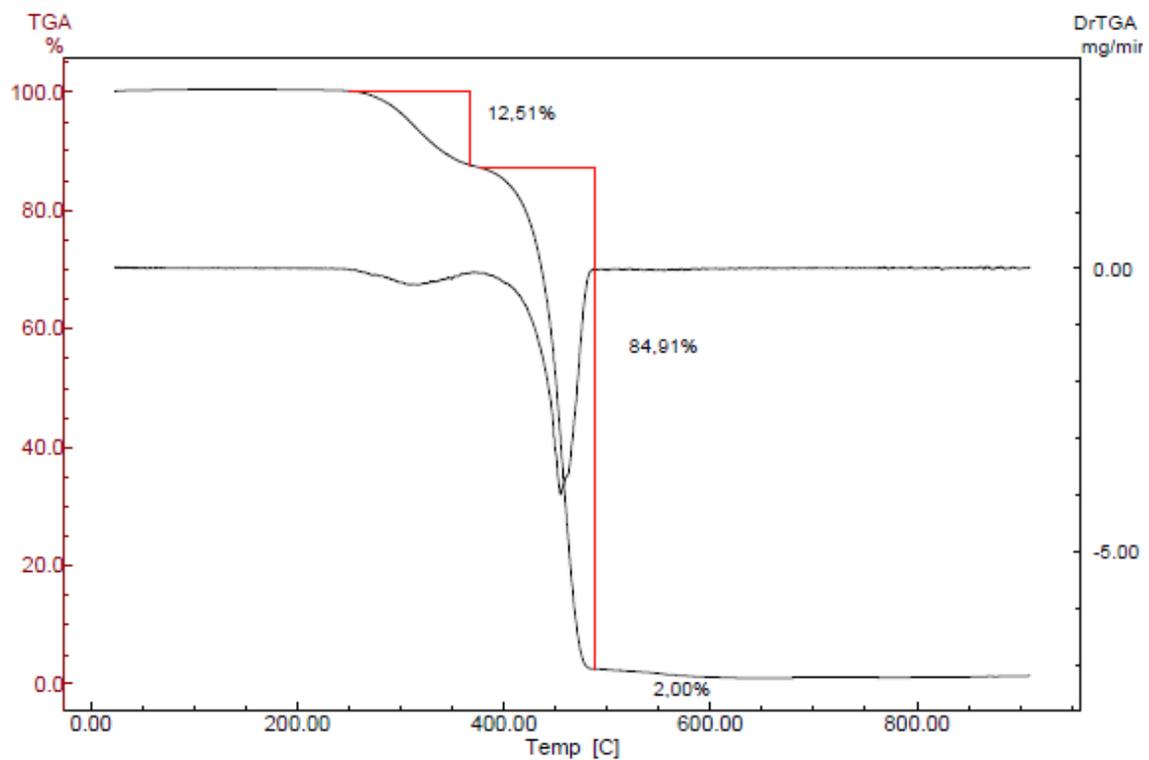


Figura15: Termograma (TGA) das misturas M 10 POE/EVA/PVC (60/30/10),) após os processamentos de extrusão e injeção.

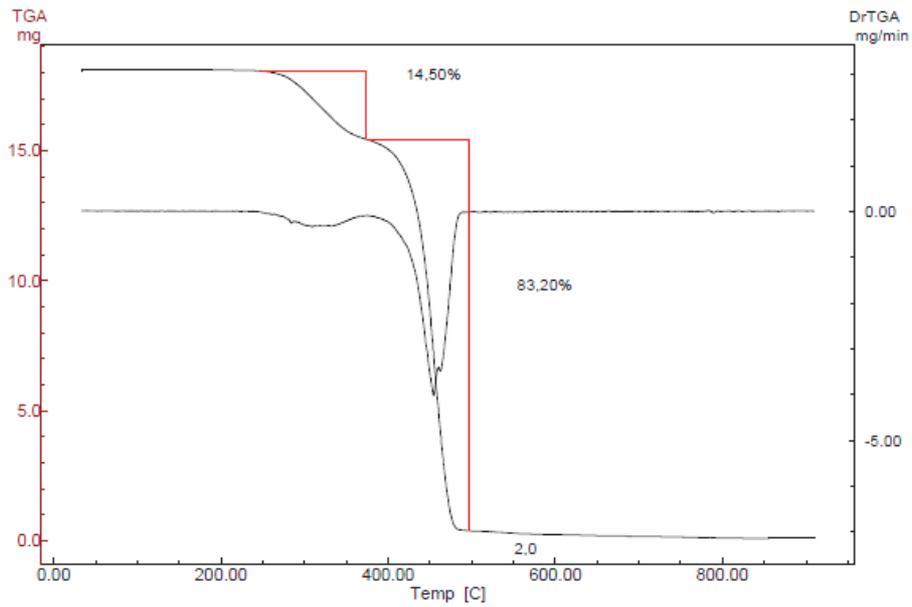


Figura16: Termograma (TGA) das misturas M 15 POE/EVA/PVC (57/28/15),) após os processamentos de extrusão e injeção.

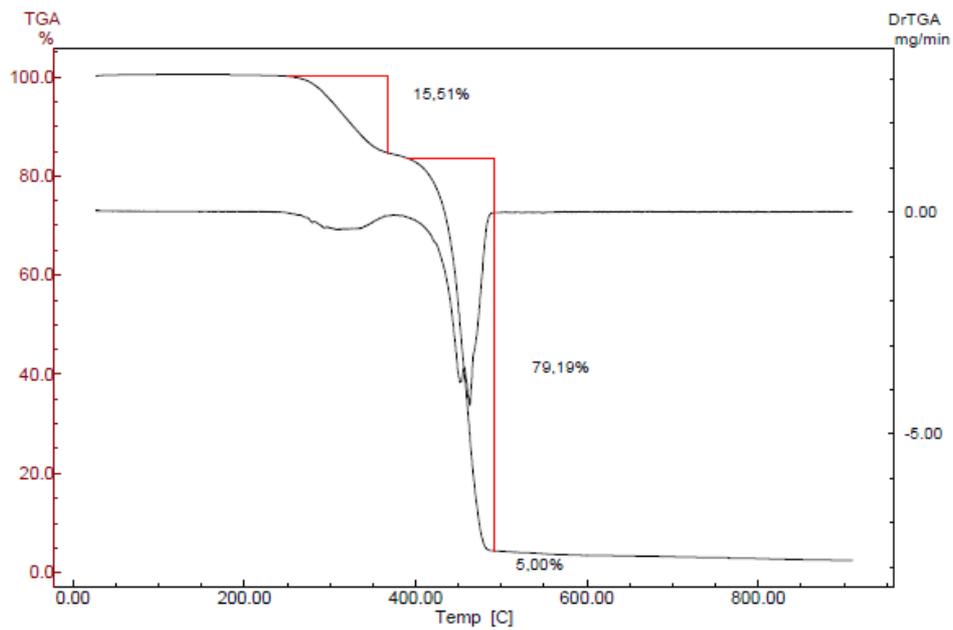


Figura17: Termograma (TGA) das misturas M 20 POE/EVA/PVC (54/26/20)(m/m)após os processamentos de extrusão e injeção.

A Figura18 corresponde aos termogramas dos sistemas em estudo, em todos os termogramas observa-se três regiões de perdas de massa, as quais foram discutidas individualmente para cada uma das amostras.

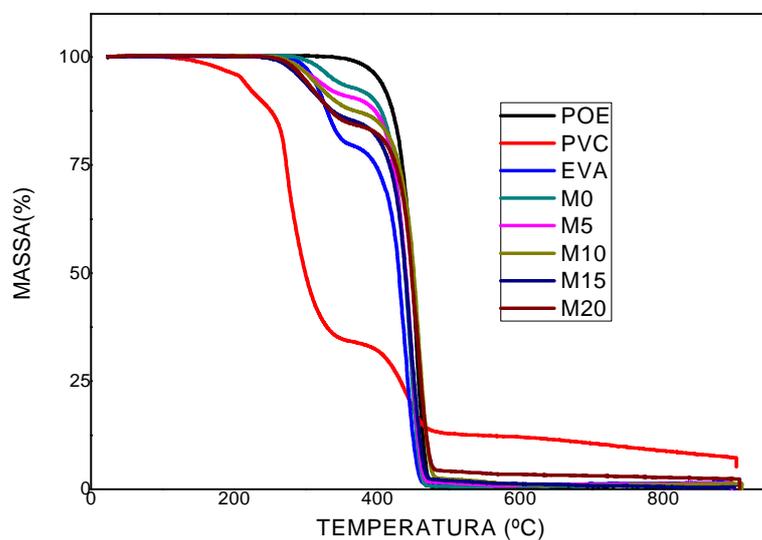


Figura18: Termogramas (TGA) dos componentes e misturas em estudo.

5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras após os processamentos de extrusão e injeção.

Na Tabela7 encontram-se os resultados das análises de calorimetria exploratória diferencial, DSC, dos polímeros puros e suas misturas, após processamentos de extrusão e injeção, correspondentes as amostras de: EVA, POE, PVC, PVC/EVA, PVC/POE, POE/EVA (M0), POE/EVA/PVC (M5, M10, M15 e M20). A Tabelafoi obtida a partir dos termogramas que se encontram no anexo 1.

Tabela7: Dados de DSC obtidos dos componentes poliméricos puros e as misturas diferentes misturas de POE/EVA /PVC.

Amostra	T _c (°C)	ΔH _c (J/g) energia liberada	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)energia absorvida	Tg ₁	Tg ₂	χ Calcu lado	χ Deter minad o
EVA	54	42	74	43	-22	-	15	15
POE	43	21	64	19	-47	-	7	7
PVC	-	-	-	-	71	-		-
PVC/EVA (25/75)	-	-	59	-	75	-31		-
PVC/POE (22/78)	-	-	77	0,07	47	-4		-
M0 POE/EVA (67/33)	49	34	70	31	-47	-19	9,6	11
M5 POE/EVA/PVC (63,7/31,3/5)	49	32	70	29	-48	-19	9,1	10
M10 POE/EVA/PVC (60,3/29,7/10)	47	28	70	27	-48	-22	8,7	9
M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)	47	27	70	28	-48	-27	8,2	10
M20 POE/EVA/PVC (53,6/26,4/20)	48	28	70	27	-49	-22	7,7	9

$T_m, T_{g1,2} \Delta H^f$: valores correspondem ao 2º aquecimento.

Analisando a Tabela 7, observa-se que as temperaturas de cristalização do EVA de 54°C e do POE de 43°C estão próximas, enquanto a mistura POE/EVA (M0), apresenta uma temperatura de cristalização intermediária em 49°C. As temperaturas de cristalização das misturas M5, M10, M15 e M20, são semelhantes a temperatura de cristalização de M0, o que indica que a adição do PVC, não provoca alteração na temperatura de cristalização da fase POE/EVA. O grau de cristalinidade para as diferentes misturas; (M0, M5, M10, M15 e M20) são equivalentes, o que pode ser uma indicação de baixa interação entre os componentes, sendo um forte indício de uma não miscibilidade. A cristalinidade de cada um dos componentes das misturas parece não ser afetada pela presença dos outros, talvez pela adição de baixos percentuais de PVC na mistura POE/EVA a cristalinidade nas misturas M5, M10, M15 e M20, não tenha sido alterada, mesmo havendo interação entre o EVA e o POE. Este fenômeno, também foi observado por Baghaei e colab. [51], em sistemas ternários constituídos de PEDL/POE/argila. Os autores descrevem a presença de partículas elastoméricas em regiões situadas inter e intramolecular dos esferulitos da fase cristalina. Conforme as análises do comportamento e dos valores de ΔH_C , obtido por DSC, Baghaei e Colab. [51], através da teoria de Flory-Huggins, afirmam que, em misturas compatíveis o decréscimo na temperatura de fusão deve-se a interação entre os componentes, e no caso de blendas incompatíveis o ponto de fusão decresce devido aos componentes amorfos (não cristalizáveis) retardarem o crescimento dos cristais, resultando em cristais imperfeitos.

A temperatura de fusão observada na mistura PVC/POE é maior que a temperatura de fusão observada para o POE puro, estando muito próxima da Tg do PVC, o que pode indicar que ocorreu uma sobreposição de picos, mas ao se observar as Tg é possível perceber um deslocamento tanto da Tg do PVC como da Tg do POE, o que pode ter sido causado por uma suposta compatibilidade entre os componentes da mistura e também ter provocado um retardamento ou imperfeições no crescimento dos cristais do POE. Na mistura POE/EVA se observa que temperatura de fusão é intermediária entre as temperaturas de fusão encontradas para o POE e o EVA, também se observa que as Tg na mistura permanecem praticamente iguais as dos componentes puros, EVA e POE, o que pode indicar uma compatibilidade parcial entre EVA e POE.

A adição de PVC nas misturas M5, M10, M15 e M20, não alterou a estabilidade da mistura POE/EVA, como pode ser observado através da temperatura de fusão (T_m) das misturas, que permaneceu próximo a 70°C , provavelmente a T_m pode estar sendo influenciado pela T_g do PVC que é próximo a 71°C .

Também, são observadas duas T_g nas misturas M0, M5, M10, M15 e M20 primeira T_g com temperatura entorno de -48°C em todas as misturas está praticamente igual a T_g do POE, a segunda T_g de M0 e M5 com temperatura em torno de -20°C , as M10 e M20 com T_g próxima a -22°C e M15 com T_g próxima a -27°C , todas as misturas apresentam a T_g muito próxima a T_g do EVA, a presença de duas T_g pode sugerir imiscibilidade entre os polímeros, no entanto, segundo Cheng e colab. [42] o pequeno deslocamento da T_g , observado nas misturas, pode indicar uma miscibilidade parcial entre os componentes da mistura, podendo ser entre misturas binárias ou entre os três polímeros, POE/EVA/PVC. Pela análise do percentual de cristalinidade *versus* T_g segundo Cheng e colab. [54] a diminuição da cristalinidade e a variação da T_g das misturas podem indicar uma miscibilidade no fundido entre o polímero amorfo e os polímeros semicristalinos. Como não se observou variação na cristalinidade das misturas, como pode ser observado na Tabela 4, o pequeno deslocamento da T_g pode indicar uma miscibilidade parcial entre os componentes provocado pela adição do PVC, visto que, o estudo das misturas binárias mostrou a miscibilidade parcial entre POE/PVC. A variação da cristalinidade depende da difusão do solvente sobre o soluto durante a cristalização, que é determinada pela relação entre o coeficiente de difusão do polímero amorfo e da taxa de cristalização. Segundo Baghaei e colab. [51], polímeros diluentes podem alojar-se nas regiões interlamelar, interfibrilar ou entre os esferulitos e também em combinações destes. As múltiplas localizações do polímero amorfo, em geral, devem produzir regiões amorfas com diferentes composições e, portanto, gerando diferentes T_g como observado, na mistura M0.

Para determinação do grau de cristalinidade (χ), foi utilizada a equação 7.

$$\chi = \Delta H_m / \Delta H_{0m} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

χ = grau de cristalinidade

ΔH_m = calor de fusão determinado experimentalmente,

ΔH_{0m} = calor de fusão do polietileno de alta densidade com 100% de cristalinidade (290J/g) [51],

Os valores de χ_c calculados foram determinados a partir dos valores das componentes puro, na Tabela 4, χ_c obtido por DSC para o POE foi de 7%, o mesmo encontrado por Svoboda e colab. [55]. Estes relatam uma cristalinidade de aproximadamente 7% é o que garante uma boa elasticidade ao POE devido a formação de pequenas lamelas de cristais que servem como pontos de ancoragem da fração amorfa, na mistura. A razão proporcional entre a cristalinidade dos componentes puros nas misturas foi determinada a partir da Equação 8.

A cristalinidade calculada foi determinada assumindo uma média ponderal dos componentes puros, conforme Equação 8.

$$\chi_{\text{calculado}} = \frac{(\chi_{POE} \times \%_{POE}) + (\chi_{EVA} \times \%_{EVA})}{100} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

χ_{POE} = cristalinidade do POE puro determinado a partir dos dados de DSC

$\%_{POE}$ = percentual de POE na mistura POE/EVA

χ_{EVA} = cristalinidade do EVA puro determinado a partir dos dados de DSC

$\%_{EVA}$ = percentual de EVA na mistura POE/EVA

5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para as Amostras Poliméricas Preparadas por Injeção.

A Figura19 apresenta os espectros de FTIR (ATR) do EVA, POE e PVC. Para o EVA observa-se a absorção na frequência de 1736cm^{-1} corresponde ao estiramento da carbonila de éster $-\text{C}=\text{O}$, a absorção na frequência entre 1210 e 1090cm^{-1} corresponde ao estiramento do $-\text{C}-\text{O}$ do éster, caracterizando o grupamento acetato, característico em ésteres simples de cadeia normal, as absorções que ocorrem na frequência entre $2917 - 2849\text{cm}^{-1}$ estão associadas ao estiramento dos $-\text{C}-\text{H}$ de $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$.

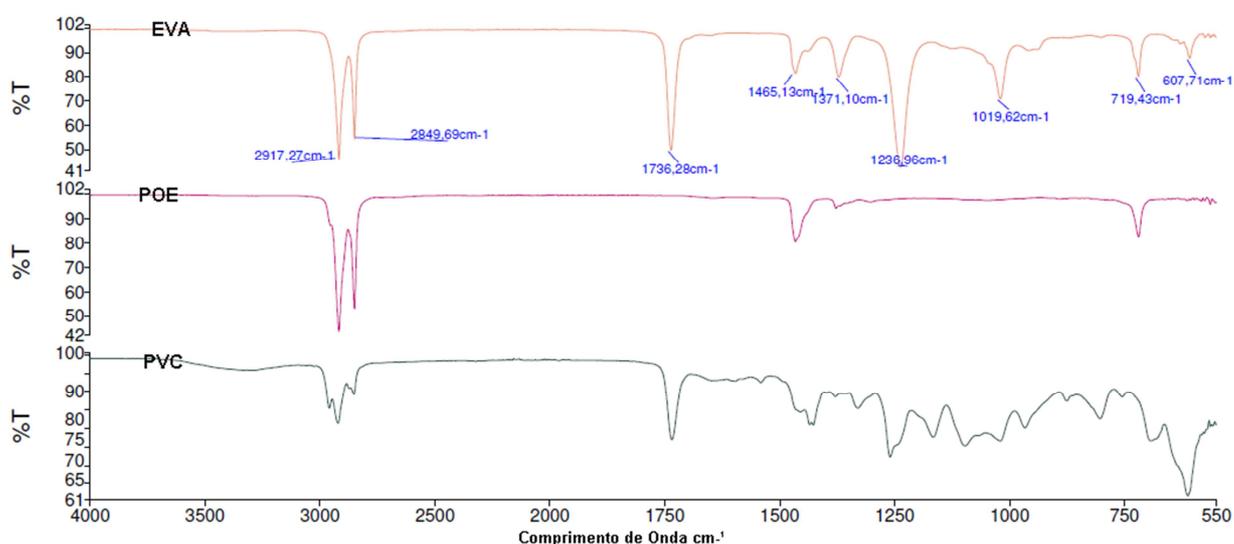


Figura19: FTIR-ATR do EVA, POE e PVC, posterior ao processamento de extrusão e injeção.

No espectro do POE tem-se as bandas característica de hidrocarboneto saturado, com absorções na frequência entre 2849 e 2917cm^{-1} , as quais correspondem as características de estiramento $-\text{C}-\text{H}$, as absorções na frequência de 1466cm^{-1} ocorrem devido ao estiramento dos grupos etilênicos, $-\text{CH}_2$, já a absorção que se observa na frequência de 1371cm^{-1} é devido ao estiramento simétrico do grupamento metila $-\text{CH}_3$, e a absorção observada na frequência de 719cm^{-1} corresponde a presença de sequências longas de CH_2 . Segundo Androsch e colab. [56] relatam que a absorção observada em frequências próximas 720cm^{-1} ocorrem para poliolefina devido à formação de pequenas cadeias provenientes da quebra molecular em função do aquecimento.

O espectro de PVC com absorções nas frequências de 2923 – 2854 cm^{-1} correspondentes ao estiramento dos -C—H de -CH_2 e -CH_3 , e as absorções na frequência de 1328 cm^{-1} refere-se à deformação CH de $\text{-CH}_2\text{-Cl}$, e a absorção nas frequências de 966 cm^{-1} e 689 cm^{-1} estão associadas à deformação -C-Cl do PVC. Nesta Figura aparece uma absorção em 1734 cm^{-1} característico de éster, este pico não deveria estar presente, no entanto, segundo Faria [26], o aparecimento se deve ao aquecimento da resina de PVC sem a presença de estabilizante, onde a degradação térmica provoca o aparecimento de reticulações e formação de ligações com oxigênio, fenômeno este também relatado por de Paoli [27].

Na Figura 20, estão os espectros de FTIR (ATR) da resina de PVC sem aquecimento virgem e do PVC após processamento, sem a presença de estabilizantes térmicos. Na figura fica claro a diferença dos espectros confirmando a presença da absorção em 1734 cm^{-1} para a resina que foi processada. A presença da absorção sugere que ocorreu a degradação térmica e formação de ligações intermediárias, também ocorreu o aparecimento de uma absorção em 3912 cm^{-1} , que não se observa na resina de PVC puro, o espectro do PVC puro é idêntico ao obtido por Garrotxena e colab [57].

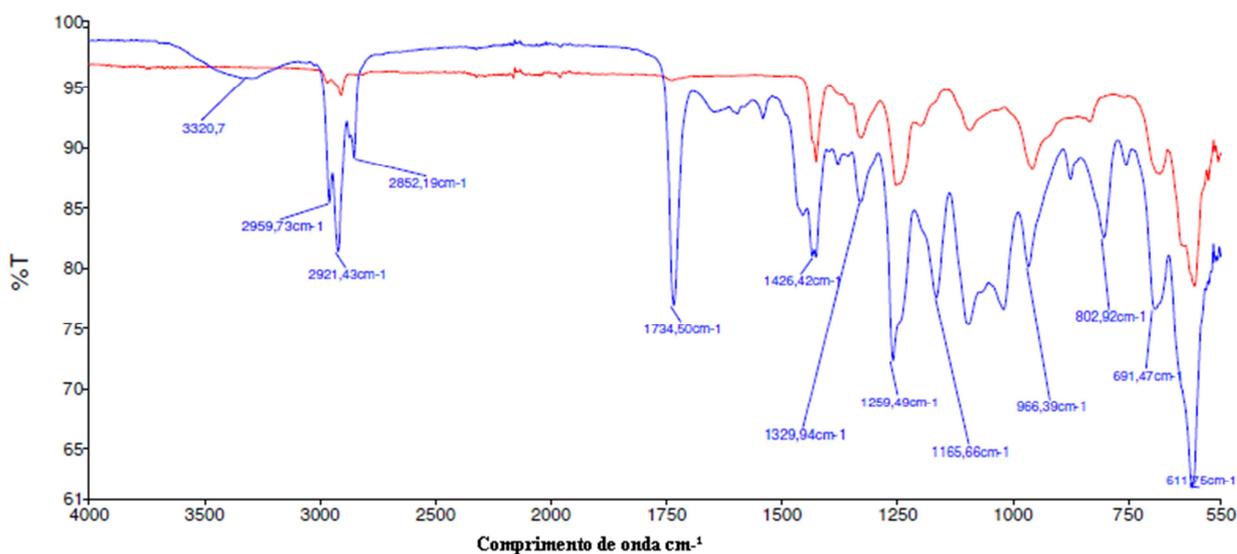


Figura 20: FTIR-ATR do PVC virgem (vermelho) e do PVC após processamento de extrusão e injeção (azul).

A Figura 21 apresenta os espectros das misturas M0, M5, M10, M15 e M20, percebe-se a presença de picos em 2918 - 2850 cm^{-1} referente aos estiramentos -C—H

em 1466cm^{-1} corresponde a deformações do $-\text{CH}_2$ e em 1372cm^{-1} corresponde a deformações do $-\text{CH}_3$ em 719cm^{-1} corresponde a uma banda de cadeia longa, o acetato existente no EVA pode ser identificado nas bandas de 1739cm^{-1} e 1240 e 1019cm^{-1} o estiramento do $-\text{C}=\text{O}$. Nos espectros é possível verificar uma variação de intensidade nos comprimentos de onda de 550 a 1600cm^{-1} , região característica da presença do PVC[114]. Aróstegui & Nazabal [58] quando estudaram misturas PBT/POE/EGMA, observaram que o espectro de FTIR do sistema apresentava somente picos similares aos do PBT e POE puros não apresentando picos do EGMA, devido a reações que possam ter ocorrido entre o EGMA e a componente PBT/POE durante a extrusão ou injeção. A norma ASTM 2124[59] descreve a dificuldade de interpretação do espectro de infravermelho por ART das resinas de PVC, na presença de acetato.

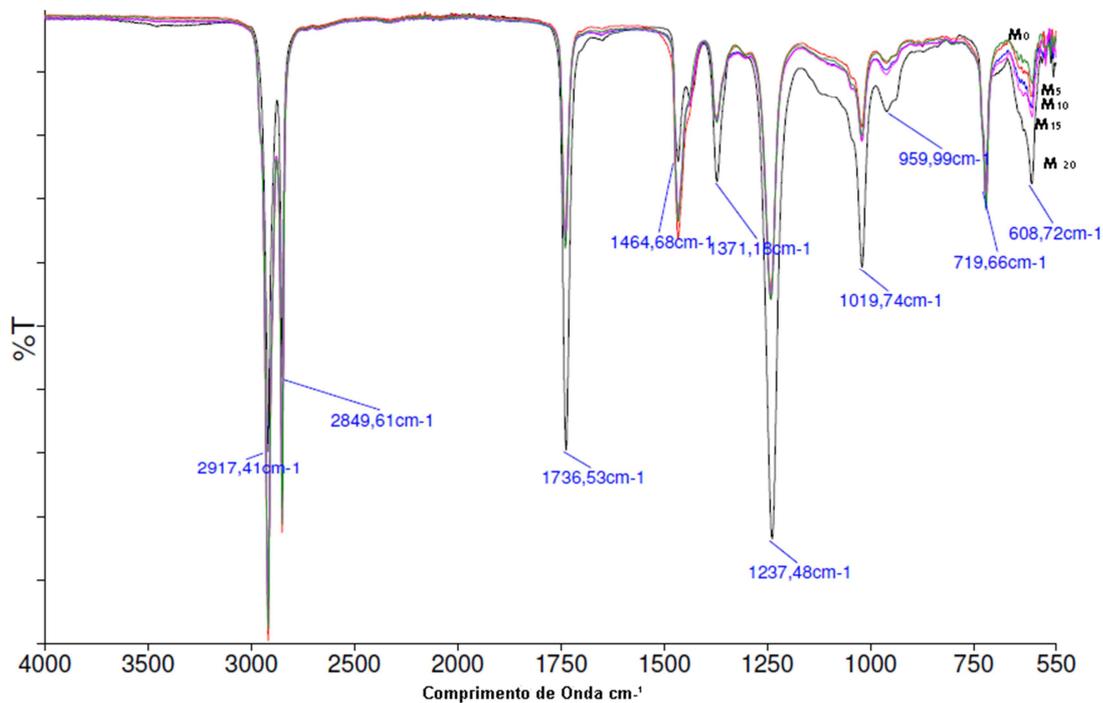


Figura21: FTIR-ATR, das misturas, após processamento por extrusão e injeção de: M0 POE/EVA (67/33), M5 POE/EVA/PVC (64/31/5), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10), M15 POE/EVA/PVC (57/28/15) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20).

A Figura 22 corresponde a ampliação da região de 550 a 1020cm^{-1} , Observam-se dois intervalos em que bandas de absorção sofrem alterações com a adição do PVC, a banda em $608,06\text{cm}^{-1}$, correspondente a sequencia de estiramentos da ligação $\text{C}-\text{Cl}$, [57] e

a banda a em 980 cm^{-1} , correspondente a vibração de CH pela presença do Cl. Estas observações são coerentes com a variação de composição das misturas.

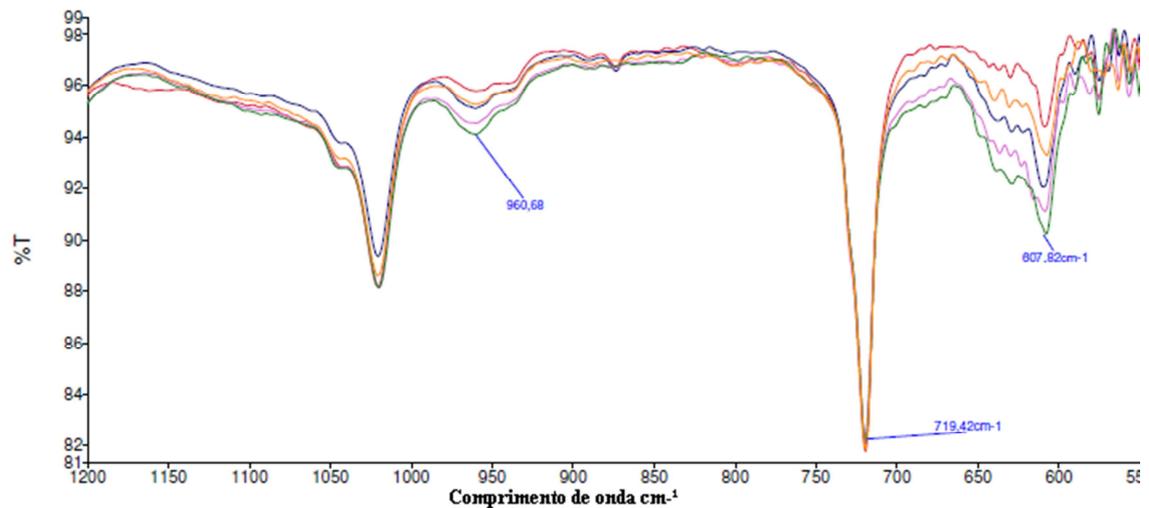


Figura22: FTIR-ATR, de $550\text{ a }1020\text{ cm}^{-1}$ das misturas após processamento por extrusão e injeção. M0 POE/EVA (67/33) (verde); M5 POE/EVA/PVC=(64/31/5) (vermelho); M10 POE/EVA/PVC(60/30/10) (laranja);, M15 POE/EVA/PVC(57/28/15) (roxo) e M20 POE/EVA/PVC(54/26/20) (azul).

5.5 ENSAIOS MECÂNICOS

5.5.1 Análises do Comportamento das Misturas POE/EVA /PVC frente à Tensão-deformação após Processamentos de Extrusão e Injeção.

A Figura23 apresenta as curvas de tensão-deformação das composições sob análise. Observa-se um pequeno incremento nas tensões pela adição do PVC à mistura, M0.

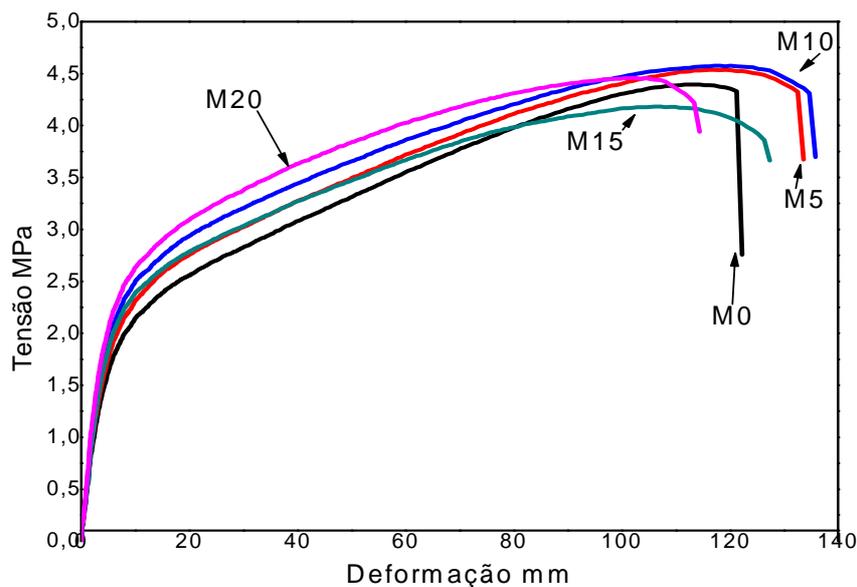


Figura23: Tensão versus deformação das misturas M0 POE/EVA (67/33) , M5 POE/EVA/PVC(64/31/5), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10), M15 POE/EVA/PVC(57/28/15) e M20 POE/EVA/PVC(54/26/20).

A Tabela8 apresenta os resultados da análise das curvas de tensão-deformação como: o módulo de elasticidade E , tensão e alongação na ruptura, σ_{rup} e ϵ_{rup} , respectivamente. A adição do PVC em diferentes proporções a mistura POE/EVA provocou um incremento no módulo elástico. Também se observa um decréscimo na deformação de ruptura. Os fenômenos observados sugerem uma interação entre os componentes poliméricos, gerando um novo material com rigidez característica. Quando Ha e colab. [36] estudaram o comportamento de misturas de POE/PP e POE/PE perceberam um aumento linear no módulo elástico pela adição da poliolefina, semelhante ao que aconteceu neste trabalho pela adição de EVA e ou PVC, conforme Tabela8.

Os valores da deformação de ruptura (ϵ) e módulo elástico (E) na mistura M0, são valores intermediários entre os obtidos para POE e o EVA puros, mas a tensão de ruptura (τ) manteve-se praticamente igual à tensão de ruptura do POE, indicando que a matriz polimérica deve ser composta essencialmente de POE, não sofrendo influencia

significativa do EVA. Este mesmo comportamento é observado para a tensão de ruptura nas misturas M5, M10, M15 e M20. Por outro lado, tem-se uma leve queda na elongação de ruptura, da mistura M0, com a adição de PVC, material bastante rígido. Segundo Svoboda e colab. [55], a queda na elongação de ruptura, ocorre devido a incompatibilidade dos polímeros presentes na mistura, fato relatado ao estudarem misturas de POE/PP em diferentes proporções. A Tabela9 mostra os resultados obtidos nos ensaios de dureza das misturas, a adição de PVC as misturas como esperado, provoca um aumento na dureza, por este ser um material muito rígido, vários autores [2] mencionam que existe uma relação entre dureza, as tensões e a elongação, sendo a elongação inversamente proporcional as duas outras grandezas.

Tabela8: Valores obtidos do ensaio de tensão x deformação do POE, EVA e PVC e misturas POE/EVA/PVC.

Polímeros e misturas	Módulo de elasticidade (MPa) E	Ruptura(MPa) σ	Ruptura (%) ϵ
EVA	36± 2	7±0,4	217± 4
POE	18± 4	4±0,5	395±11
PVC	2136± 30	56±0,2	26±3
M0 POE/EVA (67/33)	24 ± 4	4,2±0,3	269 ± 7
M5 POE/EVA/PVC (64/31/5)	26± 2	4,1±0,1	261±8
M10 POE/EVA/PVC (60/30/10)	30 ± 2	4,0 ± 0,2	261 ± 13
M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)	31± 2	3,8±0,2	241± 13
M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)	33± 1	3,8±0,2	224±12

A dureza Shore A das misturas sofreu variação com a adição do PVC, que mesmo em pequenas quantidades altera a dureza das mesmas. Também é possível observar que a adição de PVC a mistura POE/EVA, provoca um aumento de dureza similar a dureza da mistura POE/PVC, indicando a interferência do PVC na dureza da matriz, o POE, o que não foi possível notar com a adição do EVA, ao POE.

Tabela9: Valores de dureza Shore A (ASTM D-2240), do POE, EVA e PVC e misturas POE/EVA/PVC.

Polímeros e misturas	Dureza (Shore A)
EVA	78
POE	65
PVC	90
PVC/EVA (25/75)	85
PVC/POE (22/78)	74
M0 POE/EVA (67/33)	68
M5 POE/EVA/PVC (64/31/5)	72
M10 POE/EVA/PVC (60/30/10)	74
M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)	75
M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)	75

5.5.2 Análises do Comportamento das Misturas POE/EVA/PVC Índice de Fluidez (MFI).

A Tabela10 corresponde aos valores do índice de fluidez (MFI) obtidos das misturas POE/EVA/PVC, com a adição de PVC, se observa uma queda no valor de MFI, indicando uma possível interação intermolecular provocada pela presença do grupamento Cl na mistura devido sua alta eletronegatividade.

Tabela10: Valores de índice de fluidez (MFI) do POE, EVA e PVC e misturas POE/EVA/PVC .

Polímeros e misturas	MFI g/10min (150°C/2,16kg)
EVA	1 ±1
POE	5±1
PVC	1±1
PVC/EVA (25/75)	1±1
PVC/POE (22/78)	3±2
M0 POE/EVA (67/33)	4±2
M5 POE/EVA/PVC (64/31/5)	4±2
M10 POE/EVA/PVC (60/30/10)	4±2
M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)	3±1
M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)	3±1

5.6 ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS MISTURAS POE/EVA /PVC APÓS INJEÇÃO.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em amostras fraturadas criogenicamente. Tentativas de extração seletiva de um dos componentes, como por exemplo, o EVA, não resultou em êxito. Como relatado por Xue colab.[37], a extração do POE pode ser realizada com hexano a 60°C. A Figura24(a) apresenta a micrografia da amostra M0, antes da realização da extração e uma das fases com n-hexano e a Figura24(b) corresponde a amostras após tentativa de extração de uma das fases com n-hexano a 60°C. Pode ser observado que a amostra ficou danificada após extração, provavelmente devido à fase composta por POE ser a matriz e ao tentar-se extrair a mesma, a amostra começou a desintegrar-se. Desta forma as análises foram realizadas na superfície fraturada, sem extração e sem tratamento superficial.

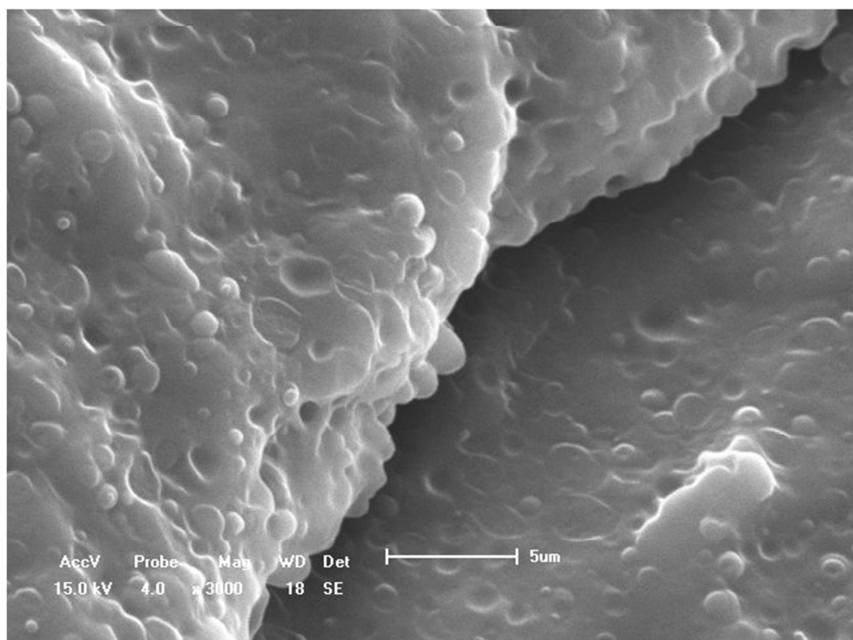


Figura24a: Micrografias(MEV) da mistura M0 POE/ EVA (67/33) sem extração com hexano (3000 X)

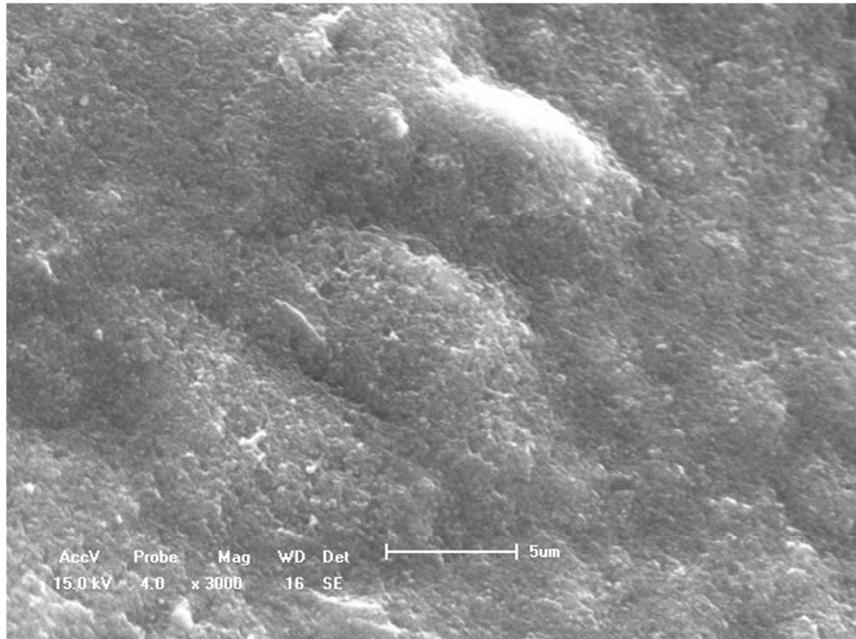


Figura24b: Micrografias (MEV) da mistura M0 POE/ EVA (67/33) extração com hexano á 60°C,(3000X).

A Figura25 (a) corresponde a morfologia, determinada por MEV, da mistura binária EVA/POE, onde se observa nítida separação de fases, provavelmente a fase contínua é o POE e a fase dispersa o EVA. Era esperada a miscibilidade da mistura POE/EVA, uma vez que a molécula de EVA contém em média 72% de etileno e o POE é constituído, essencialmente de unidades etilénicas. No entanto, a alta polaridade das unidades de vinil acetato presentes no EVA, devem ter sido responsáveis pela imiscibilidade [34,60].

Figura25(b) mistura binária PVC/EVA, a morfologia mostra separação de fase, provavelmente os pequenos grânulos e orifícios observados são de PVC, os orifícios deformados como se observa pode corresponder a uma miscibilidade parcial como relatam Liu e colab.[61] que ao estudarem misturas de PVC/EVA, com teor de acetato de vinila do EVA de 28%,concluíram que as misturas são imiscíveis, mas a presença de determinado grau de deformação plástica em torno das partículas e orifícios observados no material fraturado, corroboram com o aparecimento de separação de fases, indica uma miscibilidade parcial entre as moléculas, devido a presença de grupos com polaridade semelhante na mistura. Na Figura25(b) é possível observar a

deformação plástica em torno dos orifícios e partículas, podendo ser associada a uma miscibilidade parcial. Misturas de PVC/EVA são miscíveis quando os percentuais de acetato de vinila são maiores que 45% [31]. A Figura25 (c) corresponde à mistura binária PVC/POE, sua morfologia apresenta maior separação de fase quando comparada com as outras duas misturas binárias. A presença de aglomerados na micrografia mostra a formação de duas fases, onde possivelmente os aglomerados sejam compostos por uma fase de PVC, por estar em menor proporção na mistura. Este comportamento era esperado devido à natureza química de cada um dos polímeros, evidenciando a incompatibilidade dos polímeros. Svoboda e colab.[55] estudaram o comportamento elástico da mistura POE/PP. A análise de MEV mostrou que a adição de 20% de PP ao POE apresentava formação de aglomerados na matriz de POE, na forma de pequenas gotas. Quando adicionaram percentuais maiores de PP observaram a formação de lamelas, mas a distribuição das partículas de PP permanecia uniforme. No caso em estudo a mistura binária PEO/EVA apresenta comportamento semelhante ao observado por Svoboda e colab[55] com a adição de 20% de PP no POE.

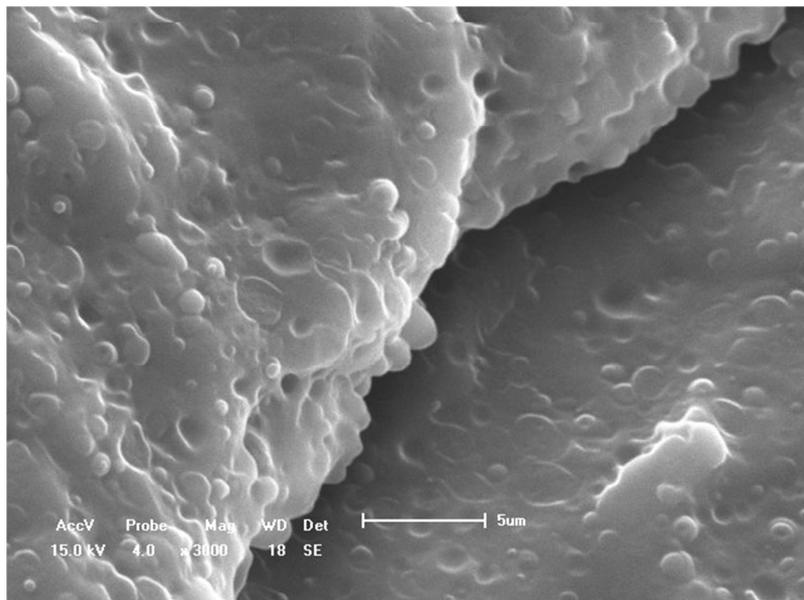


Figura25a: Micrografia (MEV) POE/EVA (67/33), (3000X).

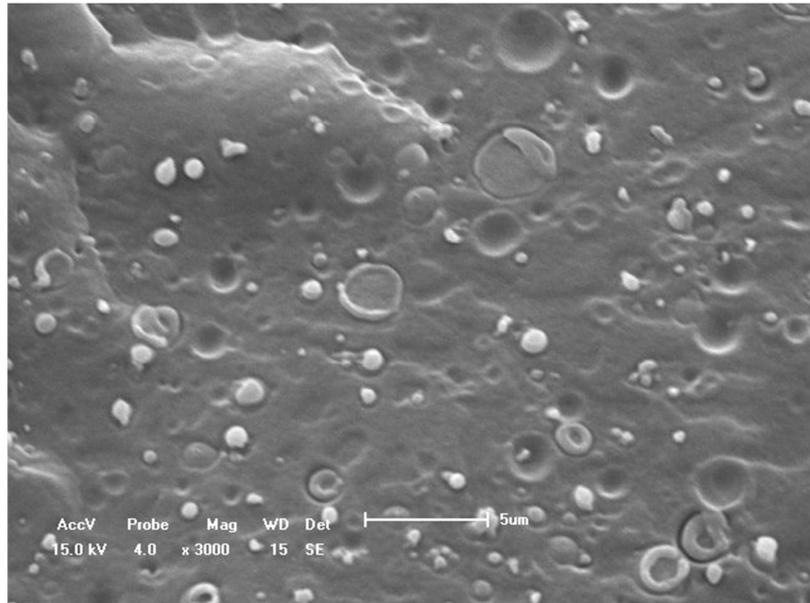


Figura25b: Micrografia PVC/EVA (25/75), (3000X).

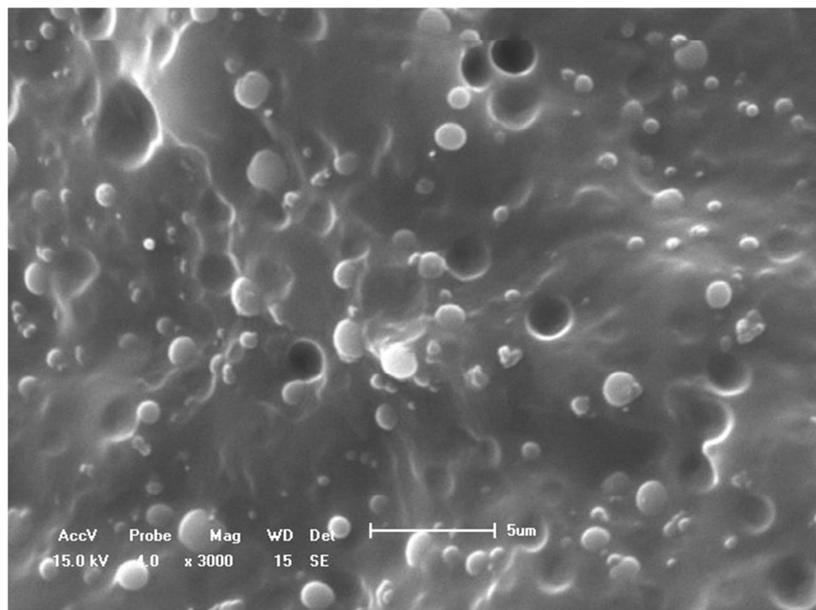


Figura25c: Micrografia PVC/POE (22/78) (3000X).

A Figura26 corresponde à micrografia (MEV) das misturas M0, M5, M10, M15 e M20. A adição crescente de PVC a mistura M0 provoca o surgimento de uma nova fase, fase esta de menor intensidade quando comparada as misturas binárias PVC/EVA e PVC/POE das Figuras 26 (B) e (C). Na micrografia da amostra M20, Figura26 (E), observa-se de melhor forma a presença de pequenas porções de PVC aderidas aos

contornos dos buracos, provenientes da fratura criogênica, pela qual a amostra foi submetida para posterior análise de MEV, a aderência pode estar associada a uma forte interação entre os grupos de cloro e vinil acetato do PVC e do EVA respectivamente, oriundos da mistura POE/EVA.

Guimarães e colab.[62], ao estudarem misturas de POE/PEAD através de MEV constataram que com teores de POE acima 50 % provocam o aparecimento de fases dispersas de PEAD, com forma estratificada com tendência a dispersão na matriz.

Adhikari e colab.[63] estudaram a morfologia da mistura POE/PEAD, através de Microscopia de Força Atômica (AFM). Utilizaram 3 de tipos POE com diferentes teores de co-monômeros e notaram que o teor de co-monômeros influencia diretamente nas propriedades mecânicas e térmicas das misturas, pois o teor de cristalinidade do POE é afetado com o acréscimo de PEAD. Na mistura POE/EVA se esperava o mesmo comportamento, mas na Tabela 7, não se observa este fenômeno, pois na mistura POE/EVA (67/33) a cristalinidade de ambos os polímeros é mantida proporcionalmente. Na mistura POE/PVC a formação de cristais do POE não pode ser constatada (Tabela 7). Lizymole colab. [64] descrevem que as misturas de PVC/EVA são miscíveis em sistemas de soluções e parcialmente miscíveis no estado sólido. Esta observação é importante, uma vez que a interação do PVC no estado fundido, juntamente com as interações descritas neste estudo, contribuem para justificar a boa dispersão observada nas misturas ternárias.

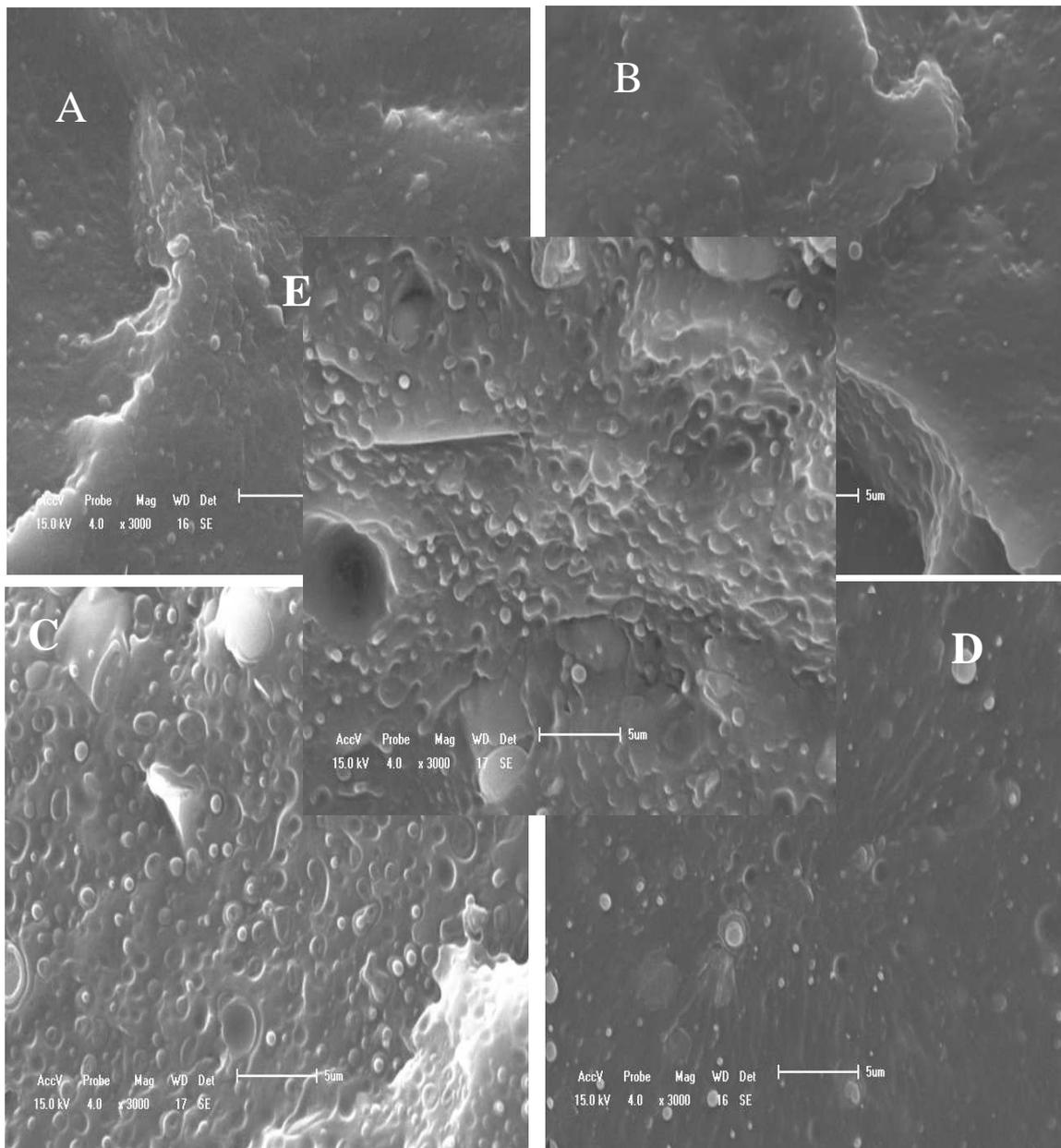


Figura26: Micrografias MEV das misturas, (a) M0 POE/EVA (67/33), (b) M5 POE/EVA/PVC(64/31/5), (c) M10 POE/EVA/PVC(60/30/10), (d) M15 POE/EVA/PVC(57/28/15) e (e) M20 POE/EVA/PVC(54/26/20) (3000x).

5.7 REOMETRIA OSCILATÓRIA.

A Figura 27 apresenta o módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência, para o EVA, POE, PVC e a mistura binária POE/EVA (M0) na temperatura de 180°C. Observa-se que ocorre um aumento dos módulos com o aumento da frequência e que todos os valores tendem a um valor limite a altas frequências (ω). Este é um comportamento típico de materiais poliméricos, pois a baixas frequências as cadeias poliméricas possuem tempo suficiente para alterar o seu estado conformacional, e assumirem um estado mais estável para a molécula, e absorver a energia imposta pelas forças oscilatórias. Entretanto com o aumento da frequência as moléculas estão sujeitas a grandes forças em pequenos intervalos de tempo favorecendo o atraso na resposta oferecida pelas cadeias poliméricas em relação a energia dissipada [48,64]. A intensidade da resposta pode variar dependendo da característica estrutural de cada material.

As baixas frequências os valores dos módulos dependem da natureza química e das conformações das cadeias poliméricas, observando-se o valor mais baixo para o POE e o valor mais alto para o PVC. A mistura M0 apresenta valores de módulos mais baixos que os valores dos correspondentes componentes puros, POE e EVA. Este fato deve ser uma consequência das grandes ramificações presentes no POE, característica esta do material, segundo informações técnicas do fabricante DOW Química, as quais devem provocar um aumento no espaço entre as cadeias poliméricas. Este aumento, por sua vez, leva a um maior efeito de conformação do material através do aumento do volume livre, logo, as moléculas vibram com um maior grau de liberdade e não são capazes, de armazenar tanta energia como as moléculas do EVA puro.

Yang et al. [65] ao estudarem misturas de poliuretano termoplástico (TPU) e POE relatam que a interface entre as fases da mistura podem sofrer influência das ligações de hidrogênio presentes no TPU. Considerando o POE como um material que pode aumentar o espaço entre as cadeias moleculares, pois o POE tem ligações secundárias, intermoleculares, fracas e portanto, é de se esperar que, ao ser misturado com o EVA as forças que atuam na interface da mistura sejam fracas, ocasionando uma redução nos módulos G' e G'' .

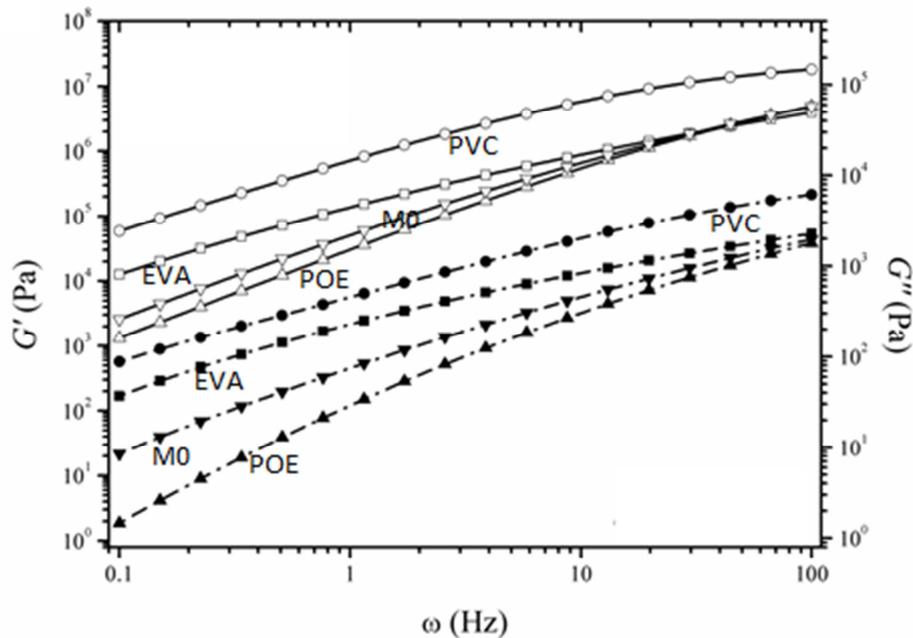


Figura27: Módulos de armazenamento (G' , símbolos fechados) e de perda (G'' , símbolos abertos) para os componentes puros e a mistura binária, a 180°C: EVA (■--□), PVC (●--○), POE(▲--Δ) e mistura M0 POE/EVA (67/33)(▼--▽).

A Figura 28, apresenta a evolução dos módulos de armazenamento e de perda, em função da frequência para as respectivas misturas. Observa-se que a baixas frequências, a adição do PVC à mistura, aumenta o valor dos módulos, sendo que a amostra M20 se aproxima do comportamento do EVA puro (Figura 27) Este aumento pode estar associado a formação de uma terceira fase na mistura, possivelmente, devido às características químicas do PVC que contém os átomos de Cl e no o EVA tem-se átomos de oxigênio ligados aos grupamentos de acetato de vinila, possibilitando fortes interações inter e intra moleculares entre os mesmos [66]. Autores [66,67] relatam que boas interações entre os átomos de cloro e os grupos acetato em misturas PVC\EVA somente ocorrem quando o teor de acetato de vinila do EVA for acima de 45% pois a miscibilidade é consequência das características dos materiais, destacando-se a polaridade. Uma miscibilidade total só é atingida quando as fases são completamente solúveis

entre si e em muitas casos apenas quando se tem frações equivalente de cada componente de modo que não ocorra saturação de um outro componente do sistema [31,65].

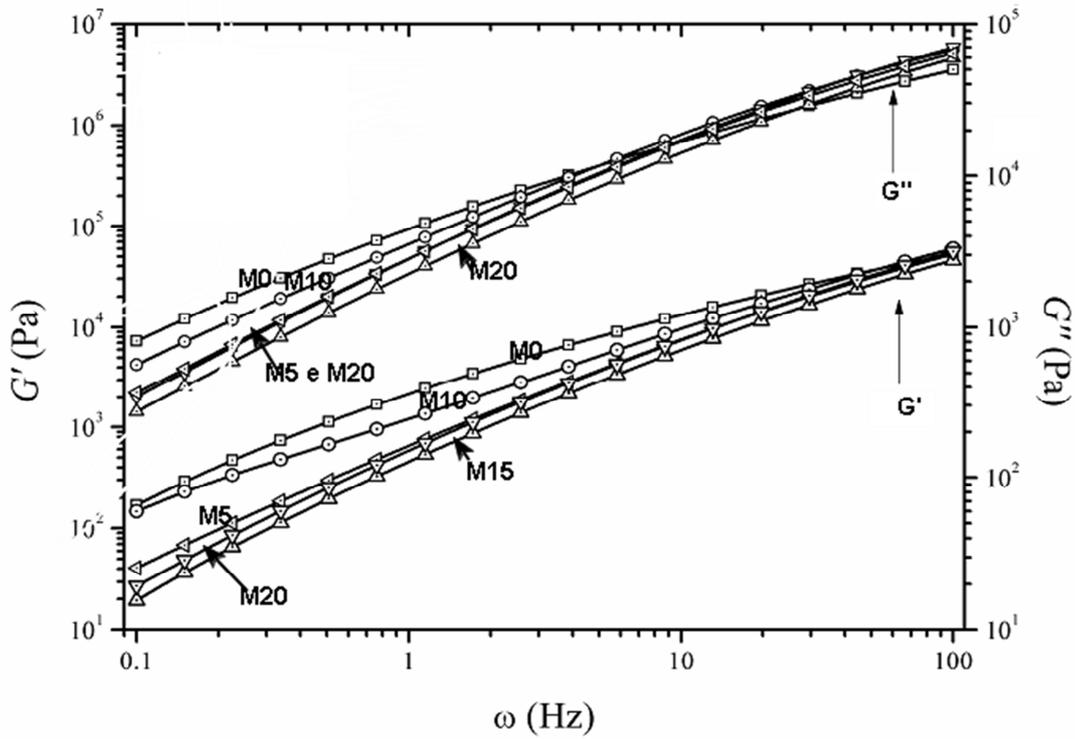


Figura28: Módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') das misturas (\square) M0 POE/EVA(67/33), (\leftarrow) M5 POE/EVA/PVC (64/31/5), (\circ)M10 POE/EVA/PVC(60/30/10), (Δ) M15 POE/EVA/PVC (57/28/15) e (∇) M20 POE/EVA/PVC(54/26/20).

As Figuras 29a e Figura 29b mostram os valores de viscosidade complexa (η^*) e os fatores de perda ($\tan \delta$), para os componentes puros e para as misturas em estudo, respectivamente. Através da análise dos módulos G' e G'' é possível determinar a capacidade de armazenamento de energia no estado fundido, a qual é dependente do tipo de estrutura e o modo pelo qual ela interage no sistema[44]. Com base nestas duas características que podem ser consideradas como uma dependência do volume livre, do

tipo de estrutura e que pode afetar diretamente a viscosidade do material, uma vez que uma maior dissipação da energia do material encontra-se no fluido[68].

Na Figura29 (a) em relação a η^* observa-se que a adição de POE ao EVA provoca uma redução significativa na sua viscosidade, em baixas frequências. Esta redução na viscosidade pode estar associada a presença das longas ramificações presentes no segmentos de octeno, facilitando o escorregamento das cadeias poliméricas, devido a redução das interações secundárias e também a interface fraca que ocorre na mistura POE/EVA. Logo a baixas frequências a ação das forças predominantes afeta a conformação, principalmente entre as ligações C-C, visto que as ligações mais eletronegativas, tais como as dos grupos de acetato tende a inibir a conformação e a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, o EVA puro apresenta um comportamento mais estável quando da aplicação de forças oscilatórias.

A adição de PVC confirma este fenômeno, uma vez que um aumento nos valores da viscosidade, Figura28, foi observado, de acordo com os resultados para os módulos G' e G'' . A adição de PVC deve provocar um aumento das interações secundárias, tais como as forças de Van de Waals, na mistura ternária. Uma maneira de entender o aumento na interação, é através do fator de perda ($\tan \delta$), Figura29(b), Este fator pode –se relacionar de maneira indireta com a forma de interação que acontece no sistema, sendo a $\tan \delta$ a razão entre o módulo de perda, G'' , e o módulo de armazenamento, G' , equação8.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Equação} \quad (8)$$

Ao se analisar os valores de $\tan \delta$, é possível perceber que quanto mais próximo os valores dos dois módulos, G' e G'' , menor será a razão entre ambos e, portanto, o fator de perda diminui [64], logo, as misturas mais ativas fisicamente possuem um menor valor de $\tan \delta$, logo maior é a sua capacidade de armazenar energia, o que indica uma boa interação entre as fases da mistura [48].

Hyune colab.[67] avaliaram $\tan \delta$ pela adição de argila em poli(óxido de etileno), gerando nanocompósitos e perceberam que o nível de dispersão das partículas

pode ser considerada em função da interação entre os mesmos, e podem ser definidas como partículas não associadas, fracamente associadas e fortemente associadas para : $\text{Tan}\delta > 3$, $\text{Tan}\delta < 3$ e $\text{Tan}\delta < 1$, respectivamente. Analogamente, a observação de Hyune colab [67], foi observado que a mistura POE/EVA pode ser considerada fracamente associada, associando-se a redução da viscosidade e dos módulos de perda e armazenamento, mas com a adição do PVC, para frequências angulares maior ou igual a 1 Hz os valores de $\text{tan } \delta$ situando-se entre fortemente e fracamente associados, este comportamento sustenta a hipótese de que o PVC promove grande interação entre as fases das misturas, confirmam os valores de G' , G'' e η^* como observado nas Figuras 27,28, 29 a,29b, respectivamente.

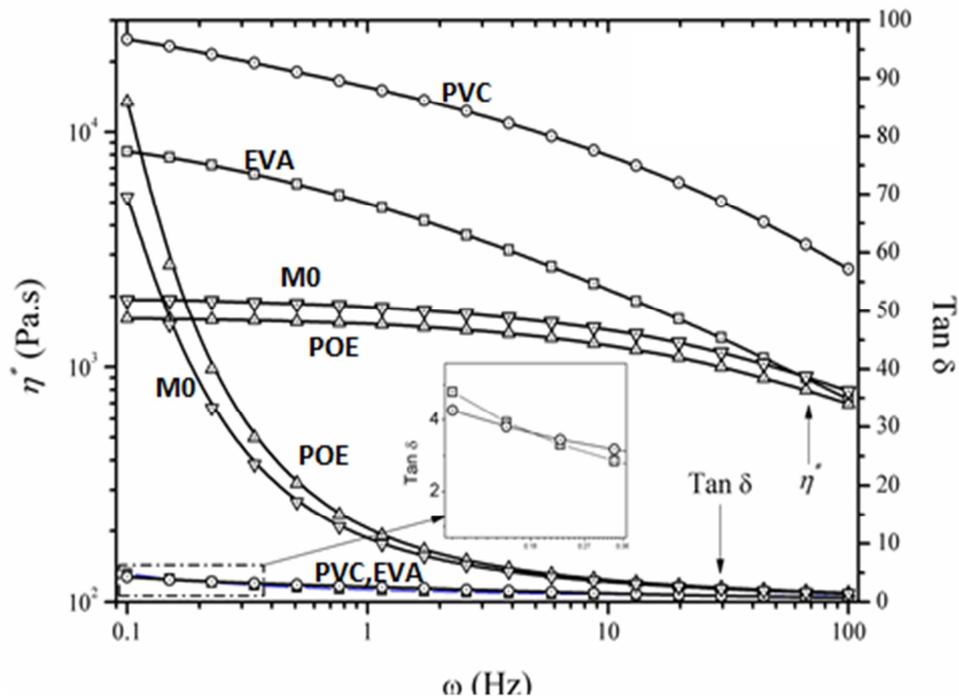


Figura29a: viscosidade complexa (η^*) e fator de perda ($\text{tan } \delta$), para os componentes e a misturabinária em estudo : EVA (\square), PVC (\circ), POE (Δ) e M0 POE/EVA (67/33)(∇).

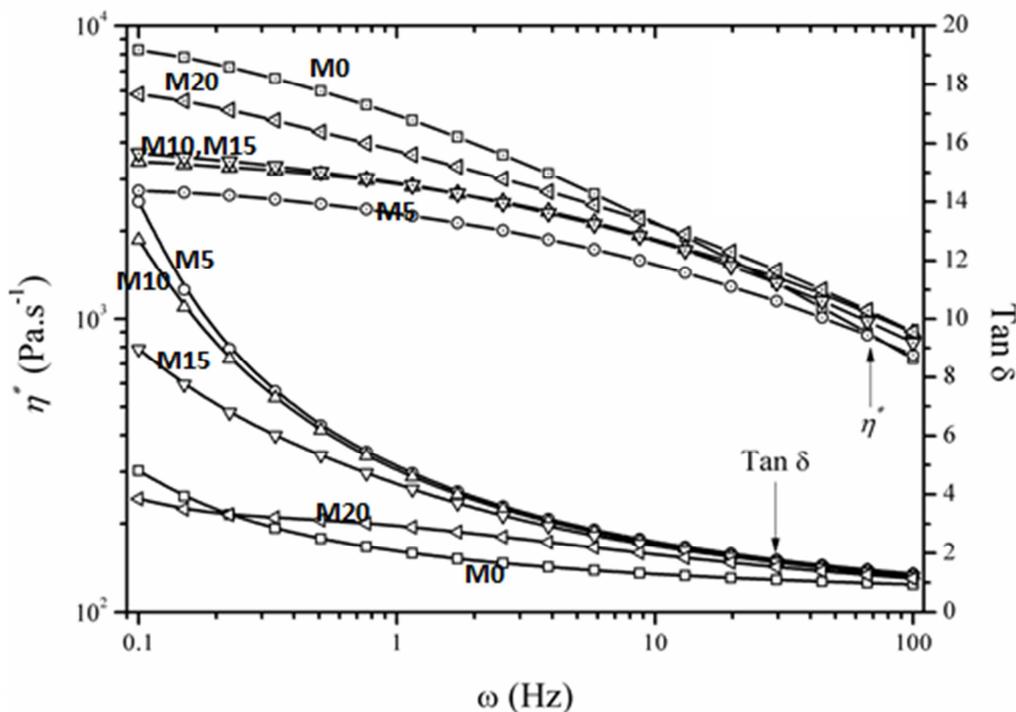


Figura29b: viscosidade complexa (η^*) e fator de perda ($\tan \delta$), para os componentes e misturas em estudo :M0 POE/EVA (67/33)(\square), M5 POE/EVA/PVC(64/31/5) (\circ), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10)(Δ), M15 POE/EVA/PVC(57/28/15)(∇) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20) (\lt).

Na Figura30, estão as curvas de escoamento obtidas utilizando-se a relação de Cox-Merz[44]. As aproximações de Cox-Merz permitem relacionar a viscosidade cinética com a viscosidade complexa. A obtenção das curvas de escoamento permite um melhor entendimento dos fenômenos provenientes do processamento, uma vez que a viscosidade pode ser descrita como uma função da taxa de cisalhamento. Observando as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, é possível observar que as curvas possuem uma tendência semelhante as curvas obtidas nas Figuras 29a e 29b.

Também, verificasse que em taxas de cisalhamento maior que 100s^{-1} , ao se adicionar PVC a mistura POE/EVA, ocorre uma redução na viscosidade, quando comparamos ao PVC puro, Figura29 (a), ou seja, uma curva menos acentuada. Lizymol & Thomas[69] ao estudarem, misturas ternárias de PVC/EVA e o copolímero(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), o comportamento reológico destas misturas, descrevem que

para mistura binária EVA/PVC, a baixas taxas de cisalhamento, ocorre o deslizamento das moléculas umas sobre os outros, mas em altas taxas de cisalhamento as moléculas interagem umas com as outros formando enlaces físicos, os quais são capazes de impedir o fluxo, causando o aumento da viscosidade. O relatado por Lizymol & Thomas[69] , também pode ser observado no sistema em estudo através das Figuras 27,28,29 (a), 29 (b) e 30, pois a presença do PVC pode estar interferindo no deslizamento das cadeias poliméricas, devido a um aumento nas interações físicas do sistema, que provoca uma forte associação entre os componentes da mistura ternária.

Através das curvas de fluxo obtidas, também é possível a aplicação da lei das potências, que é descrita pela equação 9.

$$\tau_{cis} = K_p \gamma^{np} \quad \text{Equação (9)}$$

Onde :

τ_{cis} = tensão de cisalhamento,

K_p = índice de consistência, ou seja, o valor da viscosidade quando a taxa de cisalhamento for zero,

γ = taxa de cisalhamento,

np = índice da lei das potências.

O índice da lei das potências corresponde a uma medida da pseudoplasticidade dos polímeros, portanto corresponde ao efeito provocado pelo emaranhamento, da orientação molecular e do calor gerada pelo cisalhamento. Através análise de 'np', observa-se que quanto mais próximo 'np' for mais pseudoplástico será o material.

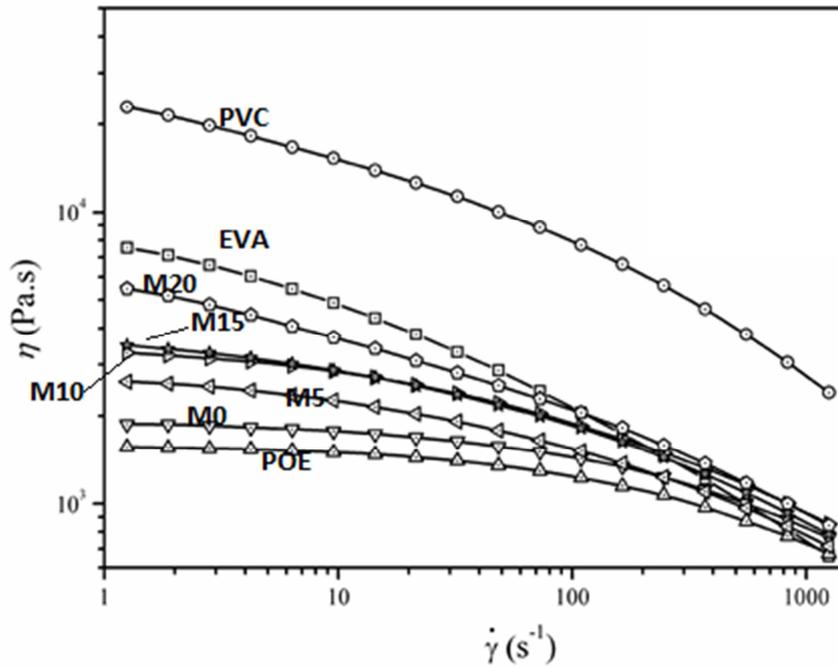


Figura30: Viscosidade cinética vs taxa de cisalhamento obtidas através da correlação Cox-Merz para o EVA(□), PVC(○),POE(Δ), M0 POE/EVA (67/33)(∇), M5 POE/EVA/PVC(64/31/5)(<), M10 POE/EVA/PVC(60/30/10) (>), M15 POE/EVA/PVC(57/28/15)(☆) e M20 POE/EVA/PVC(54/26/20)(Δ).

A Figura31 mostra o ajuste obtido na determinar dos parâmetros da lei de potência, aplicando-se a Equação 9.

O ajuste realizado para a Figura31, possui coeficiente de relação (r) próximo a um, ou seja $r \approx 1$, demonstrando uma boa regressão linear. Os valores máximos e mínimos de r obtidos para o intervalo de confiança foram $r = 0,9978$ e $0,9997$ respectivamente. Os resultados estão descritos na Tabela11.

Através dos resultados obtidos na Tabela11, tem-se que a adição de PVC na mistura POE/EVA, mostra que os valores de n_p tendem a aproximar-se do valor correspondente ao EVA, ou seja, os valores de n_p conferem com o fato de que a presença do PVC produz uma maior interatividade na mistura, inibindo a dissipação de energia e também neste caso demonstrando uma maior efeito pseudoplástico que o da mistura M0 (POE/EVA).

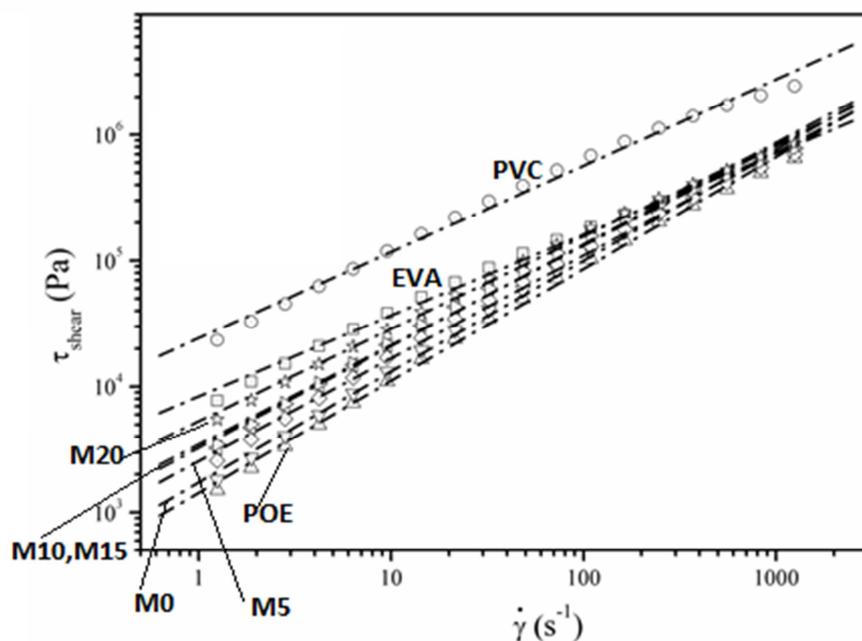


Figura31: Curvas de tensão de cisalhamento vs taxa de cisalhamento, obtidas por regressão linear, através dos parâmetros da lei das potências. EVA(\square), PVC(\circ), POE(Δ), M0 POE/EVA (67/33)(∇), M5 POE/EVA/PVC (64/31/5)(\diamond), M10 POE/EVA/PVC (60/30/10)(\triangleleft), M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)(\triangleright) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)(\star)

O aumento na pseudoplasticidade, pode ser associado ao aumento da viscosidade, no estado estacionário (k_p), pois, durante a aplicação da força (aquecimento / cisalhamento) as fases da mistura deverão exceder os efeitos, provocados pelos emaranhamentos das cadeias poliméricas e das forças intermoleculares, que aumentam devido à influência do cloro (Cl) e do grupo acetato de vinila (AV).

Através do estudo das funções viscoelásticas, tais como os espectros de relaxação $H(\tau)$ e retardação $L(\tau)$, podem contribuir para a compreensão dos efeitos de interação entre fases de misturas, o que permite uma análise mais detalhada dos fenômenos de fluxo no estado fundido.

Tabela11: Parâmetros calculados para a lei da potência, para os polímeros e para as misturas.

AMOSTRA	n_p	K_p	r
POE	0,89	23472	0,9986
EVA	0,64	50485	0,9970
PVC	0,69	80146	0,9965
M0	0,88	25477	0,9986
M5	0,82	30157	0,9983
M10	0,81	33503	0,9981
M15	0,79	34425	0,9980
M20	0,73	41428	0,9989

Os fenômenos de relaxação são fortemente dependentes da massa molecular e da forma, grau de ramificação, do sistema, o que implica em uma relaxação cooperativa entre os segmentos da cadeia polimérica [63]. A cooperatividade, por sua vez, envolve um número crescente de segmentos na cadeia principal com o passar do tempo. Durante períodos de tempo muito longos, levando-se em conta o estado de fundido, ocorrem desarticulações das cadeias poliméricas devido a ruptura proveniente dos efeitos topológicos, tais como os emaranhamento das cadeias poliméricas [68]. Assim sendo, através da análise do espectro de relaxamento, Figura 32, no estado fundido, torna-se possível avaliar os efeitos relacionados ao comportamento do fluxo dos materiais [48].

A viscosidade pode ser considerada uma das principais características dos materiais poliméricos, logo, a viscosidade é um fator importante na avaliação dos efeitos de relaxação na porção elástica $H_{(t)}$, e a retardação, característica imaginária, referente a parte viscosa $L_{(t)}$, [46,63]. Com base nestas possibilidades, as figuras 32 (a) e 32 (b) mostram o espectro de relaxação, para as amostras em estudo.

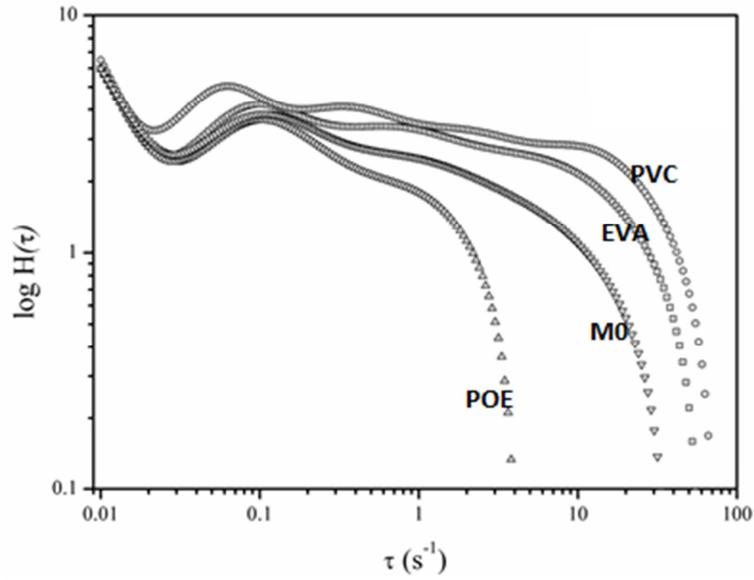


Figura32a: Espectro de relaxação em função da tensão de cisalhamento EVA(□), PVC (○), POE(Δ) e M0 (POE/EVA= 67/33)(∇).

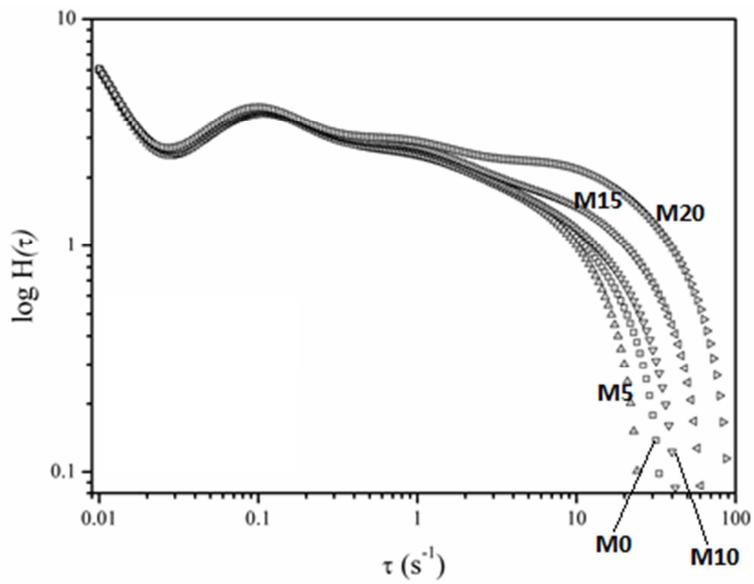


Figura32b: Espectro de relaxação em função da tensão de cisalhamento, M0 POE/EVA(67/33)(□), M5 POE/EVA/PVC(64/31/5)(Δ), M10 POE/EVA/PVC(60/30/10)(∇), M15 POE/EVA/PVC (57/28/15)(◁) e M20 POE/EVA/PVC(54/26/20)(▷).

Através da observação das curvas de relaxação é possível distinguir três fenômenos. De acordo com Matsuoka e colab.[68], os três estágios de relaxação, observados são característicos para o estado fundido. No primeiro estágio se observa as trocas conformacionais, ou seja, o estado fundido é caracterizado pela alta entropia, onde as cadeias poliméricas possuem um grau de liberdade, suficiente para vibrar e ao longo da estrutura conformacional. É importante ressaltar que neste estágio, deve ser considerado o tipo de ligação entre os átomos, em particular na cadeia principal, pois pode ocorrer alteração conformacional devido ao efeito das diferenças de eletronegatividade existentes, alterando a mobilidade da cadeia principal. O segundo estágio descreve o deslizamento das cadeias poliméricas, fenômeno associado ao tipo de estrutura, como por exemplo, ao grau de ramificação da cadeia polimérica e também pelas forças intermoleculares.

Privalko e colab. [70], com relação a teoria da reptação para o escoamento de polímeros ocorre variação no $H(\tau)$, conforme observado no segundo estágio de relaxação, talvez associada com escorregamento completo das cadeias poliméricas, através da formação um tubo virtual, com a as cadeias poliméricas vizinhas.

O terceiro estágio, corresponde ao estágio de relaxação, conforme relata Matsuoka e colab.[48], está associada ao escorregamento das cadeias poliméricas emaranhadas, provocada pelo impedimento da passagem ou pelo escoamento das cadeias poliméricas através do tubo 'virtual' descrito pelo modelo da reptação. Sendo assim, devido as forças provenientes das interações físicas, as cadeias poliméricas tendem a alterar sua forma de emaranhada para uma forma orientada [42].

Entretanto, em todas as amostras não foram observadas alterações na distribuição e na intensidade no primeiro estágio do fenômeno de relaxação. Confirmando a dependência das diferentes estruturas presentes tanto na mistura binária POE/EVA como na mistura ternária POE/EVA/PVC, não provocando mudanças significativas no efeito conformacional. Neste caso o segundo fenômeno observado, descrito no segundo estágio de relaxação, para a mistura POE/EVA foi a redução da intensidade e da distribuição nos tempos de relaxação. A redução observada confirma os resultados mostrados nas Figuras 27,28 e 29(a) e 29(b), que devido a interface entre o

EVA e o POE, não demonstrar boa interação, como esperado, resulta em uma maior mobilidade do sistema, favorecendo o deslizamento das cadeias poliméricas, associado com a viscosidade mais baixa que como observado nas Figuras 28, 29(a) e 29(b).

Através da observação do fenômeno de relaxação, e principalmente, no segundo tempo de relaxação, observa-se que as adições de PVC provocam uma maior interação entre as fases das misturas, fato este que pode ser observado principalmente na mistura M20, a qual tem os tempos de relaxação mais longos, enquanto o terceiro estágio de relaxação ficando menor, indica que o deslizamento das cadeias poliméricas das misturas esta sendo inibido, provavelmente devido ao emaranhamento ser mais pronunciado.

Através da avaliação da parte imaginária, isto é, do espectro de retardação, o deslocamento do primeiro fenômeno para tempos mais longos, como pode ser observado na mistura POE/EVA, indica uma fraca interação entre as fases POE/EVA, resultando em um número maior de conformações moleculares da fração viscosa, aumentando os períodos de tempo de retardação. É importante lembrar, que o tempo de retardamento indica o tempo necessário para que ocorra a deformação da parte viscosa, que sempre apresenta tempos mais longos do que a respectiva fração elastomérica.

Os tempos de retardação observados nas Figuras 33(a) e 33(b), são a soma dos com o tempo de relaxamento observados nas Figuras 32(a) e 32(b). A soma destes tempos corresponde ao fenômeno dos tempos totais de relaxação para as misturas em estudo.

Através da análise da Figura 33 (a) e 33 (b), é possível identificar os tempos de retardamento, como descrito para os segundos e terceiros estágios de relaxação, mostram que a M20 tem a mesma tendência, ou seja, os resultados são similares aos observados no estudo do EVA puro.

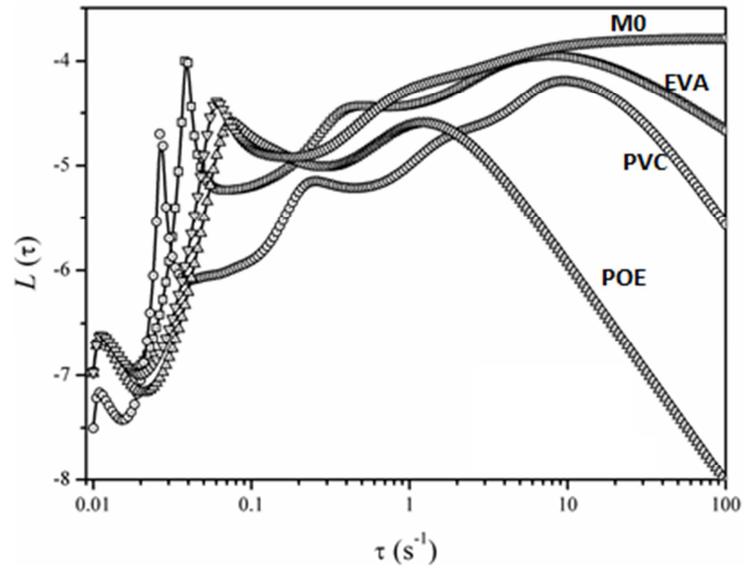


Figura33a: Espectro de retardação versus tensão de cisalhamento EVA(\square), PVC(\circ), POE (Δ) e M0 POE/EVA (67/33)(∇).

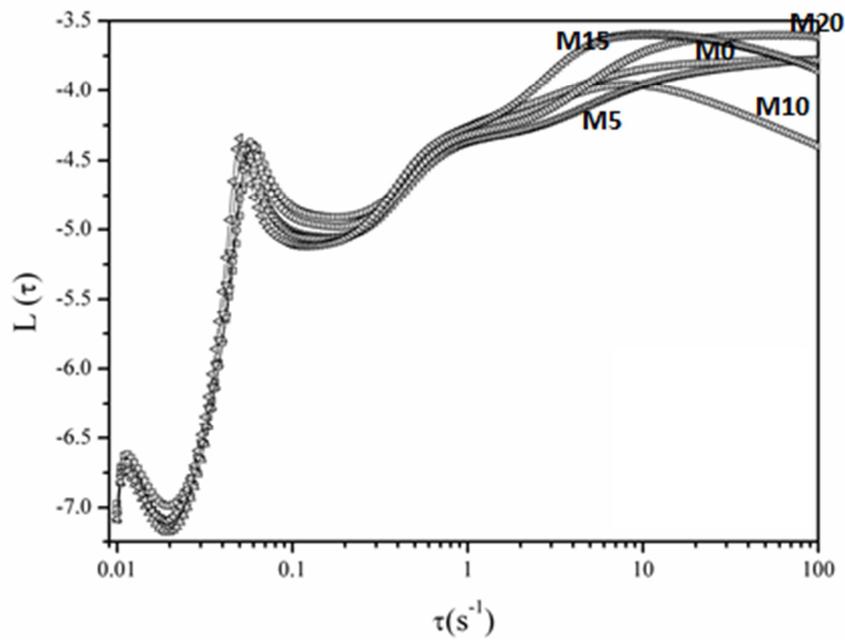


Figura33b: Espectro de retardação versus tensão de cisalhamento M0 POE/EVA (67/33)(\square), M5 POE/EVA/PVC(64/31/5)(\circ), M10 POE/EVA/PVC(60/30/10)(Δ), M15 POE/EVA/PVC(57/28/15)(∇) e M20 POE/EVA/PVC (54/26/20)(\triangleleft).

5.8 Análises comparativas entre produtos de PVC, EVA e Mistura POE/EVA/PVC realizado em laboratórios certificados.

Com base nos resultados de reologia definiram-se os parâmetros de processamento de peças calçados como mostrados na Figura34 os quais serviram de amostra para realização dos testes específicos cujo os resultados encontram-se nas Tabelas 12, 13.



Figura34: Calçados produzidos com a Mistura POE/EVA/PVC.

Pela Tabela12 constata-se uma diferença de 28% na densidade, e uma massa de cerca. 25% menor para um calçado pronto correspondente ao número 35, padrão de referencia em calçados femininos, quando é produzido a partir da mistura POE/EVA/PVC ao invés de PVC.

Tabela12: Densidade e Massa de um calçado produzido com a Mistura POE/EVA/PVC em Estudo.

PARÂMENTRO	POE/EVA/PVC	PVC
Densidade (g/cm ³)	0,89	1,44
Massa para o calçado n° 35 (g)	173	230

A Tabela13 mostra os valores de *grip* para o solado produzido a partir POE/EVA/PVC e PVC. Segundo a norma IBTC que fixa valores mínimos de 5 para ambos os testes tanto a mistura POE/EVA/PVC quanto composto de PVC atendem aos

requisitos exigidos estando aptos para serem aplicados na confecção de solados de calçados.

Tabela13: Resultados de deslizamento Tipo Puxador Horizontal(HPS)*, comparativo entre a Mistura POE/EVA/PVC e o PVC.

PARÂMENTRO	POE/EVA/PVC	PVC
Índice de deslizamento- Seco	8	7
Índice de deslizamento- Úmido	6	6

*Teste realizado no IBTC, norma adaptada segundo ASTM F 609/2005.]

A Figura35 apresenta corpos de prova retirados de calçados injetados: (A) POE/EVA/PVC, (B) EVA injetado e (C) PVC expandido utilizadas nas análises realizados no SENAI Couro e Calçado de Novo Hamburgo-RS, segundo norma ABNT –NBR 14738:2005 para determinar resistência ao desgaste por abrasão, os resultados encontram-se na Tabela14, EVA injetado e o composto de PVC expandido são materiais usuais utilizados na confecção de solados de calçados.

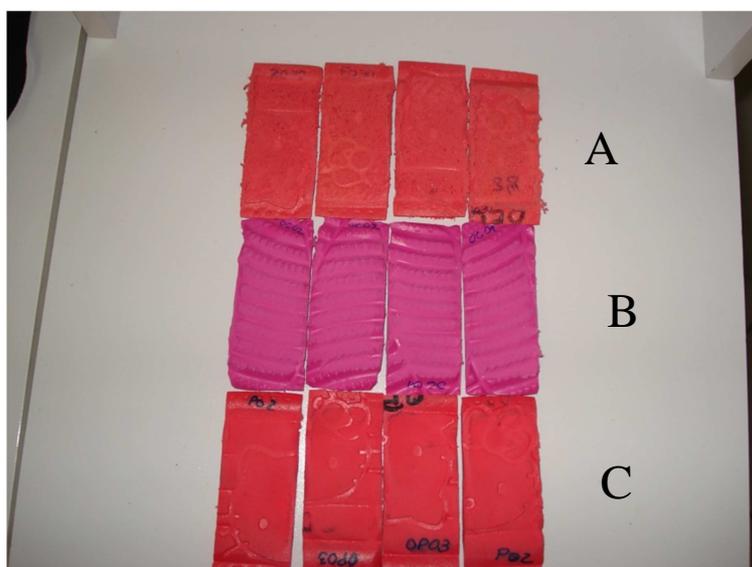


Figura35: Corpos de prova utilizados pelo SENAI, para realização do Teste de determinação da resistência ao desgaste por abrasão especial-perda de espessura.

Considerando-se os desvios padrões todas as três amostras não apresentam diferenças significativas para esta propriedade. No entanto constata-se claramente um baixo desvio padrão para a amostra POE/EVA/PVC que sugere uma alta estabilidade da mistura. Segundo a norma que estabelece um desgaste máximo de 70 centésimos de milímetros para um bom calçados de rua, a mistura proposta é adequada para este fim tanto quanto as outras misturas clássicas.

Tabela14: Resultados comparativos da determinação da resistência ao desgaste por abrasão especial- perda de espessura.

Amostra	Resultado médio (centésimo de milímetros)	Desvio Padrão
POE/EVA/PVC	60	2
EVA injetado	55	22
PVC expandido	58	12

Na Figura36 apresenta fragmentos de solados injetados da mistura POE/EVA/PVC e dos controles EVA e PVC após realização do teste de compressão dinâmica a 90°. Visualmente todas as amostras apresentam-se em bom estado não se percebendo deformações que possam comprometer as peças. A Tabela 15 apresenta os valores numéricos, constatando-se que a mistura POE/EVA/PVC teve uma deformação menor e uma recuperação maior que os controles.

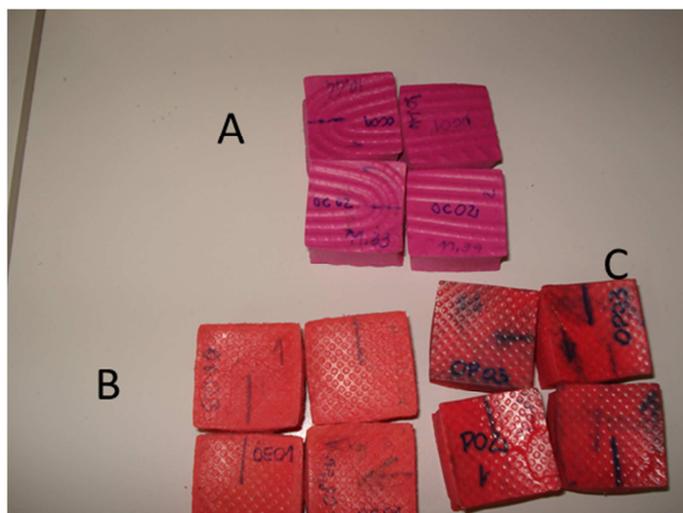


Figura36: Amostras utilizada na compressão dinâmica a 90° (A) EVA expandido,(B) Mistura POE/EVA/PVC e (C) PVC expandido.

Tabela15: Resultados comparativos da compressão dinâmica a 90°.

Amostra	Após 100000 solicitações Deformação(%) em relação à espessura inicial	Deformação após 24h de recuperação (%) em relação à espessura inicial
POE/EVA/PVC	20	5
EVA Injetado	32	12
PVC Expandido	30	9

A Figur 37 mostra um solado produzido a partir da mistura proposta injetada sem agente reticulante em comparação a um EVA reticulado durante a injeção, após 240 horas de uso contínuo. Visualmente constata-se um desgaste maior do solado obtido a partir da mistura., Este fato é comum em solados de calçados cujo o composto não sofre reticulação, como no caso do PVC. Uma diminuição do desgaste poderia ser alcançada por uma reticulação dos componentes da mistura. No entanto este procedimento inviabiliza o reprocessamento e reaproveitamento de rebarbas e peças com defeitos, ao mesmo tempo em que dificulta a reciclagem após o uso.



Figura37: Calçados após 80 horas de uso contínuo.

A mistura proposta POE/EVA/PVC mostrou-se uma alternativa de um material a ser aplicado na confecção de solados de calçados, visto que, quando comparado com o EVA injetado e reticulado e/ou PVC expandido, materiais comumente utilizados na confecção de solados, apresentou desempenho similar aos mesmos.

6. CONCLUSÕES

A mistura ternária proposta POE/EVA/PVC é possível de ser obtida, através do processo de extrusão, onde, inclusive, é possível obter-se peças injetadas, com propriedades intermediárias as dos componentes puros. A adição do PVC a mistura binária POE/EVA provocou uma maior interação entre as fases, fenômeno melhor observado na composição POE/EVA/PVC (56/24/20)(M20).

As propriedades das misturas ternárias POE/EVA/PVC são similares a das correspondentes misturas binárias, POE/EVA. A adição de PVC em teores de 5 a 20% provocam, significativo aumento na resistência mecânica.

As análises de DSC indicam um comportamento de imiscibilidade para a mistura POE/EVA, miscibilidade parcial para a mistura binária POE/PVC. Pelos resultados das misturas ternárias pode-se inferir que a adição de PVC leva a formação de uma mistura parcialmente miscível, com o PVC, agindo, provavelmente, como compatibilizante entre as fases POE/EVA, dentro das faixas de composição (de 5 a 20% em massa) estudadas.

As análises de TGA mostram que as blendas ternárias apresentam estabilidade térmica similar aos componentes puros e as respectivas misturas binárias.

Nas análises de FTIR, não se observa mudanças nos espectros das misturas ternárias, (M5, M10, M15 e M20), quando estas são comparadas à POE/EVA (M0), provavelmente devido à sobreposição dos picos de absorção no intervalo de 690 -720 cm^{-1} .

As análises de tensão-deformação mostram que a adição de PVC a mistura M0, provoca um incremento no módulo elástico, e por consequência uma diminuição na deformação de ruptura sugerindo uma interação entre as fases da mistura ternária gerando um material mais rígido. A tensão de ruptura não sofreu alterações significativas, quando comparada com a tensão de ruptura do POE, indicando que a matriz polimérica corresponde ao POE. A adição de PVC provoca um incremento na dureza das misturas e um decréscimo nos valores do Índice de Fluidez das misturas.

Os parâmetros oriundos das análises de reometria oscilatória, como os módulos de perda e armazenamento, viscosidade complexa e as curvas de $\tan\delta$ demonstram que a mistura POE/EVA apresenta associações fracas, como consequência do fácil emaranhamento físico das cadeias, pois as interações intermoleculares de hidrocarbonetos são consideradas fracas, o que provoca o aumento do volume livre. Com a adição de PVC ocorre a formação da mistura ternária, o que resulta em uma mistura fortemente associada, como pode ser detectado, principalmente, na mistura M20, POE/EVA/PVC (54/26/20). Seus valores de G' , G'' , viscosidade complexa e $\tan\delta$ se aproximam dos valores do EVA puro, indicando uma forte interação entre o sistema binário POE/EVA. A análise das curvas de fluxo e os parâmetros da lei das potências sustentam estes resultados, mostrando que as misturas ternárias tornam-se mais estáveis sob a aplicação de uma tensão tornando o material mais resistente ao escorregamento e ou fluxo.

Os espectros de relaxação e retardação mostraram que a adição do PVC aumentou a interação entre o EVA e o POE, principalmente, no terceiro estágio de relaxação, visto que, a forte interação entre as fases devido às energias de escorregamento dos emaranhados, característica estas que pode estar associada às forças de Van der Waals entre os átomos de Cloro e os átomos do grupamento acetato de vinila, dificultando o escorregamento das cadeias poliméricas e dificultando o movimento dos emaranhados frente às forças oscilatórias aplicadas.

As misturas ternárias de POE/EVA/PVC constituem-se em uma atração tecnológica, pois combinações destes polímeros resultam em um material que detém a elasticidade e resiliência do EVA e o POE enquanto o PVC promove a interação entre as fases e ainda confere a rigidez adequado ao material. Determinadas combinações destes materiais podem ser injetados e aplicados como solados de calçados sem a necessidade de uma reticulação, exigida no caso do PVA expandido puro.

7. REFERENCIAS

1. J.E.Pessoa de Andrade, A.R.Corrêa; *BNDS Setorial*, **2001**, 13, 95.
2. R. Hernández, J.J.Peña, L. Irusta, A. Santamaría; *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 1011.
3. L.A. Utracki, “Polymer Blends Handbook”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002.
4. S.Bensason, J.Minick, A.Moet, S.Chum, A.Hiltner, E.Baer; *Journal of Applied Polymer Science: Part-B: Polymer-Physics*, **1996**, 24, 1301.
5. R.R.Babu; N.K.Singha; K.Naskar; *Journal of Applied Polymer Science* ,**2011**, 39.
6. D.Mileva; H-J.Radusch; C.Betchev, *Journal Macromolecular Materials and Engineering*, **2007**, 292, 319.
7. A.L.N. Silva; M.C.G.Rocha; M.J.O.C.Guimarães; H. Lovisi; F.M.B. Coutinho; L.C.Santa Maria; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, **2001**, 11, (3), 135.
8. R.Pervin; L.Goswami; V.Vijayabaskar; A.Bandyopadhyay; *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 126, 1993.
9. R.Bryaskova; N.Willet; P.Degée; P. Dubois; R. Jérôme; C.Detrembleur; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45, 2532.
10. R.D. Allen; S.T. Newman; S.R. Mitchell; R.I. Temple; C.L. Jones; C.R. Boer; S. Dulio; *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, **2005**, 21, 412.
11. A.J.Zattera, O.Bianchi, M.Zeni, C.A.Ferreira; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15, 73.
12. D.R.L.Vedoy; “Dissertação de Mestrado em Engenharia: Compostos de EVA modificados com resinas Hidrocarbônicas”, UFRGS, Escola de Engenharia PPGEM, Porto Alegre, **2006**.

13. A.K. da Rosa Oliveira; “Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Industrial: Reaproveitamento de Resíduos de EVA da Indústria Calçadista em Formulações de Borrachas”, Centro Universitário Feevale, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Novo Hamburgo, **2007**.
14. Y.T. Sung; C.K. Kum; H.S. Lee; J.S. Kim; H.G. Yoon; W.N. Kim; *Polymer*, **2005**, 46, 1844.
15. A. Jr. Rodolfo; L.R. Nunes; W. Ormanji; “Tecnologia do PVC”, 2ª Edição revisada e ampliada, Pro-editores Associados LTDA; São Paulo-SP, **2006**.
16. E. Madaleno; D.S. Rosa; S.F. Zawadzki; T.H. Pedrozo; L.P. Ramos; *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, **2009**, 19, (4), 263.
17. R. Silva; C. Salles; R. Mauller; R. Oliveira; *Polymer International Society of Chemical Industry*, **2010**, 59, 1221.
18. E. Bureau; C. Cabot; S. Marais; J.M. Saiter; *European Polymer Journal*, **2005**, 41, 1152.
19. K.A. da Silva Aquino; F. Ferreira da Silva; E.S. Araújo; *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 119, 2770
20. Q.F. Alsalhy; *Desalination*, **2012**, 294, 44.
21. W.D. Callister, JR; “Ciência e Engenharia de Materiais : Uma Introdução”, quinta edição, LTC-livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, **2002**.
22. C.A. Harper; “Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites”, Fourth edition, McGraw-Hill, **2004**.
23. D.R. Paul; C.B. Bucknall; “Polymer Blends” Vol 1: Formulation, John Wiley & Sons, INC. New York, **2000**.

24. H.F. Mark; “Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, Vols. 06-08e Polymer Blends, **2005**.
25. C. Andersson; “Flory-Huggins Theory – Applied in Atmospheric Aerosol Modeling”, Stockholm University, ITM. **2008**.
26. E.C. Faria; “Dissertação de Mestrado: Blendas de Poli(cloreto de vinila) e do elastômero termoplástico poli[estireno-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-acrilonitrila]” UNICAMP, Campinas, **2008**.
27. M.A. DePaoli, “Degradação e Estabilização de Polímeros”, 2ª edição, Artelibre, São Paulo, **2008**.
28. F.R. Passador; L.A. Pessan; Jr. A. Rodolfo; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, **2007**, 17, 80.
29. F.R. Passador; L.A. Pessan; Jr. A. Rodolfo; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, **2008**, 18, 87.
30. D.C. McConnell, G.M. McNally, W.R. Murphy, *Journal Vinyl & Additive Technology*, **2002**, 8, 194.
31. E.E.C. Monteiro, C. Thaumaturgo; *Composites Science and Technologies*, **1997**, 57, 1159.
32. P.P. Lizyml; S. Thomas M. Jayabalan; *Polymer International Society of Chemical Industry*, **1997**, 44(1), 23.
33. Y-J. Park; H-J Kim; *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **2003**, 23, 383.
34. K. Naskar; S. Mohanty; G.B. Nando; *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 104, 2839.
35. N. Mnif; V. Massardier-Nageotte; M. Jaziri; *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 104, 3220.

36. M.H. Ha; B.K. Kim; E.Y. Kim; *Journals of Applied Polymer Science*,**2004**, 93,179.
37. X. Xu; X. Yan; T. Zhu; C. Zhang; J. Sheng; *Polymer Bulletin*, **2007**,58,465.
38. J.Shen; M.Wang; J.Li; S.Guo; S.Xu; Y.Zhang; T.Li; M.Wen; *European Polymer Journal*, **2009**,45,3269.
39. G.Liu; X. Zhang; C.Liu; H. Chen; W. Kim; D. Wang; *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**,119,3591.
40. D.R.Paul; C.B. Bucknall; “Polymer Blends” Vol 2: Performance, John Wiley & Sons, INC. New York, **2000**.
- 41.H.Lobo; J.V.Bonilla; “Handbook of Plastics Analysis”, Marcel Dekker, New York, Basel,**2003**.
42. ASTM D 638-00” Standard test Method for Tensile properties of Plastics”,**2000**.
- 43.E.F.Lucas, B.G.Soares,E.E.C.Monteiro;”Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica”,E-papers Serviços Editoriais LTDA, Rio de Janeiro,**2001**.
44. E.Riande; R. Díaz-Calleja; M.G.Prolongo; R.M. Masegosa; C.Salom;” Polymer Viscoelasticity: Stress and Strain in Practice”, Marcel Dekker, New York, **2000**,462.
45. J.M. Dealy; K.F. Wissbrun; “Melt Rheology and its Role in Plastics Processing, Theory and Applications”, Chapman & Hall, New York ,**1995**.
- 46.T.Roths;M.Marh;J.Weese;J.Honerkamp;*Comput PhysicsCommum*,**2001**,139(3),279.
47. J. Weese; *Comput Physics Commum*, **1993**,77(3), 429.
48. V. Pistor; R. Fiorio; A.J. Zattera; *Polymer*,**2010**,51 (22), 5165.
49. C. Dal Castel; O. Bianchi; M.A.S. Oviedo; S.A. Liberman; R.S. Mauler; R.V.B. Oliveira; *Materials Science Engineering*,**2009**,29(2), 602.

50. ASTM D 1204-02”Standard Test Method for Linear Dimensional Changes of Non Rigid Thermoplastic Sheeting or Film at Elevated Temperature”,**2002**.
51. B.Baghaei,S.H.Jafari, H.A.Khonakdar,L.Ashabi; *e-Polymer*,**2009**, 82,1.
52. Q.F.An,J.W.Qian,H.B.Sun,L.N.Wang, L.Zhang,H.L.Chen;*Journal of Membrane Science*, **2003**,222,113.
53. K. Wang; F. Addiego; N.Bahlouli; S. Ahzi; Y. Rémond; V.Toniazzo; *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, 97,1475.
54. S.Z.D.Cheng;”Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry”, Vol 3: Applications to Polymers andPlastics, Chapter 8, Elsevier Science B.V. California,**2002**.
55. P. Svoboda; R. Theravalappil; D. Svobodova; P. Mokrejs; K. Kolomaznik; K. Mori; T. Ougizawa; T. Inoue; *Polymer Testing*, **2010**,29,742.
56. R.Androsch; B.Wunderlich; T.lupke; A. Wutzler; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*,**2002**,40,1223.
57. N.Garrotxena;G.Martínez;J.Millán;*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*,**1996**,34,2563.
58. A.Aróstegui; J.Nazabal;*Journal of Polymer*,**2003**,35,56.
59. ASTM D 2124- 99” Standard Test Method for Analysis of Components in Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique,**2002**.¹Reeditada.
- 60.K-W Park; S.R. Chowdhury;C-C.Park; G-H Kim; *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 104, 3879.
- 61.Y. Liu; B.H. Xie; W. Yang; W-q. Zhang; J.M. Feng, M.B. Yang; *Polymer Testing*,**2007**,26(3),388.

- 62.M.J.O.C.Guimarães; M.C.G.Rocha; F.M.B.Coutinho; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*,**2002**,12,76.
- 63.R. Adhikari; R. Godehardt; W. Lebek; S. Frangov; G. H. Michler; H. J. Radusch; F. J. BaltáCalleja; *Polymer Advance Technologies*,**2005**,16,156.
- 64.J.D. Ferry; “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley & Sons, Inc, New York, **1980**.
65. J. Yang; X. Chen; R. Fu; M. Zhang; H. Chen; J. Wang; *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**,109(6),3452.
66. E. Bureau; C. Cabot; S. Marais; J.M. Saiter; *European Polymer Journal*, **2005**,41,1152.
67. M.C. Righetti; C. Cardelli; M. Scalari; E. Tombari; G. Conti; *Polymer*, **2002**43(18),5035.
- 68.S. Matsuoka; “Relaxation Phenomena in Polymers”, Munich: Hanser Publishers, **1992**.
- 69.P.P. Lizymol; S. Thomas; *European Polymer Journal*,**1997**,33(8),1397.
- 70.S. D Lohse; “Polymer Compatibilizers Uses and Benefits in Polymer Blends”, Hanser Publishers, New York, **1996**.
71. ASTM D 1238-04 “Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.”**2004**.
72. G. Schramm; “ A Practical Approach to Rheology and Rheometry”, 2nd Edition, Gebrueder-HAAKE-GmbH-Karlsruhe-Federal Republic of Germany, **1998**.
- 73.T.Roths;M.Marh;J.Weese;J.Honerkamp;*Comput Physics Commum*,**2001**,139(3),279.
74. J. Weese; *Comput Physics Commum*, **1993**,77(3), 429.

75. S. D.Lohse; "Polymer Compatibilizers Uses and Benefits in Polymer Blends", Hanser Publishers, New York, **1996**.
76. Y.H. Hyun; S.T. Lim; H.J. Choi; M.S. Jhon; *Macromolecules*, **2001**,34(23),8084.
- 77.V.P. Privalko; V.F. Shumsky; E.G. Privalko; V.M. Karaman; R. Walter; k. Friedrich; M.Q. Zhang; M.Z. Rong; *Journal Material Process Technologies*,**2003**,137(2),208.
78. R.M. Silverstein, F.X.Webster, D.J.Kiemle;" Spectrometria Identification of Organic Compounds", Seventh edition, Wiley& Sons Inc., New York, **2005**.
- 79.T. Hatakeyama;F.X. Quinn; "Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science",Second Edition, Wiley & Sons inc., New York, **1999**.
80. T.L.Avila de Campos Roch; " Tese de Doutorado: Influência da Modificação Química de Polidienos Sobre suas Propriedades Finais", UFRGS Instituto de Química PGCIMAT,Porto Alegre, **2003**.
- 81.V.B.Veronese; "Dissertação de Mestrado: Desenvolvimento e Avaliação de Propriedades de Misturas de Poliestireno (PS) e Copolímeros em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)", UFRGS, Escola de Engenharia PPGEM, Porto Alegre, **2003**.
82. S. T. Bishay;*Egypt Journal Solution*, **2000**,23, (2),179.
- 83.E.Corradini; A.F.Rubira; E.C.Muniz; *European Polymer Journal*, **1997**, 33,1651.
- 84.R.Dubios,S.Karande; D.P.Wright; F.Martinez; *Journal of Cellular Plastic*,**2002**,38,149.
- 85.A.V. Machado; M.V.Duin; *Polymer*,**2005**,46,6575.
- 86.S.M.Martins-Franchetti; T.D.Z.Atvars; *European Polymer Journal*, **1995**, 31,467.
- 87.D.Imren,A.Boztug; E.Yilmaz; H.BayramZengin;*Journal of Molecular Structure*,**2008**,891,329.

- 88.R.S.Rivadulla; S.Luporini; M.C.Esperidião; 17° CBECIMAT,2006,8432.
- 89.R.L.Oréfice; W.L.Vasconcelos; M.A.S. Moraes; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*,2004,14,129.
- 90.J.M.Marconcini; A.Ruvulo Filho; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, 2006,16,323.
- 91.F.M.B. Coutinho,I.L; Mello, L.C de Santa Maria; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*,2003,13,1.
- 92.M. Fortuny; M. Nele; P.A.Melo; J.C.Pinto; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*,2004,14,194.
- 93.W.L.Vianna; C.A.Correa; C.A.Razzino; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*,2004,14,339.
94. M-C. Michalski; J.Hard; yB.J.V.Saramago;*Journal of Colloid and Interface Science*,1998,208,319.
- 95.Y.Y.Pittini; D.daneshvari; R.Pittini; S.Vaucher; L.Rohr; S.Leparoux; H.Leuenberger; *European Polymer Journal*, 2008, 44,1191.
96. A. Marcilla; A Gómez; S.Menargues; *Polymer Degradation and Stability*,2005,9,454.
- 97.N.González; M.J.Fenández-Berridi;*Journal of Applied Polymer Science*,2008,107,1294.
- 98.T.P.Russell; A.M.Mayes; V.R.Deline; T.C.Chung;*Macromolecules*, 1992, 25,5783.
- 99.B.Baghaei; S.H.Jafari; H.A.Khonakdar; L.Ashabi; *e-Polymer*,2009,82,1.
- 100.R.Benavente; J.M.Pereña; E.Pérez; E.Nedkov; M.L.Cerrada; *Journal of Polymer*,2003, 35,920.
101. F-H.Su; H-x.Huang; Y.Zhao; *Composites: Part B*,2011,42,421.

- 102.H.Zhou; J.Ying; F.Liu; X.Xie; D.Li; *Polymer Testing*,**2010**,29,640.
- 103.J.W.Huang; Y.L. Wen; C.C. Kang; M.Y. Yeh; S.B. Wen; *Journal Applied of Polymer Science*,**2008**,109(5),3070.
104. S. Ravati; B.D. Favis; *e-Polymer*, **2010**,51(20),4547.
105. Z. Ahmad; N.A. Al-Awadi; F. Al-Sagheer; *Polymer Degradation and Stability*,**2007**,92,1025.
106. J. Shen; M. Wang; J.Li; S. Guo; S. Xu; Y. Zhang; T. Li; M. Wen; *European Polymer Journal*, **2009**,45,3269.
107. S.N. Casso; M.I. Felisberti; *Química Nova*, **2005**,28(2),256.
108. P. Ramya; C. Ranganathaiah; J.F. Williams; *Polymer*, xxx,**2012**,1.
109. E. Carradini; A.F. Rubira; E. C. Muniz; *European Polymer Journal*, **1997**,33(10),1651.
110. R. Adhikari; R. Godehardt; W. Lebek; S. Frangov; G. H. Michler; H.J. Radusch; F.J. BaltáCalleja; *Polymers For Advanced Technologies*, **2005**,16,156.
- 111.R.Rajkiran; D.R.Paul; *Polymer*, **2011**,52,5595.
- 112.J.F.J.Coelho; M. Carreira; P.M.O.F. Gonçalves; A.V.Popov; M.H.Gil; *Journal of Vinyl & Additive Technology*, **2006**,156.
- 113.S.Poongavalappil; P.Svoboda; R. Theravalappil; D. Svobodova; V.Vasek; K. Jantanasakulwong; T.Ougizawa; *European Polymer Journal*, **2011**,47,1949.
- 114.Z.Wang; X. Cheng; J. Zhao; *Materials Chemistry and Physics*, **2011**,126,272.
115. R.R. Tiwari; D.R. Paul; *Polymer*, **2011**,52,4955.
116. J. Luo; Y.Liang; J. Yang; H.Niu; J-Y. Dong; C.C.Han; *Polymer*, **2012**,53,2465.

117.X.Gao; L.Wang; H.Luo; Q.Zou; N.Feng; J. Feng; *Macromolecules*,**2010**,43,5713.

118.L.Akcelrud;"Fundamentos da Ciência dos Polímeros"1ª edição, EditoraManole
LDTA, Barueri-SP,2007.