

Influência de agente reticulante e de resíduos de EVA nas propriedades de placas de EVA utilizadas na indústria de calçados

Influence of crosslinking agent and EVA residues on the properties of EVA boards used in the footwear industry

Influencia del reticulante y residuos de EVA en las propiedades de los tableros de EVA utilizados en la industria del calzado

Recebido: 07/06/2022 | Revisado: 14/06/2022 | Aceito: 15/06/2022 | Publicado: 27/06/2022

Rafael Braga da Cunha

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0304-4220>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: rafaelbragadacunha@gmail.com

Ytalo Ouriques Rodrigues

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5228-0484>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: ytalouriquesrodrigues@gmail.com

Tomas Jeferson Alves de Melo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5879-6764>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: t0mas.jeferson@ufcg.edu.br

Resumo

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) é um copolímero termoplástico, de caráter elastomérico, constituído de monômeros de eteno e acetato de vinila. Na forma de espumas, tem sido amplamente utilizado na indústria calçadista, especialmente em palmilhas. Para a fabricação de uma espuma de EVA, os principais aditivos utilizados são a agente de reticulação e de expansão. A geração do resíduo da indústria calçadista, especificamente, o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), está relacionada ao processo de produção de solas, entressolas e palmilhas dos calçados. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é estudar a influência da concentração de agente reticulante e resíduo de EVA nas propriedades de placas expandidas de EVA, buscando compreender as modificações que cada um exerce nas propriedades finais do material. As amostras foram preparadas em misturador bunbury a 120°C por 4 minutos e posteriormente homogeneizadas em cilindro misturador aberto por 2 minutos e moldagem das placas de EVA foi realizada por prensagem térmica a 165°C. As amostras expandidas foram caracterizadas por ensaios físicos (densidade) e mecânicos (deformação permanente por compressão e dureza), além de ensaio reológico. Resultados da reometria mostram que com a adição de resíduo de EVA e o aumento da concentração de agente reticulante nas amostras ocasionou um aumento da viscosidade do material durante o processamento. A adição de resíduo e aumento da concentração de peróxido ocasionou em um aumento da dureza e densidade das amostras, o aumento da densidade influenciou em valores menores de DPC.

Palavras-chave: EVA; Espuma Polimérica; Agente de reticulação; Agente de expansão; Resíduo de EVA.

Abstract

The ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymer is a thermoplastic copolymer, with an elastomeric character, consisting of ethylene and vinyl acetate monomers. In the form of foams, it has been widely used in the footwear industry, especially in insoles. For the manufacture of an EVA foam, the main additives used are a crosslinking and expanding agent. The generation of waste from the footwear industry, specifically, the copolymer of ethylene and vinyl acetate (EVA), is related to the production process of shoe soles, insoles and insoles. Thus, the objective of this work is to study the concentration of crosslinking agent and EVA residue concentration in the properties of expanded EVA boards, seeking to understand how each one of them changes the final properties of the material. The friends were prepared in a bunbury mixer at 120°C for 4 minutes and then homogenized in an open mixing cylinder for 2 minutes and molding of EVA plates was performed by thermal pressing at 165°C. Expanded and were characterized by physical (density) and mechanical (permanent deformation by compression and hardness) tests, in addition to rheological tests. Rheometry results showing the addition of EVA residue and the increased concentration of crosslinking agent in them caused an increase in material viscosity during processing. The addition of residue and increase in the concentration of peroxide caused an increase in hardness and density density, the increase in density influenced lower values of DPC.

Keywords: EVA; Polymeric foam; Crosslinking agent; Blowing agent; EVA Residue.

Resumen

El copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) es un copolímero termoplástico de carácter elastomérico, formado por monómeros de etileno y acetato de vinilo. En forma de espumas, ha sido muy utilizado en la industria del calzado, especialmente en plantillas. Para la fabricación de una espuma EVA, los principales aditivos utilizados son el agente reticulante y expansor. La generación de residuos de la industria del calzado, en concreto, del copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), está relacionada con el proceso productivo de suelas, medias suelas y plantillas de calzado. Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de la concentración de reticulantes y residuos de EVA sobre las propiedades de las láminas de EVA expandido, buscando comprender los cambios que cada uno ejerce sobre las propiedades finales del material. Las muestras se prepararon en una mezcladora bunbury a 120°C durante 4 minutos y luego se homogeneizaron en un cilindro mezclador abierto durante 2 minutos y las placas de EVA se moldearon mediante termoprensado a 165°C. Las muestras expandidas se caracterizaron mediante pruebas físicas (densidad) y mecánicas (deformación permanente por compresión y dureza), además de una prueba reológica. Los resultados de la reometría muestran que la adición de residuos de EVA y el aumento en la concentración del agente de reticulación en las muestras provocaron un aumento en la viscosidad del material durante el procesamiento. La adición de residuo y aumento en la concentración de peróxido provocó un aumento en la dureza y densidad de las muestras, el aumento de densidad influyó en valores más bajos de DPC.

Palabras clave: EVA; Espuma Polimérica; Agente de reticulación; Agente de expansión; Residuos de EVA.

1. Introdução

O copolímero de etileno e acetato de vinila ou poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA), pertence a uma classe de copolímeros que exibem diversas propriedades e aplicações (filmes, calçados, adesivos, etc.) dependendo da proporção dos comonômeros de etileno e acetato de vinila (VA). O EVA é obtido por polimerização via radical na presença de peróxidos orgânicos, em temperatura e pressão controlados, com adição dos monômeros de etileno e VA (Lu *et al.*, 2021).

As propriedades do EVA podem ser alteradas através do ajuste do teor de acetato de vinila (VA) presente na composição do copolímero, podendo mudar de um material termoplástico semicristalino, para baixos teores de VA, para uma borracha termoplástica amorfa, para altos teores de VA. Os copolímeros de EVAs comerciais apresentam teores de VA que variam de 2 a 50% (m/m) (Osman *et al.*, 2020).

Os EVAs utilizados como materiais expandidos ganharam importância técnica e comercial ao longo dos anos, especialmente motivados pela escassez de matéria-prima na crise do petróleo, em 1973. Este tipo de material com estrutura celular é um dos mais novos no mercado e tem crescido bastante nas últimas duas décadas. Sua aplicação é voltada principalmente para a indústria de calçados onde são utilizadas em solados, palmilhas e entressolas de tênis (Nofar *et al.*, 2019).

Os constituintes típicos para obtenção do EVA expandido são essencialmente a matriz polimérica de EVA e os aditivos, agente de expansão, ativador, agente de reticulação, lubrificante, cargas e pigmentos. Dentre os aditivos, o agente de reticulação é um dos componentes mais importantes, no qual é responsável pela formação de reticulações químicas entre as cadeias da matriz. A ocorrência de reticulações, concomitantemente com a expansão do material, ambos ocorrendo durante o processamento, são primordiais para obtenção de espumas com células menores e uniformes com melhores propriedades químicas, térmicas e mecânicas (Nofar *et al.*, 2019).

Os peróxidos orgânicos são agentes reticulantes empregados em elastômeros, tanto com cadeias moleculares saturadas como insaturadas (ligações duplas). As ligações cruzadas ocorrem através de uma ligação carbono-carbono. O peróxido, sob a ação da temperatura, decompõe-se termicamente originando radicais peróxi que retiram hidrogênio da cadeia principal do polímero, dando origem a radicais poliméricos (Rímez *et al.*, 2008).

O EVA pode ser expandido através do uso de agentes de expansão, esse aditivo é um fator dominante que controla a densidade da espuma, afetando também a microestrutura celular e a morfologia da mesma, que por sua vez define o desempenho do produto final.

A classificação das espumas pode ser feita pelo seu tipo de célula como: célula aberta (quando os poros do material estão conectados entre si) ou fechada (quando os poros do material estão isolados entre si), como rígidas ou flexíveis e ainda pelo material utilizado (Lu *et al.*, 2021).

De fato, a obtenção de espumas com células abertas ou fechadas está intimamente associada com a viscosidade da massa polimérica durante a evolução dos gases do agente de expansão. Como a viscosidade depende fortemente da ocorrência das reações de reticulação, esses fatores são inter-relacionados e definirão o tipo de estrutura obtida (Lu *et al.*, 2021).

Nos processos industriais de fabricação de calçados, a geração de resíduos, especificamente os de EVA, é oriunda de duas etapas da fabricação dos sapatos, no qual, o primeiro é referente aos retalhos das placas expandidas de EVA decorrente ao processo de corte da sola, entressola ou palmilha do calçado, e no segundo é decorrente do pó gerado durante o lixamento da sola na fase final do acabamento (Machado *et al.*, 2001).

Os resíduos representam de 2 a 3% da produção, e como o EVA é uma espécie de borracha expandida leve, gera um material remanescente que ocupa grande volume e acaba necessitando de muito espaço em seu armazenamento e para sua disposição final, sobrecarregando desta forma os aterros e acarretando em um problema ambiental. Por isso, o trabalho em questão visou estudar a influência da concentração de agente reticulante e resíduo de EVA nas propriedades de placas expandidas de EVA, buscando compreender as modificações que cada um exerce nas propriedades finais do material (Machado *et al.*, 2001).

2. Materiais e Métodos

O trabalho em questão trata-se de uma pesquisa laboratorial de abordagem quantitativa baseado em Estrela, C. (2018). Os materiais, as condições de processamento e as caracterizações utilizadas durante a execução da pesquisa estão descrito nesse tópico. O estudo baseou-se na formulação, pesagem, produção e caracterização de seis placas expandidas de EVA, nas quais três delas teve a variação da concentração de agente reticulante e três a variação da concentração de refinado de EVA.

O estudo foi realizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade Federal de Campina Grande, localizada em Campina Grande, Paraíba.

2.1 Materiais

Nessa pesquisa foram utilizados dois copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA), sendo um com 18% de acetato de vinila (VA) e outro com 28% de VA. Ambos são fabricados pela Dupont e suas características estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades das resinas de EVA.

Propriedades	ELVAX 460	ELVAX 260
Conteúdo de VA % (w/w)	18	28
Índice de fluidez (g/10min)	2,5	6
Densidade (g/cm ³)	0,941	0,955
Ponto de Fusão (°C)	88	75

Fonte: Autoria própria.

Para a preparação das formulações, também foram utilizados os seguintes aditivos e materiais, listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Materiais utilizados para preparação das formulações.

Produto	Fabricante	Nome Comercial
Peróxido Di-Tert-Butila	Akzo	Pekadox 14-40-Pd
Óxido de Zinco	Votorantim Metais Zinco	Óxido De Zinco - Fa
Carbonato de Cálcio	Edk Minerações	Imercarb 400s
Ácido Esteárico	Sim Estearina	Estearina Granulada Tripla
Agente Esponjante	Inbra	Planagen Cs 4 M
Master Pigmento Preto	Beplast	PR 1447 MB
Resíduo de EVA	-	Prensado

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3 apresenta a composição das formulações usadas neste trabalho. Elas se diferem na quantidade de refinado de EVA, bem como na concentração do agente de reticulação.

A apresentação das quantidades utilizadas na formulação foi feita na unidade de medida phr, que significa *parts per hundred of resin* ou partes por cem partes de resina. Esta unidade é comum em formulações de polímeros e significa a quantidade em massa de aditivo incorporada na formulação do composto, em relação a 100 unidades de massa da resina.

O resíduo de EVA utilizado para essa pesquisa é proveniente da Tess Indústria. O material foi recebido na forma de laminado, no qual o material foi previamente compactado com auxílio de um cilindro misturados aberto a 85°C.

Tabela 3 – Formulações das amostras.

	F1	F2	F3	R1	R2	R3
Matéria-Prima	(phr)					
EVA 19%	40	40	40	40	40	40
EVA 28%	55	55	55	55	55	55
CaCO ₃	45	45	45	45	45	45
ZnO	3	3	3	3	3	3
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	1
Peróxido	1,6	1,6	1,6	0,8	2,4	3,2
Agente de expansão	3	3	3	3	3	3
Master Preto	10	10	10	10	10	10
Laminado*	-	45	55	-	-	-

*Resíduo de EVA

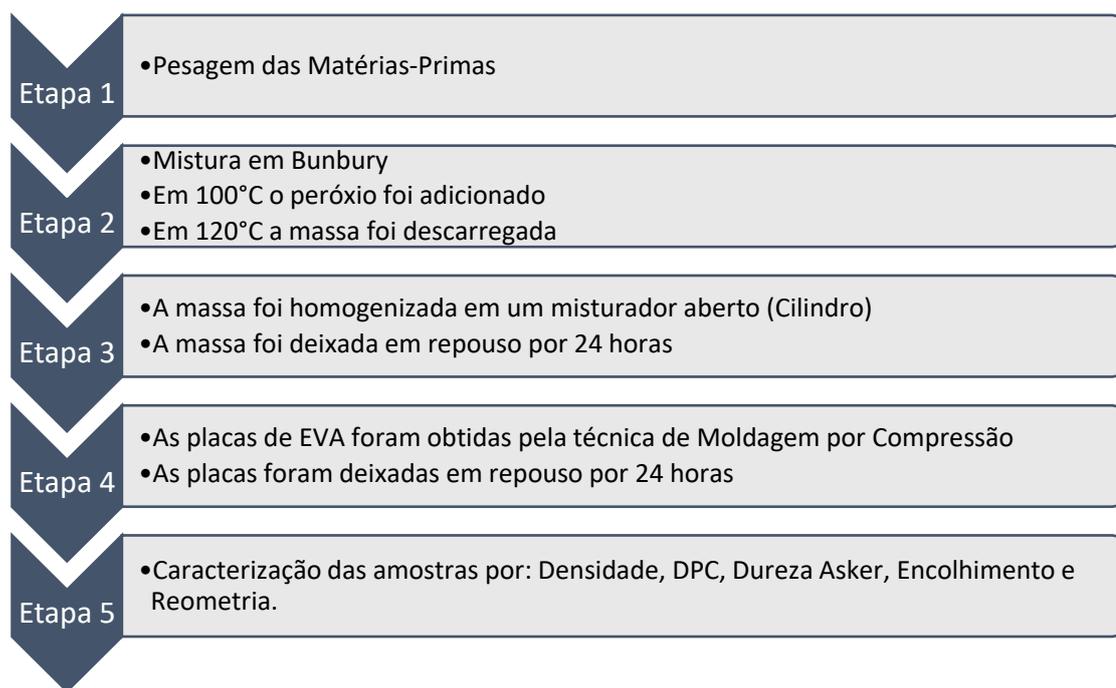
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 3, a formulação F1 foi considerada a base, onde a partir dela foram feitas as alterações para as demais. Nas formulações F2 e F3 foi adicionado 45 e 55 phr de resíduo de EVA em suas composições, respectivamente. Nas formulações R1, R2 e R3 foi variado em 0,8; 2,4 e 3,2 phr a concentração do agente reticulante, respectivamente. A concentração dos demais materiais foi mantida constante.

2.2 Metodologia

As placas expandidas de EVA foram produzidas conforme o fluxograma da Figura 1.

Figura 1. Fluxograma das etapas de preparação das amostras.



Fonte: Autoria própria.

As matérias primas foram pesadas em uma balança analítica, da marca Ohaus com precisão de 0,0001 g. Após a pesagem os materiais foram previamente misturados manualmente, exceto o peróxido, e colocados no Bunbury de laboratório da marca Copê, modelo MIR 16CA, de velocidade nominal de 1750 rpm. Quando a temperatura da mistura atingiu 100°C, o peróxido foi adicionado, e ao atingir a temperatura de 120°C a massa foi descarregada. O tempo total de mistura foi de cerca de 4 minutos.

A homogeneização da massa foi realizada em um misturador aberto de cilindros da marca Copê, modelo DZ11M4B. Os rolos estão dispostos horizontalmente e giram em sentidos opostos e com velocidades periféricas diferentes. A abertura entre os rolos do cilindro determina a espessura da lâmina do composto, que foi de 2mm. O tempo de mistura foi de aproximadamente 2 minutos. Após o processo de homogeneização a massa (laminado do composto) foi deixada em repouso por 24 horas. As placas expandidas de EVA foram obtidas pela técnica de moldagem por compressão, na qual foi utilizada a prensa hidráulica da marca PROMEC, modelo PHA 150T, de força de fechamento de 150 toneladas.

A temperatura de prensagem foi de 165°C, e o tempo de prensagem foi de 1,5 minutos por milímetro de espessura da matriz, de acordo com o tempo estabelecido pela Indústria, no qual resultou no tempo de 22 minutos de prensagem. Para remoção de possíveis irregularidades nas superfícies das placas expandidas de EVA, elas foram submetidas ao processo de laminação no laminador da marca Brasmachin, modelo 5M-601, onde houve a retirada da camada superior e inferior, deixando-a com a espessura de aproximadamente 10 mm.

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Ensaio Reológico

As curvas reométricas de cada uma das massas poliméricas foram feitas em reômetro sem rotor de cavidade oscilante (MDR) da marca Ektron Tek, modelo EKT2003SP.

O ensaio reológico foi realizado a temperatura de 165°C, com 20 minutos de análise. A curva reométrica fornece informações como o torque mínimo (ML), que reflete razoavelmente a viscosidade da composição à temperatura de vulcanização considerada; o tempo de scorch (TS2), que é o tempo necessário para iniciar a reticulação; o torque máximo (MH), que reflete

razoavelmente o módulo de cisalhamento (rigidez) do material reticulado; e T90, também chamado de tempo ótimo de reticulação, que é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo. Além disso, o ensaio fornece o PL que se refere à pressão do pistão oscilante, relacionado diretamente com a expansão da espuma.

2.3.2 Ensaio de dureza

A denominação de dureza se referente à medida da resistência imposta à penetração de uma superfície, por um instrumento sob carga determinada. Esse método está entre os mais importantes para análise de materiais aplicados aos calçados.

O ensaio foi realizado conforme norma interna do Grupo Dass, baseada na norma ASTM D2240 - 15, utilizando-se um durômetro Shore C, marca Kobunshi Keiki, suporte de durômetro, Vinifer, e peso auxiliar de 1kg.

2.3.3 Ensaio de densidade

Densidade, ou massa específica, é a massa por unidade de volume do material, expressa em g/cm³. É um fator importante para estimativa de custo de produto. Sua determinação é frequentemente utilizada como teste de controle, para evitar erros de formulação.

A densidade foi determinada conforme norma interna do laboratório. Foi utilizado um densímetro da marca Alfa Mirage, modelo EW-300SG, com capacidade de 300g.

2.3.4 Ensaio de deformação por compressão (DPC)

O ensaio foi realizado segundo a norma interna do laboratório, baseada na norma ASTM D395-18, em um dispositivo de compressão. O dispositivo consiste em três placas metálicas rígidas e planas, com um sistema espaçador que permite manter as placas paralelas às distâncias previamente estabelecidas.

Os corpos de prova foram lixados de um lado até atingirem a espessura desejada para o ensaio (10mm +- 0,07mm) e comprimidos no dispositivo a uma espessura de 7.00mm. O dispositivo foi deixado por 22 horas à temperatura ambiente. A espessura final foi medida após 30 minutos de condicionamento da amostra. O cálculo da deformação permanente foi realizado de acordo com a Equação 1, onde E_0 é a espessura inicial da amostra, E_f é a espessura após o teste de DPC e E_e é a espessura do espaçador.

$$DPC = [(E_0 - E_f) / (E_0 - E_e)] \times 100 \quad (1)$$

2.3.5 Ensaio de encolhimento

O ensaio foi realizado segundo norma interna do laboratório, em corpos de prova de tamanho padrão de 80mm x 80mm, que foram colocados em estufa de ar circulante na temperatura de 60°C por 2 horas. Após resfriados à temperatura ambiente por 30min, foram verificadas as medidas finais com paquímetro.

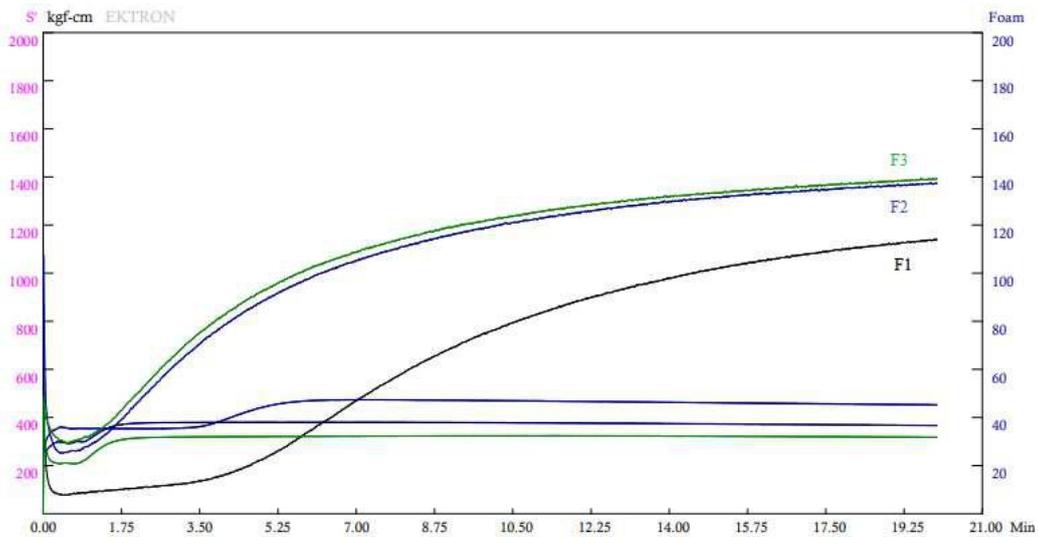
3. Resultados e Discussão

Neste tópico estão descritos os resultados e discussão dos ensaios e análises realizadas nos compostos de EVA e nas amostras obtidas de espumas de EVA.

3.1 Reometria

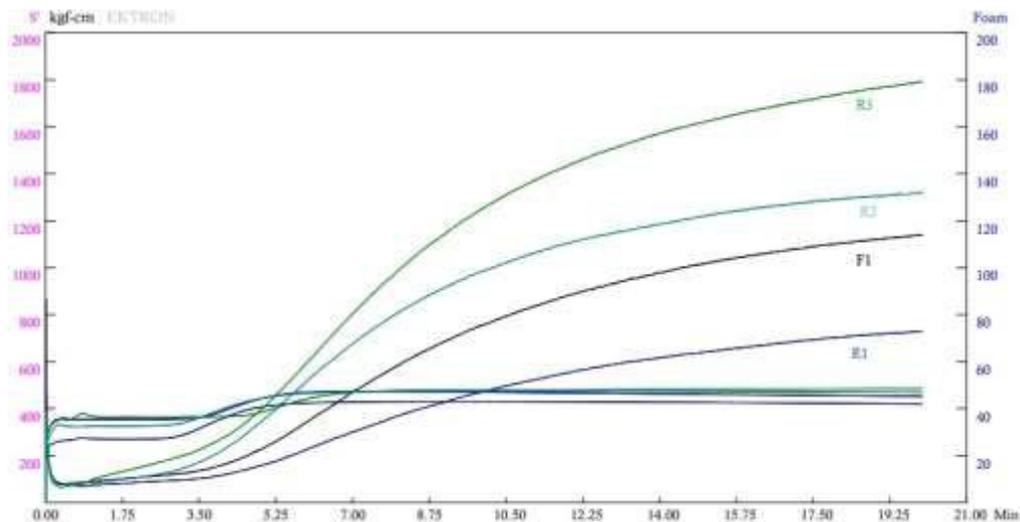
As curvas de reometria apresentadas nas Figura 2 e 3 exibem a variação de torque em kgf.cm (eixo Y1) e pressão de expansão (eixo Y2) em função do tempo em minutos, para todas as amostras. Os resultados dos parâmetros extraídos das curvas: TS2, T90, ML e MH, estão descritos na Tabela 4.

Figura 2. Curvas reométricas para as formulações F1, F2 e F3



Fonte: Autoria própria.

Figura 1. Curvas reométricas para as formulações F1, R1, R2 e R3.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Resultados de TS2, T90, ML e MH para as amostras.

	F1	F2	F3	R1	R2	R3
TS2 (s)	30	27	35	53	25	23
T90 (min)	15,28	12,23	12,10	16,06	14,17	15,01
ML (kgf.cm)	77,08	252,06	293,36	70,51	65,56	75,55
MH (kgf.cm)	1140,55	1374,64	1393,3	731,04	1321,31	1792,59
MP (Foam)	47,43	38,14	32,46	43,14	48,66	47,90

*TS2: Tempo de scorch

*T90: Tempo ótimo de vulcanização

*ML: torque mínimo

*MH: torque máximo

*MP: Pressão máxima

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 2 e os dados da Tabela 4, foi possível observar que as amostras F2 e F3 com 45 e 55 phr de resíduo de EVA, respectivamente, apresentaram um torque mínimo e máximo maior que a amostra sem resíduo F1, além de

apresentar o TS2 e o T90 menores. O aumento do torque ocorre provavelmente devido à adição do resíduo de EVA reticulado influenciar no aumento da viscosidade do material (Durmus *et al.*, 2018). Quando se variou a concentração de resíduo, o torque mínimo variou de 77 para 293 kgf.cm e o torque máximo teve uma variação menos acentuada, variando de 1140 para 1393 kgf.cm. Portanto, é razoável que o aumento na energia requerida para processar o sistema aumente com a quantidade de resíduo adicionada. Dessa forma, nota-se que há uma relação diretamente proporcional entre o aumento da concentração de resíduo com aumento do ML e MH.

Já a redução do TS2 e do T90 nas amostras F2 e F3 (Figura 2) podem ser explicadas devido à presença de resquícios do agente reticulante não reagidos nos resíduos de EVA, contribuir para a reticulação antecipada do sistema (Hui *et al.*, 2020).

De acordo com a Figura 3 e os dados da Tabela 4, observa-se que com o aumento do teor do agente de reticulação nas amostras R2 e R3, observa-se uma diminuição de TS2 e um aumento do torque máximo (MH) em comparação com a amostra R1, provavelmente, porque o aumento do peróxido promove um maior grau de reticulação entre as cadeias dos polímeros, dessa forma aumentando a viscosidade e dificultando o escoamento do material durante o processamento. Nota-se, portanto, que a formulação R1 obteve o MH de 731 kgf.cm, mas quando a quantidade de peróxido foi ajustada para três vezes do valor inicial, o MH aumentou para 1792 kgf.cm, e o tempo de scorch foi reduzido de 53 para 23 segundos. Por outro lado, não foi possível encontrar uma correlação entre a concentração de agente de reticulação com as variações de T90 (Zhang *et al.*, 2016).

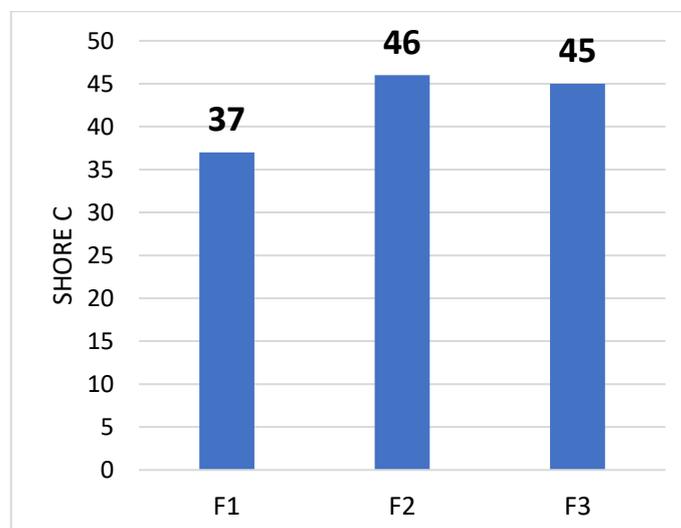
A partir das Figuras 2 e 3, é possível observar que as curvas de expansão para todas as amostras se estabilizaram e não houve variações depois disso, demonstrando assim que o agente de expansão foi totalmente consumido durante o processamento.

Quando a concentração do agente de reticulação foi ajustada para 3,2 phr na amostra R3, observou-se na produção da placa de EVA a presença de bolhas e fissuras (Sessini *et al.*, 2019). O motivo pelo qual aconteceu esse fenômeno foi, certamente, que a elevada concentração de peróxido gerou um aumento excessivo no grau de reticulação das cadeias poliméricas do material, dessa forma, no processo de expansão o gás gerado pelo agente de expansão não conseguiu se propagar de maneira uniforme, ocasionando a presença de bolhas por todo o material. Dessa maneira a amostra R3 foi totalmente inutilizada, impossibilitando a realização dos testes físicos.

3.2 Ensaio de Dureza

Nas Figuras 4 e 5 estão ilustrados os gráficos dos valores de dureza Shore C de todas as amostras.

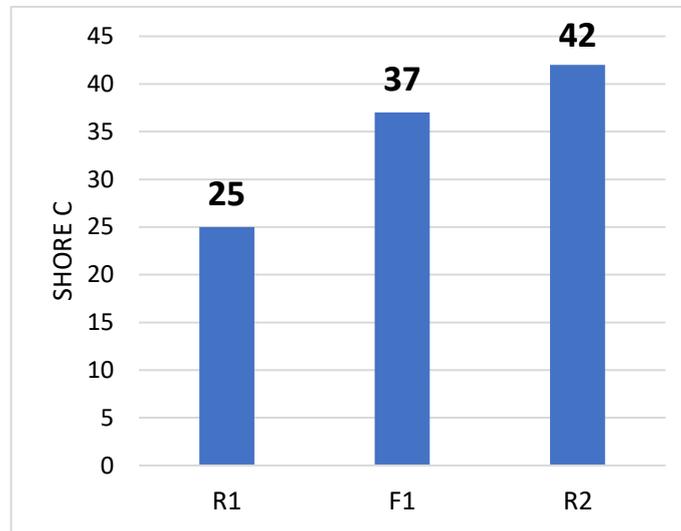
Figura 4. Dureza (Shore C) para as amostras F1, F2 e F3.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 4 que nas amostras F2 e F3 contendo 45 e 55 phr de resíduo de EVA em suas formulações, apresentaram uma dureza mais elevada, em comparação a amostra F1 sem resíduo, o que foi atribuído, provavelmente a presença de EVA reticulado mais rígido, porém ao variar a quantidade de resíduo de 45 para 55 phr, a dureza não aumentou.

Figura 5. Dureza (Shore C) para as amostras F1, R1 e R2.



Fonte: Autoria própria.

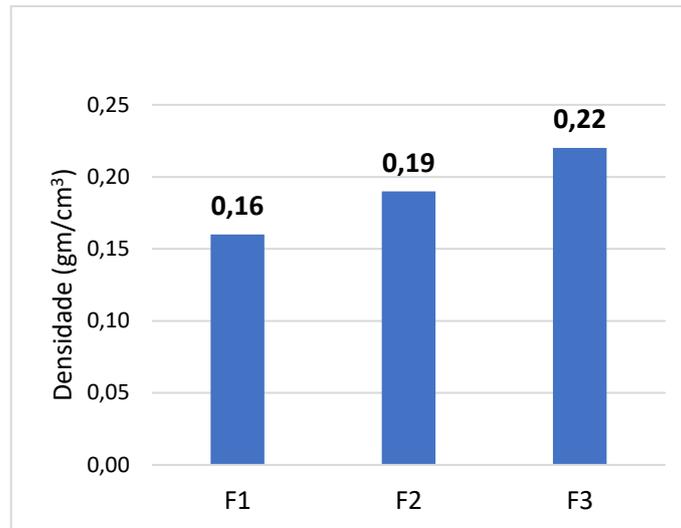
De acordo com a Figura 5, é possível observar que a dureza do material apresentou valores crescentes com o aumento da concentração de peróxido orgânico, ao variar a quantidade de 0,8 para 2,4 phr do agente de reticulação, a dureza Shore C aumentou de 25 para 42. Esse comportamento já era esperado devido ao peróxido, elemento que faz a ligação química entre as cadeias poliméricas, aumentando o grau de reticulação, aumentando assim a densidade das ligações C-C, aumentando, conseqüentemente, o grau de resistência à penetração de um corpo.

Em geral a presença de ligações cruzadas no polímero modifica as propriedades mecânicas do material, aumentando a dureza, a resistência à abrasão e a resiliência por meio do entrelaçamento das cadeias carbônicas.

3.3 Densidade

Os resultados do ensaio de densidade das amostras estão apresentados nas Figuras 6 e 7.

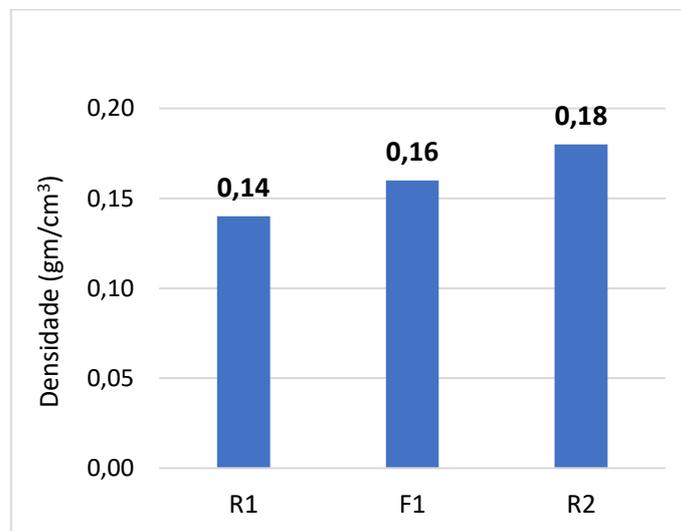
Figura 6. Densidade para as amostras F1, F2 e F3.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 6, observa-se que há uma relação diretamente proporcional entre o aumento da concentração de resíduo de EVA e o aumento da densidade das amostras, como pode ser verificado na amostra F3 que obteve densidade de 0,22 com 55 phr de resíduo e a amostra F1, sem resíduo, apresentou densidade de 0,16.

Figura 7. Densidade para as amostras F1, R1 e R2.



Fonte: Autoria própria.

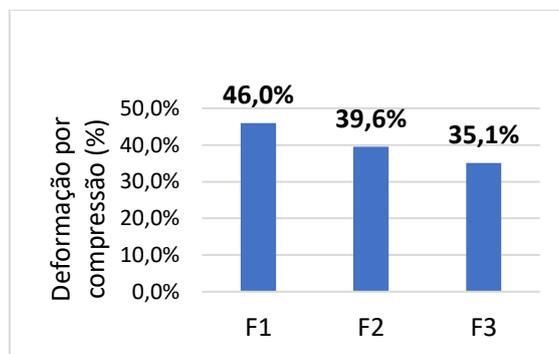
Na Figura 7 é possível observar que o aumento da concentração de peróxido orgânico, acarretou em um aumento da densidade das amostras, porém essa diferença não foi tão acentuada, tendo uma variação de 0,14 para 0,18 dos valores de densidade para as amostras R1 e R2, respectivamente.

Os resultados de aumento de densidade com aumento tanto de resíduo de EVA quanto da concentração de agente de reticulação, podem ser justificados, pelo fato que o aumento na viscosidade eleva a resistência do fundido da matriz, como foi mostrado no ensaio reométrico das amostras, os gases liberados têm uma expansão menor e assim a densidade no composto aumenta.

3.4 Deformação permanente por compressão (DPC)

Um valor baixo de deformação permanente por compressão é altamente desejável para manter o amortecimento do solado durante a vida útil do artigo esportivo. As Figuras 8 e 9 ilustram o comportamento das amostras ao serem submetidas ao ensaio de deformação permanente por compressão.

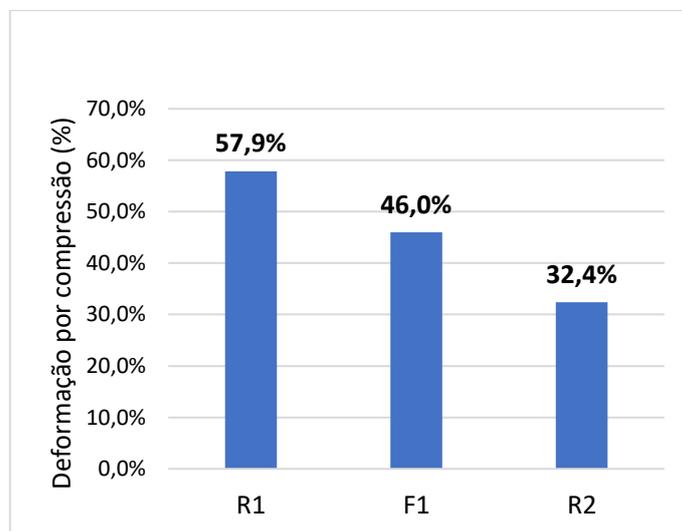
Figura 8. Deformação por compressão das amostras F1, F2 e F3.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 8, pode-se constatar que ao aumentar a concentração de resíduo de EVA nas formulações F2 e F3 a DPC diminui. Dessa forma, as amostras F2 e F3 obtiveram um melhor desempenho, apresentando um DPC de 39,6 e 35,1%, respectivamente, menor que os 46% da amostra F1 sem resíduo.

Figura 9. Deformação por compressão das amostras F1, F2 e F3.



Fonte: Autoria própria.

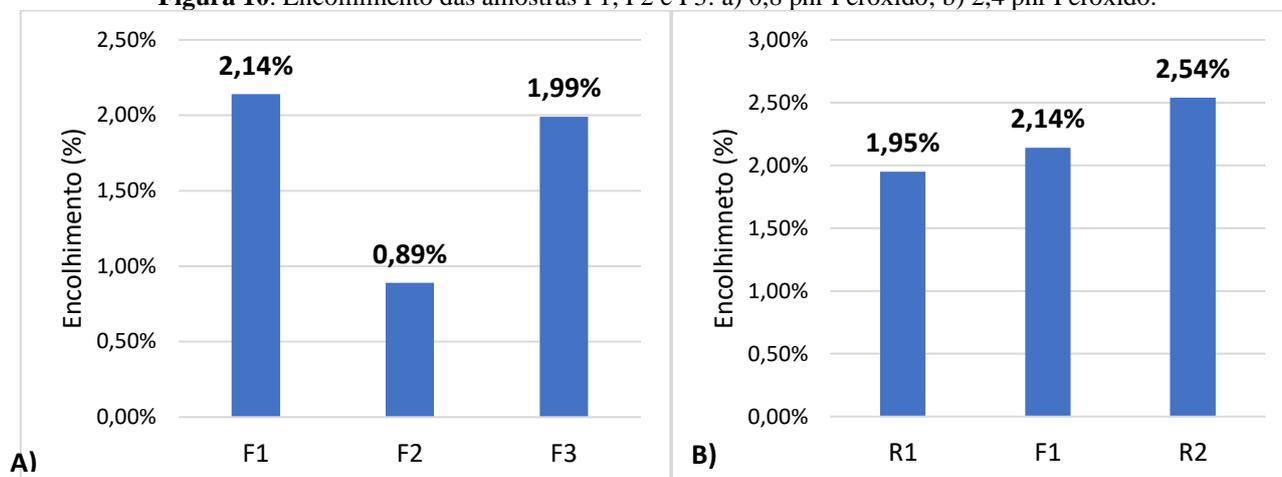
De acordo com os resultados ilustrados na Figura 9, observa-se uma relação inversamente proporcional entre concentração de peróxido e o DPC das amostras. Onde a amostra R1 apresentou um DPC de aproximadamente 58%, já a R2 obteve uma deformação de 32,4%, esse comportamento, pode ser justificado, possivelmente, devido aos polímeros reticulados (termofixos) apresentarem valores menores de DPC quando comparados aos não reticulados (termoplásticos).

Para valores menores de DPC necessita de uma densidade maior, devido à concentração de vazios na estrutura serem menor. Dessa forma foi possível observar que os resultados de DPC corroboram com os resultados de densidade.

3.5 Encolhimento

Nas Figuras 10 a) e b), estão representados os resultados do ensaio de encolhimento para as amostras.

Figura 10. Encolhimento das amostras F1, F2 e F3. a) 0,8 phr Peróxido; b) 2,4 phr Peróxido.



Fonte: Autoria própria.

Como visto na Figura 10 a), pode-se observar que as amostras F2 e F3, na qual contém resíduo em suas formulações, apresentaram um melhor desempenho ao ensaio de encolhimento em relação à amostra F1, na qual não possui resíduo em sua composição. Esse resultado pode ser justificado, possivelmente, devido ao resíduo de EVA ter função similar à presença de uma carga sólida em um material, dessa forma a presença do resíduo reticulado vai acarretar uma diminuição no encolhimento do material.

Na Figura 10 b), a composição R1 apresentou um encolhimento de 1,95%. Com o aumento da concentração de peróxido de 0,8 para 2,4 phr, observou-se um aumento no encolhimento para 2,54% na amostra R3. Dessa forma nota-se uma relação direta entre o aumento da concentração de peróxido com o aumento do encolhimento. Esse resultado é justificado devido ao peróxido aumentar a densidade das ligações cruzadas entre as moléculas e, conseqüentemente, aumentar a retração.

4. Conclusão

A partir dos resultados da caracterização reológicas das amostras foi possível observar uma correlação entre o aumento do torque mínimo e máximo com a adição de resíduo nas formulações, além de promover um menor tempo de reticulação. Observou-se também que ao adicionar maiores concentrações de peróxido que o torque mínimo aumentou e o tempo de scorch diminuiu. Notou-se que a adição de resíduo e o aumento da concentração do agente reticulante promoveu um aumento da viscosidade das amostras durante o processamento.

Com os resultados do ensaio de dureza foi possível constatar que a adição de resíduo de EVA e o aumento da concentração do agente reticulante, acarretaram em um aumento na dureza do material.

Observou-se que a adição de resíduo e o aumento da concentração de peróxido promoveram um aumento na densidade dos produtos finais, além disso, com o aumento da densidade resultou em menores valores de DPC, demonstrando assim, uma relação inversamente proporcional entre densidade e DPC.

O resultado do ensaio de encolhimento evidenciou que a adição de resíduo melhorou o encolhimento das amostras, por outro lado, o aumento da concentração de peróxido promoveu um maior encolhimento no produto final.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se a variação dos teores de peróxido com a adição de aditivos para estudar a influência dos mesmos no encolhimento das placas de EVA.

Referências

- ASTM D395-18. (2018); Standard Test Methods for Rubber Property - Compression Set. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States.
- Durmus, A., Alanalp, M. B., & Aydin, I. (2018). Investigation of morphological, rheological, and mechanical properties of cyclic olefin copolymer/poly (ethylene-co-vinyl acetate) blend films. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 34(2), 140-159.
- Estrela, C. (2018). Metodologia Científica: Ciência, Ensino, Pesquisa. *Editora Artes Médicas*.
- Hobeika, S., Men, Y., & Strobl, G. (2000). Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate). *Macromolecules*, 33(5), 1827-1833.
- Hui, J., Xia, H., Chen, H., Qiu, Y., Fu, Y., & Ni, Q. Q. (2020). Two-way reversible shape memory polymer: Synthesis and characterization of benzoyl peroxide-crosslinked poly (ethylene-co-vinyl acetate). *Materials Letters*, 258, 126762.
- Lu, H., Li, Z., Qi, X., Xu, L., Chi, Z., Duan, D., ... & Dong, Y. (2021). Flexible, electrothermal-driven controllable carbon fiber/poly (ethylene-co-vinyl acetate) shape memory composites for electromagnetic shielding. *Composites Science and Technology*, 207, 108697.
- Machado, A. L., Lucas, E. F., & González, G. (2001). Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32(2-4), 159-165.
- Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., & Heuzey, M. C. (2019). Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International journal of biological macromolecules*, 125, 307-360.
- Osman, A. F., Hamid, A. R. A., Fitri, T. F. M., Fauzi, A. A. A., & Halim, K. A. A. (2020, May). Poly (ethylene-co-vinylacetate) copolymer-based nanocomposites: a review. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 864, No. 1, p. 012121). IOP Publishing.
- Rimez, B., Rahier, H., Van Assche, G., Artoos, T., Biesemans, M., & Van Mele, B. (2008). The thermal degradation of poly (vinyl acetate) and poly (ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. *Polymer Degradation and Stability*, 93(4), 800-810.
- Sessini, V., Raquez, J. M., Kenny, J. M., Dubois, P., & Peponi, L. (2019). Melt-processing of bionanocomposites based on ethylene-co-vinyl acetate and starch nanocrystals. *Carbohydrate polymers*, 208, 382-390.
- Zhang, N., & Lu, X. (2016). Morphology and properties of super-toughened bio-based poly (lactic acid)/poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends by peroxide-induced dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. *Polymer Testing*, 56, 354-363.