

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE GRAFITE NA EXPANSÃO DE POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) COM DIÓXIDO DE CARBONO NO ESTADO SUPERCRÍTICO

Bruna R. Fenner^{1*}, Ademir J. Zattera² e Ruth M.C. Santana¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

bruna.fenner@hotmail.com

2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS

Resumo: O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) é um polímero muito utilizado na produção de espumas, geralmente obtidas utilizando expansores físicos e reticulantes, os quais podem ser nocivos e de alta periculosidade. Como alternativa de processo de expansão, a utilização do dióxido de carbono no estado supercrítico vem sendo estudada. O grafite é constituído basicamente por carbono, sendo formado por camadas empilhadas de grafeno, o que o faz ser um bom condutor elétrico e térmico dentro dessas camadas. Neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos de EVA com grafite micronizado expandidos com dióxido de carbono via supercrítico, avaliando a influência do grafite na expansão do polímero através de caracterização física, morfológica e térmica. Pode-se verificar que o grafite auxiliou na expansão das espumas devido à diminuição do número de células por área através das micrografias, bem como pela diminuição da densidade das mesmas.

Palavras-chave: *Compósito, poli(etileno-co-acetato de vinila), grafite, expansão supercrítica.*

Evaluation of graphite influence on the expansion of poly(vinyl ethylene-co-acetate) with carbon dioxide in the supercritical state

Abstract: Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) is a polymer widely used in the production of foams, generally obtained using physical expanders and crosslinking agents, which can be harmful and of high hazard. As an alternative to the expansion process, the use of carbon dioxide in the supercritical state has been studied. The graphite consists basically of carbon, being formed by stacked layers of graphene, which make it be a good conductor and thermal on these layers. In this work, EVA composites with micronized graphite expanded with supercritical carbon dioxide were developed, evaluating the influence of the graphite in the expansion of the polymer through physical, morphological and thermal characterization. It can be verified that the graphite aided in the expansion of the foams due to the decrease in the number of cells per area through the micrographs, as well as the decrease of the density of the same.

Keywords: *Composite, poly(ethylene-co-vinyl acetate), graphite, supercritical expansion.*

Introdução

O uso de fluídos supercríticos para produção de espumas poliméricas tem ganhado grande destaque por oferecer vantagens em relação aos expansores físicos convencionais, tais como, maior solubilidade no polímero devido a sua difusividade ser semelhante a um gás, a densidade semelhante a um líquido, baixa viscosidade e tensão superficial. Além disso, expansores físicos e reticulantes, como a azodicarbonamida, óxido de zinco e peróxido de dicumila podem ser nocivos e de alta periculosidade, os quais são utilizados na expansão do poli(etileno-co-acetato de vinila)

(EVA) – polímero muito utilizado na produção de espumas. Um fluido muito utilizado como o agente físico de expansão para a produção de espumas poliméricas é o dióxido de carbono (CO₂), o qual satura o polímero e, em seguida, o sistema é levado para o estado supersaturado (condição supercrítica do gás) com temperatura e pressão constante. Após, pela redução da pressão (pressão induzida por separação de fases) ou pelo aumento da temperatura (temperatura de separação de fases induzida) ocorre a nucleação e o crescimento das células e poros dentro da matriz do polímero [1-3].

O EVA é um polímero com segmentos polares e apolares, que pode variar conforme o teor de acetato de vinila presente no copolímero. Este material é muito utilizado para a produção de filmes e espumas poliolefinicas, as quais são geralmente produzidas com células fechadas, com uma grande variedade de rigidez e densidades, apresentam resistência a produtos químicos e solventes e baixa toxicidade quando expostos à queima [4-5]. A inserção de cargas em espumas poliolefinicas pode ser utilizada para aumentar a estabilidade térmica, a nucleação de células (maior quantidade de células e de menor tamanho por unidade de volume), e ainda para facilitar a abertura de poros no contorno das células. Além disso, o tipo, tamanho e teor de carga pode influenciar diretamente na morfologia das espumas obtidas [3,6].

O grafite é constituído basicamente por carbono, sendo formado por camadas empilhadas de grafeno, o que o faz ser um bom condutor elétrico e térmico dentro dessas camadas, porém mau condutor entre elas. Se tratando da produção de grafite, o Brasil se encontra em terceiro lugar no ranking mundial, além de se destacar por possuir 70.000 m² de reservas de grafite, apresentando então, grande potencial para a produção de materiais a base de grafite. Com base nisso, neste trabalho foi desenvolvido um compósito de EVA com grafite micronizado expandido com dióxido de carbono via supercrítico, avaliando a influência do grafite na expansão do polímero através de caracterização morfológica e térmica.

Experimental

Materiais

Para o desenvolvimento dos microcompósitos expandidos, foi utilizado o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) como matriz polimérica, denominado comercialmente de EVATENO 3019 PE, o qual foi fornecido pela Braskem S.A. De acordo com o fabricante, o polímero possui teor de acetato de vinila de 19%, massa específica de 0,94 g.cm⁻³, Melt Flow Rate (MFR) (190°C/2,16 Kg) de 2,5 g.10 min⁻¹ e temperatura de amolecimento de 86°C. O grafite sintético micronizado (GM) utilizado como fase dispersa foi fornecido pela Sigma-Aldrich na forma de pó preto com partículas menores que 20 µm.

Obtenção da pré-forma

A pré-forma de EVA com GM foi obtida a partir da fusão de 40 g do polímero utilizando um reômetro de torque (dupla rosca) como câmara de mistura fechada, seguida da adição do GM. A temperatura das três zonas do reômetro foi de 120°C com velocidade dos rotores de 100 rpm por um período de 600 segundos. Após, a mistura foi transferida para um molde com dimensões de 3 x 80 x 120 mm, o qual foi colocado em uma prensa térmica Schuler, a 120°C por 1 minuto e, após foi transferido para uma prensa fria por 2 minutos para resfriamento. As concentrações de GM em EVA estudadas foram de 0,025; 0,05; 1,0; e 2,0% em massa, as quais foram adicionadas na forma de pó.

Expansão da pré-forma

O processo de expansão das espumas de EVA foi realizado em um equipamento SFE 150 da Supercritical Fluids Technologies SFT, com vaso de pressão de 1 L, utilizando como agente

expansor o CO₂ na condição supercrítica. Foi utilizado um redutor de volume no vaso de pressão, para diminuir o volume para 200 cm³, sendo expandida uma pré-forma com diâmetro de 25 mm e espessura de 3 mm. As condições utilizadas para a expansão da pré-forma forma: temperatura de 80°C; pressão de 2400 psi; tempo de permanência do corpo de prova no vaso pressurizado de 2 horas; e o tempo de despressurização do sistema de 100 segundos, aproximadamente.

Caracterização

A densidade aparente das espumas de foram calculadas pela razão massa (g) e volume (cm³), a metodologia adotada foi acordo com a norma ASTM D1622-08.

A morfologia das espumas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um equipamento Tescan, modelo FEG Mira3 (MEV-FEG), com uma tensão de 10 kV. Todas as amostras foram previamente revestidas com ouro, e a área de observação foi analisada em secção transversal (direcção horizontal) da amostra expandida. O teor de vazios (V_f) e a densidade de células (N_f) foram calculados através das Eq. 1 e Eq. 2 respectivamente [7].

$$V_f = 1 - \left(\frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \quad (1)$$

$$N_f = \left(\frac{n \times M^2}{A} \right)^{3/2} \times \left(\frac{1}{1 - V_f} \right) \quad (2)$$

Onde: V_f é o teor de vazios; ρ_f é a densidade da espuma (g.cm⁻³); ρ_p é a densidade do polímero (g.cm⁻³); N_f é a densidade de células (número de célula por cm³); A é a área da micrografia (cm²); M é o aumento da micrografia; e “ n ” é o número de células. O tamanho das células foi calculado baseado no diâmetro de Ferret, com auxílio do software *ImageJ*.

As análises de difração de raios-X (DRX) foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XRD-6000 a 40 kV e 30 mA e com um comprimento de onda de 0,154 nm. As amostras foram analisadas em um intervalo de varredura de 2θ entre 5 e 40° a uma taxa de 2°.min⁻¹.

As propriedades térmicas do EVA foram avaliadas por termogravimetria (TG), utilizando um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e rampa de aquecimento de 25 a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), (50 mL.min⁻¹) [8]. Foram utilizadas, aproximadamente, 10 mg de amostra para a realização do ensaio.

A nomenclatura das amostras foi adotada de acordo com a matriz (EVA), seguida da forma na qual foi analisada (E indica estar na forma espuma e a ausência do mesmo na forma de pré-forma), e, por fim, a concentração de GM se houver (e.g. EVA.E.2,0GM para espuma de EVA com 2% de GM).

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta a morfologia das amostras de EVA com as diferentes graduações de GM após a expansão do SO₂ no estado supercrítico. Através de uma análise qualitativa das micrografias é possível verificar que houve um aumento no tamanho de células com a adição da carga carbonosa, e, conseqüentemente, houve uma diminuição da quantidade de células por área. Ambas análises qualitativas, corroboram com os resultados quantitativos (densidade de células e tamanho médio de células) apresentados na Tabela 1, a qual apresenta a densidade das espumas, teor de vazios, diâmetro médio das células, número de célula por micrografia e a densidade de células.

Figura 1 – Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras: (a) EVA.E; (b) EVA.E.0,025GM; (c) EVA.E.0,05GM; (d) EVA.E.1,0GM; e (e) EVA.E.2,0GM

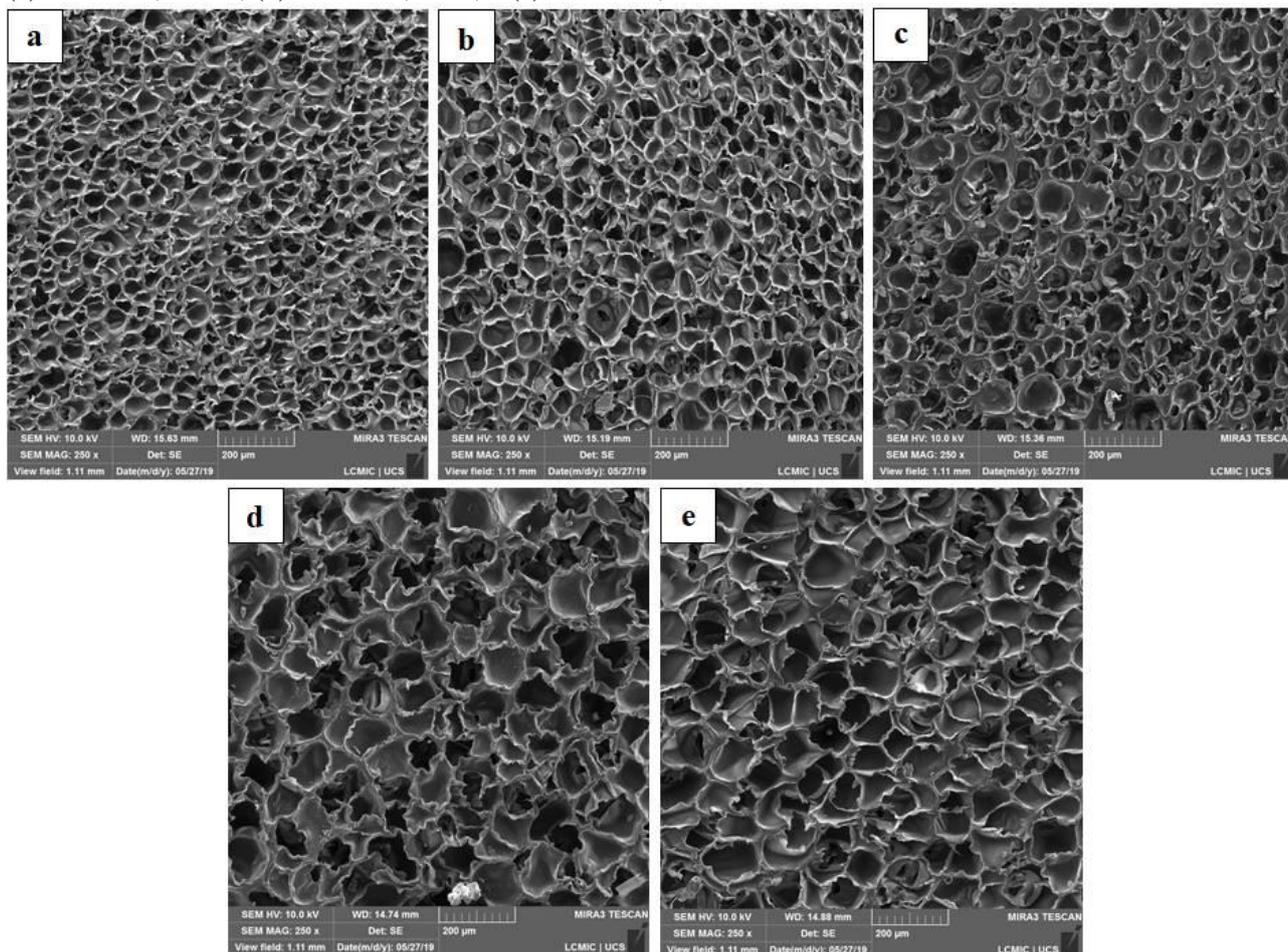


Tabela 1 – Características das espumas de EVA produzidas com diferentes concentrações de GM.

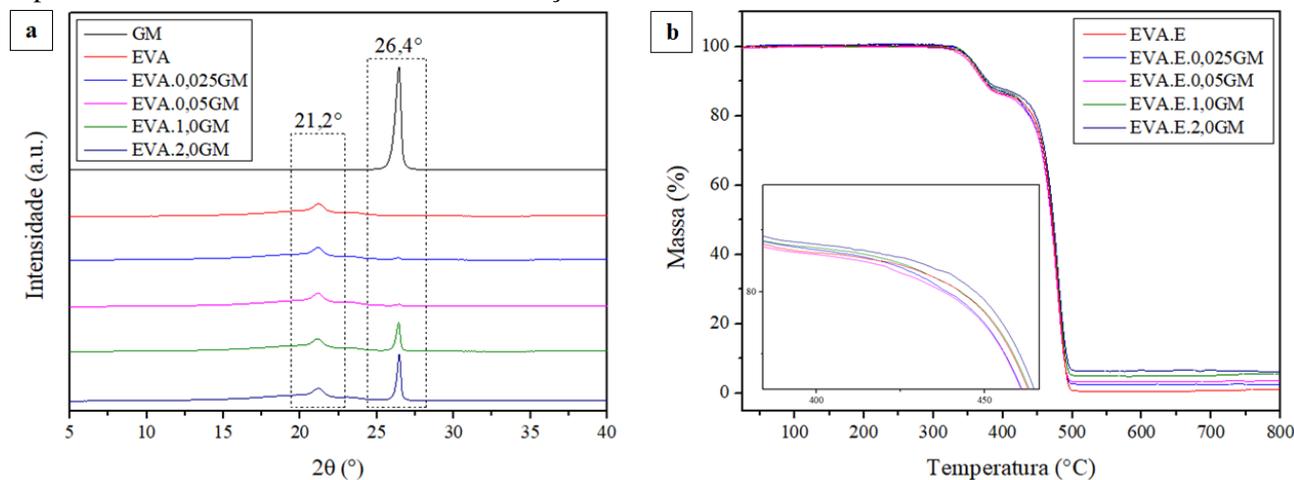
Amostra	Densidade da espuma (g/cm ³)	Teor de vazios (%)	Diâmetro médio das células (μm)	Número de célula por micrografia*	N _f (células/cm ³)
EVA.E	0,210 ± 0,009	77,9 ± 0,9	41,6 ± 9,7	562	1,22 × 10 ¹⁴
EVA.E.0,025GM	0,197 ± 0,008	79,3 ± 0,8	51,0 ± 13,7	388	7,16 × 10 ¹³
EVA.E.0,05GM	0,185 ± 0,010	80,5 ± 1,0	52,3 ± 13,1	311	5,20 × 10 ¹³
EVA.E.1,0GM	0,174 ± 0,011	81,7 ± 1,1	75,0 ± 27,3	159	1,93 × 10 ¹³
EVA.E.2,0GM	0,153 ± 0,060	83,9 ± 6,0	79,8 ± 19,3	155	1,92 × 10 ¹³

* Aumento de 250x.

A densidade da espuma, a densidade de células e o número de células diminuíram conforme foi adicionado o GM. Já o teor de vazios, aumentou com a adição da carga. Isso ocorre devido às espumas de menor densidade ter uma fração sólida por volume inferior às de maior densidade. Pode-se verificar que as amostras com 1 e 2% de GM apresentaram valores bem similares, o que indica que acima de 1% o grafite não interfere consideravelmente na expansão do EVA, além disso, com 2% de GM a processabilidade do compósito é dificultada. A Fig. 2 apresenta o DRX (a) das pré-formas com carga e do GM, e o TG (b) das espumas com carga. No DRX é possível verificar a presença do GM ($2\theta = 26,4^\circ$) desde 0,025% no EVA ($2\theta = 21,1^\circ$), sendo a intensidade deste pico

aumentada com o aumento da quantidade de GM. No TG é possível verificar que não houve alteração significativa no comportamento do polímero, apresentando então os dois eventos característicos do EVA. Contudo, conforme ampliação, é possível verificar que houve um retardamento da degradação no segundo evento do EVA com 2% de GM.

Figura 2 – Difratomogramas de raio-X (a) do GM e das pré-formas de EVA; e Termogravimetrias (b) das espumas de EVA com as diferentes concentrações de GM.



O TG ainda mostra que a massa residual, ao fim do ensaio, aumentou de acordo com a quantidade de GM adicionada. Na amostra de EVA puro a massa residual foi próxima a zero, enquanto a amostra com maior carga (EVA.E com 2% de GM) apresentou em torno de 5%.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pôde-se verificar a presença do grafite mesmo na concentração mais baixa estudada, o que indica uma boa dispersão da carga na matriz. Além disso, as espumas de EVA apresentaram maior expansão com a adição de grafite, comprovado pelas análises feita na morfologia do material. Assim, houve uma diminuição da densidade, o que foi explicado pela diminuição de número de células e densidade de células. Em consequência disso, houve então o aumento do teor de vazios e do diâmetro das células. Termicamente, os compósitos expandidos não apresentaram alteração significativa com a adição do grafite.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de doutorado.

Referências

1. M. Sauceau; C. Nikitine; E. Rodier; J. Fages. *J. of Supercritical Fluids*, 2007, 43, 367–373.
2. I. Tsivintzelis; A.G. Angelopoulou; C. Panayiotou. *Polymer*, 2007, 48, 5928-5939.
3. T. Mori; H. Hayashi; M. Okamoto; S. Yamasaki; H. Hayami. *Composites: Part A*, 2009, 40, 1708.
4. M.A. Rodrigues-Perez; R.D. Simoes; S. Roman-Lorza; M. Alvarez-Lainez; C. Montoya-Mesa; C.J.L. Constantino; S.A. de Saja. *Pol. Eng. and Sci.* 2012, 52, 62.
5. Z. Duan; J. Ma; C. Xue; F. Deng. *J. of Cellular Plastics*. 2014, 50, 263.
6. M.V.G.Zimmermann; T.C.Turella; R.M.C.Santana; A.J.Zattera. *Materials Reseach*. 2014, 17, 1535.
7. N. Petchwattana; C. Sirijutaratana. *Material and Design*, 2011, 32, 2844-2850.
8. A. Keshavarz; H. Zilouei; A. Abdolmaleki; A. Asadinezhad. *J. of Environmental Management*. 2015, 157, 279.