



ESPUMAS DE POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) – EVA EXPANDIDAS COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Matheus V.G. Zimmermann^{1*}, Roberta M. Neves¹, Ademir J. Zattera¹ e Ruth M.C. Santana²

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS - *matheus.vgz@gmail.com

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

Resumo: O uso de fluidos supercríticos como agentes expansores na produção de espumas poliméricas é um campo emergente, pois permite, com a manipulação das condições de operação, a obtenção de diferentes morfologias celulares nas espumas. Com base nisto, este trabalho avalia diferentes temperaturas de expansão de espumas de poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA, expandidas em uma autoclave com dióxido de carbono supercrítico (scCO₂). Os principais resultados indicam que as temperaturas de transição e a cristalinidade exercem grande influência nas condições de expansão da espuma, com formação de diferentes estruturas celulares conforme a temperatura utilizada. A condição de temperatura ideal para expansão do EVA ocorre com temperaturas muito próximo a temperatura de fusão do polímero.

Palavras-chave: espumas, EVA, fluidos supercríticos.

Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Foams Reinforced with Cellulose Nanofibers and Expanded with Supercritical CO₂.

Abstract: The use of supercritical fluids as blowing agents in polymeric foams production is an emerging field to allow, with a manipulation of the operating conditions, to obtain different cellular morphologies in the foams. Based on this, this work evaluates different blowing temperatures of the poly(ethylene-co-vinyl acetate) - EVA foams, expanded in an autoclave with supercritical carbon dioxide (scCO₂). The main results indicate that the melting temperature and crystallinity exert great influence in the conditions of foam expansion, with formation of different cellular structures according to the temperature used. The ideal temperature condition for EVA expansion occurs at temperatures very close to the polymer melting.

Keywords: foams, EVA, supercritical fluids.

Introdução

Nos últimos anos, o uso de fluidos supercríticos para produção de espumas poliméricas tem ganhado grande destaque, principalmente utilizando o dióxido de carbono (CO₂), como o agente físico de expansão para a produção de espumas poliméricas. Um fluido supercrítico é definido como uma substância na qual a pressão e a temperatura do material estão acima do ponto crítico, e não existem mais distinções entre as fases líquida e gasosa. Em geral, o uso de fluidos supercríticos oferece vantagens em relação aos expansores físicos convencionais, 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 [1].

Vários métodos de expansão de espumas poliméricas estão sendo desenvolvidos com o uso de fluidos supercríticos, e entre eles destacam-se processos com extrusão [1] e o uso de autoclaves [2]. Na expansão por batelada, utilizando autoclaves, o polímero é saturado com um gás (usualmente CO₂), 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 [3-4].

Com o advento do uso de fluidos supercríticos no desenvolvimento de espuma polimérica é possível a obtenção de uma grande gama de estruturas celulares nas espumas, destacando-se principalmente a produção de polímeros microcelulares. Tais estruturas consistem em espumas com poros de diâmetro menor do que $10\ \mu\text{m}$ e densidade de células maior do que 10^9 células por cm^3 [3]. Em decorrência do pequeno tamanho das células presentes na estrutura da espuma microcelular, suas propriedades mecânicas muitas vezes se assemelham ao polímero compacto, não expandido, com a vantagem de ser um material com densidade reduzida.

Na produção de espumas poliméricas utilizando como agente de expansão fluidos supercríticos, vários parâmetros podem influenciar na morfologia final da espuma. Entre os principais fatores que estão associados destacam-se a viscosidade do polímero, temperatura de transição do polímero (temperatura de transição vítrea e fusão), variáveis de processamento como pressão e temperatura, o tempo de exposição da amostra ao fluido supercrítico, a taxa de despressurização (tempo para retirada do fluido do sistema) bem como a presença de cargas, que podem atuar como agentes de nucleação de células [4]. Com base nisso, este trabalho tem como objetivo o estudo de diferentes temperaturas na expansão espumas de EVA produzidas com CO_2 supercrítico.

Experimental

Materiais.

Poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA, grade EVATENO 3019 PE, fornecido pela Braskem S.A. De acordo com o fabricante, o polímero possui teor de acetato de vinila de 19%, massa específica de $0.940\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, *Melt Flow Rate* (MFR) ($190^\circ\text{C}/2.16\ \text{Kg}$) de $2.5\ \text{g}\cdot 10\ \text{min}^{-1}$ e temperatura de amolecimento de 86°C .

Métodos

O processo de expansão das espumas de EVA foi realizado utilizando como agente expensor o CO_2 na condição supercrítica. A expansão foi realizada em um equipamento da Supercritical Fluids Technologies SFT, modelo SFE 150, com vaso de pressão de 1 L. Foi utilizado um redutor de volume no vaso de pressão, para diminuir o volume para $200\ \text{cm}^3$. As condições de expansão de temperatura foram variadas de 40 , 80 e 120°C e pressão foi mantida constante em $2400\ \text{psi}$ ($172\ \text{bar}$), enquanto o tempo de permanência do corpo de prova no vaso pressurizado foi mantido fixo em 2 horas. O tempo de despressurização do sistema foi mantido fixo em 3 minutos.



Figura 1: Equipamento utilizado para expansão e das espumas de EVA.

Caracterizações

A densidade aparente das espumas de EVA foi calculada pela relação da massa (g) e volume (cm^3). O método foi realizado de acordo com a norma *American Society for Testing and Materials - ASTM D1622-08* [5].

A morfologia das espumas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Tescan, modelo Mira3. Todas as amostras foram previamente revestidas com ouro. A área de observação das amostras foi no sentido horizontal, em sentido oposto ao crescimento da espuma (espessura). O *software* utilizado para mensurar o tamanho das células foi o *ImageJ*. O tamanho das células foi calculado baseado no tamanho de Ferret. O teor de vazios (V_f), calculado pela Equação 1 e o número de células por unidade de volume ou densidade de células (N_f) foi determinado pela Equação 2 [6]

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

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

Sendo: V_f é o teor de vazios; ρ_f é a densidade do compósito expandido ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ρ_p é a densidade do polímero ou compósito ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); N_f é a densidade de células (número de células por cm^3); n é o número de células na micrografia; A é a área da micrografia (cm^2); e M é a magnificação da micrografia.

As propriedades térmicas do EVA foram avaliadas por calorimetria diferencial exploratório (DSC), utilizando um equipamento Shimadzu, modelo DSC-60. As amostras foram avaliadas na temperatura de 20 a 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

Resultados e Discussão

No processamento de espumas de EVA, apenas a temperatura de fusão é de interesse durante o processo de expansão, pois a temperatura de transição vítrea está muito abaixo da temperatura de processamento [2]. A Figura 2 e a Tabela 1 apresentam as micrografias obtidas por MEV, apresentando as variações das morfologias das espumas de EVA, e as características das espumas de EVA produzidas com variações de temperatura de 40, 80 e 120°C, com pressão constante (2400 psi). Observa-se que com o aumento da temperatura do sistema, ocorre uma tendência de formação de células maiores. Segundo Tsivintzelis et al., (2007) [3], quando a saturação da espuma com CO_2 ocorre em temperaturas mais elevadas, a difusividade do CO_2 também é aumentada, tornando o crescimento celular mais acentuado. Além disso, o intervalo entre a pressão de saturação e de solidificação é aumentada, resultando em períodos mais longos de exposição da amostra a alta temperatura, resultando na formação de células maiores e espumas com densidade geralmente reduzida. Com o aumento da temperatura também ocorre a diminuição da viscosidade da matriz polimérica e conseqüentemente a diminuição da resistência do polímero fundido suportar a ação dos gases. Com a diminuição da viscosidade, existe uma maior propensão de ocorrer a coalescência de células, com formação de células maiores e em alguns casos deterioradas ou com poros (células abertas) [2].

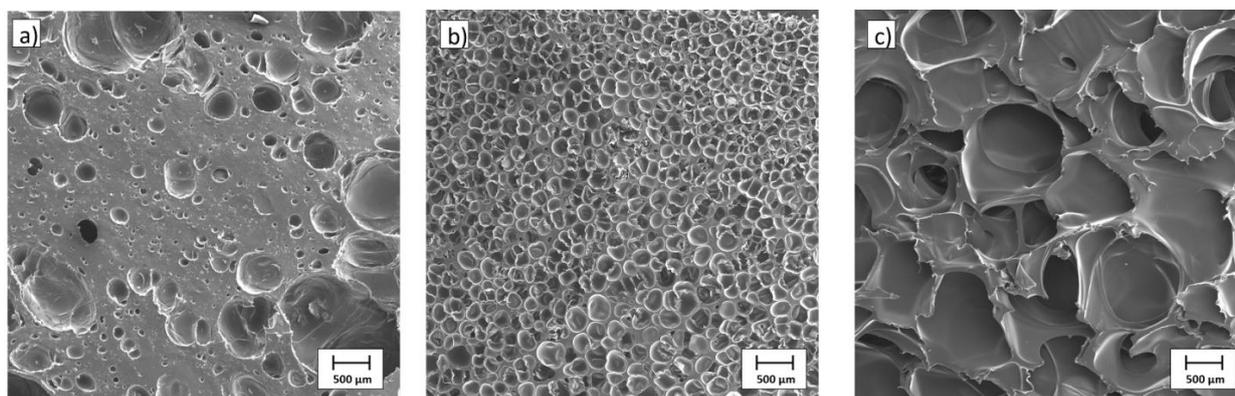


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV das espumas de EVA, produzidas com pressão constante (2400 psi) e variação de temperatura (a) 40°C; (b) 80°C e (c) 120°C.

Tabela 1: Características das espumas de EVA produzidas em diferentes condições de temperatura (40, 60 e 120°C) e pressão constante (2400 psi).

Temperatura em que a espuma foi produzida (°C)	Densidade da espuma (g/cm ³)	Porosidade (%)	Tamanho média das células (µm)	Número de célula por micrografia*	<i>N_f</i> (cell/cm ³)
40	0,545 ± 0,060	42,5	162 ± 125	82	1,45 × 10 ⁷
80	0,190 ± 0,011	79,7	222 ± 69	246	1,41 × 10 ⁸
120	0,210 ± 0,010	77,0	548 ± 182	22	3,68 × 10 ⁶

* micrografias com ampliação de 100 x.

A influência da temperatura sobre a morfologia da espuma é relativamente complexa, uma vez que a variação da temperatura tem influência direta no nível de difusividade do gás para dentro do polímero, na velocidade de nucleação e na viscosidade do polímero [2]. Nas espumas produzidas com temperatura de 120°C, pode-se observar uma deformação acentuada das células, com pontos coalescência e abertura de poros. Este fenômeno ocorre em função deste processo ser realizado a temperaturas acima da temperatura de fusão do EVA, que segundo fabricante do material é 86°C. Nesta situação, o controle da reprodutibilidade da geometria das espumas produzidas, bem como das células é muito difícil em função da instabilidade da matriz polimérica nesta temperatura. Nas espumas produzidas na temperatura de 40°C, observa-se a formação de menor quantidade de células por unidade de área em relação às demais espumas. No processamento de espumas utilizando polímeros semi-cristalinos (como no caso do copolímero de EVA com 18% de acetato de vinila), a difusividade do gás ocorre preferencialmente e primeiramente nas regiões amorfa do polímero, e nesta amostra, como a temperatura de processamento está abaixo da temperatura de fusão, a nucleação das células ocorrerá nos segmentos amorfos. Já a espuma produzida na temperatura de 80°C observa-se a formação de uma estrutura celular de tamanho homogêneo, com tamanho médio de células de 100 a 200 µm, sendo atribuído para este experimental como a temperatura ideal para expansão deste polímero.

Para melhor compreensão das propriedades térmicas do EVA, na Figura 3 são apresentados os termogramas de DSC do EVA. O evento de fusão do EVA inicia-se a 77°C, tem a máxima intensidade (*T_m*) a 90°C e o final do evento próximo à 97°C. Durante o resfriamento, observa-se que a cristalização do polímero ocorre na faixa de temperatura de 70 a 57°C. A cristalinidade do EVA puro é 10.6 %. Segundo Xu et al. (2007) [7], é muito mais difícil controlar a estrutura celular de uma espuma de um polímero semicristalino em relação a um polímero completamente amorfo. Os gases não se dissolvem nas regiões cristalinas e na solução de polímero / gás formado durante o

processo costuma não ser uniforme por não ter uma nucleação homogênea nas fases cristalinas e amorfas. Assim, recomenda-se que, para polímeros semicristalinos, estes sejam expandidos preferencialmente em temperaturas próximas ou acima da temperatura de fusão.

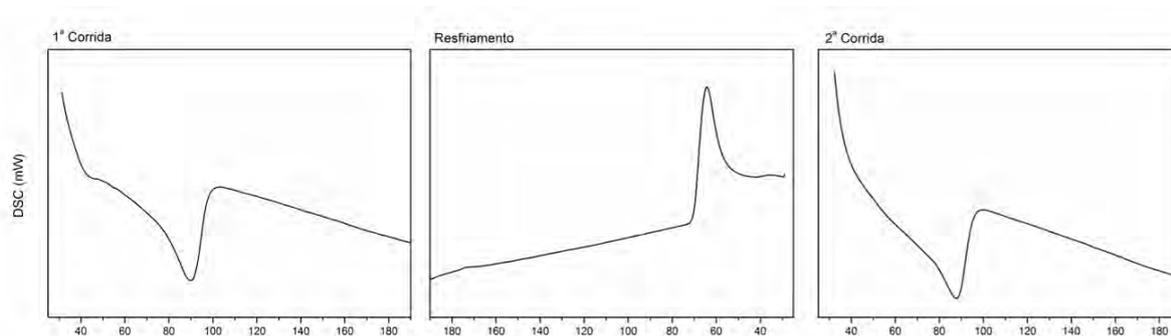


Figura 3: Termograma obtido por DSC do EVA.

Conclusões

A temperatura de expansão é umas principais condições de operação na expansão de espumas poliméricas em autoclave utilizando fluidos supercríticos e exerce direta influência na morfologia das células na espuma. A temperaturas inferiores a temperatura de fusão, a cristalinidade do EVA, bem como a dificuldade de escoamento da matriz polimérica dificultam o crescimento de células e a expansão nas espumas. A temperaturas muito acima da temperatura de fusão, o polímero possui uma baixa resistência da matriz no estado fundido, o que facilita o rompimento, coalescência e deterioração das células durante a expansão. Assim, a condição ideal para expansão de espumas de EVA, utilizando scCO₂ ocorre preferencialmente em temperaturas próximas a temperatura de fusão do material.

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 Bibliográficas

1. M. Sauceau; C. Nikitine; E. Rodier; J. Fages. *J. of Supercritical Fluids*, 2007, 43, 367–373.
2. M.A. Jacobs; M.F. Kemmere; J.T.F. Keurentjes. *Polymer*, 2004, 45, 7539–7547.
3. I. Tsivintzelis; A.G. Angelopoulou; C. Panayiotou. *Polymer*, 2007, 48, 5928-5939.
4. T. Mori; H. Hayashi; M. Okamoto; S. Yamasaki; H. Hayami. *Composites: Part A*, 2009, 40, 1708–1716.
5. American society for testing and materials. ASTM D1622. Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, 2008.
6. N. Petchwattana; C. Sirijutaratana. *Material and Design*, 2011, 32, 2844-2850.
7. Z-M. Xu; X-L Jiang; T. Liu; G-H. Hu; L. Zhao; Z-H. Zhu; W-K. Yuan. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 41, 299–310.