

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**COMPÓSITO TERMOPLÁSTICO DE PA-6/ABS e PA-6 COPOLIÉSTER  
REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO PARA APLICAÇÃO EM PALMILHA DE  
MONTAGEM PARA CALÇADO**

**Marco Antônio Lachnit**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre  
2018

**Marco Antônio Lachnit**

**COMPÓSITO TERMOPLÁSTICO DE PA-6/ABS e PA-6 COPOLIÉSTER  
REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO PARA APLICAÇÃO EM PALMILHA DE  
MONTAGEM PARA CALÇADO**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2018

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

Orientador: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca examinadora:

Prof. Dra. Alessandra Fiorini Baldissera - UFRGS

Prof. Dr. André Luis Catto - UNIVATES

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti - IFRS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker  
Coordenador do PPGE3M

*“Você não é derrotado quando perde,  
você é derrotado quando desiste.”*

DEDICATÓRIA  
*Para minha esposa e filhas.*

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de externar meus agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram e tornaram possível a realização deste projeto. Em especial:

À professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pelo incentivo e compreensão.

Aos colegas do Lapol-UFRGS, em especial às que me ajudaram na realização de alguns testes desta pesquisa: Luana, Gabriele, Andréia e a Ana Kelly.

Às empresas Prisma Montelur e Softer Brasil pelo fornecimento das matérias-primas e utilização do parque industrial e estrutura de laboratório que tornaram possível este trabalho.

À minha família, razão de tudo.

## PUBLICAÇÃO

LACHNIT, M. A.; Santana, R.M.C.; Santos, A.M.G.I. **Tenacificação de Blendas de ABS/PA6: Propriedades Mecânicas**. In: 13° Congresso Brasileiro de Polímeros (13 CBPol), Natal – RN, Brasil, 2015

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Componentes de um típico sapato de salto alto.....	6
Figura 2: Palmilha celulósica (esquerda); palmilhas em ABS com a alma-de-aço ao lado (centro e direita).....	7
Figura 3: Alma-de-aço de Salvatore Ferragamo: esquema da posição no calçado da patente (esquerda) e diferentes tipos (direita). ....	8
Figura 4: Reação de polimerização de uma poliamida 6 a partir da $\epsilon$ – Caprolactana.....	9
Figura 5: Monômeros e estrutura do ABS. ....	10
Figura 6: Estrutura química do Copoliéster Pibiflex.....	11
Figura 7: Diagrama esquemático de morfologia de um copolímero de duas fases com segmentos rígidos e flexíveis. A) fase amorfa; B) lamelas cristalinas;.....	12
Figura 8: Reação de hidrogenação do SBS para SEBS.....	13
Figura 9: Representação esquemática da estrutura do SEBS. ....	13
Figura 10: Reação do anidrido maleico com um polímero saturado como o SEBS.....	14
Figura 11: Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível;.....	15
Figura 12: Mecanismo de atuação de um compatibilizante na interface de blendas imiscíveis. ....	17
Figura 13 : Classificação dos compósitos.....	20
Figura 14: Representações esquemáticas das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição, (e) orientação;.....	22
Figura 15: Fibra de vidro utilizada no presente estudo com diâmetro médio de 7 $\mu\text{m}$ e comprimento médio de 4,5 mm. ....	24
Figura 16: (a) Mecanismo de acoplamento promovido pelo silano, R é um grupo com afinidade orgânica e M um grupo com afinidade inorgânica.(b) Micrografia MEV de compósito de PP com fibra de vidro sem agente de acoplamento e (c) com agente de acoplamento;.....	25

Figura 17: Etapas do processo de produção dos compostos termoplásticos em extrusora: (a) alimentação; (b) plastificação; (c) resfriamento; e (d) corte; .....	29
Figura 18: Corpos de prova injetados, a) para tração, b) para módulo de flexão e impacto IZOD e c) palmilha para ensaios no produto final. ....	30
Figura 19: Ensaio de flexões contínuas com apoio no enfranque. ....	34
Figura 20: Ensaio de fadiga em palmilha conforme SATRA TM 112.....	34
Figura 21: Densidades das amostras avaliadas. ....	35
Figura 22: Índice de fluidez das amostras avaliadas. ....	36
Figura 23: Curvas TGA das famílias a) F1 contendo PA6 e ABS e b) F2 contendo PA6 e Copoliéster.....	38
Figura 24: Dureza na escala Shore A das amostras avaliadas. ....	41
Figura 25: Impacto Izod com entalhe das blendas e compósitos. ....	42
Figura 26: Módulo de elasticidade das blendas e compósitos.....	44
Figura 27: Tensão no escoamento das blendas e compósitos.....	45
Figura 28: Elongação na ruptura das blendas e compósitos.....	46
Figura 29: Módulo de flexão das amostras avaliadas.....	47
Figura 30: Número de ciclos de flexão das amostras avaliadas.....	48
Figura 31: Número de ciclos de flexão das amostras avaliadas.....	49
Figura 32: Imagens MEV das superfícies de fratura após impacto IZOD das amostras F1, F1C5 e F1C5Gf25. ....	50
Figura 33: Imagens MEV das superfícies de fratura após impacto IZOD das amostras (a) F2, (b) F2C5, (c) F2C5Gf25 e (d) F2Gf25. ....	51

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados nesta pesquisa.....	27
Tabela 2 - Composições das blendas e compósitos obtidos.....	28
Tabela 3 - Condições de processamento por extrusão .....	29
Tabela 4 - Resultados obtidos a partir das curvas de TGA .....	37
Tabela 5 - Propriedades térmicas obtidas pela análise DSC das amostras avaliadas .....	39
Tabela 6 - Resultados da força de adesão obtidos das blendas e compósitos .....	40
Tabela 7 - Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração das amostras avaliadas .....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABMACO: Associação Brasileira de Materiais Compósitos

ABS: Acrilonitrila Butadieno Estireno

ASSINTECAL: Associação Brasileira de Empresas de Componentes para Couro, Calçados e Artefatos

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

EPDM: Copolímero de etileno-propileno-dieno

HIPS: Poliestireno de alto impacto

IBTeC: Instituto Brasileiro de Tecnologia do Couro, Calçado e Artefatos

$l_c$ : Comprimento crítico de uma fibra

GF: Glass fiber, fibra de vidro

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MFI: Índice de fluidez do fundido (melt flow index)

PA: Poliamida

PA-6: Poliamida 6

PBT: poli (butileno tereftalato)

PC: Policarbonato

PE: Polietileno

PEEK: Poli (éter-éter-cetona)

PIBIFLEX: Copoliéster de Poli(butileno-tereftalato) e Poli(tetrametileno-éter-glicol-tereftalato)

PP: Polipropileno

PPE: Poli(éter fenileno)

PPO: Poli(óxido de dimetilfenileno)

PS: Poliestireno

SAN: Copolímero estireno-acrilonitrila

SBS: Copolímero de estireno-butadieno-estireno

SEBS: Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno

SEBS-g-MA: Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno modificado com anidrido maleico

TGA: Análise termogravimétrica

T<sub>g</sub>: Temperatura de transição vítrea

T<sub>m</sub>: Temperatura de fusão

$\Delta G_M$ : Energia livre de Gibbs de mistura

$\sigma_f$ : Limite de resistência à tração de uma fibra

$\tau_c$ : Tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz de um compósito

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	3
1.1	OBJETIVO GERAL.....	5
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	ESTRUTURA DO CALÇADO DE SALTO ALTO.....	6
2.1.1	Palmilha de Montagem.....	7
2.1.2	Alma-de-aço.....	8
2.2	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS POLÍMEROS.....	9
2.2.1	Poliamida 6.....	9
2.2.2	ABS.....	10
2.2.3	Copoliéster Pibiflex®.....	11
2.2.4	SEBS.....	12
2.2.4.1	SEBS Funcionalizado.....	14
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS.....	14
2.4	COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS.....	16
2.5	COMPÓSITOS.....	18
2.5.1	Compósitos reforçados com fibra.....	20
2.5.2	Fase matriz.....	22
2.5.3	Fase fibra.....	23
2.5.4	Compósitos termoplásticos reforçados por fibra de vidro.....	24
3	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	27
3.1	MATERIAIS.....	27
3.2	METODOLOGIA.....	27
3.3	PROCESSAMENTO.....	28
3.3.1	Extrusão das amostras formuladas.....	28
3.3.2	Preparação dos corpos de prova.....	30
3.4	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
3.4.1	Ensaio Físicos.....	30
3.4.1.1	Densidade.....	30
3.4.1.2	Índice de fluidez (MFI).....	31
3.4.2	Análises Térmicas.....	32
3.4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	32
3.4.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	32

3.4.3	Ensaio Mecânico.....	32
3.4.3.1	Força de adesão.....	32
3.4.3.2	Dureza.....	32
3.4.3.3	Impacto IZOD.....	33
3.4.3.4	Ensaio de tração.....	33
3.4.3.5	Módulo de flexão.....	33
3.4.3.6	Determinação da resistência à quebra por solicitações contínuas no enfranque.....	33
3.4.3.7	Resistência à fadiga de reforço de palmilha de montagem e de componentes de reforço.....	34
3.4.4	Análise Morfológica.....	34
3.4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	35
4.1.1	Densidade das amostras.....	35
4.1.2	Índice de fluidez das amostras.....	36
4.2	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	37
4.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	39
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	39
4.3.1	Força de adesão.....	39
4.3.2	Dureza.....	41
4.3.3	Determinação do impacto IZOD.....	41
4.3.4	Propriedades de tração.....	43
4.3.5	Módulo de flexão.....	46
4.3.6	Resistência à quebra por solicitações contínuas no enfranque.....	47
4.3.7	Resistência à fadiga de reforço de palmilha de montagem e componente de reforço.....	48
4.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	49
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
5	CONCLUSÃO.....	52
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
	REFERÊNCIAS.....	54

## RESUMO

O calçado está presente desde os primórdios da história da humanidade e sua evolução incorporou novos materiais que o tornaram mais resistente e seguro. Além de proteger os pés, o calçado possui um apelo de moda e estilo que leva à criação de modelos que utilizam saltos altos e finos, ultrapassando os 100 mm de altura. Tais sapatos exigem componentes estruturais resistentes que tragam segurança ao andar sendo o mais importante deles a palmilha de montagem, ao redor da qual o calçado é construído. Produzida em celulose ou polímeros tais como ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno) e PP (Polipropileno), a palmilha de montagem utilizada em calçados de salto alto leva em seu interior uma alma-de-aço fabricada em aço temperado que confere a resistência e rigidez necessária para resistir aos esforços a que a palmilha é submetida no caminhar. Com objetivo de obter um material resistente que permita a fabricação de palmilhas de montagem sem a necessidade de utilização de almas-de-aço, foram avaliadas duas famílias de blendas, uma constituída de PA-6 (Poliamida 6) com ABS e outra de PA-6 com Copoliéster, e seus respectivos compósitos contendo fibra de vidro em sua composição. Estes materiais foram extrusados e injetados em corpos de prova e suas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas avaliadas. Também foram obtidas palmilhas de montagem que foram submetidas a ensaios de fadiga. Os resultados indicaram que as blendas não possuem a rigidez estrutural necessária para aplicação em palmilhas de montagem, enquanto que os compósitos contendo fibra de vidro alcançaram desempenho satisfatório que lhes conferem potencial de utilização em palmilhas de montagem de calçados de salto alto sem a utilização de alma-de-aço.

**Palavras Chave:** calçado, palmilha de montagem, blendas, compósitos.

## ABSTRACT

Footwear has been present since the early days of human history and its evolution has incorporated new materials that have made it stronger and safer. In addition to protecting the feet, the footwear has a model of fashion and style that leads to the creation of models that use thin and high heels, exceeding 100 mm in height. Such shoes require tough structural components that bring safety when walking and the most important is the lasting insole. Around of it the footwear is built. Produced in cellulose or polymers such as ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) or PP (Polypropylene), a lasting insole used in high-heels shoes carries inside a shank made of tempered steel that provides strength and stiffness required and submitted during walking. With the aim of obtaining a resistant material to allow the manufacture to build an insole without the need to use a steel shank, once we evaluated two blend families, a PA-6 (Polyamide 6) with ABS and PA-6 with Copolyéster, and their respective composites containing fiberglass in their composition. These materials were extruded and injected into test bodies and their physical, mechanical, thermal and morphological properties were evaluated. Also were submitted to assembly insoles that were submitted to fatigue tests. The results indicate that as blends do not have a structural rigidity required for the application in lasting insoles, while composites with fiberglass have achieved satisfactory performance which gives them potential for use as lasting insole used in high-heels shoes without shank steel.

**Keywords:** footwear, lasting insole, blends, composites.

## 1 INTRODUÇÃO

O calçado está presente desde os primórdios da história da humanidade, remontando a mais de 10.000 anos a.C. Inicialmente produzidos a partir de peles de animais, palha ou fibra de palmeiras e estritamente para proteção dos pés, com o passar dos séculos adquiriu aspecto estético e de diferenciação social. Durante o Império Romano, os calçados denunciavam a classe ou grupo social do indivíduo (PASSOS; KANAMARU, 2012).

Com o desenvolvimento das técnicas de fabricação e dos materiais, novas possibilidades surgiram. A utilização de máquinas a partir da Revolução Industrial, principalmente a máquina de costura, permitiu aumentar a produtividade e tornaram os calçados mais acessíveis. A partir do século 20 a introdução de materiais sintéticos causou uma revolução nos calçados existentes. Solados de couro foram substituídos pela borracha, saltos e plataformas de madeira foram substituídos por materiais poliméricos sintéticos tais como a baquelite e posteriormente o poliestireno de alto impacto (HIPS) (SCHMIDT, 2007).

A procura por saltos “perfeitos”, isto é, que atendam as necessidades do consumidor, tem atravessado séculos. O formato de salto estileto ou agulha preferido do público feminino, principalmente pelas celebridades, é um dos responsáveis pelo seu sucesso como símbolo sensual. Não é um desenho novo se lembrarmos de que os mais antigos saltos, descobertos em tumbas egípcias, datam de 1.000 a.C. Em 1955, o desenhista de sapatos francês Roger Vivier criou para o costureiro francês Christian Dior, o salto agulha, tão fino que exigia uma estrutura de ferro para não quebrar. Desde então, para o desespero dos ortopedistas, os saltos não pararam de aumentar na importância e nos centímetros, evoluindo para muitas outras opções de design (A História do Calçado, 2012).

O Brasil é um grande e tradicional produtor de calçados, estando concentrados principalmente nas regiões Sul e Sudeste do Brasil. Segundo dados da Abicalçados, no ano de 2015 foram produzidos 855 milhões de pares, dos quais 130 milhões foram exportados. Deste universo produzido, cerca de 500 milhões dizem respeito a calçados femininos, dos quais 30% são do tipo “salto alto” (Abicalçados, 2015).

Da mesma forma que o salto evoluiu, foi necessário que a estrutura do calçado fosse ajustada para suportar os esforços advindos do aumento da altura. Segundo Linden (2004), a ausência de uma estrutura adequada do calçado, que transmita estabilidade e segurança ao andar, expõe a usuária ao grande risco de acidente, que inclui lesões e quedas.

Observando um calçado de salto alto, chama-se de construção inferior toda a estrutura de sustentação do calçado, formado pelo solado, salto e principalmente pela palmilha de montagem (IBTEC, 2002). Pode-se fazer uma analogia da palmilha de montagem do calçado como sendo o chassi de um automóvel, que dará a rigidez necessária para a estabilidade e segurança do caminhar. Produzidas tradicionalmente em fibras de celulose dotadas de insertos metálicos chamados de “alma-de-aço”, a partir dos anos 2000 passaram a ser produzidas também em material polimérico como o polipropileno (PP), o HIPS e o acrilonitrila butadieno estireno (ABS), mantendo a “alma-de-aço” para conferir rigidez e resistência à quebra da palmilha.

Atualmente as palmilhas de montagem de sapatos de salto alto são produzidas em ABS utilizando o processo de injeção, com conseqüente aumento de produtividade e qualidade. Por não atingirem níveis adequados de resistência mecânica quando utilizado apenas ABS, são utilizados insertos de aço como forma de aumentar a resistência mecânica do conjunto. Estes insertos causam diversas dificuldades no processo de recuperação das palmilhas, necessitando que seja separado antes do reaproveitamento do ABS. Além disto, causam um aumento no peso do calçado e, mais recentemente com o advento de detectores de metais em aeroportos e bancos, trás o constrangimento da usuária ter que descalçar-se para poder passar pelo detector sem acioná-lo.

Uma forma de melhorar a resistência da palmilha e que não seja necessária a utilização de insertos metálicos do tipo “alma-de-aço”, seria a utilização de materiais poliméricos com melhores propriedades mecânicas. Existem materiais que resistem às solicitações severas a que uma palmilha de calçado de salto alto está exposta, como por exemplo, as poliamidas (PA) ou polímeros de alta performance como o poli (éter-éter-cetona) (PEEK), porém eles apresentam certas deficiências, tais como baixa resistência ao impacto com entalhe (PA) ou o custo proibitivo

(PEEK). Outra opção são as blendas poliméricas (misturas físicas de polímeros que buscam características não encontradas nos materiais puros) (UTRACKI, 2002). Estudos de Araújo *et al.* (2003) e Kudva *et al.* (1999) demonstraram que é possível super-tenacificar blendas de poliamida utilizando compatibilizantes reativos de forma a contornar o problema de resistência ao impacto por entalhe. Desta forma pode-se obter um material formulado “sob medida” para esta aplicação desejada.

Nesse sentido, este trabalho tem o intuito de avaliar diferentes formulações objetivando alcançar propriedades mecânicas adequadas que permitam fabricar uma palmilha de montagem sem utilização de alma-de-aço.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma blenda ou compósito polimérico com bom desempenho mecânico que atenda às especificações de uso em palmilhas de montagem de calçados de salto alto (alto módulo de flexão e boa resistência ao impacto), em substituição ao ABS com alma-de-aço.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar formulações ótimas entre os componentes de mistura;
- Selecionar os polímeros que confirmam melhores propriedades mecânicas;
- Avaliar a efetividade do compatibilizante utilizado;
- Avaliar a influência da incorporação de fibra de vidro no desempenho dos compósitos;
- Avaliar desempenho das blendas e compósitos em palmilhas de montagem.

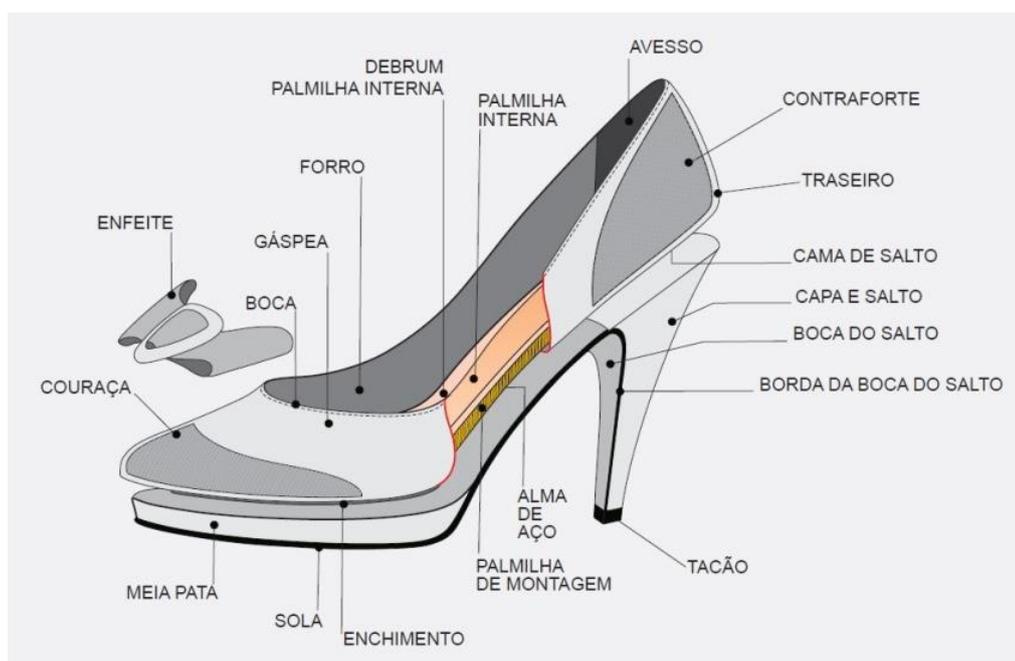
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESTRUTURA DO CALÇADO DE SALTO ALTO

O calçado de salto alto é caracterizado por apresentar uma elevação na região do calcanhar que descaracteriza o caminhar natural da usuária. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de entender a interação do calçado de salto alto com a marcha humana (LINDEN, 2004; BRINO, 2003; BERWANGER, 2011; LUXIMON *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016). Nestes estudos fica demonstrado que o sistema músculo-esquelético humano fica sobrecarregado com o uso de saltos acima de 40 mm, principalmente no que diz respeito ao aumento da pressão no ante-pé que pode superar os 70%, quando o natural seria valores em torno de 50%. Outro aspecto importante estudado é a estabilidade ao caminhar que o calçado transmite, evidenciando uma correlação de aparecimento de lesões ao uso de calçados instáveis (BRINO, 2003; BERWANGER, 2011; SOUSA *et al.*, 2012; LUXIMON *et al.*, 2015; KARIMI *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2016).

A Figura 1 apresenta a estrutura e componentes de um típico calçado de salto alto. A altura do salto pode variar de poucos centímetros a mais de 15 cm, podendo ou não contar com uma plataforma (meia-pata) na parte frontal do calçado.

Figura 1: Componentes de um típico sapato de salto alto.



Fonte: ASSINTECAL, 2015

### 2.1.1 Palmilha de Montagem

A palmilha de montagem é um dos componentes que está localizado na parte inferior do calçado e cuja função é estrutura-lo. Considerada como o *chassi* do calçado, é o componente que une a parte inferior (pré-fabricado) e superior (cabedal) do calçado (IBTEC, 2002; ASSINTECAL, 2015).

As funções da palmilha de montagem podem ser resumidas como sendo:

- Dar e manter a estrutura do calçado;
- Fixar o cabedal na montagem do calçado;
- Manter o formato da superfície da planta do pé.

As palmilhas de montagem podem ser fabricadas a partir de materiais celulósicos ou então materiais poliméricos, como mostrado na Figura 2. Os celulósicos são constituídos por fibras de celulose aglomeradas com resinas, que passam por processos de colagem, prensagem e conformação até atingirem a forma e a resistência necessária. Uma alma-de-aço é rebitada longitudinalmente na palmilha para incrementar a resistência à quebra e conferir rigidez à palmilha. Por outro lado, as palmilhas de montagem em materiais poliméricos são obtidas a partir do processo de injeção utilizando normalmente ABS ou mais raramente PP (SCHMIDT, 2007; IBTEC, 2002). Palmilhas utilizadas com saltos acima de 40 mm deve-se obrigatoriamente utilizar alma-de-aço que são inseridas no molde e sobre-injetadas com o material polimérico.

Figura 2: Palmilha celulósica (esquerda); palmilhas em ABS com a alma-de-aço ao lado (centro e direita).



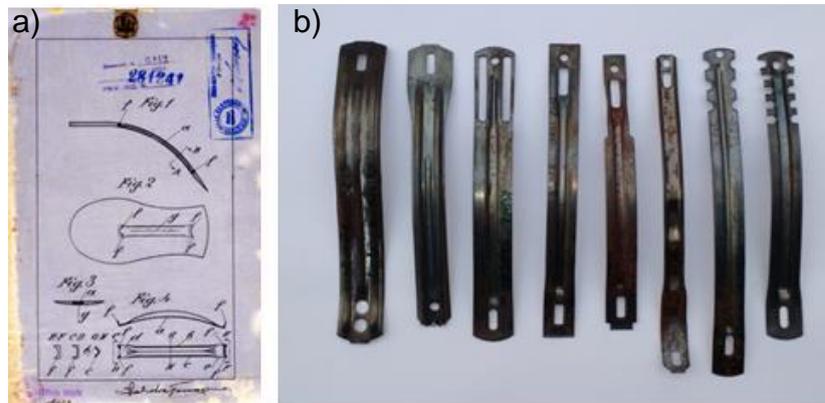
As palmilhas injetadas apresentam melhores propriedades mecânicas, melhor conformação, maior rigidez, o que as tornam preferidas na montagem de calçados de salto alto.

### 2.1.2 Alma-de-aço

Ferragamo patenteou a “alma-de-aço”, chamada de *steel middle sole*, em 1920 (Figura 3), uma das peças estruturais da palmilha de montagem (IBTEC, 2002). Sua invenção acomodou a curvatura da planta dos pés de acordo com as alturas dos saltos, permitindo a disseminação dos mesmos. Até hoje, como o próprio nome sugere, esta estrutura é considerada a alma do sapato, com o objetivo de acomodar os arcos dos pés nas respectivas alturas (RONCOLETTA, 2015).

São produzidas a partir de fitas de aço que são cortadas, estampadas, conformadas e temperadas para atingirem as propriedades mecânicas ótimas. A conformação é essencial para garantir a curvatura correta da palmilha e a têmpera para enrijecer e dar resistência ao aço.

Figura 3: a) Vista da patente da alma-de-aço de Salvatore Ferragamo e b) alguns dos tipos existentes de almas-de-aço.



Fonte: a) Marozzi in Ricci;

Apesar de ser um componente estrutural importante, a alma-de-aço trás alguns inconvenientes, tais como: dificuldades na recuperação de rejeitos de palmilhas; aumento do peso do calçado; acionamento de detectores de metal em bancos, aeroportos, etc; e necessidade de desenvolver modelos de almas-de-aço específicos para cada perfil de palmilha e altura de salto, o que gera estoques elevados, aumenta custos de produto e eleva o tempo de desenvolvimento de novos modelos de calçado.

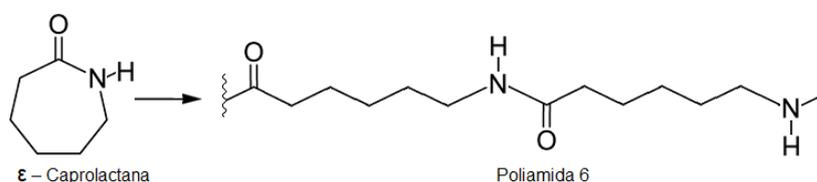
## 2.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS POLÍMEROS

### 2.2.1 Poliamida 6

Poliamida 6 (PA 6), conhecida também como Policaprolactana, é um polímero de engenharia amplamente utilizado devido à combinação de elevada resistência à tensão e à flexão, resistência química e térmica, estabilidade dimensional e fácil processamento. No entanto, a sua aplicação é um pouco restrita por sua fragilidade a alta taxa de deformação, especialmente à baixa temperatura, mostrando-se bastante sensível ao entalhe (HARPER, 2002).

As poliamidas são polímeros que contêm o grupo amida em sua estrutura (-CONH-) e são obtidos a partir da reação de polimerização por abertura de anel da  $\epsilon$ -Caprolactana (Figura 4). A sua elevada regularidade estrutural e a presença de grupos amida permite a formação de ligações de hidrogênio intra-moleculares, formando estruturas cristalinas que justificam as propriedades mecânicas apresentadas (HARPER, 2002).

Figura 4: Reação de polimerização de uma poliamida 6 a partir da  $\epsilon$  – Caprolactana.



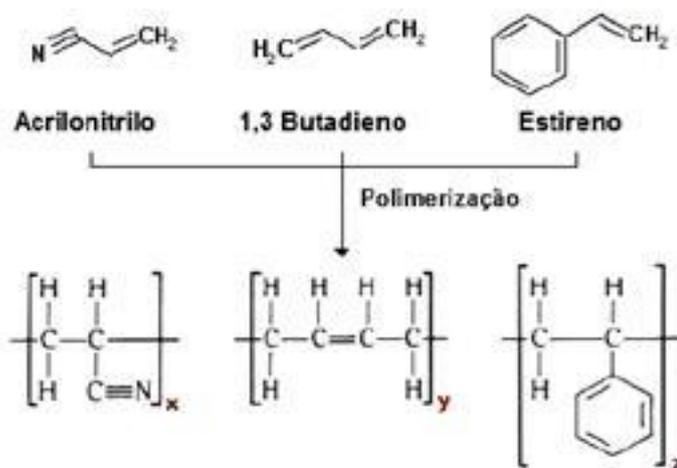
Fonte: <http://pslc.ws/afrikaan/nysix.htm>

Na indústria calçadista a poliamida encontra aplicação principalmente na área de artigos esportivos, tais como estabilizadores para tênis, reforços de enfranque anti-torção, fivelas e elementos de fixação onde a resistência à tração e à flexão, bem como a resistência ao impacto sem entalhe, são aspectos positivos. Por outro lado, são aspectos limitantes ao uso de poliamidas: sua baixa resistência ao impacto com entalhe, sua elevada resistência química que dificulta os processos de colagem e pintura normalmente empregados na fabricação de calçados, bem como algumas dificuldades de processamento tais como necessidade de pré-secagem eficiente, bico valvulado de injeção e controles precisos de parâmetros de injeção. Como forma de contornar as dificuldades citadas pode-se utilizar blendas poliméricas, cujo desenvolvimento é objetivo deste trabalho.

## 2.2.2 ABS

O ABS é um terpolímero obtido da polimerização dos monômeros acrilonitrila, butadieno e estireno, cujas estruturas podem ser vistas na Figura 5. As proporções desta composição podem variar de 15% a 35% de acrilonitrila e 40% a 60% de estireno, com 5% a 30% de butadieno, permitindo uma enorme flexibilidade na adaptação das propriedades de ABS variando as proporções dos três monômeros. O componente acrilonitrila contribui com resistência ao calor e resistência química. O elastômero de butadieno confere maior resistência ao impacto, retenção de propriedade à baixa temperatura e flexibilidade, enquanto que o estireno contribui com rigidez, acabamento brilhante e facilidade de processamento (HARPER, 2002).

Figura 5: Monômeros e estrutura do ABS.



Fonte: [https://ctborracha.com/?page\\_id=877](https://ctborracha.com/?page_id=877)

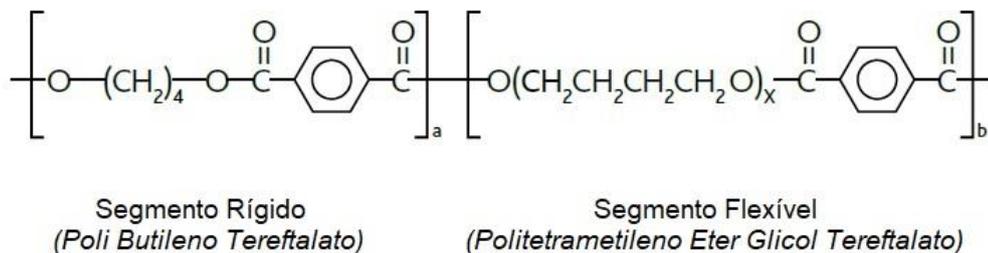
A sua facilidade de processamento por uma variedade de métodos comuns, tais como moldagem por injeção, extrusão, termoformação, compressão e sopro, combinada com uma boa relação custo/benefício para as propriedades mecânicas obtidas, resulta em uso generalizado. O ABS é comumente encontrado em aplicações como monitores de televisão e computador, forros de geladeira, carcaça de rádios e telefones, entre outros. (HARPER, 2002). Também é amplamente utilizado na indústria calçadista para fabricação de enfeites, saltos e palmilhas de montagem, estas últimas fazendo uso de insertos metálicos chamados de “alma-de-aço” para conferir a resistência mecânica necessária. Nestas aplicações a rigidez e a razoável resistência ao impacto são aspectos importantes, bem como a facilidade

de processamento e o baixo grau de exigência tecnológica para a construção dos moldes utilizados na injeção destes produtos.

### 2.2.3 Copoliéster Pibiflex®

O Copoliéster Pibiflex é um elastômero termoplástico baseado em um copoliéster com uma estrutura sequencial parcialmente cristalina, formado por segmentos rígidos e cristalinos de PBT (Poli Butileno Tereftalato) e por longos segmentos flexíveis e amorfos de poliéster de Politetrametileno Eter Glicol Tereftalato (SOFTER GROUP), cuja estrutura pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6: Estrutura química do Copoliéster Pibiflex.

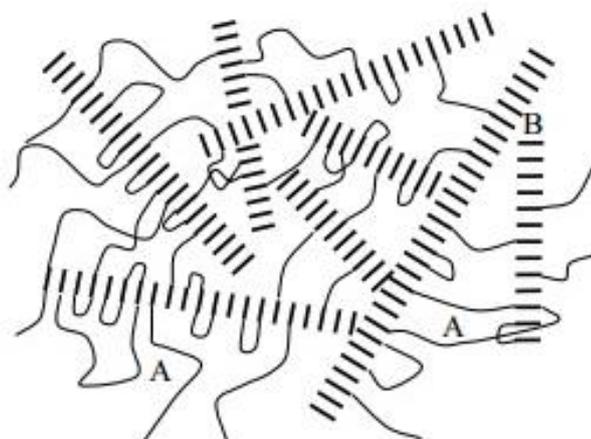


Fonte: SOFTER GROUP

Os segmentos macios possuem baixa Tg e conferem flexibilidade e comportamento elastomérico ao material, enquanto os segmentos rígidos fornecem facilidade de processamento, rigidez e propriedades mecânicas típicas de polímeros de engenharia (ARAKI; SHIBAYAMA; CONG, 1998).

Sendo um copolímero randômico em bloco, o Copoliéster Pibiflex é formado de segmentos alternados cristalizáveis rígidos e segmentos flexíveis macios. Os segmentos flexíveis formam a fase macia amorfa contínua com uma baixa Tg, enquanto que os segmentos rígidos possuem baixa flexibilidade (BRIBER; THOMAS, 1984). Na temperatura ambiente os domínios rígidos cristalinos funcionam como pontos de amarração da estrutura polimérica, conferindo melhores propriedades mecânicas. Por outro lado, os segmentos macios, de baixa Tg, conferem flexibilidade e absorção de energia (BIEMOND, 2006). A Figura 7 mostra uma representação desta estrutura.

Figura 7: Diagrama esquemático de morfologia de um copolímero de duas fases com segmentos rígidos e flexíveis. A) fase amorfa; B) lamelas cristalinas;



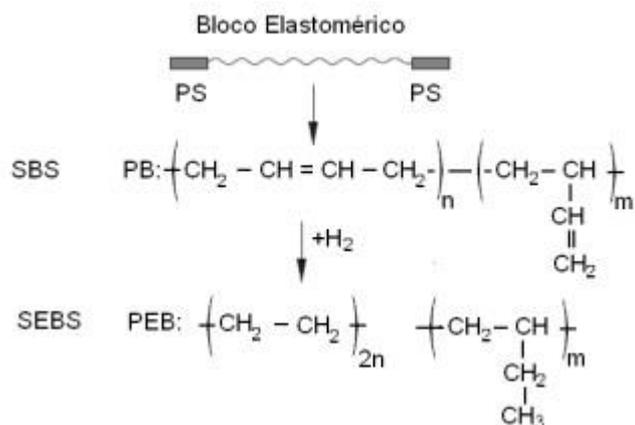
Fonte: Biemond, 2006

Briber e Thomas (1984) estudaram a cristalização de um copolímero randômico em bloco tendo o PBT como segmento rígido e o Poli (Tetrametileno Eter Glicol) como segmento flexível, observando a ocorrência de cristalização nos segmentos rígidos.

#### 2.2.4 SEBS

O copolímero tri-bloco estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) é um elastômero termoplástico obtido a partir da hidrogenação do SBS (elastômero de estireno-butadieno), como mostra a Figura 8 (ABREU & FORTE, 2006). Por não apresentar insaturações, o SEBS é mais estável durante o processamento, não ocorrendo reações de reticulação ou degradação (SHANKS; KONG, 2012). Também apresenta melhores propriedades térmicas, resistência ao ozônio e à oxidação (ROCHA; LOVISON; PIEROZAN, 2007; MARGOLIS, 1999).

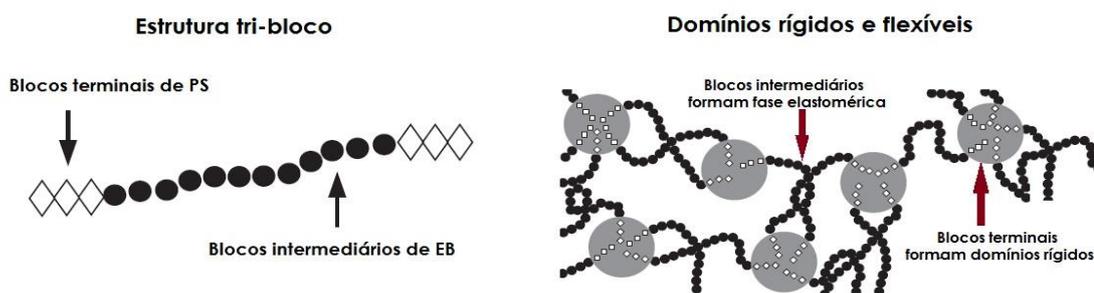
Figura 8: Reação de hidrogenação do SBS para SEBS.



Fonte: Abreu; Forte, 2006

O SEBS pode apresentar estrutura linear ou ramificada, o que influencia principalmente na fluidez do material. A Figura 9 apresenta esquematicamente a estrutura tri-bloco do SEBS linear, onde se pode visualizar os segmentos terminais constituídos por blocos rígidos de PS e o segmento intermediário por blocos flexíveis elastoméricos de etileno-butileno (EB). Considerando que o PS apresenta Tg em torno de 95°C e o EB em torno de -55°C, à temperatura ambiente os segmentos EB formam uma fase flexível enquanto que os blocos de PS formam domínios rígidos que “amarram” a estrutura como se fossem estruturas reticuladas, conferindo resistência ao material (BIEMOND, 2006).

Figura 9: Representação esquemática da estrutura do SEBS.



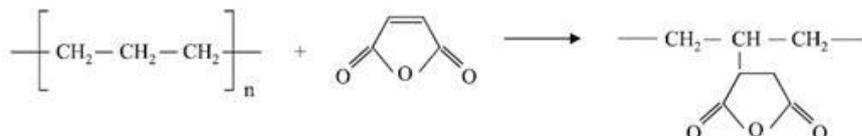
Fonte: Ribeiro, 2012

O SEBS é amplamente utilizado para tenacificar uma série de polímeros, dentre eles polipropileno (PP), polietileno (PE), polifenileno éter (PPE), policarbonato (PC) e poliamida (PA). Para PA são utilizados SEBS funcionalizados com anidrido maleico para proporcionar compatibilização adequada (CARONE JR., 1999).

### 2.2.4.1 SEBS Funcionalizado

O SEBS funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) é um importante agente de tenacificação utilizado em blendas de PA-6. A Figura 10 mostra a reação do anidrido maleico com um polímero saturado como o SEBS (CORDELLA, 2000).

Figura 10: Reação do anidrido maleico com um polímero saturado como o SEBS.



Fonte: Cordella, 2000

A compatibilização, chamada de reativa, ocorre no estado fundido durante a extrusão da blenda a partir da reação do anidrido maleico presente na estrutura do SEBS com os grupos terminais amida da poliamida (FINK, 2013). Wu *et al.* (2010) estudaram a evolução da morfologia, orientação cristalina e a expansão térmica de blendas de PA-6 com SEBS-g-MA, obtendo domínios de SEBS finamente dispersos na matriz de PA-6. Kayano *et al.* (1997) estudaram o comportamento à fratura de blendas de PA-6/SEBS-g-MA, chegando à importante conclusão de que ao utilizar SEBS não funcionalizado em conjunto com SEBS-g-MA (75/25) obtem-se melhores valores de resistência ao impacto IZOD do que utilizar somente SEBS-g-MA.

## 2.3 BLENDA POLIMÉRICAS

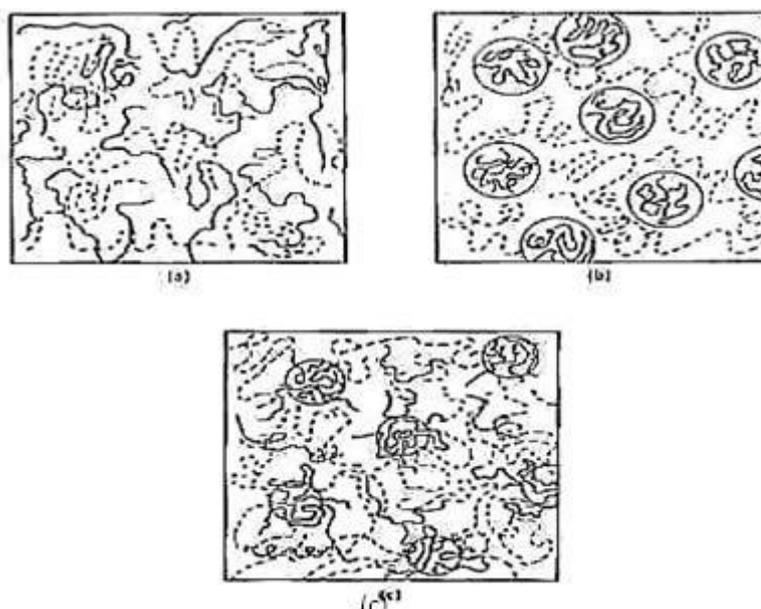
Blendas poliméricas são a mistura física de dois ou mais polímeros, que podem ser homopolímeros ou copolímeros, e apresentam um grande significado tecnológico principalmente por permitir a modificação de propriedades mecânicas e o ajuste de propriedades de acordo com aplicações específicas (UTRACKI, 2002; FINK, 2013).

Um dos principais pontos de interesse com relação à pesquisa na área de blendas é o estudo de meios para aumentar a compatibilidade entre os componentes da mistura. Isto se deve ao fato de que a maioria dos polímeros é imiscível e/ou incompatível, fazendo com que as misturas apresentem morfologia instável e propriedades mecânicas pobres, especialmente a resistência ao impacto,

que é baixa devido à imiscibilidade e à pouca adesão interfacial entre os polímeros (AJJI; UTRACKI, 1996).

Segundo Utracki (2002), a miscibilidade ou o grau de interação entre as fases presentes no sistema polimérico determinam direta ou indiretamente as propriedades da blenda obtida. Poucos polímeros formam blends verdadeiramente miscíveis. Na Figura 11 podem-se ver as três estruturas morfológicas que podem ocorrer.

Figura 11: Morfologia esquemática das blends: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível.



Fonte: Fox; Allen, 1985

Em função da miscibilidade entre os componentes, costuma-se classificar as blends poliméricas em três tipos (KONING *et al.*, 1998):

- *Completamente miscíveis*, onde  $\Delta G_M$  (energia livre de Gibbs) é negativo devido a interações específicas. A homogeneidade é observada pelo menos em escala nanométrica, se não existir a nível molecular. Este tipo de mistura exibe somente uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que se encontra entre os valores das  $T_g$ 's dos polímeros constituintes. Um exemplo de mistura que é miscível em uma ampla faixa de temperatura e em todas as composições é a de poliestireno (PS) com poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), a qual combina a resistência térmica, a baixa inflamabilidade e a tenacidade do PPO com a boa processabilidade e baixo custo do PS. A maioria das misturas poliméricas miscíveis envolve misturas de

polímeros amorfos ou, menos frequentemente, pares semicristalinos/amorfos, sendo o critério de miscibilidade a formação de uma única fase a nível molecular, ou seja, somente uma  $T_g$ . Miscibilidade em pares semi-cristalinos é muito menos frequente e quando ocorre, existe também somente uma  $T_g$ , mas os dois componentes ainda mantêm suas temperaturas de fusão ( $T_m$ );

- *Parcialmente miscíveis*, onde uma parte de um componente da mistura é dissolvida no outro. Este tipo de blenda, que exibe morfologia estável entre fases e propriedades satisfatórias, é chamado de compatível. As fases, uma rica no polímero 1 e outra rica no polímero 2, são homogêneas e apresentam suas próprias temperaturas de transição vítrea, diferentes das dos componentes puros. Um exemplo deste tipo de blenda é aquela entre policarbonato (PC) e terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), que combina a resistência térmica e tenacidade do PC com a processabilidade, a resistência à tensão e baixo custo do ABS. Neste caso, o PC e a fase poli(estireno-acrilonitrila) (SAN) do ABS dissolvem-se parcialmente um no outro. A interfase é larga e a adesão interfacial é boa.

- *Totalmente imiscíveis*, que representam a grande maioria das blendas. Estas misturas apresentam a fase em menor quantidade dispersa na segunda fase, como partículas grandes e apresentam ainda pouca adesão entre as fases e baixa resistência mecânica. Cada fase exibe a  $T_g$  correspondente a do componente puro. Exemplos deste tipo de mistura são PA/ABS, PA/etileno-propileno-dieno (EPDM), polipropileno (PP)/PA, PA/SBS e PA/SEBS.

A fim de melhorar as propriedades das blendas imiscíveis pode-se adicionar um agente compatibilizante que reduz a tensão interfacial entre os componentes, facilita a dispersão e aumenta a adesão entre as fases, estabilizando a morfologia em processamentos com elevadas tensões (por exemplo, em extrusão ou moldagem por injeção) e melhorando as propriedades mecânicas do produto final (UTRACKI, 2002).

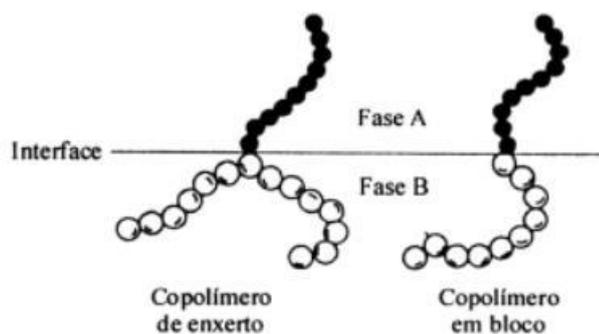
## 2.4 COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS

Compatibilizantes poliméricos são macromoléculas que atuam na interface de blendas poliméricas imiscíveis, provocando algum tipo de interação entre as fases. Um compatibilizante efetivo reduz a tensão interfacial, permite uma dispersão

mais fina do componente em menor quantidade, aumenta a estabilidade com relação à segregação das fases e melhora a adesão interfacial. O compatibilizante deve migrar até a interface provocando uma redução nas dimensões da fase dispersa e estabilizando a morfologia da blenda. Em alguns casos, um compatibilizante imiscível de baixo peso molecular atua como um adesivo para um par de polímeros mutuamente imiscíveis (UTRACKI, 2002).

Uma das formas mais importantes de compatibilização é o uso de um copolímero em bloco, com um bloco miscível em um componente da blenda e um segundo bloco miscível no outro componente da blenda (KONING *et al.*, 1998). A Figura 12 mostra uma representação da atuação deste tipo de compatibilizante na interface de blendas poliméricas imiscíveis.

Figura 12: Mecanismo de atuação de um compatibilizante na interface de blendas imiscíveis.



Fonte: Koning *et al.*, 1998

Polímeros em bloco ou graftizados podem ser adicionados à blenda imiscível ou gerados *in situ* durante o processamento da mistura (KONING *et al.* 1998). O primeiro método envolve a adição de um terceiro componente capaz de reduzir a energia interfacial, melhorar a dispersão e aumentar a adesão entre as fases (AJJI; UTRACKI, 1998). Geralmente, a quantidade de copolímero necessária para a compatibilização é pequena, utilizando-se somente 1 a 2% em massa (UTRACKI, 2002). Para misturas dos polímeros A e B, o copolímero pode ser do tipo C-D, onde o bloco C deve ser miscível no polímero A, porém imiscível no polímero B e o bloco D deve ser miscível no polímero B, mas imiscível no polímero A (FINK, 2013).

O segundo método é conhecido como compatibilização reativa, que é obtida através do processamento reativo. Neste caso, os agentes interfaciais são formados *in situ* durante o processamento da blenda, onde um grupo funcional do polímero A

reage com outro grupo do polímero B, formando um polímero graftizado ou em bloco, dependendo das posições dos grupos funcionais (FINK, 2013). A compatibilização *in situ* de blendas poliméricas é, em geral, um processo complexo, governado por um grande número de variáveis, tais como a estrutura química (composição da cadeia principal e número e tipo de grupos funcionais) e física (peso molecular e ramificações) dos componentes da blenda, sua composição, o tipo e as condições de processamento. Variações nestes parâmetros afetam a miscibilidade e a compatibilidade, a cinética química e a conversão, a tensão interfacial e a viscosidade do sistema. A química, a morfologia e a reologia irão interagir continuamente e mutuamente, não somente durante a obtenção da blenda, mas por todo o processamento subsequente, como a moldagem por injeção ou reciclagem (DUIN; AUSSEMS; BORGGREVE, 1998).

## 2.5 COMPÓSITOS

Materiais considerados compósitos estão presentes na vida da humanidade desde tempos imemoriais. Dados históricos relatam que no antigo Egito as construções eram feitas com tijolos de barro reforçados com fibras vegetais. O desenvolvimento industrial do século XIX e do início do século XX trouxe consigo a percepção de que a maioria dos materiais tradicionais estava em seu limite de desempenho. A evolução tecnológica ocorrida neste período demandou cada vez mais material com propriedades que não podiam ser atendidas pelas ligas metálicas, pelos materiais cerâmicos e materiais poliméricos convencionais. Isto levou ao surgimento de materiais com propriedades diferenciadas, desenvolvidos com características específicas para cada necessidade tecnológica.

Propriedades almejadas para materiais estruturais são: baixa densidade, alta resistência à tração, flexão, abrasão, impacto, corrosão e alta rigidez, uma combinação de propriedades que é improvável encontrar em um material convencional, o que nos leva a pensar nos compósitos. Os exemplos mais clássicos de aplicações de materiais compósitos estão na indústria aeroespacial, subaquáticas e de transporte (CALLISTER JÚNIOR, 2008; MARINHO, 2005).

Existe ainda certa indefinição sobre o que é um material compósito. A palavra compósito deriva de composto, que significa qualquer coisa formada por

partes (ou constituintes) diferentes. De maneira geral, na área de engenharia um compósito é entendido como um material onde os constituintes se diferenciam na escala da microestrutura (grão), ou de preferência na macroestrutura (SMITH, 1998).

Para Smith (1998),

Um material compósito é formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência, são insolúveis uns nos outros.

Callister Junior (2008) ao falar sobre os materiais compósitos afirma que:

Um compósito é um material multifásico que é feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou que se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta. Dessa forma, a maioria das ligas metálicas e muitos cerâmicos não se enquadram nessa definição, pois as suas múltiplas fases são formadas como consequência de fenômenos naturais.

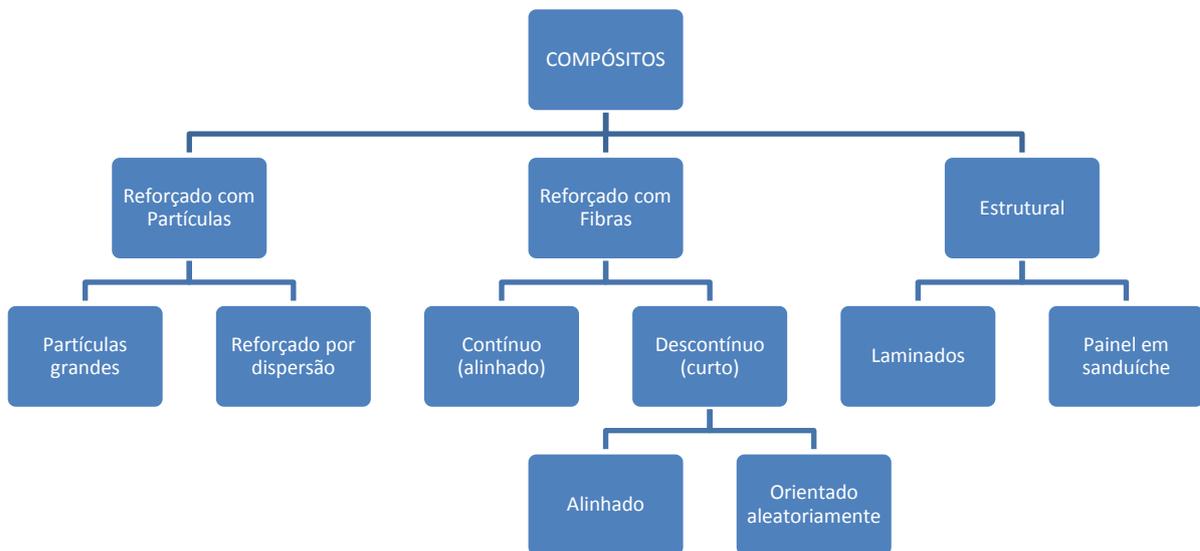
Marinucci (2011) define que

[...] compósito é o material que apresenta dois ou mais constituintes quimicamente diferentes que na escala macroscópica apresenta uma interface bem definida separando estes elementos constituintes. O material assim obtido pela associação desses diferentes materiais constituintes apresenta quase sempre melhores propriedades que a de seus elementos separadamente.

Mediante a combinação dos materiais na forma de compósitos, as faixas das propriedades são ampliadas, conseguindo então combinações de propriedades mais interessantes. De uma maneira geral, um compósito visa obter um efeito sinérgico nas propriedades, de modo a obter um material com propriedades superiores ao esperado pela aditividade de seus constituintes (CALLISTER JÚNIOR, 2008).

Frequentemente os materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases. A fase presente em maior fração volumétrica é denominada de matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, denominada de fase dispersa. As propriedades finais destes compósitos são decorrentes das propriedades das fases constituintes, de suas frações volumétricas, da geometria, orientação e distribuição e dispersão da fase dispersa e da interface entre a matriz e fase dispersa (ABMACO, 2010). Na Figura 13 é apresentada a classificação de materiais compósitos de acordo com o tipo de reforço utilizado.

Figura 13 : Classificação dos compósitos.



Fonte: Callister Júnior, 2008

Nos compósitos reforçados com partículas, a fase dispersa tem as dimensões das partículas, praticamente as mesmas em todas as direções. Nos reforçados com fibras, a fase dispersa possui geometria de uma fibra, ou seja, a razão entre comprimento e diâmetro é grande. Já os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos (CALLISTER, 2008).

Os polímeros puros apresentam propriedades mecânicas insuficientes para atenderem as exigências das aplicações em estruturas de engenharia, porém, apresenta outras vantagens, como a capacidade de se moldarem com extrema facilidade. No entanto, os polímeros quando reforçados com fibras podem alcançar propriedades mecânicas interessantes quando comparados com outros materiais de engenharia (ABMACO, 2010).

### 2.5.1 Compósitos reforçados com fibra

Os compósitos comerciais mais importantes tecnologicamente são aqueles onde a fase dispersa está na forma de fibra. Na concepção de um compósito reforçado com fibra, normalmente o principal objetivo almejado é elevar a resistência e/ou rigidez com o menor peso específico possível. Neste sentido a resistência

específica, entendida como sendo a razão entre o limite de resistência à tração e o peso específico, bem como o módulo específico, razão entre o módulo de elasticidade e o peso específico, são utilizados para a avaliação e seleção de compósitos (CALLISTER, 2008).

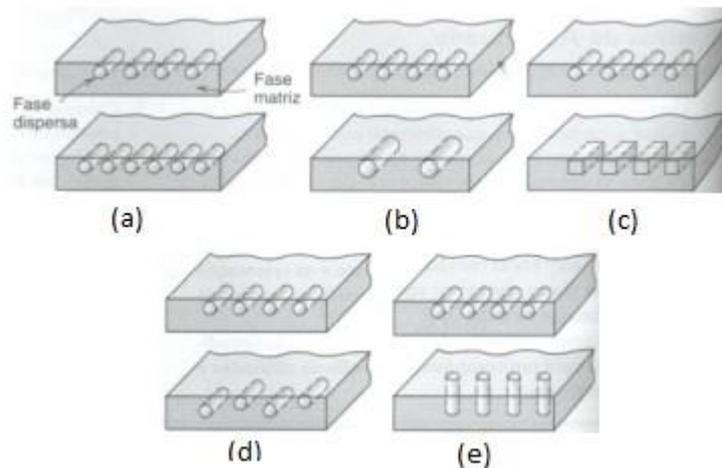
Os compósitos reforçados com fibras são subdivididos em duas categorias: fibras longas (contínuas) e fibras curtas (descontínuas). De maneira geral, fibras curtas são aquelas que apresentarem comprimento inferior a 50 mm, e as contínuas acima de 50 mm (CHEREMISINOFF, 1997).

Compósitos de fibras curtas ou descontínuas são constituídos de fibras cortadas (picadas) que correspondem à fase dispersa na matriz. Possuem uma resistência mecânica inferior aos compósitos reforçados por fibras contínuas, no entanto são mais versáteis no que se refere ao processo de produção. Podem ser processados por injeção ou extrusão, o que permite custos de fabricação menores e capacidades produtivas maiores quando comparado aos compósitos de fibras contínuas (RABELLO, 2000). A produção de compósitos de matriz polimérica com fibras curtas apresenta várias características interessantes, como a facilidade e baixo custo de processamento e a possibilidade de produção de peças complexas, diferentemente de quando se utiliza as fibras contínuas (CHEREMISINOFF, 1997).

Normalmente, as fibras curtas não apresentam orientação definida, e são denominados compósitos com fibras descontínuas orientadas aleatoriamente. Nos compósitos que utilizam fibras curtas as dimensões do reforço não são iguais. Contudo, devido à distribuição aleatória das fibras na matriz, pode-se considerar tal compósito como tendo um comportamento próximo ao isotrópico, conhecido também de quasi-isotrópico (CALLISTER, 2008).

As propriedades finais dos compósitos reforçados com fibras dependem de vários fatores, sendo que os principais são: as propriedades das fases constituintes, as quantidades relativas e a geometria da fase dispersa, ou seja, forma, tamanho, distribuição e orientação das fibras e também da adesão fibra/matriz. A Figura 14 apresenta uma representação esquemática para melhor visualização (CALLISTER JÚNIOR, 2008).

Figura 14: Representações esquemáticas das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição, (e) orientação;



Fonte: Callister Júnior, 2008

### 2.5.2 Fase matriz

A fase matriz tem várias funções nos compósitos reforçados com fibras. A mais importante delas é de unir as fibras umas às outras, onde atua como um meio, e por meio deste distribui às fibras uma tensão externa que é aplicada, onde apenas uma proporção muito pequena desta carga é suportada pela fase matriz. Para se ter um compósito com boas propriedades, o material da matriz deve ser dúctil e o módulo de elasticidade da fibra deve ser muito maior do que do material da matriz (ABMACO, 2010).

A segunda função da matriz é de proteger as fibras de danos superficiais devido à abrasão mecânica e/ou reações com o ambiente, os quais podem gerar defeitos superficiais que poderão formar trincas e levar o material à fratura em baixos níveis de tensão (ABMACO, 2010).

A terceira e principal função da matriz é deixar as fibras relativamente afastadas, evitando a propagação de trincas frágeis de uma fibra para outra, resultando em falha inesperada. Mesmo que algumas fibras individualmente falhem, a fratura do compósito não ocorrerá, antes que um grande número de fibras adjacentes tenha falhado. Este efeito ocorre devido a sua plasticidade e relativa baixa dureza (ABMACO, 2010).

Principalmente nos compósitos de matriz polimérica, geralmente é em função da matriz que é definida a temperatura máxima de trabalho, pois

normalmente é a matriz que sofre primeiro algum tipo de alteração significativa em função do aumento da temperatura, e não a fibra (MARINUCCI, 2011).

Geralmente, para a fabricação de compósitos estruturais, as matrizes utilizadas são as termofixas, como as resinas epóxi, poliéster, fenólica e vinil-éster. Já para componentes que necessitam de grande escala de produção e menores exigências de propriedades, as resinas termoplásticas são mais utilizadas, como as poliamidas (MARINUCCI, 2011). Neste trabalho utilizou-se fibra de vidro curta nas blendas obtidas visando o aumento da rigidez e da resistência mecânica.

### **2.5.3 Fase fibra**

As fibras são caracterizadas por possuírem resistência à ruptura e módulo de elasticidade superior que o mesmo material sem ser transformado em fibra. Por exemplo, numa fibra de vidro a resistência à ruptura pode ser até 500 vezes maior que um bloco do mesmo vidro. Este melhoramento é devido à eliminação de defeitos de superfície.

Para a fabricação das fibras, o material é submetido a um processo de estiramento que provoca uma diminuição da seção reta, e conseqüentemente o aumento da superfície do fio, eliminando os defeitos que enfraquecem o mesmo. Os filamentos estirados possuem uma relação entre comprimento e diâmetro de pelo menos 100:1. No caso das fibras orgânicas, o estiramento provoca um alinhamento, orientando a estrutura molecular. O polímero termoplástico pode ser amorfo ou semicristalino, e o estiramento para a obtenção da fibra provoca um alinhamento paralelo ao sentido de aplicação da carga, formando assim uma estrutura anisotrópica (CALLISTER, 2008).

As propriedades mecânicas no sentido longitudinal das cadeias são controladas, em sua maior parte, pelas ligações covalentes das cadeias moleculares, enquanto perpendicularmente são as ligações secundárias que são mais importantes. Quanto maior for o estiramento, mais anisotrópica será a fibra, aumentando assim a resistência a tração e módulo de elasticidade. Para as fibras de reforço, as propriedades mais desejadas são um alto módulo de elasticidade, alta resistência a ruptura e baixa densidade.

No caso do uso de fibras para a fabricação de materiais compósitos, as fibras também são chamadas de material de reforço, visto que são elas as responsáveis por conferir as propriedades de resistência mecânica e rigidez (ABMACO, 2010). A Figura 15 mostra a fibra de vidro utilizada neste trabalho.

Figura 15: Fibra de vidro utilizada no presente estudo com diâmetro médio de 7  $\mu\text{m}$  e comprimento médio de 4,5 mm.



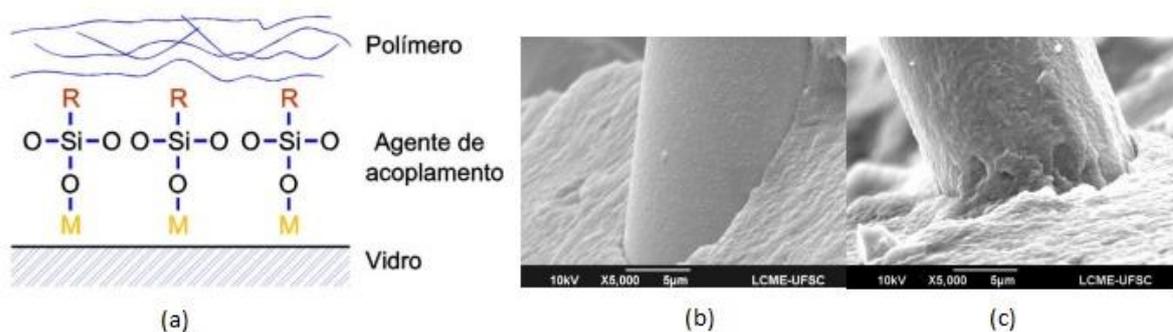
Fonte: <http://sanleiglassfiber.com/En/index.php?c=article&id=38>

#### **2.5.4 Compósitos termoplásticos reforçados por fibra de vidro**

Nestes compósitos a matriz é um polímero termoplástico e a fase dispersa é constituída por fibras de vidro descontínuas. Os polímeros termoplásticos possuem, de forma geral, baixa rigidez e boa ductilidade, além de possibilitar moldagem na forma desejada e com facilidade. As fibras de vidro, por sua vez, possuem boa rigidez, excelente resistência à tração, porém são frágeis pois possuem baixa resistência ao impacto. Além disso, não podem ser moldadas devido a sua constituição, necessitando de um meio para sustentá-las. Desta forma, esses materiais combinam a facilidade de processamento dos polímeros termoplásticos com a resistência mecânica das fibras de vidro. Essas combinações de propriedades, associadas ainda à baixa densidade e facilidade de reciclagem dos polímeros, credenciam estes materiais para aplicações automotivas e aeroespaciais (RABELLO, 2000; MARINUCCI, 2011). Em média os polímeros e compósitos termoplásticos participam com cerca de 17 % da massa de um veículo automotivo (ABMACO, 2010).

As fibras de vidro utilizadas nos compósitos termoplásticos são descontínuas e possuem como principais funções o aumento da rigidez e da resistência mecânica do compósito, além de propiciar estabilidade dimensional, podendo também melhorar as propriedades de impacto. Já a matriz tem a função de representar a superfície final do compósito, proteger a fase dispersa e de transferir as tensões externas para as fibras. Com o intuito de melhorar a aderência da fibra com a matriz, melhorando assim a transferência das tensões, as fibras são tratadas com agentes de acoplamento. Esses agentes são na sua maioria silanos, que possuem em sua estrutura um grupo de afinidade orgânica (que tem interação química com o polímero) e um grupo com afinidade inorgânica (que tem interação química com a fibra de vidro). A Figura 16 ilustra o mecanismo de acoplamento promovido pelo agente silano e micrografias MEV de amostras crio-fraturadas com e sem agente de acoplamento. É possível perceber na Figura 16c que o agente de acoplamento promove uma melhor adesão interfacial entre a fibra e a matriz, de tal forma que após a ruptura da amostra, fragmentos do polímero ficam aderidos à fibra de vidro, isto não ocorre na amostra sem agente de acoplamento (Figura 16b), indicando que a fibra é arrancada da matriz (LEVY NETO; PARDINI, 2006; TEIXEIRA, 2012).

Figura 16: (a) Mecanismo de acoplamento promovido pelo silano, R é um grupo com afinidade orgânica e M um grupo com afinidade inorgânica. (b) Micrografia MEV de compósito de PP com fibra de vidro sem agente de acoplamento e (c) com agente de acoplamento;



Fonte: Teixeira, 2012

O uso das fibras como reforço de materiais poliméricos é recomendado, pois agregam características de elevada relação de resistência mecânica e de peso, propriedades térmicas atrativas, melhora na estabilidade dimensional, excelente resistência à corrosão entre outras, tudo com baixo custo (SMITH, 1998).

A produção de peças poliméricas reforçadas com fibras de vidro oferece a oportunidade de substituir peças metálicas em inúmeras aplicações e ramos de atividade. Além das excelentes propriedades alcançadas com este tipo de material, os compósitos reforçados com fibras possibilitam a fabricação de peças complexas com alta produtividade, custo relativamente baixo e baixo consumo energético, tornando-o também ambientalmente mais adequado. Com relação à preservação ambiental, os compósitos com matriz de resinas termoplásticas são mais interessantes por poderem ser reciclados, quando comparadas às resinas termofixas (ABMACO, 2010).

### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a preparação das blendas e compósitos deste trabalho foram Poliamida 6, ABS, Copoliéster marca Pibiflex, SEBS funcionalizado e fibra de vidro curta. As suas características são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Materiais utilizados nesta pesquisa

<b>Materiais</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Característica</b>
Poliamida 6 (Nylfor B2 Natural)	Softer Brasil	Grade para injeção com viscosidade standard de 2.4 Pa.s
ABS (AE 8000)	Tairilac Co. (Taiwan)	Grade para extrusão com excelente resistência ao impacto
Copoliéster (PIBIFLEX 5912)	Softer Brasil	Grade de injeção
SEBS funcionalizado	Kraton	Grade FG-1901 GT, contendo entre 1,4w% e 2w% de anidrido maleico (densidade 0,91 g/cm <sup>3</sup> )
Fibra de vidro	Chongqing (China)	Diâmetro de 7 µm e comprimento médio de 4,5 mm, tratada com agente de acoplamento a base de silano para poliamida (densidade 2,54 g/cm <sup>3</sup> )

#### 3.2 METODOLOGIA

Em uma primeira etapa do trabalho foram estudadas as propriedades de blendas formadas por ABS e Poliamida (LACHNIT, 2015), com a presença ou não de um agente compatibilizante reativo. Foram estudados os compatibilizantes reativos Kraton FG1901, Fusabon N493 e Bondiram 1001 nas proporções mássicas de 0%, 5% e 10%. As proporções mássicas usadas da blenda PA6/ABS foram de 70/30 e 30/70. Baseados nos resultados obtidos e que não serão apresentados neste trabalho, foram adotadas as seguintes resoluções:

- Fixar a proporção mássica da blenda PA6/ABS em 70/30 pelas melhores propriedades mecânicas obtidas;
- Utilizar o Kraton FG-1901 como agente compatibilizante reativo e fixar o percentual de 5%;

- Utilizar um Copoliéster elastomérico (Pibiflex 5912) como opção ao ABS;
- Avaliar a influência da incorporação de fibra de vidro curta, com o intuito de aumentar o módulo de flexão do compósito e melhorar as propriedades mecânicas.

Desta forma foram elaboradas seis formulações que deram origem a duas famílias de blendas identificadas como F1, contendo PA6/ABS na proporção mássica de 70/30, e F2, contendo PA6/Copoliéster também na proporção mássica 70/30. Também foram formuladas as mesmas composições das blendas F1 e F2, porém com a incorporação de 5% m/m de agente compatibilizante (F1C5 e F2C5). Foram também formulados dois compósitos cujas matrizes seriam as blendas F1 e F2 com 5% m/m de agente compatibilizante e 25% m/m de fibra de vidro (F1C5Gf25 e F2C5Gf25). Por fim, um terceiro compósito tendo por matriz a blenda F2 sem agente compatibilizante e contendo 25% m/m de fibra de vidro foi preparado (F2Gf25). As formulações estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 – Composições das blendas e compósitos obtidos**

<b>Amostra</b>	<b>PA6 (%m/m)</b>	<b>ABS (%m/m)</b>	<b>Copoliéster (%m/m)</b>	<b>Compatibilizante (%m/m)</b>	<b>Fibra de vidro (%m/m)</b>
<b>F1</b>	70	30	0	0	0
<b>F1 C5</b>	66,5	28,5	0	5	0
<b>F1 C5 Gf25</b>	49,9	21,4	0	3,7	25
<b>F2</b>	70	0	30	0	0
<b>F2 C5</b>	66,5	0	28,5	5	0
<b>F2 C5 Gf25</b>	49,9	0	21,4	3,7	25
<b>F2 Gf25</b>	52,5	0	22,5	0	25

### 3.3 PROCESSAMENTO

O processamento das amostras foi realizado em duas etapas: na primeira etapa realizou-se a mistura por extrusão dos materiais; na segunda etapa realizou-se a moldagem por injeção dos corpos de prova.

#### 3.3.1 Extrusão das amostras formuladas

Os componentes das formulações, com exceção da fibra de vidro, foram misturados e previamente secos em uma estufa de circulação de ar por 3 h a 90°C antes de serem extrusados. A secagem se faz necessária pois os polímeros

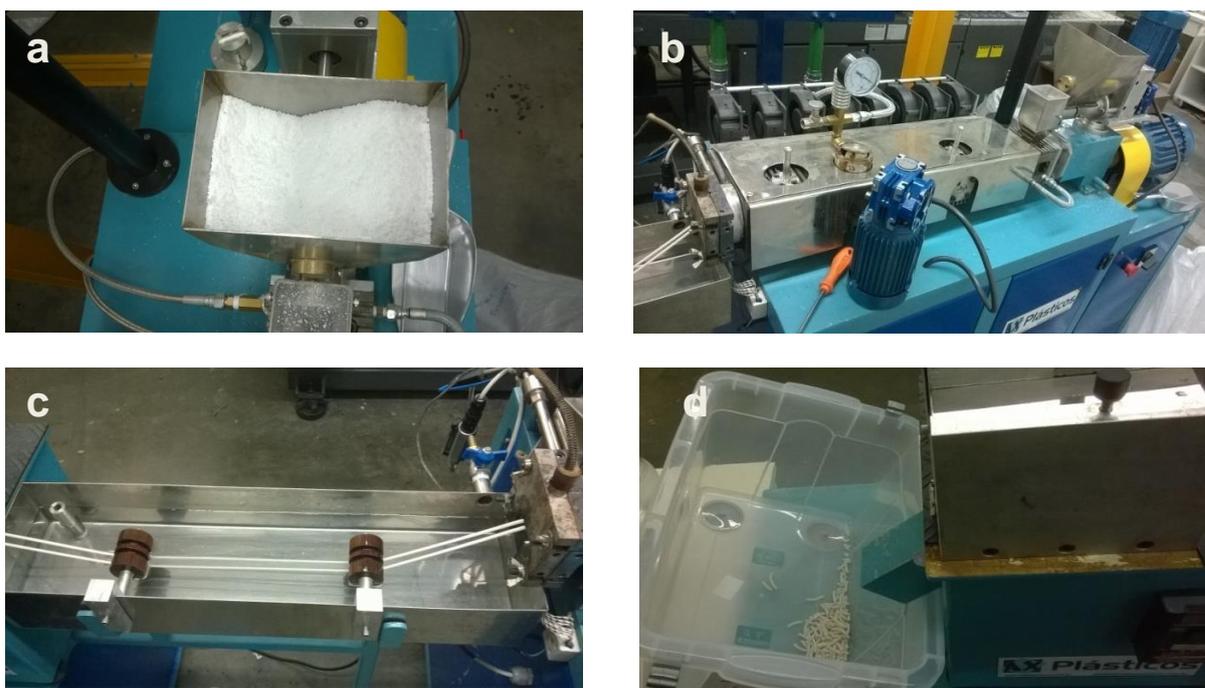
envolvidos são higroscópicos e a presença de umidade residual pode ocasionar sua degradação na etapa de extrusão. A extrusão foi realizada em uma extrusora de laboratório, dupla rosca, co-rotante, marca Ax Plásticos, modelo AX16-DR (L/D = 40, diâmetro: 16 mm). Foram utilizadas as condições de processamento apresentadas na Tabela 3. Nas formulações contendo fibra de vidro, estas foram incorporadas no alimentador lateral localizado próximo da matriz, minimizando a quebra dos filamentos.

**Tabela 3 - Condições de processamento por extrusão**

Parâmetro	Valores médios							
Velocidade da rosca (rpm)	250							
Pressão no cabeçote (bar)	25							
Temperaturas nas 8 zonas e cabeçote (°C)	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
	230	230	240	230	225	215	215	200

Foram produzidos 5 kg de cada formulação. Etapas do processamento podem ser visualizadas na Figura 17.

Figura 17: Etapas do processo de produção dos compostos termoplásticos em extrusora: (a) alimentação; (b) plastificação; (c) resfriamento; e (d) corte;

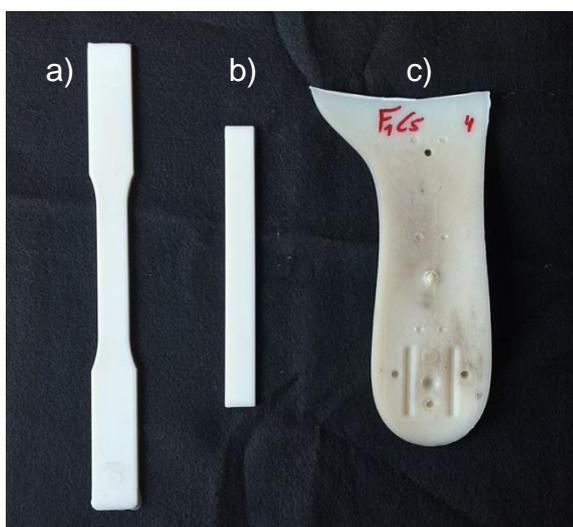


### 3.3.2 Preparação dos corpos de prova

Após a extrusão os materiais obtidos foram secos em estufa de circulação de ar por 3 horas a 90°C. Após secos, a metade de cada amostra extrusada foi moldada por injeção em injetora da marca Haitian, modelo PL 860/260 com rosca de 45 mm de diâmetro. A temperatura de injeção adotada foi de 240°C com perfil crescente de temperatura. Foram utilizados dois moldes distintos para obtenção dos corpo-de-provas para os ensaios de tração de acordo com ASTM D-638 (tipo I) e de Flexão conforme ASTM D-790 e Impacto IZOD de acordo com norma ASTM D-256.

A outra metade de cada amostra extrusada foi moldada por injeção em formato de uma palmilha de montagem referência ALT 90DA em máquina injetora Express 3R com rosca de 50 mm de diâmetro e temperatura de processamento de 230°C. Foram obtidos 10 pares de cada amostra de material. Os diferentes tipos de corpos de prova injetados podem ser vistos na Figura 18.

Figura 18: Corpos de prova injetados, a) para tração, b) para módulo de flexão e impacto IZOD e c) palmilha para ensaios no produto final.



Fonte: produção própria do autor

## 3.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.4.1 Ensaios Físicos

#### 3.4.1.1 Densidade

A densidade, ou massa específica, é a massa por unidade de volume, cuja unidade de medida é  $\text{g/cm}^3$  (ROCHA, *et al.*, 2007).

A densidade das amostras foi ensaiada em corpos de prova injetados. Os ensaios de densidade foram realizados segundo a norma ASTM D 792 - 13, denominada método hidrostático, usando água destilada como líquido de ensaio, sendo a densidade calculada pela seguinte relação equação (1):

$$D^{23^{\circ}C} = \frac{a}{a - b + w} \times \rho \quad (1)$$

Onde:

$D^{23^{\circ}C}$  é densidade do material a 23°C, expressa em g/cm<sup>3</sup>;

$a$  é a massa, em gramas, do corpo de prova no ar;

$b$  é a massa, em gramas, do corpo de prova imerso na água;

$w$  é a massa, em gramas, do dispositivo de imersão do corpo de prova imerso em água;

$\rho$  é a densidade da água na temperatura do ensaio.

Como densidade de cada amostra foi considerada a média de três corpos de prova ensaiados de três diferentes placas. Os valores foram expressos em g/cm<sup>3</sup>.

#### **3.4.1.2 Índice de fluidez (MFI)**

O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 1238 – 13 (Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer), em um plastômero marca INSTRON, modelo Ceast MF20. As condições de ensaio foram: massa inicial de 4 g, carga aplicada de 2,16 kg, temperatura de ensaio de 275°C e o diâmetro do capilar de 2,095 ± 0,005 mm. Os resultados obtidos são a média de três ensaios individuais em cada amostra calculados pela equação (2).

$$MFI = \frac{m}{t} \times 600 \quad (2)$$

Onde:

$m$  = massa da amostra fundida obtida na saída do capilar;

$t$  = é o tempo de coleta da massa fundida.

### **3.4.2 Análises Térmicas**

#### **3.4.2.1 *Análise termogravimétrica (TGA)***

As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico da T.A. Instruments, modelo Q500, conforme ASTM D6370, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> realizadas no intervalo de temperatura de 20°C a 800°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

#### **3.4.2.2 *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)***

A calorimetria exploratória diferencial foi adotada para determinar a temperatura de transição vítrea das blendas e compósitos estudados. A norma adotada foi a ASTM D 3418 - 15, utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC), marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em um intervalo de temperatura de -70 a 260°C e em atmosfera inerte de nitrogênio.

### **3.4.3 Ensaios Mecânicos**

#### **3.4.3.1 *Força de adesão***

O ensaio de APTIDÃO À COLAGEM foi realizado nos corpos-de-prova de palmilhas e executados de acordo com método próprio da empresa Killing Tintas e Adesivos. Foi utilizado um primer para poliamida como base e um adesivo de poliuretano a base de solvente, contra substratos de laminado sintético padrão. Após estabilização de 48 h em ambiente controlado as amostras foram tracionadas em um equipamento INSTRON 3367 dotado de célula de carga de 10 kN e a aptidão à colagem expressa em N/mm de largura. A velocidade utilizada de afastamento de garras foi de 100 mm/min.

#### **3.4.3.2 *Dureza***

A dureza dos compostos foi mensurada usando um durômetro Shore A conforme norma ASTM D 2240 – 05 (2010), sendo a leitura efetuada no terceiro segundo. O ensaio foi efetuado em um durômetro marca Bareiss, modelo HPE A, digital. Como dureza de cada amostra foi considerada a mediana da dureza de cinco placas de prova, de espessura 6 mm, sendo realizadas cinco leituras em cada placa.

### **3.4.3.3 Impacto IZOD**

O ensaio de Impacto IZOD com entalhe foi realizado em um equipamento Instron CEAST 90510 com martelo de 2,75 J, seguindo a norma ASTM D256. Este ensaio fornece informações sobre a capacidade do material em absorver e dissipar a energia resultante do impacto de um martelo sobre o corpo de prova entalhado. Esta capacidade está ligada à sua tenacidade, que por sua vez está relacionada com a sua resistência e ductilidade. Como resultado do ensaio de choque obtém-se a energia absorvida pelo material até sua fratura, caracterizando assim o comportamento dúctil-frágil.

### **3.4.3.4 Ensaio de tração**

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados conforme a norma ASTM D638 e corpo de prova tipo I. O equipamento utilizado para realizar o ensaio de tração foi um INSTRON 3367, dotada de uma célula de carga de 10 kN e extensômetro. A velocidade de tracionamento usada foi 50 mm/mim. Dez corpos de prova de cada amostra foram ensaiados.

### **3.4.3.5 Módulo de flexão**

O ensaio de módulo de flexão foi realizado de acordo com a norma ASTM D-790 em um equipamento INSTRON 3367 dotado de célula de carga de 10 kN e utilizando afastamento entre pontos de apoio de 50 mm e velocidade de avanço de 1,33 mm/min.

### **3.4.3.6 Determinação da resistência à quebra por solicitações contínuas no enfranque**

Ensaio realizado em uma máquina de solicitações contínuas, frequência de  $64 \pm 1$  ciclos por minuto, num total de 100.000 ciclos (aproximadamente 26 h), sob uma força vertical de 400 N, aplicada a um ponto equidistante do ponto de fixação do salto ao ponto de apoio do arco do enfranque. Segue a norma NBR 15393 e avalia a resistência mecânica da palmilha quando submetida a um esforço dinâmico no enfranque. A Figura 19 mostra imagens do ensaio. Para ser considerada apta a palmilha deve suportar o ensaio sem apresentar danos ou rupturas em sua estrutura.

Figura 19: Ensaio de flexões contínuas com apoio no enfranque.



Fonte: produção própria do autor

### **3.4.3.7 Resistência à fadiga de reforço de palmilha de montagem e de componentes de reforço**

Ensaio de resistência mecânica realizada em palmilhas e baseada no ensaio SATRA TM 112. Neste ensaio os corpos de prova são submetidos a 70.000 flexões com uma pressão de avanço de 2,27 kgf/mm<sup>2</sup> e pressão de recuo de 2,71 kgf/mm<sup>2</sup>. Na Figura 20 pode-se ver a realização do ensaio. Para ser aprovada no ensaio a palmilha deve resistir ao ensaio sem apresentar danos ou ruptura em sua estrutura.

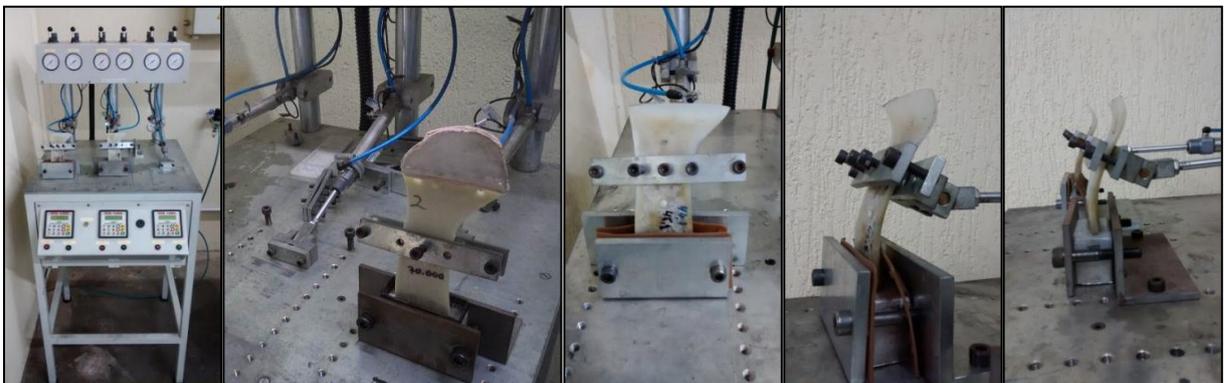


Figura 20: Ensaio de fadiga em palmilha conforme SATRA TM 112.

Fonte: produção própria do autor

## **3.4.4 Análise Morfológica**

### **3.4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os corpos de prova foram analisados por um microscópio Jeol JSM 6060 operando a 10 kV, sendo utilizada a superfície fraturada no ensaio de impacto Izod como ponto de amostragem. A superfície foi anteriormente metalizada com ouro.

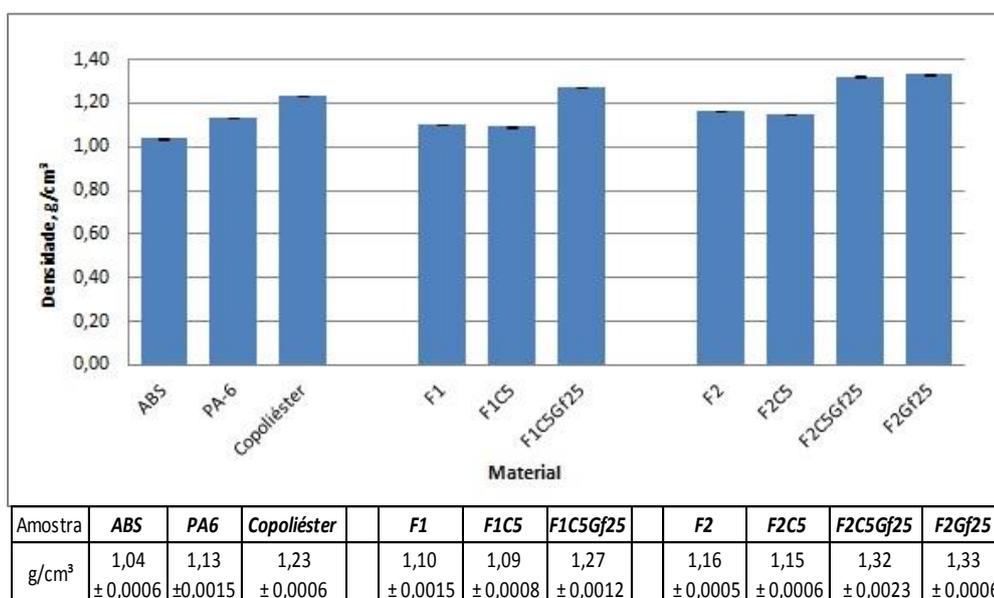
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

#### 4.1.1 Densidade das amostras

A Figura 21 mostra os valores de densidade das amostras preparada. Observa-se que os valores seguem uma relação com os componentes das formulações, tendo o agente compatibilizante reduzido a densidade em torno de 1% nas formulações onde foi empregado (F1C5 e F2C5) comparativamente às formulações F1 e F2 sem este componente. Por outro lado, a fibra de vidro elevou a densidade dos compósitos F1C5Gf25, F2C5Gf25 e F2Gf25 em torno de 15% quando comparado às formulações F1 e F2.

Figura 21: Densidades das amostras avaliadas.



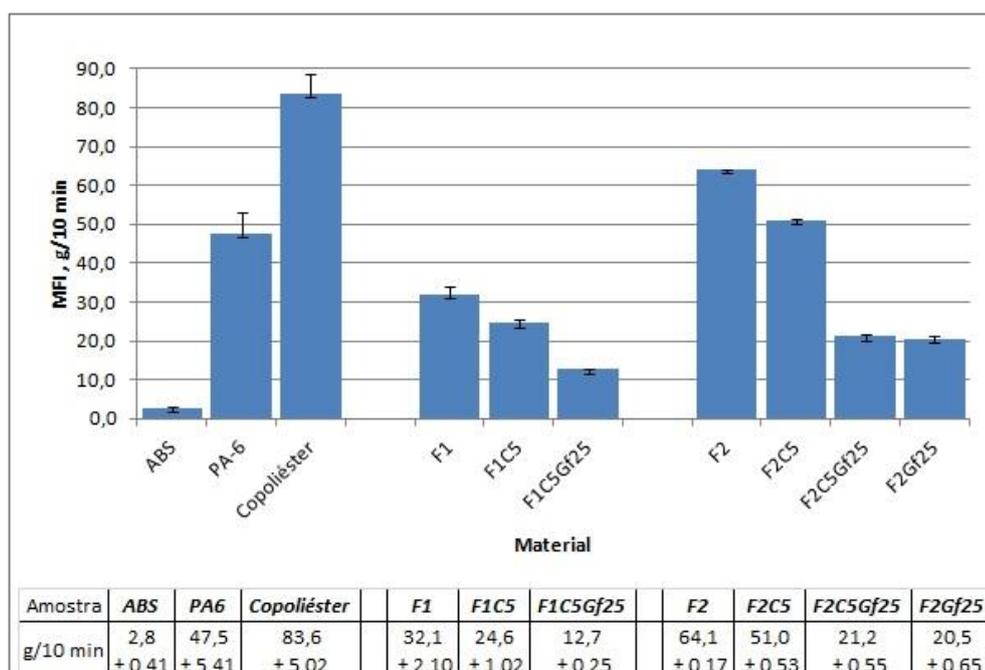
Este comportamento se deve ao fato do compatibilizante ter a menor densidade dos componentes, em torno de 0,91 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que a fibra de vidro apresenta uma densidade elevada, de 2,54 g/cm<sup>3</sup>. Analisando em termos de aplicação o aumento da densidade nos materiais contendo fibra de vidro ocasionará um proporcional aumento de peso na palmilha e conseqüentemente ao sapato, o que não é desejável. Porém levando-se em conta que a alma-de-aço será eliminada e considerando que este componente representa cerca de 30% do peso da palmilha de montagem, ao final teremos uma palmilha mais leve mesmo com o aumento de densidade do material constituinte.

#### 4.1.2 Índice de fluidez das amostras

Os índices de fluidez das amostras estudadas são mostrados na Figura 22. Observa-se que a blenda F1 (PA-6 + ABS) apresenta menor fluidez do que a blenda F2 (PA-6 + Copoliéster) devido à baixa fluidez do ABS utilizado. A adição do compatibilizante contendo anidrido maleico ocasiona uma redução em torno de 20% na fluidez das blendas F1C5 e F2C5. Kudva *et al.* (1999), em seu trabalho sobre blendas reativas utilizando PA-6 e ABS, atribui esta redução de fluidez, ou aumento da viscosidade em fundido, às reações entre os grupos terminais amina do PA6 e o anidrido maleico presente na estrutura do compatibilizante. Araujo *et al.* (2003) encontraram um aumento significativo de torque em blendas contendo PA6 e ABS na presença de um compatibilizante reativo contendo anidrido maleico, atribuindo às reações entre grupo amina do PA6 e o anidrido maleico do compatibilizante este aumento de torque.

A adição da fibra de vidro nos compósitos F1C5Gf25, F2C5Gf25 e F2Gf25 ocasionou a redução da fluidez em torno de 60% devido à interação das partículas de fibra de vidro com o material, aumentando desta forma a viscosidade do sistema e dificultando o fluxo.

Figura 22: Índice de fluidez das amostras avaliadas.



## 4.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

### 4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica entre 25°C e 800°C dos componentes puros e das formulações preparadas podem ser visualizados na Tabela 4. São apresentados a T<sub>5%</sub> que indica a temperatura em que ocorre 5% de perda de massa, a T<sub>onset</sub> que indica a temperatura no ponto de intersecção das curvas TGA e DTG (primeira derivada da curva TGA) localizada no ponto de inflexão da curva de perda de massa, a perda percentual de massa observada na temperatura T<sub>onset</sub>, a T<sub>max</sub> que indica a temperatura máxima de decomposição e o resíduo final a 800°C.

**Tabela 4 – Resultados obtidos a partir das curvas de TGA.**

Amostra	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	Perda de massa T <sub>onset</sub> (%)	T <sub>max</sub> (°C)	Resíduo 800°C (%)
PA-6	364,1	442,8	38,9	482,7	1,27
ABS	376,1	421,1	26,3	494,8	1,21
Copoliéster	372,5	395,8	27,3	474,5	2,24
F1	378,3	434,2	33,4	484,3	1,86
F1 C5	379,1	437,1	30,2	485,6	0,86
F1 C5 Gf25	387,5	441,4	27,9	490,3	20,8
F2	367,2	394,0	27,4	487,3	1,41
F2 C5	369,6	395,8	26,2	482,3	1,07
F2 C5 Gf25	376,6	398,8	18,7	487,2	26,1
F2 Gf25	380,8	400,7	18,1	485,7	26,7

Os resultados demonstram que as formulações da família F1 contendo PA6 e ABS possuem maior estabilidade térmica, representado pelo valor de T<sub>onset</sub> cerca de 40°C acima das formulações da família F2 contendo PA6 e Copoliéster. Este comportamento se deve a menor resistência térmica do Copoliéster, comprovada pela T<sub>onset</sub> deste componente puro.

Quando se compara os valores das formulações sem compatibilizante (F1 e F2) com as formulações com compatibilizante (F1C5 e F2C5) percebe-se um aumento nas temperaturas de T<sub>5%</sub>, T<sub>onset</sub> e T<sub>max</sub>, bem como uma menor perda de

massa na  $T_{\text{onset}}$ . Kusmono *et al.* (2008) encontraram resultados similares em seu trabalho com blendas de PA6 e PP compatibilizados com SEBS-g-MA e atribuíram este aumento de temperaturas de degradação à compatibilização proporcionada pela reação do anidrido maléico com os grupos terminais amida do PA6 e a consequente formação de copolímeros PA6-g-SEBS.

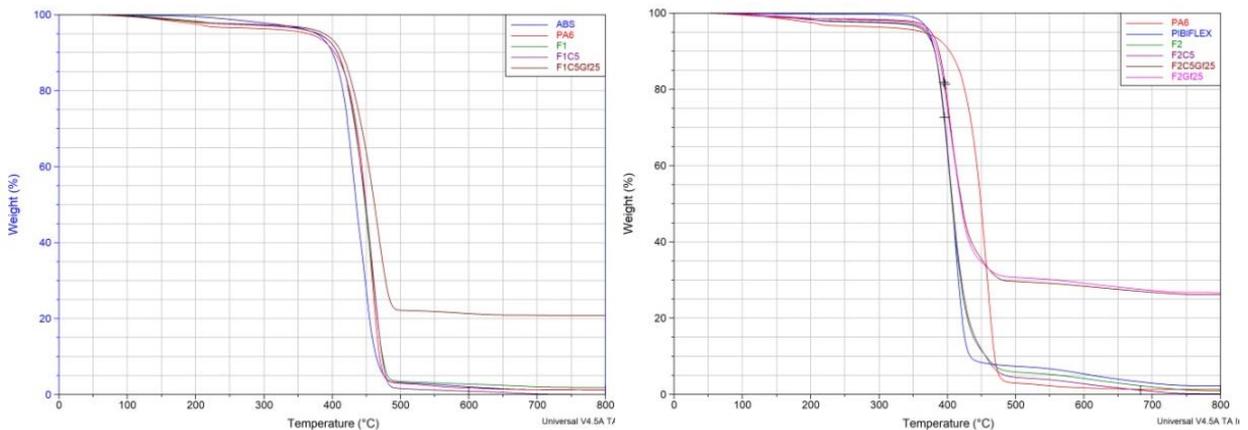


Figura 23: Curvas TGA das famílias a) F1 contendo PA6 e ABS e b) F2 contendo PA6 e Copoliéster.

a) A Figura 23 apresenta os termogramas: b) para os materiais estudados e cujos valores foram apresentados na Tabela 4. Observa-se a existência de apenas um platô de degradação, similar a resultados encontrados por Sang *et al.* (2017) em seu estudo comparativo de PA-6 com fibra de vidro e PA-6 com fibra de carbono. Também pode-se observar que os resíduos finais das formulações F2C5Gf25 e F2Gf25 são de 26,1% e 26,7% respectivamente, coerentes portanto com o percentual de fibra de vidro agregado de 25%. Já o material F1C5Gf25 apresentou 20,8% de resíduo, abaixo do esperado e cujo resultado pode estar ligado a uma menor concentração de fibra de vidro no ponto de amostragem.

A menor estabilidade térmica não afetará o desempenho dos produtos fabricados com os compostos, pois os calçados em que as palmilhas serão utilizadas não são expostos a grandes temperaturas. A estabilidade térmica é importante na etapa de processamento, que envolve o tempo de secagem a 90°C e a injeção a 240°C, portanto abaixo das temperaturas de degradação.

## 4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de Tg, Tf e  $\Delta H_f$  dos materiais preparados.

**Tabela 5 – Propriedades térmicas obtidas pela análise DSC das amostras avaliadas**

Amostra	Tg (°C)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)
F1	52	222,3	42,1
F1 C5	52	221,3	39,9
F1 C5 Gf25	52	221,4	32,1
F2	52	221,5	58,7
F2 C5	52	221,8	49,3
F2 C5 Gf25	52	221,0	38,4
F2 Gf25	52	221,0	44,2

Observa-se que a adição do agente compatibilizante reduz a entalpia de fusão  $\Delta H_f$  devido à redução da cristalinidade. Özkoç *et al.* (2007) relaciona esta redução de cristalinidade à dificuldade de cristalização do PA6 na presença de uma segunda fase dispersa. Esta segunda fase dificulta o ordenamento espacial das cadeias de PA6 de forma que a cristalinidade seja reduzida. A temperatura de fusão e transição vítrea do PA6 não apresentou mudanças significativas.

## 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 4.3.1 Força de adesão

Na indústria calçadista o método de junção mais utilizado faz uso de adesivos de contato. A aptidão do material em permitir um valor de adesão elevado é fundamental para permitir sua implantação produtiva como um componente de calçado.

A Tabela 6 apresenta os valores de resistência ao descolamento obtidos para cada material. Quanto maior a resistência, maior a aptidão do material em colar.

**Tabela 6 – Resultados da força de adesão obtidos das blendas e compósitos.**

<b>Teor de compatibilizante (%)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Resistência ao descolamento (N/cm)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
0	F1	42,1	1,03
	F2	37,3	1,10
5	F1C5	33,9	0,80
	F2C5	30,3	1,30
5	F1C5Gf25	48,3	1,80
	F2C5Gf25	46,6	1,50
0	F2Gf25	48,2	1,60
0	ABS	55,3	1,10
	PA-6	43,2	0,90
	Copoliéster	28,7	1,80

Observa-se que a adição do compatibilizante reduz a aptidão à colagem, enquanto que a fibra de vidro proporciona um aumento. A redução provocada pelo compatibilizante é devido à sua natureza química, pois tem por base um polímero de SEBS que apresenta baixa aptidão à colagem. Já os melhores resultados obtidos nos compósitos com fibra de vidro podem ser atribuídos ao fato da superfície do corpo de prova ser mais rugosa e apresentar uma maior área de contato que proporciona melhor ancoragem mecânica, elevando a resistência ao descolamento.

Os materiais contendo Copoliéster (F2, F2C5, F2C5Gf25 e F2Gf25) apresentaram menor força de adesão quando comparados aos materiais contendo ABS (F1, F1C5 e F1C5Gf25), na mesma formulação. Pode-se atribuir este comportamento ao fato do polímero Copoliéster apresentar valor de resistência ao descolamento de apenas 28,7 N/cm comparativamente ao ABS que apresentou 55,3 N/cm.

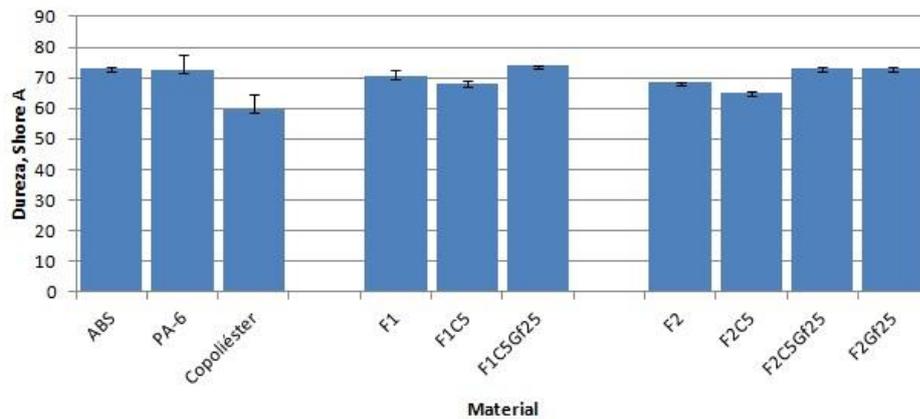
Os valores obtidos no teste de aptidão à colagem indicam que os materiais formulados são adequados para colagem de palmilhas de montagem, pois superaram o valor mínimo de 22,5 N/cm recomendados pelos fabricantes de adesivos e institutos tecnológicos (IBTEC, 2002).

### 4.3.2 Dureza

A Figura 24 apresenta os valores de dureza das amostras estudadas. Observa-se que o agente compatibilizante ocasionou diminuição de 3% a 4% nos materiais em que foi empregado (F1C5 e F2C5) quando comparado aos materiais sem compatibilizante (F1 e F2). Isto pode ser atribuído ao fato de sua dureza ser menor (65 Shore A de acordo com informação do fabricante) que a dureza do PA-6. O Copoliéster apresenta dureza menor do que o ABS, o que explica o fato da blenda F2 ter dureza menor do que a blenda F1. A incorporação de fibra de vidro ocasionou elevação da dureza em torno de 7% devido à dureza superficial deste componente.

Figura

na  
Shore



24:  
Dureza  
escala  
A das

Amostra	ABS	PA6	Copoliéster	F1	F1C5	F1C5Gf25	F2	F2C5	F2C5Gf25	F2Gf25
Shore A	73 ± 0	72 ± 0,57	60 ± 0,57	70 ± 0,57	68 ± 0,57	74 ± 0,57	68 ± 0,57	65 ± 0	73 ± 0	73 ± 0

amostras avaliadas.

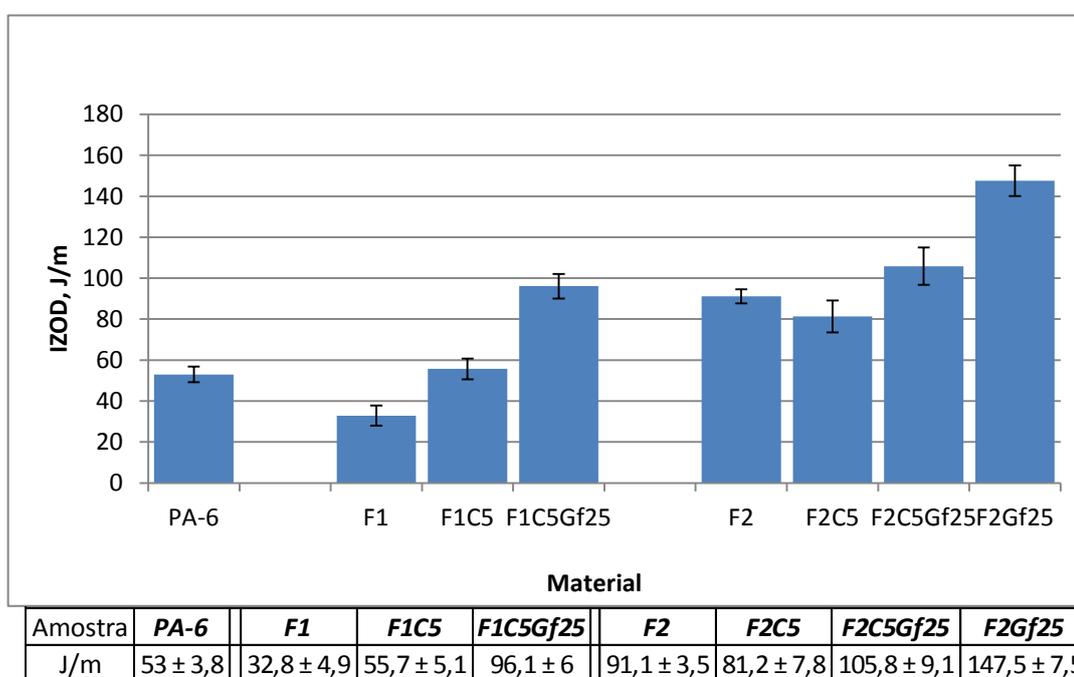
### 4.3.3 Determinação do impacto IZOD

O comportamento à resistência ao impacto das blendas e compósitos preparados é apresentado na Figura 25. Observa-se que as duas famílias de compostos tiveram comportamentos diferentes quando aditivadas com agente compatibilizante/tenacificante. Na família F1, constituída de PA-6 e ABS, houve melhora na resistência ao impacto com sua utilização, enquanto que na família F2, constituída de PA-6 e Copoliéster, o compatibilizante atuou desfavoravelmente reduzindo a resistência ao impacto.

A blenda F1 sem compatibilizante apresentou baixa resistência ao impacto, cerca de 38% inferior à blenda compatibilizada F1C5. Isto demonstra que o

compatibilizante atuou favoravelmente ao aumento da resistência ao impacto, apesar dos valores encontrados não serem da grandeza obtidos por Oshinski *et al.* (1996) em seu trabalho de avaliação de tenacificação de blendas de PA-6 utilizando SEBS-g-MA que encontrou valores de até 800 J/m, porém utilizando percentuais de 20% de SEBS-g-MA e sem utilização de ABS. Os resultados obtidos são similares aos encontrados por Özkoç *et al.* (2007), que estudou o efeito da utilização de compatibilizante olefínico em blendas contendo PA-6 e ABS e obteve aumento da resistência ao impacto Charpy para percentuais de compatibilizante de 5% e de PA-6 acima de 50%.

Figura 25: Impacto Izod com entalhe das blendas e compósitos.



A incorporação à blenda F1C5 de fibra de vidro (F1C5Gf25) elevou a resistência ao impacto em 200%, chegando a valores próximos a 100 J/m. Esta elevação da resistência ao impacto é comparada ao encontrado por Özkoç (2007), onde a adição de agente compatibilizante olefínico à blenda PA-6/ABS contendo 30% de fibra de vidro ocasionou aumento significativo na resistência ao impacto, chegando a 250% acima do valor do PA6 puro.

Na família F2, constituída de PA-6 e Copoliéster, a adição de agente compatibilizante reduziu a resistência ao impacto. A blenda com compatibilizante (F2C5) apresentou resultado 11% inferior à blenda não compatibilizada (F2), o que

sugere que o compatibilizante não foi efetivo. Em relação à PA-6 puro a blenda não compatibilizada F2 apresentou um resultado 72% superior, permitindo concluir que a adição do Copoliéster tenacificou o PA-6 e melhorou o comportamento à resistência ao impacto com entalhe. Os resultados dos compósitos comprovam o efeito negativo do compatibilizante na família F2, uma vez que o compósito compatibilizado (F2C5Gf25) teve um aumento na resistência ao impacto de 100% e o não compatibilizado (F2Gf25) de 178%, quando comparados ao PA-6 puro. Este comportamento, provavelmente, possa ser atribuído à incompatibilidade do Copoliéster com o SEBS presente no compatibilizante, já que o anidrido maleico do compatibilizante liga-se apenas aos grupos amidas do PA-6.

A resistência ao impacto Izod obtidos nos compósitos F1C5Gf25 e F2Gf25 é comparável a materiais comerciais disponíveis contendo percentuais similares de fibra de vidro, tais como os grades Nylfor B2 Gf30 da Softer Brasil que apresenta resistência ao impacto Izod na ordem de 140 a 160 J/m. Barra *et al.* (2003) em seu trabalho de compatibilização de PA-6 e elastômero EPDM encontrou valores máximos de 167 J/m, enquanto que Araújo *et al.* (2003) alcançaram valores máximos de 800 J/m em seu trabalho de compatibilização de PA-6 e ABS.

#### 4.3.4 Propriedades de tração

A Tabela 7 e as Figuras 26, 27 e 28 apresentam os resultados das propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração.

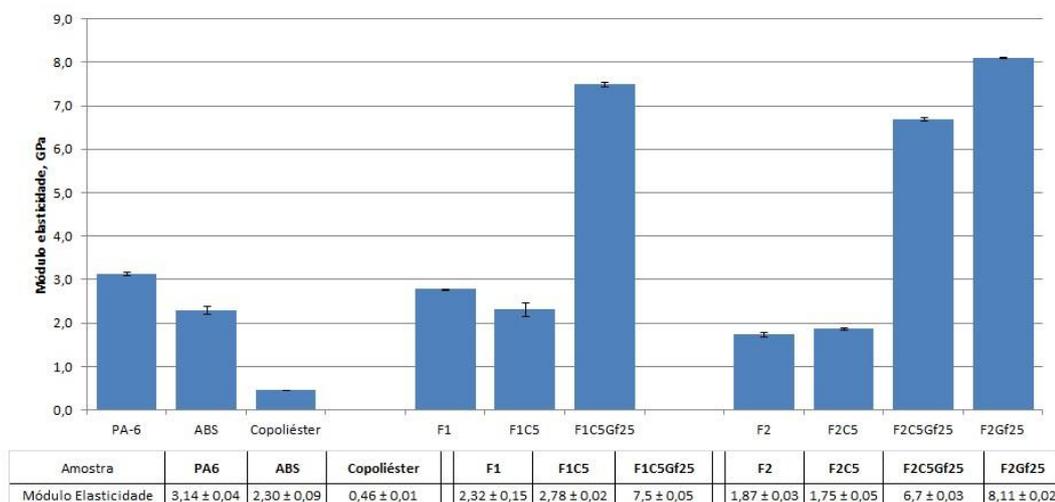
**Tabela 7 – Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração das amostras avaliadas.**

Amostra	Modulo Elasticidade (GPa)	Tensão escoamento (MPa)	Elongação Ruptura (%)
<b>PA-6</b>	3,14 ± 0,04	73,8 ± 0,9	40,9 ± 3,5
<b>ABS</b>	2,30 ± 0,09	33,1 ± 0,7	10,3 ± 3,4
<b>Copoliéster</b>	0,46 ± 0,01	24,7 ± 1,1	254 ± 7,7
<b>F1</b>	2,32 ± 0,15	42,9 ± 0,7	4,5 ± 0,2
<b>F1C5</b>	2,78 ± 0,02	56,6 ± 0,6	9,9 ± 1,3
<b>F1C5Gf25</b>	7,50 ± 0,05	118,8 ± 0,1	3,5 ± 0,2
<b>F2</b>	1,87 ± 0,03	46,5 ± 0,5	110,3 ± 9,1
<b>F2C5</b>	1,75 ± 0,05	44,8 ± 0,4	60,6 ± 7,8
<b>F2C5Gf25</b>	6,70 ± 0,03	98,2 ± 0,9	3,1 ± 0,1
<b>F2Gf25</b>	8,11 ± 0,02	118,9 ± 1,2	3,3 ± 0,1

Com relação às blendas contendo PA-6 e ABS (família F1), a adição do agente compatibilizante exerce grande influência no valor destas propriedades, sendo observado um aumento no módulo de elasticidade, tensão no escoamento e alongação da blenda F1C5 quando comparada à blenda não compatibilizada F1. Araújo *et al.* (2003) obtiveram resultados semelhantes em blendas de PA-6 e ABS compatibilizadas, o que demonstra a eficiência na compatibilização do sistema. O aumento no valor destas propriedades é atribuído por Kudva *et al.* (2000) à melhora da adesão interfacial entre o PA-6 e o ABS provocada pela reação de compatibilização entre o anidrido maleico do compatibilizante e os grupos terminais amida do PA-6 e a dispersão da fração SEBS do compatibilizante na fase ABS da blenda.

A adição de fibra de vidro no compósito F1C5Gf25 ocasiona um grande aumento no módulo de elasticidade (Figura 26) e na tensão de escoamento (Figura 27) devido ao reforço provocado pela fibra na matriz polimérica (LEVY NETO; PARDINI, 2006; TEIXEIRA, 2012). Por outro lado ocasiona uma diminuição esperada na alongação de ruptura do sistema devido à rigidez das fibras. Özkoç (2004) chegou a resultados semelhantes, concluindo que o aumento na tensão no escoamento se deve a uma eficiente transferência de tensão da matriz polimérica para as fibras só possível em sistemas onde a interação matriz/fibra é forte.

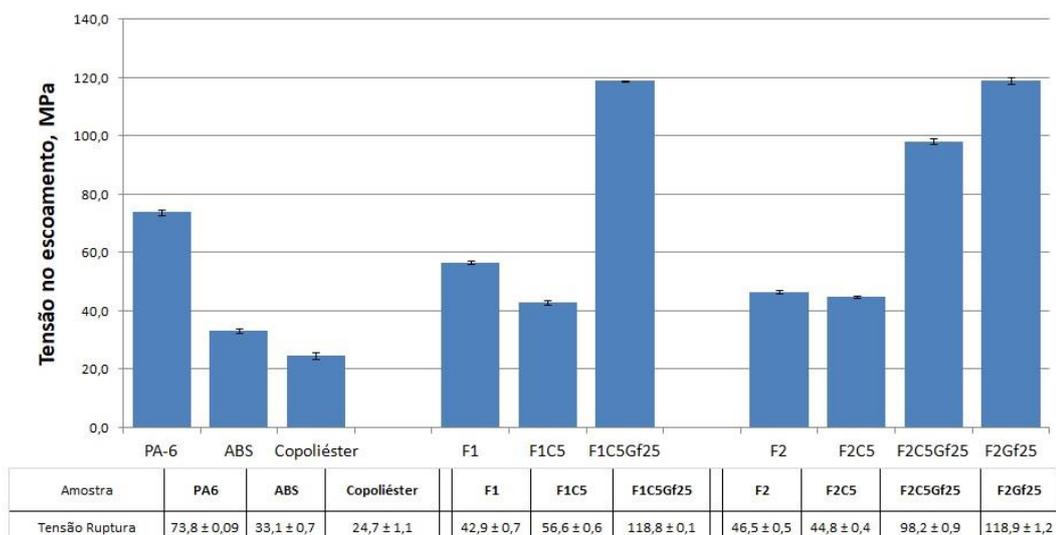
Figura 26: Módulo de elasticidade das blendas e compósitos.



O menor valor obtido na amostra F2C5Gf25 quando comparada à amostra F2Gf25 deve-se provavelmente à incompatibilidade do SEBS do agente compatibilizante com o Copoliéster, uma vez que este não possui afinidade com o SEBS, tampouco sítios reativos para reação do anidrido maleico presente no compatibilizante. Um módulo de elasticidade elevado é de extrema importância para a aplicação em palmilhas de montagem, pois estas são o “chassi” do calçado e estruturas pouco rígidas causam instabilidade ao caminhar e são fonte de lesões de articulações (LINDEN, 2004; BERWAANGER, 2011).

A Figura 27 mostra os valores de tensão no escoamento, podendo ser visto que a adição do agente compatibilizante ocasionou efeito distinto nas duas famílias de compostos. Na blenda F1C5 a adição do compatibilizante aumentou o valor da tensão de escoamento em torno de 32%, coerente com resultados encontrados por Araújo *et al.* que obteve aumento em torno de 23% em blendas contendo PA6/ABS (70/30) compatibilizadas com agente contendo anidrido maleico quando comparada à blenda não compatibilizada. Já a blenda F2C5 teve redução de 4% na tensão no escoamento quando comparada à blenda F2 sem compatibilizante, possivelmente ocasionado pela incompatibilidade do sistema já observado.

Figura 27: Tensão no escoamento das blendas e compósitos

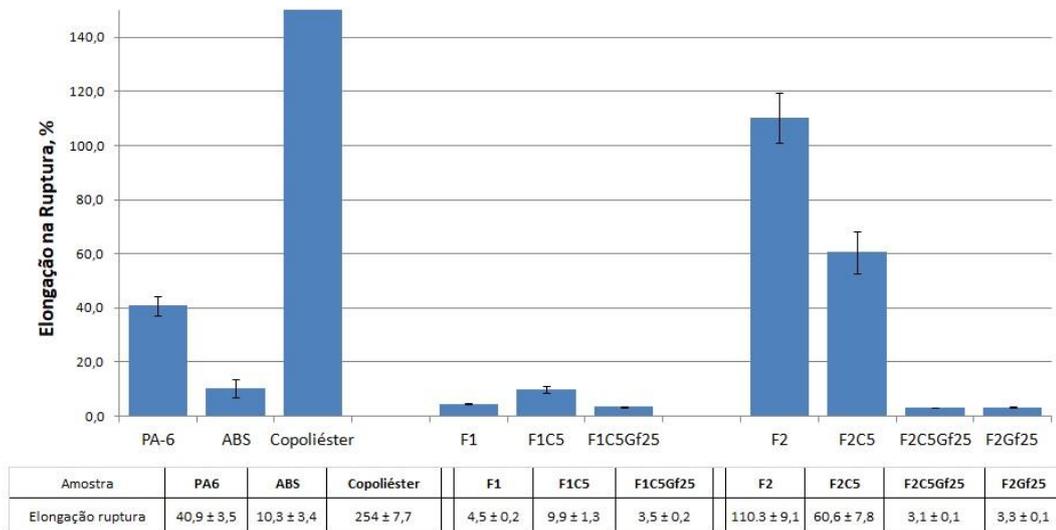


A adição de fibra de vidro eleva em cerca de 110% o valor de tensão no escoamento nos compósitos contendo agente compatibilizante, enquanto que no compósito F2Gf25 a elevação do valor de tensão foi de 156%. Isto demonstra o

grande ganho de propriedades mecânicas obtidos com a adição de fibra de vidro conforme relatado pela literatura (ABMACO, 2010; TEIXEIRA, 2012). O fato do compósito F2Gf25 sem compatibilizante apresentar módulo de elasticidade e tensão de escoamento superiores ao compósito F2C5Gf25 com compatibilizante comprova que o agente compatibilizante não está sendo efetivo e influenciando em uma redução das propriedades mecânicas na família contendo Copoliéster.

A Figura 28 mostra a elongação na ruptura. A grande capacidade de elongação do Copoliéster é transferida para as blendas deste material. A redução observada na blenda F2C5 é mais um indício da incompatibilidade do sistema PA6/ Copoliéster com o compatibilizante, conforme já observado nos valores de módulo de elasticidade e tensão no escoamento. Os menores valores encontrados para as amostras contendo fibra de vidro são esperados e coerentes com trabalhos anteriores como de Chaichanawong (2016), justificado pelo fato da elongação ocorrer apenas na fase matriz e depender da interface fibra/matriz se manter íntegra.

Figura 28: Elongação na ruptura das blendas e compósitos.



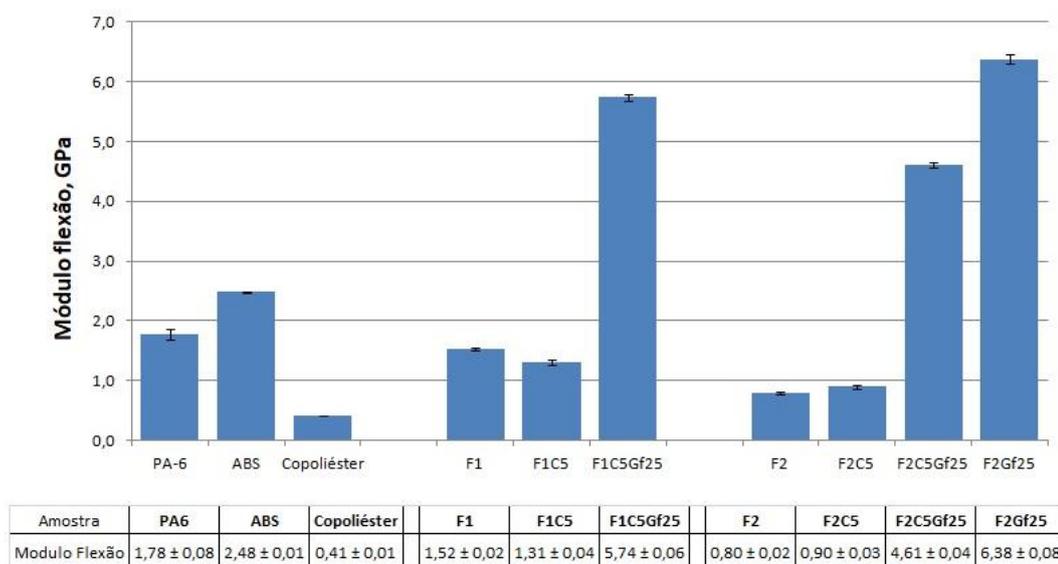
#### 4.3.5 Módulo de flexão

Para aplicação em palmilhas de montagem, a rigidez do material é uma das propriedades mais importantes, e o módulo de flexão traduz isto. Materiais de baixo módulo de flexão ocasionarão instabilidade no caminhar que inviabilizam seu uso

prático, pois ocasionam desconforto no caminhar e lesões ao sistema músculo esquelético (LINDEN, 2014; SOUSA *et al.*, 2016).

Neste aspecto, valores apresentados pelas blendas F1, F1C5, F2 e F2C5, que podem ser vistos na Figura 29, são insuficientes pois são muito abaixo dos 6 Gpa necessários para uma palmilha ser considerada estável. Porém os compósitos F1C5Gf25, F2C5Gf25 e principalmente F2Gf25 apresentam rigidez até 8 vezes maior do que as blendas sem fibra de vidro e apresentam potencial de serem utilizados em palmilhas de montagem para calçados de salto alto. O aumento do módulo de flexão observado nos compósitos F1C5Gf25, F2C5Gf25 e F2Gf25 são atribuídos por Biron (2007) a uma eficiente interface fibra/matriz, fortemente influenciada pelo agente de acoplamento utilizado no tratamento da fibra.

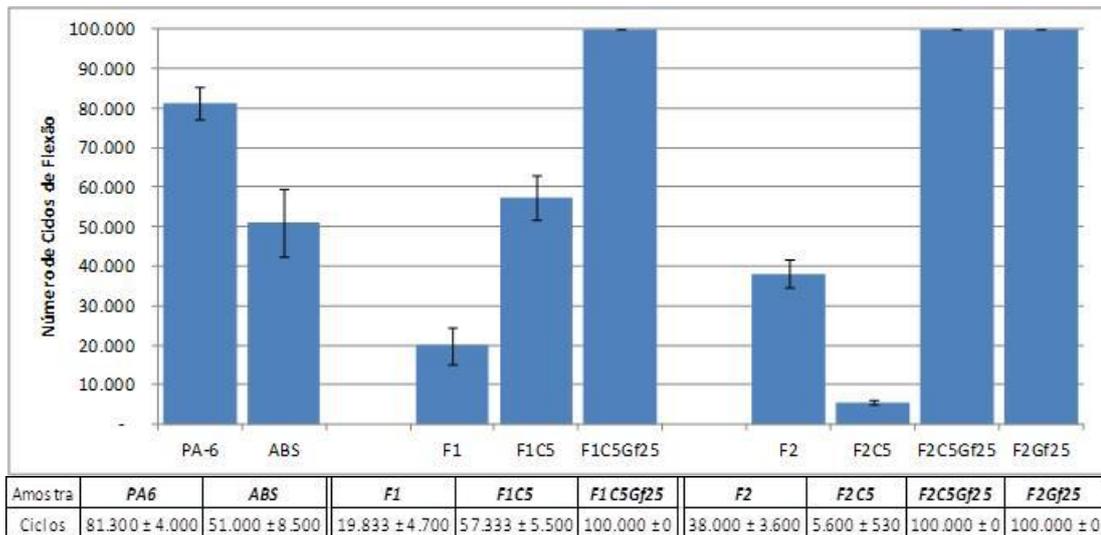
Figura 29: Módulo de flexão das amostras avaliadas.



#### 4.3.6 Resistência à quebra por solicitações contínuas no enfranque

Este ensaio, tendo como corpos de prova palmilhas de montagem obtidas com os materiais preparados, simula os esforços a que uma palmilha de montagem está sujeita quando em uso no sapato. A Figura 30 apresenta o número de ciclos suportados pela palmilha até sua quebra, ou então obter o valor máximo de 100.000 ciclos que representa palmilha aprovada no ensaio.

Figura 30: Número de ciclos de flexão das amostras avaliadas.



Para fins comparativos foram obtidas palmilhas em PA-6 e ABS, descartando-se injetar palmilhas em Copoliéster devido ao seu caráter elastomérico de baixa rigidez que faz com que a palmilha deforme e não quebre.

Observa-se na Figura 30 a baixa resistência da blenda F1 não compatibilizada e o aumento de resistência obtida com a adição do agente compatibilizante na blenda F1C5. Porém apenas quando obtido o compósito F1C5Gf25 com 25% de fibra de vidro, a palmilha resistiu aos 100.000 ciclos especificados para aprovação no ensaio. Este aumento de resistência mecânica, de acordo com Marinucci (2011) está vinculado a uma melhor interação na interface fibra/matriz.

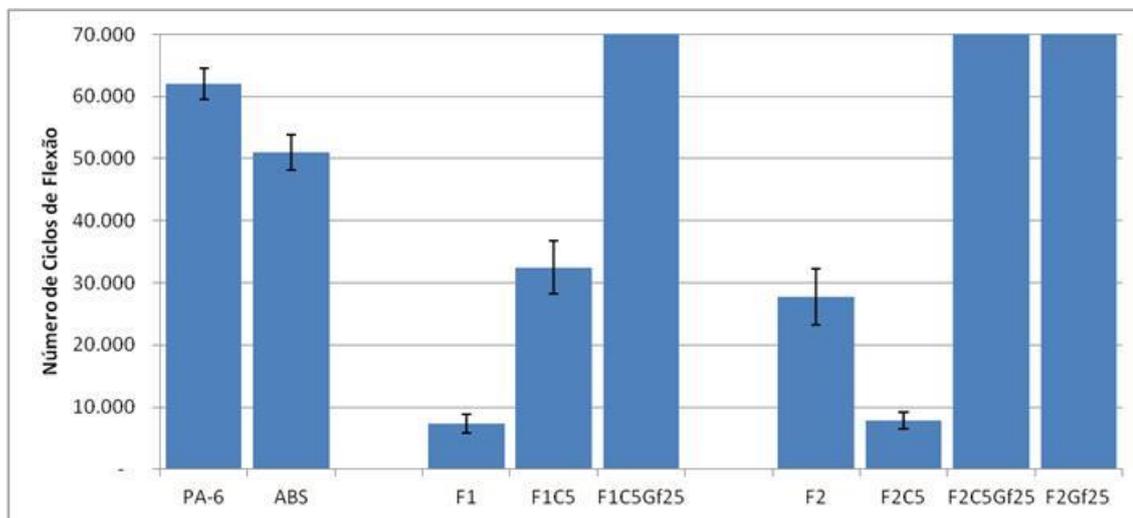
Na família F2 os compósitos F2C5Gf25 e F2Gf25 atenderam à especificação de ciclos enquanto que F2 e principalmente F2C5 tiveram valores de resistência muito abaixo do solicitado. A interferência negativa do compatibilizante na resistência à flexão da família F2 fica evidenciada pelo baixo número de ciclos que a blenda F2C5 resistiu.

#### 4.3.7 Resistência à fadiga de reforço de palmilha de montagem e componente de reforço

Neste segundo ensaio de resistência realizado em palmilhas, comprova-se os resultados obtidos no ensaio de flexão no enfranque. Na Figura 31 pode-se

observar que novamente apenas os compósitos F1C5Gf25, F2C5Gf25 e F2Gf25 atingiram o valor de especificação para aprovação.

Figura 31: Número de ciclos de flexão das amostras avaliadas.



Amostra	PA6	ABS	F1	F1C5	F1C5Gf25	F2	F2C5	F2C5Gf25	F2Gf25
Ciclos	62.000 ± 2.500	51.000 ± 2.800	7.300 ± 1.500	32.500 ± 4.200	70.000 ± 0	27.600 ± 4.500	7.800 ± 1.200	70.000 ± 0	70.000 ± 0

#### 4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

##### 4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

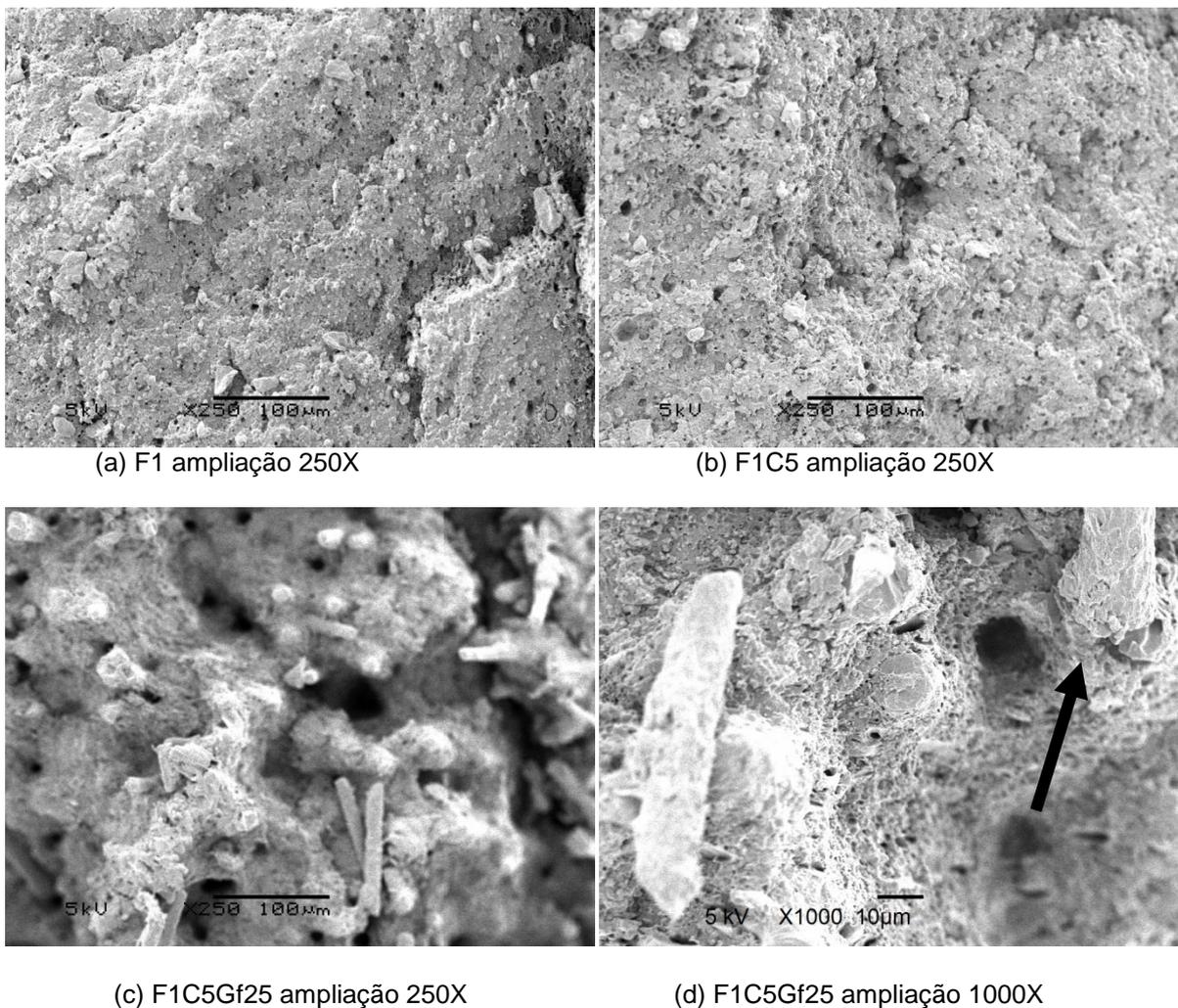
Imagens de MEV das superfícies de fratura das amostras da família F1 (F1, F1C5 e F1C5Gf25) após Impacto IZOD podem ser visualizadas na Figura 32.

A superfície mais rugosa da amostra F1C5 indica que o compatibilizante promoveu uma melhor interação entre a fase ABS e a matriz de PA6, comprovada pelo aumento em 70% do valor de impacto Izod e 100% na elongação na ruptura quando comparada à blenda sem compatibilizante F1. Barra *et al.* (2003) em seu trabalho sobre adição de agentes compatibilizantes em blendas de PA-6 com elastômeros encontrou morfologias similares, imputando ao agente compatibilizante a redução dos domínios elastoméricos e a melhora nas propriedades mecânicas.

A imagem (d) da Figura 32 mostra o detalhe da superfície da fibra e a seta indica uma fibra com recobrimento da matriz polimérica. Isto demonstra a efetividade do agente de acoplamento presente na fibra, fazendo com que a interface fibra e matriz seja forte e suporte maiores esforços mecânicos antes de romper. O trabalho

de Ozkoc *et al.* (2004) demonstra a importância de uma boa interação na interface para obtenção de valores superiores de tensão de escoamento e módulo de Young.

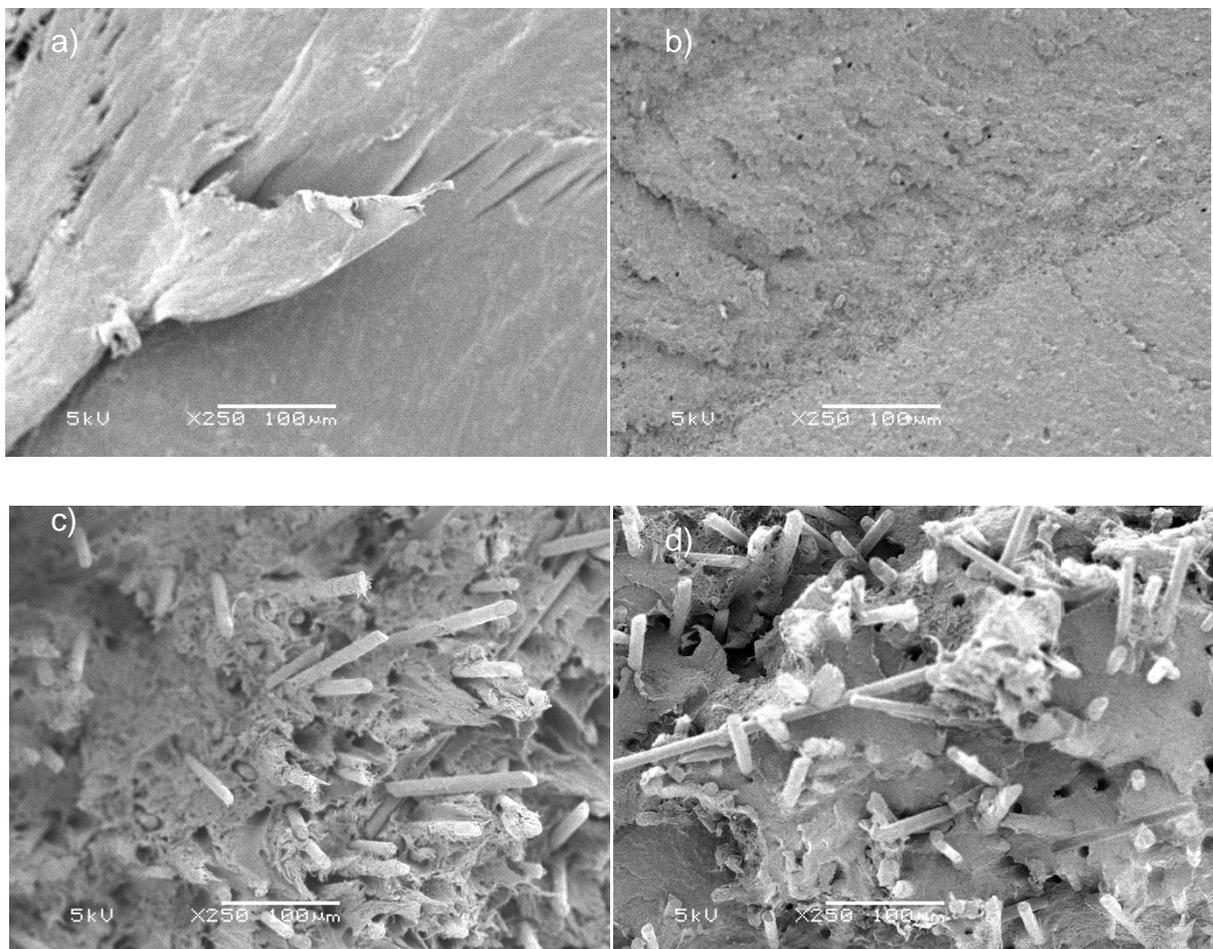
Figura 32: Imagens MEV das superfícies de fratura após impacto IZOD das amostras F1, F1C5 e F1C5Gf25.



A morfologia da superfície de fratura das blendas são típicas de amostras tenazes com fratura dúctil, sendo que devido à fraca interação interfacial existem vazios entre os domínios de ABS e a matriz de poliamida. A adição do agente compatibilizante ocasionou o aparecimento de pequenos domínios esféricos, provavelmente constituídos pelo SEBS de sua composição. Oshinski *et al.* (1996) em seu trabalho sobre blendas de PA-6 e SEBS, bem como Majumdar *et al.* (1997) em seu trabalho de compatibilização de blendas PA-6 com SEBS-g-MA, encontraram estruturas similares a estas.

Na Figura 33 são mostradas as imagens obtidas por MEV da superfície de fratura após impacto IZOD das amostras da família F2 contendo o Copoliéster. Assim como já identificado nos resultados mecânicos, fica demonstrado que a adição do agente compatibilizante nas amostras F2C5 e F2C5Gf25 não promoveu a compatibilização esperada e prejudicou sua morfologia. A blenda F2 e o compósito F2Gf25 preparados sem compatibilizante tiveram morfologia mais estáveis.

Figura 33: Imagens MEV das superfícies de fratura após impacto IZOD das amostras (a) F2, (b) F2C5, (c) F2C5Gf25 e (d) F2Gf25.



## 5 CONCLUSÃO

O estudo resultou nas seguintes conclusões:

- O compatibilizante/tenacificante de SEBS-g-MA foi efetivo nas blendas e compósitos contendo PA-6 e ABS e foi prejudicial nas blendas e compósitos contendo PA-6 e Copoliéster.

- A simples adição de compatibilizante/tenacificante na família F1, apesar de elevar a resistência ao impacto, resultou em baixo módulo de flexão. Isto inviabiliza seu uso em palmilhas de montagem por não apresentarem rigidez adequada para obter um calçado estável e que traga segurança à marcha. O acréscimo de fibra de vidro à blenda elimina este problema e viabiliza o uso do compósito assim obtido em palmilhas de montagem. Na família F2 o agente compatibilizante/tenacificante acentuou uma incompatibilidade da blenda, enquanto que a adição apenas de fibra de vidro resultou em compósito com resistência mecânica superior.

- Todos os materiais apresentaram valores satisfatórios de aptidão à colagem, com destaque para os materiais contendo fibra de vidro incorporada;

- Entre todos os materiais preparados o compósito F2Gf25 é o que apresenta maior potencial de aplicação em palmilhas de montagem, pois apresentou as melhores propriedades mecânicas, principalmente resistência a impacto IZOD, valores de tração e módulo de flexão, além de ter suportado a totalidade de ciclos nos ensaios de flexão.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Dos resultados deste estudo surgiram algumas sugestões para futuros trabalhos:

- Estudo da influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas das blendas e compósitos obtidos;
- Aprofundamento nos estudos sobre a compatibilidade da mistura PA6 e Copoliéster Pibiflex, pouco estudada na literatura consultada;
- Identificação do potencial de utilização do compósito obtido em uma palmilha de calçado e avaliação de seu desempenho em teste de campo;

## REFERÊNCIAS

**A HISTÓRIA DO CALÇADO.** Disponível em: <<http://www.sapatosite.com.br/portugues/opcoes/historia>>. Acesso em 23/04/2016

ABICALÇADOS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE CALÇADOS, **Relatório Anual:** 2016. Disponível em: <http://www.abicalcados.com.br/midia/relatorios/relatorio-anual-2016.pdf>

ABMACO: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS. **Compósitos I:** Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências. São Paulo: Abmaco, 623 p

ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. D. C. **Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas de Polipropileno com TPEs.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 2006. 71-78.

AJJI, A; UTRACKI, L. A. **Interphase and Compatibilization of Polymer Blends.** *Polymer Engineering and Science*, 36(12), 1574-1585. 1996.

ARAKI, Takeo; SHIBAYAMA, Mitsuhiro; CONG, Qui Tran. **Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials,** Kyoto Institute of Technology, Kyoto Japan. Marcel Dekker: New York. 1998.

ARAÚJO, E. M.; HAGE, E.; CARVALHO, A. J. F. **Comportamento reológico e propriedades mecânicas de blendas de poliamida 6/ABS.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 3, p. 205-211, 2003

ASSINTECAL (Associação Brasileira de Empresas de Componentes para Couro, Calçados e Artefatos). **Cartilha Técnica de Adesivo e Calçados,** 2015.

ASSOSSIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR15393:** Construção inferior do calçado - Determinação da resistência à quebra por solicitações contínuas no enfranque. Rio de Janeiro, 2015

BARRA, G. M. O., Roeder, J., Soldi, V., Pires, A. T. N., & Agnelli, J. a. M. **Blendas de poliamida 6/elastômero: propriedades e influência da adição de agente compatibilizante.** *Polímeros*, 13(2), 95–101. 2003.

BERWANGER, E. G. **Antropometria do pé feminino em diferentes alturas de saltos como fundamento para conforto em calçados.** Dissertação (Mestrado em Desing) - Programa de pós graduação em Design, Escola de Engenharia e Faculdade de Arquitetura. UFRGS. Porto Alegre, 2011.

BIEMOND, G. J. E. **Hydrogen bonding in segmented block copolymers**, Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands. 2006.

BIRON, M. **Thermoplastics and Thermoplastic composites - Technical Information for Plastics Users**. *Cultural Trends*, 944. <https://doi.org/10.1080/09548960209390305>. 2007

BRIBER, R. M.; THOMAS, E. L. **Crystallization behaviour of random block copolymers of poly(butylene terephthalate) and poly(tetramethylene ether glycol)**.; Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, 1984.

BRINO, Cíntia da Silva. **Influência de diferentes calçados sobre os percentuais de força peso aplicados na base de sustentação e a postura do pé**. 2003. 136 f. Dissertação (Mestrado em Educação Física) - Programa de Pós Graduação em Ciência do movimento Humano. Escola de Educação Física, UFRGS. Porto Alegre, 2003.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**; Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2006. 277 p.

CARONE JR, Edmir. **“Propriedades Mecânicas e Térmicas, Morfologia e Reologia de Blendas de Poliamida-6 e Elastômeros”**. 115 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas/SP – Instituto de Química. 1999.

CHAICHANAWONG, J., Thongchuea, C., & Areerat, S. **Effect of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced polyamide composites**. *Advanced Powder Technology*, 27(3), 898–902. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.02.006>. 2016.

CHEREMISINOFF, Nicholas P. **Handbook of Engineering Polymeric Materials**. New York: Marcel Dekker, 1997. 881 p

CORDELLA, C. D. **Funcionalização do Copolimero em Bloco Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) e sua utilização em misturas com Nylon**. 2000. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

DUIN, M. V.; AUSSEMS, M.; BORGGREVE, R. J. M. J. **Appl. Polym. Sci.**: Part A: Polym. Chem., 36, 179. 1998.

FINK, J. K. **Reactive Polymers Fundamentals and Applications**. Second Edition. Oxford – UK: Elsevier, 2013.

FOX, D. W.; ALLEN, R. B. Compatibility In: **ENCICLOPEDIA of Polymer Science and Engineering**. 2a. ed. New York, John-Wiley & Sons, v.3, p.760, 1985.

HARPER, C. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites**. 4<sup>a</sup>. ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2002.

IBTEC (Instituto Brasileiro de Tecnologia do Couro, Calçado e Artefatos). Cartilha: "**Materiais: Solados e Palmilhas de Montagem**", 2002 (Série Literatura Técnica em Calçado)

KARIMI, Z.; ALLAHYARI, T.; AZGHANI, M. R.; KHALKHALI, H. **Influence of unstable footwear on lower leg muscle activity, volume change and subjective discomfort during prolonged standing**. *Applied Ergonomics*, 53, 95-102. Elsevier Ltd. 2016

KAYANO, Y.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. **Evaluation of the fracture behaviour of nylon 6 / S E B S - g - M A blends**. *Polymer*, 38(8), 1885-1902. 1997.

KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. **Strategies for compatibilization of polymer blends**. *Progress in Polymer Science*, 23(97), 707-757. 1998.

KUDVA, R.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends: Part I. Effect of ABS type**, *Polymer*, v. 41, p. 225-237, 1999

KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. **Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends: Part II. Effects of compatibilizer type and processing history**. *Polymer*, 41(1), 239-258. Elsevier Science Ltd. 2000.

KUSMONO, M.I., Z. A., Chow, W. S., Takeichi, T., & Rochmadi. (2008). **Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites**. *European Polymer Journal*, 44(4), 1023–1039. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.019>

LACHNIT, M. A.; SANTANA, R.M.C.; SANTOS, A.M.G.I. **Tenacificação de Blendas de ABS/PA6: Propriedades Mecânicas**. In: 13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros (13 CBPol), Natal – RN, Brasil, 2015.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 313p

LINDEN, J. C.. **Um modelo descritivo da percepção de conforto e de risco em calçados femininos**. 2004. 412 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

LUXIMON, Y.; CONG, Y.; Luximon, A.; ZHANG, M. **Effects of heel base size, walking speed, and slope angle on center of pressure trajectory and plantar pressure when wearing high-heeled shoes.** *Human Movement Science*, 41, 307-319. Elsevier. 2015.

MA L.F. WEI, X. F.; ZHANG, Q.; WANG, W. K.; WEI, Y.; XIE, B. H.; YANG, M. B. **Toughening of polyamide 6 with b-nucleated thermoplastic vulcanizates based iron polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber grafted with maleic anhydride blends** *Materials and Design*, Vol. 33, pp. 104-110). ELSEVIER. 2011.

MAJUMDAR P., Pault, D. R., & Oshinski, A. J. **Evolution of morphology in compatibilized vs uncompatibilized polyamide blends**, 38(8), 1787–1808. 1997.

MARGOLIS, J. M. **Elastomeric Materials and Processes.** In: **PLASTICS**, M.; HARPER, C. A. *Modern Plastics Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1999. Cap. 3. ISBN 0-07-026714-6

MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia.** São Paulo: Artliber, 2011. 333 p.

MOUHIMID, B., Imad, A., Benseddiq, N., Benmedakhne, S., & Maazouz, A. **A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6,6: Experimental investigation.** *Polymer Testing*, 25(4), 544–552. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.03.008>. 2006.

OLIVEIRA, A. D. D.; LAROCCA, N. M.; PESSAN, L. A. **Efeito da sequência de mistura nas propriedades de blendas PA6/ABS compatibilizadas com o copolímero SMA.** *Polímeros*, 21(1), 27-33. 2011

OSHINSKI, A. J., Keskkula, H., & Paul, D. R. **The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 2 . Room temperature Izod impact toughness**, 37(22), 4909–4918. 1996.

ÖZKOÇ, G. **Abs/Polyamide-6 Blends, Their Short Glass Fiber Composites and Organoclay Based Nanocomposites: Processing and Characterization.** Tese de Doutorado, MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY/Turquia (Fevereiro 2007).

ÖZKOÇ, G., Bayram, G., Bayramli, E. **Effects of Olefin-Based Compatibilizers on the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of ABS/Polyamide-6 Blends.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 926–935 (2007)

PASSOS, V. Thomazini; KANAMARU, A. Takao; Têxtil e Moda (EACH-USP) - VIII Colóquio de Moda – 5º Congresso Internacional – **História**

**do calçado: uma trajetória de design e ergonomia;** Mestranda; Têxtil e Moda (EACH-USP) (CONGRESSO) , 2012.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros.** 1º ed. São Paulo: Artiber; 2000.

RIBEIRO, V. F. **Estudo da influência do tipo de plastificante e da calcita nas características de fogging e nas propriedades de compósitos termoplásticos a base de SEBS/PP.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros.** 2. ed. ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2007.

RONCOLETTA, Mariana Rachel. **Calçados sensuais para mulheres excepcionais: uma reflexão sobre design de calçados para mulheres portadoras de restrições físicas.** 137 f Dissertação (Mestrado em Design) – Universidade Anhembi Morumbi, São Paulo. 2009.

RUNT, J.; HUANG, J. Polymer blends and copolymers. In: **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.** Vol. 3: Applications to Polymers and Plastics. Chapter 8.:, Department of Materials Science and Engineering and the Materials Research Institute, The Pennsylvania State University

SATRA TECHNOLOGY. **TM 112:** Fatigue resistance of insole backparts and backpart components. Northamptonshire/UK, 1995.

SCHMIDT, M. R. **Dossiê Técnico: Modelagem técnica de Calçados.** Porto Alegre: Centro Tecnológico do Calçado SENAI, 2007. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTYy>. Acesso em: 29/04/2016 (PÁGINA DE INTERNET)

SHANKS, R.; KONG, I. Thermoplastic Elastomers. In: EL-SONBATI, A. Z. **Termoplastic Elastomers.** 1ª. ed. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 8, p. 137-154.

SMITH, W. F. **Princípio de Ciência e Engenharia de Materiais.** 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998. 892 p.

SOFTER GROUP. Catálogo de produto PIBIFLEX®. **SOFTER GROUP.** Disponível em: [http://www.softergroup.com/pt/pibiflex\\_tp cet](http://www.softergroup.com/pt/pibiflex_tp cet). Acesso em: 29/04/2016.

SOUZA, A.; TAVARES, J. M. R. S.; MACEDO, R.; RODRIGUES, A. M.; SANTOS, R. **Influence of wearing an unstable shoe on thigh and leg muscle activity and venous response in upright standing.** *Applied Ergonomics*, 43(5), 933-939. 2012.

SOUSA, A. S. P.; MACEDO, R.; SANTOS, R.; SOUSA, F.; SILVA, A.; TAVARES, J. M. R. S. **Influence of prolonged wearing of unstable shoes on upright standing postural control.** *Human Movement Science*, 45, 142-153. Elsevier. 2016.

TEIXEIRA, D. **Influência da restrição do fluxo na microestrutura e nas propriedades mecânicas de compósitos de poliamida 6.6 reforçados por fibras de vidro longas obtidos por injeção.** Dissertação (mestrado em Materiais) - Programa de Pós Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul. 2012. 115 f.

UTRACKI, Leszek A. **Compatibilization of Polymer Blends.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 80, December 2002 (ARTIGO)

WANG, C.; GENG, X.; WANG, S.; MA, X.; WANG, X.; HUANG, J.; ZHANG, C.; et al. **The impact of high-heeled shoes on ankle complex during walking in young women-In vivo kinematic study based on 3D to 2D registration technique.** *Journal of Electromyography and Kinesiology*, 28, 7-16. Elsevier Ltd. 2016.

WU, G.; XU, H.; ZHOU, T. **Morphology evolution, crystalline orientation, and thermal expansion of PA6/SEBS blends with nanolayer networks.** *Polymer*, 51(15), 3560-3567. 2010.