



PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE FILMES FLEXÍVEIS DE POLIETILENO E COPOLÍMERO DE ETILENO E ÁLCOOL VINÍLICO REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO

Julyana G. Santana^{1*}, Olgun Güven², Esperidiana A. B. Moura¹

1- Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA/IPEN-CNEN/SP, São Paulo, Brasil, 05508-000.

* jugalvaosantana@gmail.com

2 - Hacettepe University, Department of Chemistry, Polymer Chemistry Division, Beytepe, Ankara, Turkey

Os copolímeros de etileno e álcool vinílico (EVOH) são uma família de resinas com excelentes propriedades de barreira a gás de grande importância para a indústria de embalagens para alimentos, o polietileno de alta densidade (HDPE) um polímero hidrofóbico que em mistura com o EVOH, agrega melhores propriedades de barreira e mecânicas a embalagem final. O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da adição de óxido de grafeno (GO) nas propriedades de filmes flexíveis preparados a partir de uma blenda HDPE e EVOH (HDPE/EVOH). Que foram processados, utilizando-se uma extrusora dupla rosca corrotante, e posteriormente os materiais processados foram alimentados a uma extrusora balão de laboratório para a obtenção dos filmes flexíveis. Os filmes flexíveis foram caracterizados por meio das análises de DSC, TG, MEV e ensaios de tração e a correlação entre as suas propriedades foi discutida.

Palavras-chave: EVOH, DSC, TG e Óxido de grafeno.

THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF FLEXIBLE FILMS OF POLYETHYLENE AND ETHYLENE VINYL ALCOHOL REINFORCED WITH GRAPHENE OXIDE.

Abstract: The ethylene vinyl alcohol copolymers (EVOH) are a family of resins with excellent gas barrier properties and great importance to the food packaging industry, high density polyethylene (HDPE) is a hydrophobic polymer which blended with EVOH adds better mechanical and barrier properties to the final packaging. The aim of this work was to study the effects of the addition of graphene oxide (GO) on the properties of flexible films prepared from HDPE and EVOH (HDPE/EVOH/LDPE*) blend. The materials were processed using a corroding screw extruder, and then the processed materials were fed to a laboratory balloon extruder to obtain the flexible films. The flexible films were characterized by DSC, TG, FEG-MEV and tensile tests, and the correlation between their properties was discussed.

Keywords: EVOH. DSC. TG. Graphene oxide.

Introdução

Os copolímeros de etileno e álcool e vinílico (EVOH) são uma família de resinas muito usada na indústria de embalagem para alimentos, como barreira a oxigênio, devido às suas excelentes propriedades de barreira ao oxigênio, odor, sabor, e compostos orgânicos. O EVOH apresenta também boa resistência química, alta transparência, baixa estabilidade térmica e é inofensivo à saúde [1,2]. Entretanto, o EVOH é altamente higroscópico e conseqüentemente suas aplicações se tornam limitadas. A estrutura do EVOH contém grupos –OH embora benéfica à baixa permeabilidade, tornam o EVOH hidrofílico, compatíveis com moléculas de água, causando absorção de umidade, reduzindo as propriedades de barreira ao oxigênio do material, as propriedades mecânicas e também sua temperatura de transição vítrea. Deste modo, a mistura de EVOH com um polímero hidrofóbico, tal como o polietileno de alta densidade (HDPE), pode causar uma barreira a umidade e evitar ou

reduzir a sua deterioração [3-5]. Diferentes nanopartículas como argilas montmorilonita, e óxido de grafeno vem sendo incorporadas ao EVOH para melhorar as suas propriedades de barreira a oxigênio em condições de alta umidade relativa e reduzir o custo de produção [6,7]. O HDPE é um termoplástico resultante da polimerização do etileno, amplamente utilizado em vários segmentos da indústria devido às suas propriedades mecânicas, resistência elevada a impacto, alta flexibilidade, resistência química, estabilidade térmica (até 100°C), impermeabilidade à água, facilidade de processamento e baixo custo [8]. Óxido de grafeno (GO), uma monocamada de átomos de carbono, pode ser preparado a partir da oxidação química do grafite a óxido de grafite com oxidantes fortes seguido de tratamento com ultrassom de alta. Atualmente, muita atenção vem sendo dada a incorporação de GO em EVOH, devido ao excelente ganho de propriedades que ele pode conferir ao EVOH [9-11].

A radiação ionizante, produzida por feixes de elétrons, raios-X ou raios gama é uma poderosa técnica para a modificação de polímeros. A irradiação de materiais poliméricos com radiação ionizante conduz à formação de intermediários muito reativos, intermediários que podem seguir vários caminhos de reação resultando em rearranjos e formação de novos reativos. Os efeitos finais destas reações podem ser a formação de produtos oxidados, enxertos, quebra da cadeia principal (degradação) ou cadeias laterais ou a reticulação em regiões amorfas dos polímeros. A irradiação de um polímero pode modificar substancialmente as suas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, ópticas, entre outras [12,13].

As embalagens flexíveis para alimentos, em geral, são produzidas a partir de estruturas multicamadas coextrusadas que consistem em uma camada externa de poliolefinas (polipropileno (PP) e polietileno (PE)) para conferir resistência mecânica e camada interna para barreira a oxigênio de poliamidas (PA) ou EVOH, dependendo das necessidades de proteção do produto a ser embalado. Embora as embalagens coextrusadas conferem excelente proteção ao item embalado, a sua produção requer equipamentos sofisticados e tem custos elevados [14-16]. A proposta deste trabalho foi o desenvolvimento de uma embalagem flexível, de baixo custo, através do processo de mistura de polímeros com adição de nanopartículas, utilizando uma extrusora dupla-rosca, seguida da produção do filme flexível por extrusão balão.

Experimental

Material

- Óxido de grafeno (GO) preparados a partir de folhas de grafite [9,10];
- Copolímero de Etileno e álcool vinílico (EVOH) com 32 % mol/ethylene (EVAL™ manufactured by Kuraray Co. Ltd.);
- Polietileno de alta densidade (HDPE), Braskem;
- Polietileno de baixa densidade (LDPE), Braskem.

Preparação da Blenda e Nanocompósito: a blenda e o nanocompósito, conforme a composição apresentada na tabela 1, foram obtidos por extrusão, usando uma extrusora dupla-rosca modelo Haake Rheomex P332 com 16 mm e L/D = 25.

Tabela 1 – Composição da blenda e nanocompósito preparados

Composição	HDPE (%, massa)	EVOH (%, massa)	Blenda (%, massa)	LDPE* ^(a) (%, massa)	GO (%, massa)
HDPE/EVOH/LDPE*(Blenda)	60	20	-	20	-
HDPE/EVOH/LDPE*/GO	-	-	99,9	-	0,1

(a) LDPE irradiado com raios gama, dose de 20 kGy e presença de ar.

Preparação dos Filmes Flexíveis: os materiais extrusados foram resfriados para melhor estabilidade dimensional, granulados, secos (estufa com circulação de ar, 80 ± 1 °C), alimentados em uma extrusora balão, monorosca (Carnevalli) com 25 mm de diâmetro para a obtenção dos filmes flexíveis.

Caracterização dos Filmes flexíveis: os filmes flexíveis foram caracterizados pelos seguintes ensaios:

- Ensaios mecânicos de resistência à tração: os ensaios foram realizados, utilizando uma INSTRON Testing Machine modelo 5564, de acordo com a ASTM D 882-91 para avaliação do comportamento mecânico do material estudado. Cada valor obtido representa uma média de seis amostras.
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC): as análises foram realizadas no equipamento Mettler Toledo DSC 822e de 25 a 250 °C, taxa de temperatura de 10 °C/min, vazão de ar 50 ml/min, atmosfera de nitrogênio em 3 ciclos de aquecimento/resfriamento.
- Análise termogravimétrica (TG): as análises foram realizadas no equipamento Mettler Toledo TGA module “TGA/SDTA851e” de 25 a 500°C, taxa de temperatura de 10 °C/min, vazão de ar 50 ml/min, atmosfera de nitrogênio.
- Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG): as análises de MEV-FEG das amostras das blendas e nanocompósito, crio-fraturadas com uso de nitrogênio líquido e recobertas com carbono, foram realizadas, usando um microscópio JEOL-JSM-6701 F, com uma tensão de aceleração de 1-30 kV, usando o software EDS Thermo-Scientific mod. Noran System Six. Estas análises foram realizadas para se compreender os mecanismos de falha e estudar as possíveis interações entre os diferentes componentes das amostras.

Resultados e Discussão:

Análise de DSC: a figura 1 mostra o resultado das análises de DSC dos filmes flexíveis obtidos a partir da blenda e do nanocompósito.

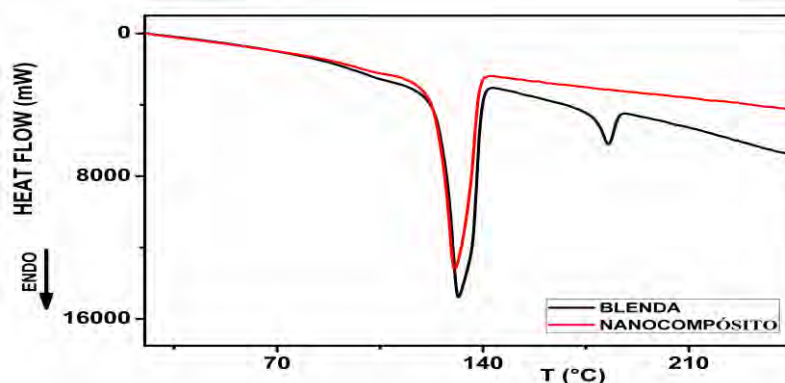


Figura 1- Análise de DSC dos filmes flexíveis de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO

A tabela 2 apresenta as mudanças na entalpia de fusão da blenda devido a adição de LDPE* e GO, os resultados mostraram que a adição de GO aumentou levemente a entalpia de fusão da blenda e consequentemente sua cristalinidade.

Tabela 2 – Análise de DSC dos filmes flexíveis de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO

Compositos	Temperatura de Fusão (T_m , °C)	Entalpia de Fusão (ΔH_m , Jg ⁻¹)	Cristalinidade (X_c , %)
HDPE/EVOH/LDPE*	131.7	108.0	42.5
HDPE/EVOH/PEBD*/GO	130.4	110.5	43.2

Análise termogravimétrica (TG): a figura 2 mostra o gráfico das transições de temperatura dos filmes de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO.

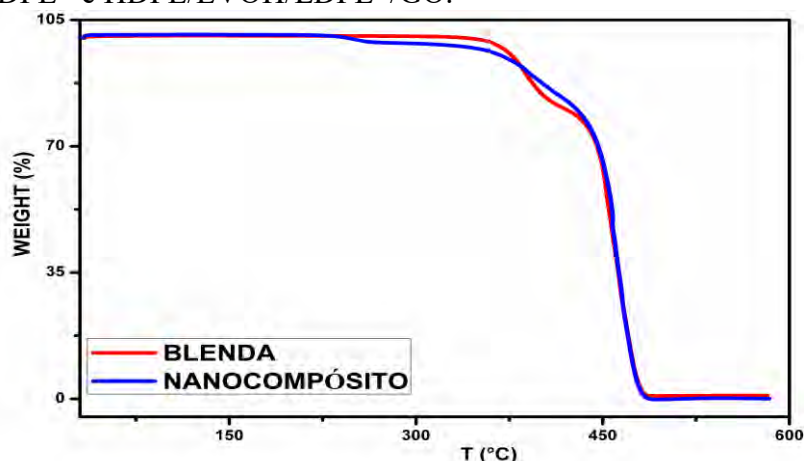


Figura 2- Análise de TG dos filmes flexíveis de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO.

A temperatura de decomposição e perda de massa dos filmes flexíveis são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Temperatura de decomposição e perda de massa dos filmes flexíveis de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO.

Filmes Flexíveis	T _{inicial} (°C)	T _{max} (°C)	Perda de Massa (%)
HDPE/EVOH/LDPE*	368.12	387.08	99.12
HDPE/EVOH/LDPE*/GO	369.46	388.46	99.98

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG): As micrografias MEV-FEG das amostras são mostradas na Figura 3. Fig. 3a) HDPE/EVOH/LDPE*, Fig. 3b) HDPE/EVOH/LDPE*/GO. A Fig. 3a) mostra a matriz de HDPE contendo a fração de EVOH dispersa na matriz e alguns vazios, o que sugere uma blenda imissível, apesar da adição de LDPE irradiado. A Fig. 3b) mostra a matriz de HDPE contendo a fração de EVOH dispersa na matriz, algumas nanofolhas de GO aglomeradas e alguns vazios. Estes resultados sugerem que a adição de LDPE* não foi suficiente para a obtenção de uma blenda de HDPE/EVOH com boa compatibilidade, como se esperava. Além disso, é possível observar que as nanofolhas de GO não foram totalmente esfoliadas na matriz.

Figura 3 - Resultado do MEV-FEG dos filmes de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO

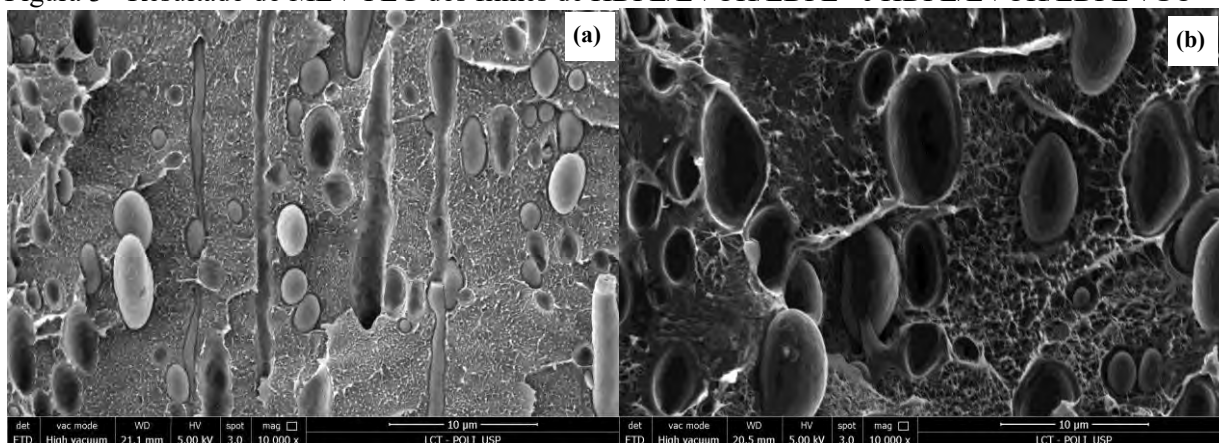


Figura 3 – Micrografias MEV-FEG (aumentos de 10.000 X) das amostras: 3a) HDPE/EVOH/LDPE*; 3b) HDPE/EVOH/LDPE*/GO.

Ensaio de Resistência à Tração: A tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à tração dos filmes flexíveis de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO. Estes resultados representam o valor médio calculado para os resultados de 6 amostras.

Tabela 4 - Resultados dos Ensaio de Resistência à Tração das amostras dos filmes de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO.

Compósitos	Espessura (µm)	Resistência à tração no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)
HDPE/EVOH//LDPE*	30±1,7	3,3 ±0,2	90,3±0,2
HDPE/EVOH/LDPE*/GO	30±1,9	3,5±0,1	31,9±0,3

A figura 4 mostra o gráfico da tensão x deformação das amostras dos filmes flexíveis sobre a ação de uma força aplicada de 1KN.

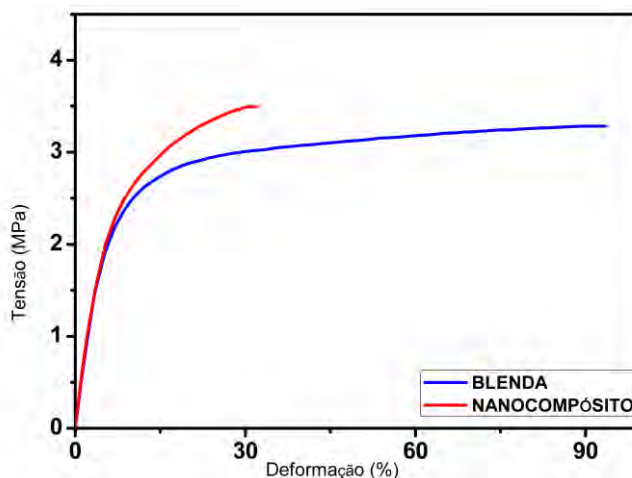


Figura 4- Curvas típicas de tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração para os corpos-de-prova dos filmes flexíveis de HDPE/EVOH/LDPE* e HDPE/EVOH/LDPE*/GO.

Conclusões

Com base nos resultados pode-se concluir que a adição de GO levou a ganhos de resistência à tração, da temperatura de degradação térmica e na entalpia de fusão dos filmes flexíveis obtidos na blenda. Estes resultados sugerem que embora o LDPE irradiado não causou uma melhora substancial na compatibilidade da blenda de HDPE/EVOH a sua adição seguida da adição de GO levou a obtenção de filmes flexíveis com superiores propriedades mecânicas e resistência à degradação térmica quando comparados aos filmes da blenda de HDPE/EVOH/LDPE*.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Intermarketing Brasil e grupo Kuraray Group pelo fornecimento da resina EVOH, ao IPEN/CNEN-SP, CAPES e IAEA através do projeto IAEA-CRP □ 17760 RO pelo suporte a este trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Lagaron, J. M.; Giménez, E.; Saura, J. J. "Degradation of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer under mild thermal-oxidative conditions studied by thermal analysis and infrared spectroscopy," J. Polymer International 50 (2001) 635- 642.

2. Lima, J. A.; Felisberti, M. I. "Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and poly(methyl methacrylate) blends: Phase behavior and morphology," *J. European Polymer* 44 (2008)1140-1148.
3. Aucejo S.; Marco C.; Gavara R. "Water effect on the morphology of EVOH copolymers," *J. Applied Polymer Science* 74 (1999)1201–1206.
4. Cabedo, L., et al., "The effect of ethylene content on the interaction between ethylene-vinyl alcohol copolymers and water - II: Influence of water sorption on the mechanical properties of EVOH copolymers," *Polymer Testing* 25 (2006) 860-867.
5. Kucukpinar, E.; Doruker, P., "Effect of absorbed water on oxygen transport in EVOH matrices. A molecular dynamics study," *Polymer* 45 (2004) 3555–3564.
6. YANG, J.; BAI, L.; FENG, G.; YANG, X.; LV, M.; HU, C. Z. H.; WANG, X. Thermal Reduced Graphene Based Poly(ethylene vinyl alcohol) Nanocomposites: Enhanced Mechanical Properties, Gas Barrier, Water Resistance, and Thermal Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p.16745–16754, 2013.
7. KIM, H. M.; LEE, H.S. Water and oxygen permeation through transparent ethylene vinyl alcohol/(graphene oxide) membranes. *Carbon Letters*, v.15, n. 1, p.50-56, 2014.
8. S.V. Canevarolo Jr., "Ciência dos Polímeros," Artliber Ed Ltda 2(2006).
9. Yang, J. et al., "Thermal Reduced Graphene Based Poly(ethylene vinyl alcohol) Nanocomposites: Enhanced Mechanical Properties, Gas Barrier, Water Resistance, and Thermal Stability," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013)16745–16754.
10. Hummers, J.W.S. "Preparation of graphitic acid," US Patent 2798878, (1957).
11. Dowan Kim, Hyok Kwon, Jongchul Seo, "EVOH Nanocomposite Films with Enhanced Barrier Properties under High Humidity Conditions," *Polymer composites* 35(2014) 644–654.
12. Ferreira, M.S.; Sartori, M. N.; Oliveira R.R.; Güven, O.; Moura, E.A.B. Short vegetal-fiber reinforced HDPE—A study of electron-beam radiation treatment effects on mechanical and morphological properties. *Applied Surface Science* 310 (2014) 325–330.
13. Güven, O.; Monteiro, S.N.; Moura, E.A.B.; Drelich, J.W. Re-Emerging Field of Lignocellulosic Fiber – Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation. *Polymer Reviews*, 1-35, 2016, doi:10.1080/15583724.2016.1176037
14. M. R. Kamal., H. Garmabi, S. Hozhabr and L. Arghyris, *Polym. Eng. Sci.*, (35) (1995).
15. Walling, N. and Kamal, M. R., *Adv. Polym. Technol.* 5 (1995) 269.
16. Prasad, A. and Jackson, P., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 75 (1996) 281.