
	<p>Universidade Federal de Campina Grande</p> <p>Centro de Ciências e Tecnologia</p> <p>Programa de Pós-Graduação em Engenharia</p> <p>Química</p>	
---	--	---

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA EXPANSÃO E ESFOLIAÇÃO DA
MONTMORILONITA EM NANOCOMPÓSITO DE PVC**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Andréia Marta Vale Cabral

CAMPINA GRANDE
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANDRÉIA MARTA VALE CABRAL

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXPANSÃO E ESFOLIAÇÃO DA
MONTMORILONITA EM COMPÓSITO DE PVC

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPINA GRANDE
2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C117a Cabral, Andréia Marta Vale.
2009 Avaliação da eficiência da expansão e esfoliação da montmorilonita em compósito de PVC / Andréia Marta Vale Cabral. — Campina Grande, 2009. 76 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

1. MVC. 2. Agitação. 3. Expansão. 4. Esfoliação. 5. Nanocompósito. I.
Titulo.

CDU - 66.095.26(043)

ANDRÉIA MARTA VALE CABRAL

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXPANSÃO E ESFOLIAÇÃO DA
MONTMORILONITA EM COMPÓSITO DE PVC

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Recursos Naturais e Meio Ambiente

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB
2009

ANDRÉIA MARTA VALE CABRAL

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA EXPANSÃO E ESFOLIAÇÃO DA
MONTMORILONITA EM COMPÓSITO DE PVC

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: ____/____/____

EXAMINADORES:

Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(Orientadora – UFCG/CCT/ UA EQ)

Dr. Fabricio Machado Silva
(Examinador externo – UnB)

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
(Examinador interno – UFCG/CCT/ UA EQ)

Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão
(Examinador interno – UFCG/CCT/ UA EQ)

CAMPINA GRANDE – PB
2009

Dedico a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

A minha família: meus pais, irmãos, avós, tios e tias, que sempre acreditaram no meu sucesso, me apoiando e incentivando.

Ao meu marido, pelo apoio, incentivo e compreensão.

A minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pelos ensinamentos e dedicação.

À Braskem, por contribuir com meu desenvolvimento profissional.

RESUMO

Este trabalho tem como finalidade avaliar a influência dos tempos de agitação na eficiência da esfoliação de argilas montmorilonitas em compósitos de policloreto de vinila (PVC) preparados pelo processo de polimerização *“in situ”*. O trabalho foi realizado em duas etapas. Na **1ª. Etapa** foram realizados testes de expansão com 3 diferentes tipos de argila em monocloreto de vinila (MVC): Nanocor I-24, Cloisite 30B e Bentonita sódica, as quais foram utilizadas para avaliar o grau de expansão em MVC de cada um dos tratamentos em diferentes tempos de agitação: 2, 4 e 6 h. Após agitação, cada um dos sistemas foi mantido em observação por três dias para se avaliar as modificações de volume da argila decantada no reator. Na **2ª. Etapa** foi estudada a influência dos tempos de agitação para esfoliação da argila. Parte 1: Uso das argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B, para comparar a influência dos tempos de agitação para esfoliação e caracterizadas por difratometria de raios x (DRX); Parte 2: Uso da argila Cloisite 30B para avaliar a influência dos tempos de agitação na morfologia dos compósitos gerados e caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foi utilizado o mesmo procedimento experimental para gerar as amostras dos compósitos PVC-argila das partes 1 e 2: adicionou-se inicialmente argila em MVC ao reator, em seguida manteve-se a mistura sob agitação à pressão e temperatura constantes por tempo pré-definido. Os resultados obtidos na 1ª. etapa demonstraram que a Cloisite 30B possui maior capacidade de expandir em MVC, o que deve estar associado ao seu modificador orgânico, e que a bentonita sódica não expandiu. Verificou-se também a influência do tempo de agitação para expansão das argilas e que o maior percentual de expansão foi atingido para tempo de agitação de 4 horas. Os resultados da 2ª. etapa indicaram que os tempos de agitação apresentaram influência similar para a esfoliação e morfologia das argilas em estudo, identificados nas análises DRX e MET. Com base nos resultados, conclui-se que o tipo de argila e tempos de agitação estudados influenciam o grau de expansão das argilas em MVC, e que os tempos de agitação nas etapas de expansão da argila no MVC e de dispersão de água e aditivos são importantes para a esfoliação das argilas na matriz de PVC.

Palavras chave: argilas, MVC, agitação, expansão, esfoliação, nanocompósito

ABSTRACT

This study aims to evaluate the influence of the time of agitation on the exfoliation efficiency of the montmorillonite clays in polyvinyl Chloride (PVC) composites, prepared by the "in situ" polymerization process. The work was performed in 2 steps. In 1st. Stage: Tests of expansion with 3 different types of clays in monovinyl chloride (MVC): Nanocor I-24, Cloisite 30B and sodium bentonite, which were used to assess the degree of expansion in MVC of each of them at different times of agitation: 2, 4 and 6 h. After agitation, each system was kept in observation for 3 days to evaluate the changes in the decanted volume of the clay in the reactor. 2nd. Stage: The influence of the time of agitation for the clay exfoliation. Part 1: Nanocor I-24 and Cloisite 30B clays were used to compare the influence of the time of agitation for exfoliation and characterized by XRD, Part 2: Cloisite 30B clay used to evaluate the influence of the time of agitation in the morphology of the composites generated and characterized by TEM. We used the same experimental procedure to generate the samples of PVC-clay composites in parts 1 and 2: we added initially MVC and clay into the reactor, and then the mixture was kept in agitation with constant pressure and temperature in the pre-defined time. Then, water and other additives were added, and we kept the mixture in agitation with constant pressure and temperature in the pre-defined time. After this period, the system was heated to initiate the polymerization of the MVC. The results obtained in step 1 showed that Cloisite 30B has greater capacity to expand in the MVC, which should be linked to its organic modifier. The influence of the time of agitation for the expansion of the clays was also verified and the higher percentage of expansion was reached in 4 hours of the time of agitation. The results of step 2 indicated that the clays in study have similar influence to the morphology and exfoliation for the time of agitation; it was identified in XRD and TEM analysis. Based on the results, we conclude that the type of the clay and the time of agitation studied influence the degree of expansion of clays in MVC, and that the times of agitation in the stages of expansion of clay in MVC and dispersion of water and additives are important for the exfoliation of the clays in PVC matrix.

Keywords: clay, MVC, agitation, expansion, exfoliation, nanocomposites

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE QUADROS	15
1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Considerações Gerais	16
1.2. Objetivos	19
1.2.1 Objetivo Geral	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Tipos de nanocompósitos	20
2.2 Estrutura e propriedades de silicatos lamelares	22
2.3. Montmorilonita e troca iônica	24
2.4. Estrutura dos nanocompósitos	27
2.4.1. Microcompósito	27
2.4.2. Estrutura intercalada	28
2.4.3. Estrutura esfoliada ou delaminada	28
2.5. Métodos de preparação de nanocompósitos	29
2.5.1. Intercalação do polímero em solução	29
2.5.2. Polimerização intercalativa <i>in situ</i>	30
2.5.3. Intercalação por fusão (melt-blending)	30
2.6 Nanocompósitos de PVC-argila	33
2.6.1. Processo de polimerização em suspensão.....	35
2.6.2. Processo de polimerização em emulsão	35
2.6.3. Processo de polimerização em micro-suspensão.....	36
2.7. Técnicas usadas para caracterização de nanocompósitos	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Materiais	41
3.2. Metodologia	42
3.2.1- 1ª Etapa – Testes de expansão de argilas em MVC.....	43
3.2.2. 2ª Etapa – Influência dos tempos de agitação para esfoliação da argila.....	45
3.2.3. Caracterização das amostras	48
3.2.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	48
3.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
4. RESULTADOS	49
4.1 Resultados da 1ª. Etapa: Testes de expansão de argilas em MVC	49
4.1.1 Avaliação da expansão de 3 diferentes tipos de argila em MVC	49
4.1.1.1. Argila Nanocor I-24	49
4.1.1.2. Argila Cloisite 30B.....	52
4.1.1.3. Argila Bentonita Sódica	55
4.1.2. Avaliação para diferentes tempos de agitação	58
4.2 Resultados da 2ª. Etapa: Influência dos tempos de agitação para esfoliação da argila	59
4.2.1 Parte 1: Argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B.....	59

4.2.2 Parte 2: Argila Cloisite 30B.....	63
5. CONCLUSÕES	70
6- SUGESTÕES.....	72
REFERÊNCIAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resistência à flamabilidade de a) nanocompósito polímero-argila e b) polímero convencional. Fonte: referência (BEYER , 2006).....	17
Figura 2 - Ilustração da estrutura de um nanotubo de carbono. Fonte: referência (FAVIER, 1999).....	19
Figura 3 - Micrografia eletrônica de transmissão de nanofibras de celulose (barra de escala: 1 µm). Fontes: (FAVIER, 1999 e CHAZEAU, 1999).....	20
Figura 4 - a) Estrutura de 2:1 filossilicatos e b) imagem em 3 dimensões de um cristal de Montmorilonita. Referência (RAY, 2005).....	21
Figura 5 - Estrutura básica de um cristal de Montmorilonita e suas variações morfológicas a partir de uma forma hexagonal perfeita. Adaptado da referência (YALCIN, 2004).....	22
Figura 6 - Estrutura química da montmorilonita. Fonte: referência FISCHER, 2003).....	24
Figura 7 - Ilustração esquemática de uma reação de troca iônica. Fonte: referência (FISCHER, 2003).....	25
Figura 8 - Ilustração esquemática de um nanocompósito polímero-argila com folhas de argila completamente dispersas dentro da matriz polimérica.....	26
Figura 9 - Ilustração esquemática dos diferentes tipos de compósitos formados pela interação entre silicatos lamelares e polímeros: a) microcompósitos com separação de fases; b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado. Fonte: referência (RAY , 2005).....	27
Figura 10 - Estrutura do MMT-C18 (ZHANG, 2003).....	31
Figura 11 - Estrutura do MMT-2C18 (ZHANG, 2003).....	31
Figura 12 - MET (x 100.000) do nanocompósito PVC/ Na ⁺ -MMT. (3phr) (CHEN, 2006).....	32
Figura 13 - MET (x 200.000) do nanocompósito PVC/O-MMT. (3phr) (CHEN, 2006).....	32
Figura 14 - Diagramas esquemáticos da formação de partículas de polímero no processo da polimerização: (a) PVC puro e (b) nanocompósito de PVC/O-MMT (YANG, 2004).....	36

Figura 15 - Exemplos de difratogramas de raios-X de: (a) microcompósito (fases separadas) de fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de polietileno de alta densidade; (b) nanocompósito intercalado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de poliestireno e (c) nanocompósito esfoliado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de borracha de silicone (ALEXANDRE ,2000).....	37
Figura 16 - Imagens representativas obtidas por MET de nanocompósitos polímero-argila apresentando estrutura a) intercalada e b) esfoliada.....	38
Figura 17 - Diagrama de bloco das etapas do trabalho de dissertação.....	41
Figura 18 - Diagrama de bloco das etapas do trabalho de dissertação.....	42
Figura 19 – Diagrama de blocos da 1ª etapa.....	43
Figura 20 – Etapas do experimento da 1ª etapa: a) argila adicionada ao reator; b) argila + MVC sob agitação no reator; c) argila + MVC após estabilização do volume (3 dias).....	43
Figura 21 - Diagrama de blocos do procedimento experimental.....	45
Figura 22 - Volume inicial de argila Nanocor I-24 no reator.....	49
Figura 23 - Volume final da argila Nanocor I-24 após estabilização do sistema.....	49
Figura 24 - Volume da argila Nanocor I-24 em função do tempo após o término da agitação.....	50
Figura 25 - Porcentagem de argila Nanocor I-24 expandida em função do tempo.....	50
Figura 26 - Volume inicial de argila Cloisite 30B no reator.....	52
Figura 27 - Volume final da argila Cloisite 30B após estabilização do sistema.....	52
Figura 28 - Volume da argila Cloisite 30B em função do tempo após o término da agitação.....	53
Figura 29 - Porcentagem de argila Cloisite 30B expandida em função do tempo.....	53
Figura 30 - Volume inicial de argila Bentonita sódica no reator.....	55
Figura 31 - Volume final da argila Bentonita sódica após agitação, estabilização do sistema e 3 dias sob avaliação.....	56
Figura 32 - Porcentagem de argila Bentonita expandida em função do tempo.....	56

Figura 33 – Expansão da argila Nanocor I-24 ao longo do tempo, após interrompida a agitação.....	57
Figura 34 – Expansão da argila Cloisite 30B ao longo do tempo, após interrompida a agitação.....	57
Figura 35: Difratoograma de Raios-X da Argila: Nanocor I-24, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água + aditivos = 2 h.....	59
Figura 36: Difratoograma de Raios-X da Argila: Nanocor I-24, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 4 h.....	60
Figura 37: Difratoograma de Raios-X da Argila: Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 2 h.....	61
Figura 38: Difratoograma de Raios-X da Argila: Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 4 h.....	62
Figura 39: Micrografias obtidas por Microscopia Eletronica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0; Tempo de agitação água +aditivos = 0.....	63
Figura 40: Micrografia obtida por Microscopia Eletronica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0 h; Tempo de agitação água +aditivos = 1 h.....	64
Figura 41: Micrografia obtida por Microscopia Eletronica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0 h; Tempo de agitação água +aditivos = 2 h.....	65
Figura 42: Micrografia obtida por Microscopia Eletronica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 2 h; Tempo de agitação água +aditivos = 0 h.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informação sobre as diferentes MMT's caracterizadas via difração de raios-X e TGA.....	31
Tabela 2 - Tempos de agitação - amostras parte 1	45
Tabela 3 - Tempos de agitação - amostras parte 2	46
Tabela 4 - Volume de argila Nanocor I-24 - experimento de expansão pelo MVC..	48
Tabela 5 - Volume de argila Cloisite 30B - experimento de expansão pelo MVC.....	51
Tabela 6 - Volume de argila Bentonita sódica - experimento de expansão pelo MVC.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Exemplo de cristais lamelares hospedeiros suscetíveis à intercalação por um polímero.....	20
Quadro 2 – Estrutura química de 2:1 Filossilicatos mais comumente utilizados.....	23

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente de alto impacto tecnológico. Isso devido ao fato destes materiais apresentarem pelo menos um dos componentes em escala nanométrica. Especificamente, a carga inorgânica, que leva a constituição de materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores devido a apresentar uma estrutura de área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e, por isso, uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material (ESTEVES, 2004 e OU, 1998). Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que resulta da sinergia entre os componentes (ESTEVES, 2004).

Para que as propriedades sejam efetivas, é necessário que esses polímeros reforçados apresentem uma intensa interação na interface entre os dois materiais (polímero e carga).

Para obter um bom estado de dispersão no sistema e otimização de desempenho, é necessário uma boa interação dos materiais inorgânicos com polímeros orgânicos. Porém, isto geralmente não ocorre. Por este motivo, tratamentos prévios de superfícies das argilas com modificadores orgânicos são utilizados como forma de solucionar este problema.

Nesse trabalho, a ênfase foi dada ao processo de preparação de nanocompósitos de policloreto de vinila (PVC)/argila através da metodologia de polimerização *in situ*. Sendo assim, torna-se necessário discutir sobre as particularidades de cada um dos três processos usuais de polimerização do PVC, que são: polimerização em suspensão, polimerização em emulsão e micro-suspensão.

Conforme a aplicação pretendida, podem ser utilizados diversos tipos de cargas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como a resistência térmica ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns encontram-se os carbonatos, sulfatos, alumino-silicatos e os óxidos

metálicos (ORIAKHI, 2000). Entre estas cargas, as argilas ou alumino-silicatos lamelares são as que têm sido mais estudadas devido a sua importância tecnológica na área de materiais de alto desempenho. Estas cargas são sistemas bidimensionais constituídos por unidades lamelares onde os sítios intersticiais correspondem às suas regiões interlamelares, o qual permite que monômeros sejam intercalados e, posteriormente polimerizados, por polimerização *in situ*. Isso se deve principalmente aos silicatos lamelares apresentar importantes vantagens, tais como: (a) apresentar estrutura lamelar consistente em duas lamelas de sílica tetraédricas, (b) galerias normalmente ocupadas por cátions hidratados, (c) os monômeros serem introduzidos nas galerias facilmente por troca iônica e (d) o material inorgânico hospedeiro é inativo, o qual permite que a polimerização seja controlada (JIA et al., 2002).

Dentre todos os potenciais precursores de nanocompósitos, aqueles baseados em argila e silicatos lamelares têm sido os mais amplamente investigados, provavelmente devido ao fato de que o material de partida (argila) pode ser facilmente encontrado e porque a sua química de intercalação já vem sendo investigada por um longo período de tempo (ALEXANDRE et al., 2000).

Os nanocompósitos de polímero-cristal lamelar apresentam estrutura de área superficial elevada, promovendo assim uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica. Sendo assim, como partículas de tamanho nanométrico são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, esses nanocompósitos exibem melhoria significativa das propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e físico-químicas quando comparados ao polímero puro ou aos compósitos convencionais (micro e macrocompósitos) (USUKI, 1995 e REN, 2005). Tais propriedades incluem, por exemplo, aumento na resistência mecânica e resistência ao calor, além da diminuição da permeabilidade a gases e flamabilidade (ALEXANDRE et al., 2000). A Figura 1 mostra um exemplo da resistência à flamabilidade de um nanocompósito polímero-argila.

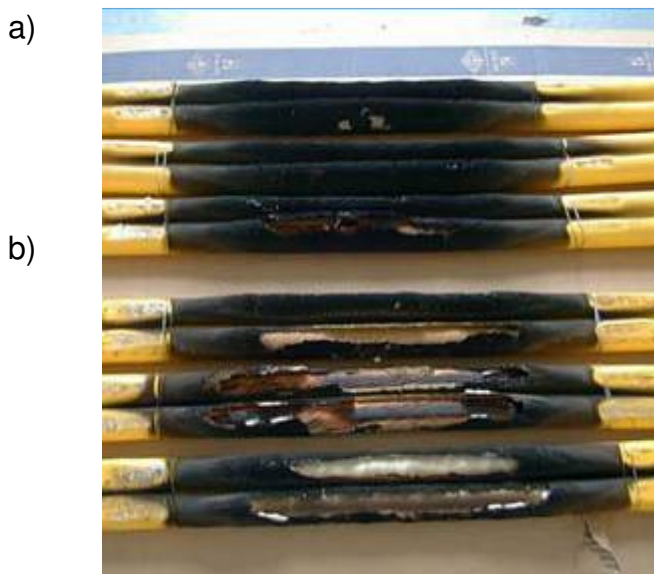


Figura 1 - Resistência à flamabilidade de a) nanocompósito polímero-argila e b) polímero convencional.

Fonte: referência (BEYER, 2006).

A forte interação interfacial entre a matriz polimérica e a superfície dos silicatos lamelares consiste na principal razão pela qual se observa excelentes propriedades nos nanocompósitos de polímeros-silicato lamelares, quando comparado aos compósitos convencionais (CHEN, 2002 e RAY, 2005).

As propriedades de materiais poliméricos tais como resistência ao calor, resistência mecânica e ao impacto, ou baixa permeabilidade a gases, podem ser modificadas a partir da adição de cargas constituídas por uma variedade de compostos inorgânicos sintéticos e/ou naturais. Entretanto, os materiais resultantes podem ser considerados apenas como polímeros reforçados, visto que não há, ou há muito pouco, interações entre os dois componentes misturados. Para que as propriedades oriundas da adição da carga ao polímero sejam efetivas, é necessário que esses polímeros reforçados apresentem uma intensa interação na interface entre os dois materiais (polímero e carga). Em geral, os elementos de reforço macroscópicos possuem imperfeições na sua estrutura que tornam a interação entre os dois materiais na interface pouco eficiente, sendo que a quase perfeição estrutural pode ser alcançada à medida que os elementos de reforço se tornam de dimensões cada vez menores. Portanto, pode ser esperado que a maximização das propriedades obtidas pela adição de elementos de reforço em compósitos será

obtida se as suas dimensões alcançarem níveis atômicos ou moleculares (FISCHER, 2003).

Em geral, o espaçamento basal ou espaço interlamelar de silicatos lamelares é menor que o raio de giro das cadeias poliméricas, assim, tem-se dificuldade da inserção das cadeias poliméricas nesse espaço. Além disso, o caráter hidrofóbico do polímero diminui ainda mais a possibilidade da preparação de nanocompósitos pela simples mistura dos componentes. Entretanto, através da técnica de esfoliação se permite a formação de nanocompósitos se o polímero for solúvel em um determinado solvente, no qual o componente inorgânico possa ser delaminado.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência da esfoliação de argilas montmorilonitas em compósitos de PVC preparados pelo processo de polimerização *“in situ”*, utilizando métodos difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a caracterização das amostras.

1.2.2 Objetivos específicos

Avaliar a influência dos seguintes parâmetros na esfoliação de argilas na matriz polimérica:

- Tipo de argila no grau de expansão em monocloreto de vinila (MVC).
- Tempo de agitação no grau de expansão em monocloreto de vinila (MVC).
- Tempo de agitação nas etapas de expansão da argila no MVC e de dispersão na água e outros aditivos.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tipos de nanocompósitos

Distinguem-se tipos de nanocompósitos, dependendo do número de dimensões das partículas dispersas que se encontram na faixa nanométrica.

Quando as três dimensões estão na ordem de nanômetro, as nanopartículas são chamadas isodimensionais. Como exemplo, pode ser citado as nanopartículas esféricas de sílica obtidas por método sol-gel *in situ* (MARK, 1993 e ALEXANDRE et al., 2000) ou pela polimerização promovida diretamente sobre a sua superfície (WERNE, 1999). Esse conceito também pode incluir *nanoclusters* semicondutores (HERRON et al., 1998) e outros (ALEXANDRE et al., 2000).

Quando duas dimensões estão na escala de nanômetro e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, temos os nanotubos ou nanofibras (*whiskers*). Exemplos de estruturas desse tipo são os nanotubos de carbono (BROZA et al., 2007), Figura 2, ou nanofibras (*whiskers*) de celulose (FAVIER et al., 1999 e CHAZEAU et al., 1999), Figura 3, os quais são extensivamente estudados como nanocargas de reforço fornecendo materiais com propriedades excepcionais.

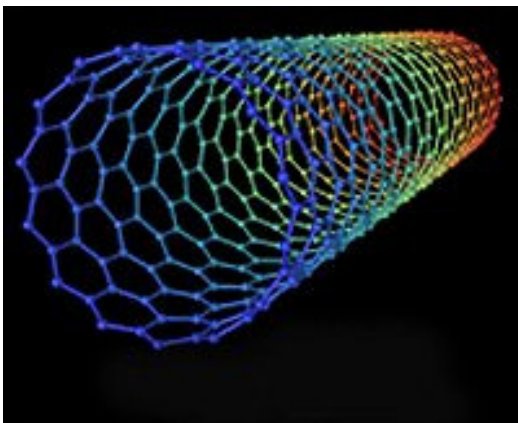


Figura 2 - Ilustração da estrutura de um nanotubo de carbono.

Fonte: referência (BROZA et al., 2007).

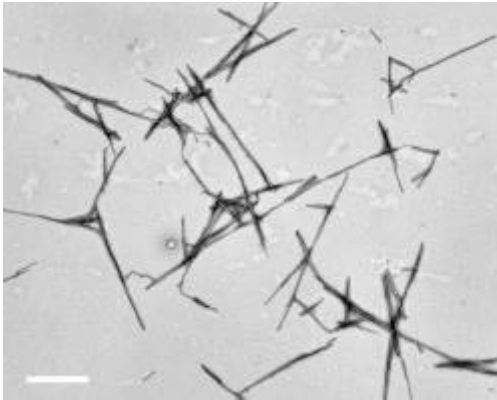


Figura 3 - Micrografia eletrônica de transmissão de nanofibras de celulose (barra de escala: 1 μm).

Fontes: (FAVIER et al., 1999 e CHAZEAU et al., 1999).

O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por apenas uma das dimensões em escala nanométrica. Nesse caso, a nanocarga é constituída de folhas de espessura de cerca de 1,0 nanômetro e comprimento de centenas a milhares de nanômetros. Essa família de compósitos pode ser agrupada sob o nome de nanocompósitos de polímero-cristal lamelar. Esses materiais são quase que exclusivamente obtidos através da intercalação do polímero (ou um monômero subsequente polimerizado) dentro das galerias dos cristais lamelares hospedeiros. Existe uma ampla variedade de cargas dessa espécie, tanto sintéticas como naturais, que são capazes, sob condições específicas, de intercalar um polímero. O quadro 1 apresenta uma lista de possíveis cristais lamelares hospedeiros.

Quadro 1 - Exemplo de cristais lamelares hospedeiros suscetíveis à intercalação por um polímero. Fonte: (ALEXANDRE et al., 2000).

Natureza química	Exemplos
Elemento	Grafite
Chalcogenetos metálicos	$(\text{PbS})_{1,18}(\text{TiS}_2)_2$, MoS_2
Óxidos de carbono	Óxido de grafite
Fosfatos metálicos	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)$
Argilas e silicatos lamelares	Montmorilonita, hectorita, saponita, fluoromica, etc.
Hidróxidos de dupla lamela	$\text{M}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; M = Mg, Zn

2.2 Estrutura e propriedades de silicatos lamelares

Os silicatos lamelares comumente utilizados na preparação de nanocompósitos polímero-silicato lamelar pertencem à família estrutural dos 2:1 filossilicatos. Sua estrutura cristalina consiste em lamelas bidimensionais, onde uma folha central octaédrica de alumina (AlO_6) encontra-se ligada a dois tetraedros externos de sílica (SiO_4) de forma que os íons oxigênio da folha octaédrica também pertencem às folhas tetraédricas (ALEXANDRE et al., 2000), conforme apresentado na Figura 4.

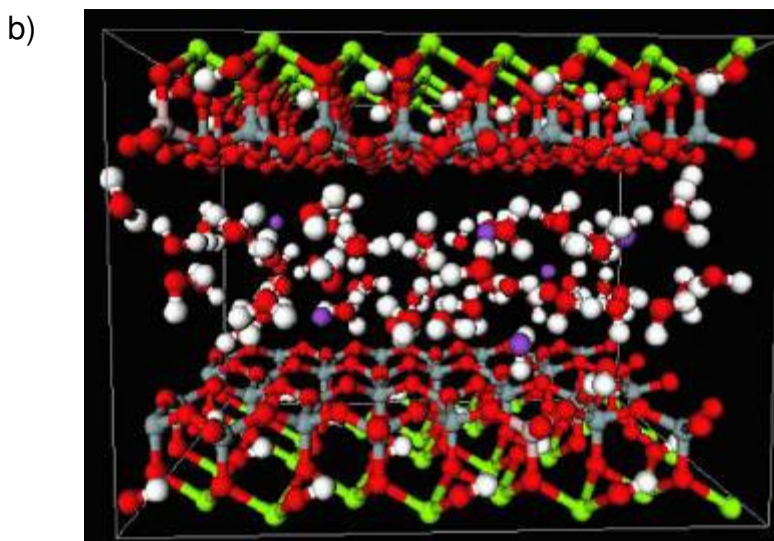
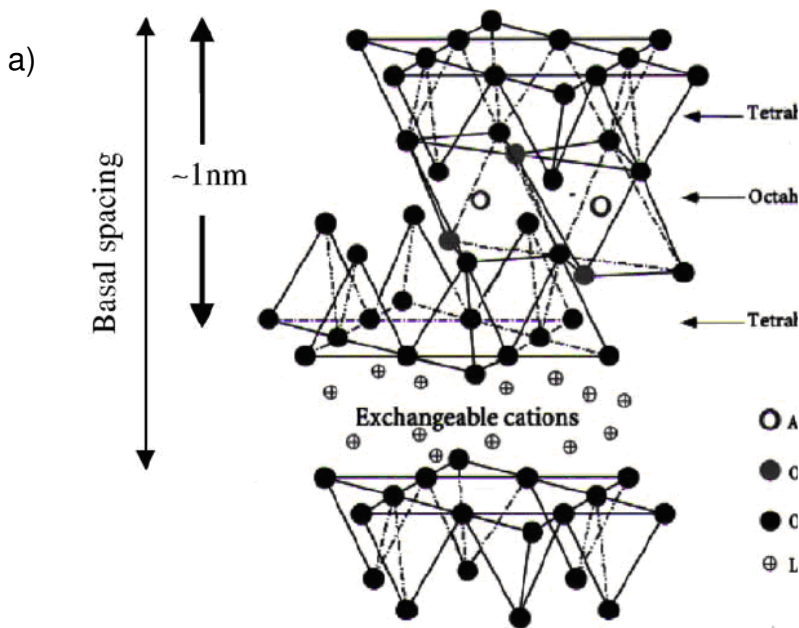


Figura 4 - a) Estrutura de 2:1 filossilicatos e b) imagem em 3 dimensões de um cristal de Montmorilonita. Fonte: Referência (RAY, 2005).

Outros metais, como o magnésio, podem substituir o alumínio na estrutura do cristal. A espessura da lamela é de cerca de 1,0 nanômetro, e as dimensões laterais dessas lamelas podem variar entre 30 nanômetros e alguns microns ou mais, dependendo do silicato em questão, conforme mostra a Figura 5. Essas camadas são auto-organizadas na forma de placas empilhadas com um *gap* de energia de ligação de Van der Waals (forças intermoleculares de atração/repulsão) regular entre elas, chamado de interlamela ou galeria.

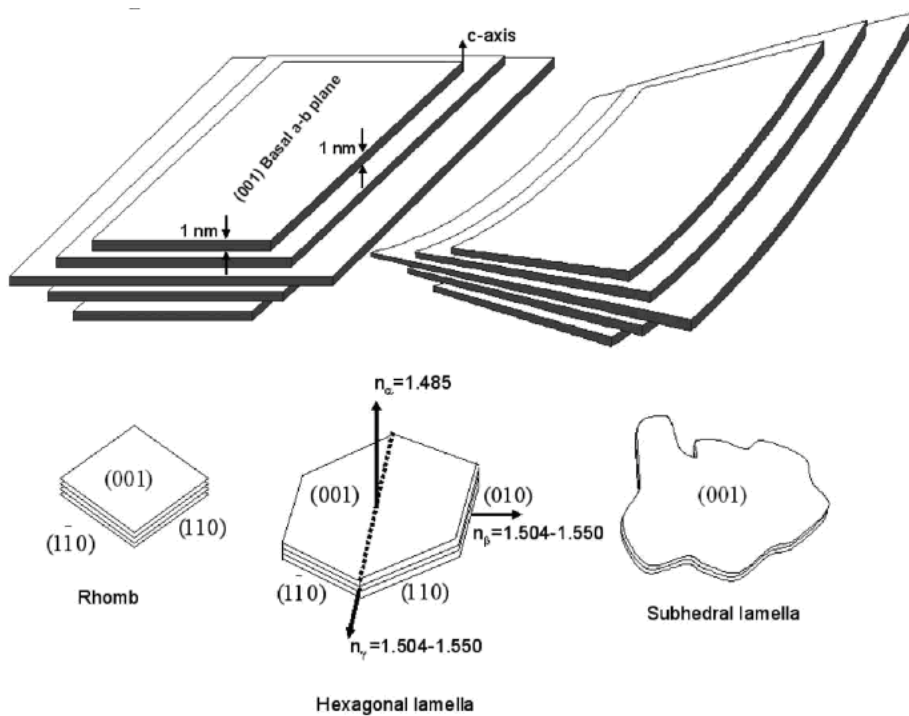


Figura 5 - Estrutura básica de um cristal de Montmorilonita e suas variações morfológicas a partir de uma forma hexagonal perfeita.

Fonte: referência (YALCIN et al., 2004).

A substituição isomórfica dentro das lamelas (por exemplo, Al^{3+} substituído por Mg^{2+} ou por Fe^{3+} , ou Mg^{2+} substituído por Li^+) origina cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions situados na interlamela. Como as forças que sustentam essas placas lamelares são relativamente fracas, a intercalação de pequenas moléculas entre as lamelas é facilitada. Para tornar esses filossilicatos hidrofílicos mais organofílicos, os cátions aprisionados nas interlamelas podem ser substituídos por surfactantes catiônicos, tais como alquilamônio ou alquilfosfônio. A argila modificada por esses cátions orgânicos (organo-argila) torna-se então organofílica e apresenta uma diminuição na sua energia superficial, sendo, portanto, mais compatível com polímeros orgânicos. Desta forma, materiais poliméricos

podem ser intercalados dentro das galerias, sob condições experimentais bem definidas.

A montmorilonita, hectorita e saponita são os silicatos lamelares mais comumente utilizados e suas fórmulas químicas são mostradas no Quadro 2. Dentre esses, a montmorilonita destaca-se na utilização para obtenção de nanocompósitos polímero-argila.

Quadro 2 - Estrutura química de 2:1 Filossilicatos mais comumente utilizados.

2:1 Filossilicato	Fórmula Geral
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

2.3 Montmorilonita e troca iônica

A montmorilonita é constituída por camadas compostas de duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ , conforme representado na figura 6. Se o cátion predominante é o Ca^{2+} , a argila é denominada de bentonita cálcica e se o cátion é o Na^+ , recebe a denominação de bentonita sódica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions supracitados, encontradas no Brasil. A fórmula química de montmorilonita sódica é $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$.

Esse tipo de argila possui uma área superficial de cerca de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (PEPRNICEK, 2006) e é caracterizado por uma moderada carga superficial negativa, conhecida como capacidade de troca de cátion (CEC), expressa em meq/100 g. A carga da lamela não está localizada homoganeamente e varia de lamela para lamela, portanto, deve ser considerado um valor médio englobando todo o cristal. Proporcionalmente, mesmo se uma pequena parte dos cátions que balanceiam a carga estiver localizada na superfície externa do cristalito, a maioria desses cátions passíveis de troca está localizada dentro das galerias. Quando cátions hidratados são substituídos por cátions orgânicos, tais como a maioria dos cátions alquilamônio

(volumosos), estes usualmente resultam em um maior espaçamento interlamelar (FISCHER, 2003).

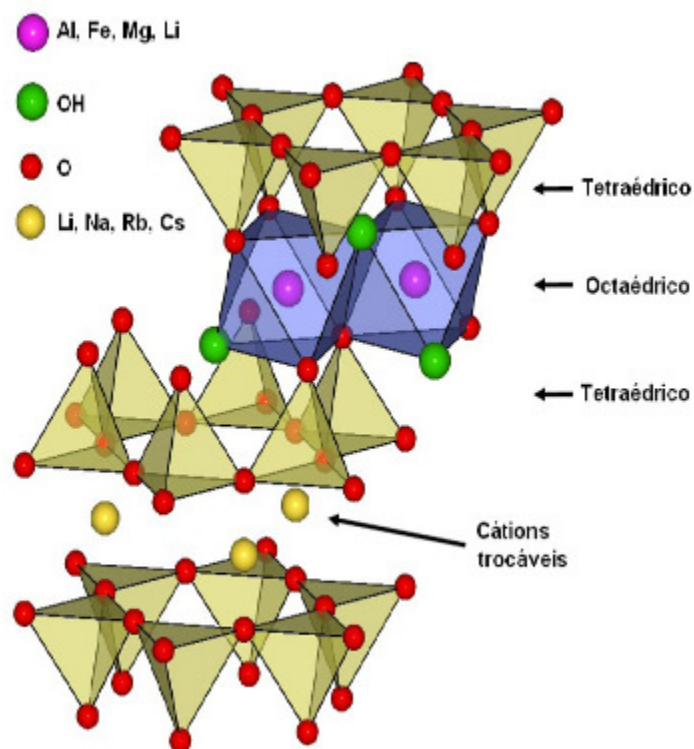
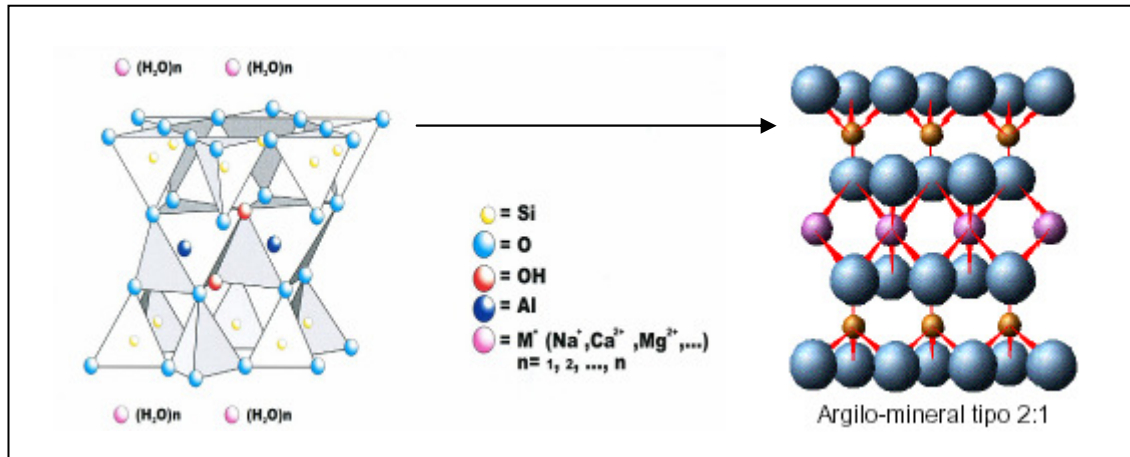


Figura 6 - Estrutura química da montmorilonita. Fonte: referência (FISCHER, 2003).

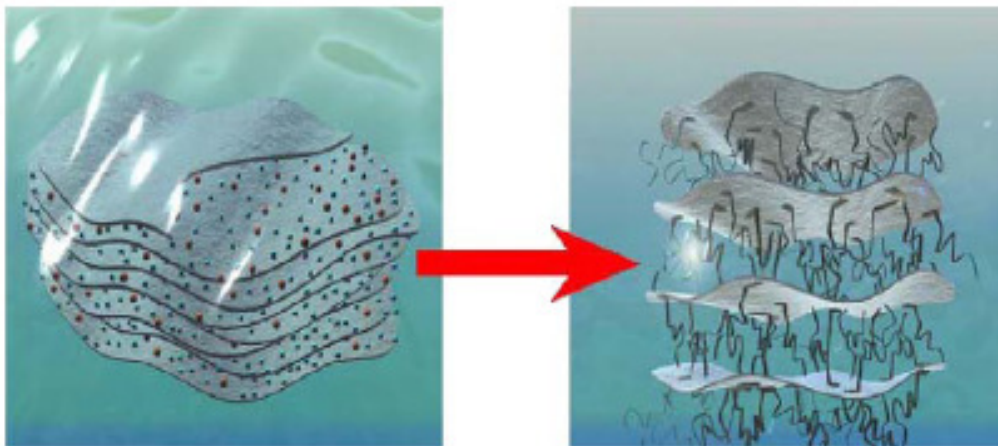


Figura 7 - Ilustração esquemática de uma reação de troca iônica.

Fonte: referência (FISCHER, 2003).

Conforme ilustra a Figura 7, os íons inorgânicos relativamente pequenos (sódio) são substituídos por cátions orgânicos mais volumosos (por exemplo, cátions alquilamônio). A reação de troca iônica tem duas conseqüências: primeiro, a distância entre as interlamelas é aumentado, permitindo a movimentação da cadeia polimérica entre elas e segundo, as propriedades da superfície de cada lamela são modificadas de hidrofílica para hidrofóbica (FISCHER, 2003).

Além disso, as argilas modificadas com cátions orgânicos (organo-argilas) são importantes para obtenção de nanocompósitos com propriedades diferenciadas, pois apresentam grupos funcionais capazes de reagir ou interagir de forma mais eficiente com monômeros, oligômeros ou polímeros em uma etapa subsequente para separar completamente as lamelas umas das outras e/ou para formar materiais com as lamelas homoganeamente dispersas na matriz polimérica, como mostra a Figura 8.

O equilíbrio das estruturas de nanocompósitos polímero-silicato lamelar, em particular aqueles com silicatos lamelares organicamente modificados, ocorrem em função da natureza do polímero (polar ou apolar) e da densidade de carga do silicato lamelar, bem como do comprimento da cadeia e estrutura do cátion surfactante (WANG et al., 2001). Xiucuo et al propôs que as polaridades da superfície do polímero e da organo-argila devem ser similares, com o propósito de que o polímero expanda completamente e intercale os tactóides da organo-argila (HAYAN et al., 2004).

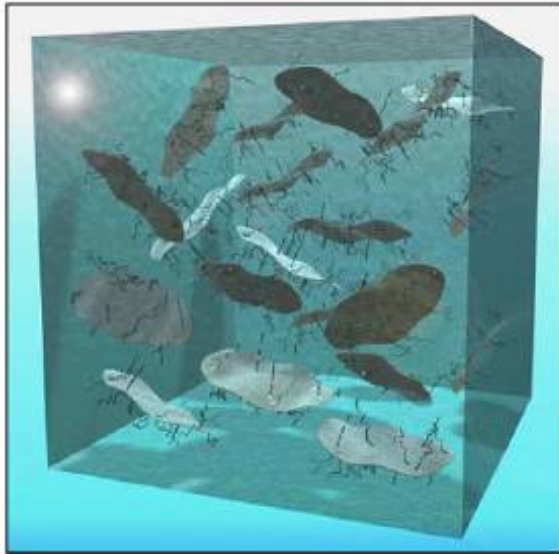


Figura 8 - Ilustração esquemática de um nanocompósito polímero-argila com folhas de argila completamente dispersas dentro da matriz polimérica.

Fonte: referência (FISCHER, 2003).

Apesar do pré-tratamento de modificação da argila com cátions orgânicos aumentar o custo da argila, estas são, mesmo assim, uma matéria-prima relativamente barata com limitações de suprimento mínimas. Através do ponto de vista industrial, argilas organicamente modificadas são atrativas comercialmente, apresentando uma relação custo-benefício interessante, visto que podem ser alcançadas propriedades diferenciadas em um material (nanocompósito), tornando-o de alto valor agregado no mercado, a partir da adição de uma carga em pequena quantidade (2,0 a 5,0% da massa do polímero) e de baixo custo.

2.4 Estrutura dos nanocompósitos

Dependendo da natureza do componente utilizado (silicato lamelar, cátion orgânico e polímero), do método de preparação e da força de interação entre a organo-argila e o polímero, três principais tipos de compósitos podem ser termodinamicamente favoráveis:

2.4.1 Microcompósito

Quando o polímero é incapaz de intercalar entre as folhas de silicato, obtém-se um compósito com separação entre as fases, nas quais as propriedades são similares às dos microcompósitos convencionais, Figura 9a.

Na classe dos nanocompósitos, dois tipos de interação polímero-silicato lamelar podem ser observados.

2.4.2 Estrutura Intercalada

Na qual uma única (às vezes mais de uma) cadeia polimérica é intercalada entre as lamelas de silicato resultando em uma morfologia bem ordenada em multicamadas alternadas em lamelas inorgânicas e polímero, Figura 9b.

2.4.3 Estrutura Esfoliada ou Delaminada

Quando as lamelas de silicato são dispersas completamente e uniformemente em uma matriz polimérica, Figura 9c.

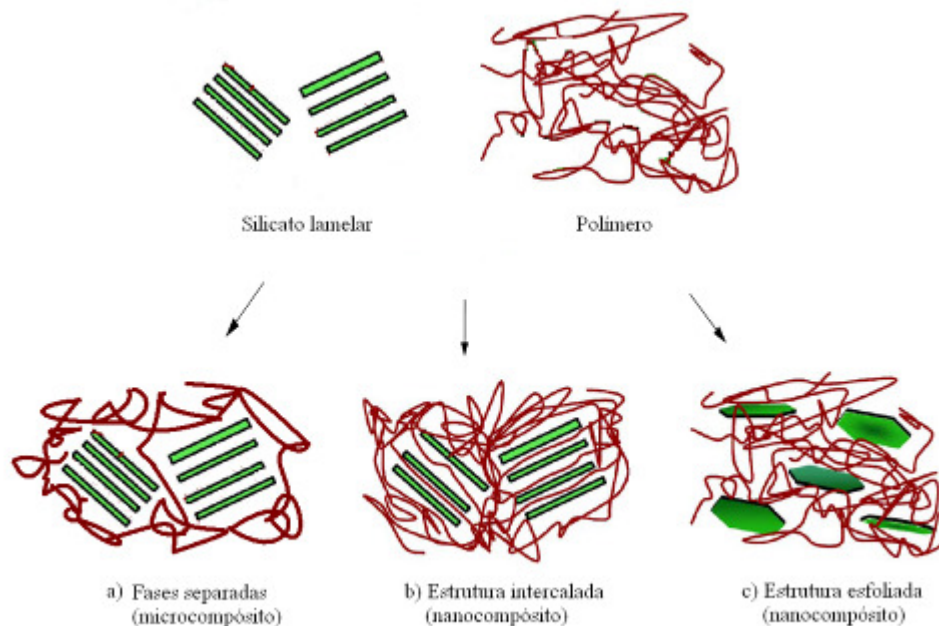


Figura 9 - Ilustração esquemática dos diferentes tipos de compósitos formados pela interação entre silicatos lamelares e polímeros: a) microcompósitos com separação de fases; b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado.

Fonte: referência (RAY et al., 2005).

Visto que as modificações nas propriedades do polímero em relação ao nanocompósito polímero-argila são observadas quando se obtém estruturas tanto esfoliadas (preferencialmente) quanto intercaladas, vários modelos e teorias têm sido desenvolvidos para prever a extensão da dispersão da argila na matriz

polimérica (JANG, 2005). Vaia e Giannelis (1997) propuseram que estruturas imiscíveis, intercaladas e/ou esfoliadas podem ser explicadas em termos das mudanças de energia livre associadas aos componentes de entropia e entalpia expressados como uma função do espaçamento interlamelar. Usando esse modelo, foi sugerido e provado experimentalmente que as estruturas intercaladas são obtidas em sistemas nos quais as interações polímero-argila são fracas e as estruturas esfoliadas são obtidas em sistemas onde as interações polímero-argila são favoráveis. Existem outros modelos, descritos na literatura (LYATSKAYA et al., 1998 e KIM et al., 2004), que relacionam a influência do tamanho da cadeia alquílica do surfactante (modificador orgânico da argila) e outros parâmetros, como a presença de compatibilizantes.

2.5 Métodos de preparação de nanocompósitos

Basicamente, os nanocompósitos polímero-silicato lamelar podem ser preparados a partir de três metodologias principais (ALEXANDRE et al., 2000):

2.5.1 Intercalação do polímero em solução

Esse método baseia-se em um sistema solvente no qual o polímero ou o pré-polímero é solúvel e as lamelas de silicato são expandidas. O silicato lamelar é inicialmente intumescido em um solvente, como água, clorofórmio, ou tolueno e, quando as soluções de polímero e de silicato lamelar são misturadas, as cadeias poliméricas intercalam e deslocam o solvente dentro das interlamelas do silicato. Após a remoção do solvente, a estrutura intercalada permanece, resultando em uma estrutura ordenada em multicamadas (nanocompósito). Entretanto, esse método permite a intercalação apenas em determinados pares polímero/solvente, sendo viável apenas para intercalação de polímeros com baixa (ou nenhuma) polaridade dentro das estruturas lamelares. Uma restrição a esse processo, do ponto de vista industrial, é que o método envolve o uso de solventes orgânicos, os quais são economicamente e ambientalmente inviáveis.

Na patente US2006/0155037A1 (HANNECART et al., 2006), encontra-se trabalhos que descrevem a síntese de resinas via extrusão, como o descrito. Este processo consiste em solubilizar o policloreto de vinila em uma mistura de solventes orgânicos, por exemplo, uma mistura de ciclohexanona/furfuril álcool na razão 1:1,

adicionar uma carga, especificamente filossilicatos sódicos ou com grupos modificadores, agitar a suspensão por um tempo predeterminado e filtrar ou evaporar o solvente e, posteriormente, secar a resina obtida. Os materiais preparados através desta técnica são caracterizados por apresentar uma completa esfoliação das lamelas do filossilicato organofílico na matriz polimérica do PVC, entretanto, o trabalho não reporta nenhum ganho nas propriedades mecânicas das resinas. Cabe destacar que, o processo descrito nesta patente conduz a uma esfoliação do filossilicato, mas o processo descrito e reivindicado para a preparação de nanocompósitos de PVC inviável do ponto de vista industrial e ecológico.

2.5.2 Polimerização intercalativa in situ

Nesse método, o silicato lamelar é intumescido no próprio monômero líquido ou em uma solução do monômero, dessa maneira a formação do polímero pode ocorrer entre as lamelas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento (ou radiação), pela difusão de um iniciador adequado, ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através de troca catiônica dentro da interlamela antes da etapa de expansão pelo monômero.

2.5.3 Intercalação por fusão (melt-blending)

O processo em questão envolve o aquecimento de uma mistura de polímero e silicato lamelar organicamente modificado à temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero. No estado fundido, as cadeias poliméricas penetram no interior das galerias entre as lamelas do silicato e, com isso, uma série de nanocompósitos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas podem ser obtidas, dependendo do grau de penetração das cadeias poliméricas dentro das galerias do silicato. Resultados experimentais indicam que o efeito da intercalação do polímero depende criticamente da funcionalização do silicato e das interações entre os constituintes. Uma das vantagens apresentadas é que nessa técnica não se requer o uso de solvente.

A preparação de nanocompósitos polímero-argila via *melt-blending* apresenta diversas vantagens em relação ao processo de intercalação do polímero em

solução. Por exemplo, a preparação por *melt-blending* é altamente específica para cada tipo de polímero, levando à obtenção de novos híbridos previamente inacessíveis. Além disso, a ausência de solvente faz do *melt-blending* um método ambientalmente correto e economicamente favorável para indústrias em relação à geração de resíduos, sendo esse o método mais viável do ponto de vista industrial (HAYAN et al, 2004 e JANG et al., 2005).

Se comparado ao *melt-blending*, o método de polimerização intercalativa *in situ* tem como vantagem a possibilidade de realizar uma nanodispersão mais homogênea da argila na matriz polimérica e, portanto, formar materiais com significativo acréscimo de desempenho e otimização de suas propriedades (GINZBURG et al., 2000 e BALAZS et al., 1998). Entretanto, como o processo de polimerização de cada monômero tem suas características especiais, as pesquisas relacionadas à polimerização intercalativa *in situ* ainda são relativamente escassas se comparadas ao método de *melt-blending*. Segundo Hayan et al. (2004), a técnica de polimerização *in situ* é capaz de realizar uma melhor intercalação do polímero em organo-argilas modificadas com uma diversidade de surfactantes orgânicos.

Já o método de intercalação do polímero em solução, pode ser um meio eficaz para se obter uma boa nanodispersão da argila na matriz polimérica, mas apresenta problemas ambientais devido à utilização de solventes orgânicos (JANG et al., 2005).

Baseado nesses conceitos, vários nanocompósitos polímero-argila podem ser preparados. A literatura cita, por exemplo, a obtenção de nanocompósitos de poliamida 6-argila (YANO et al., 1993), epóxi-argila (BURNSIDE et al., 1995), polímero acrílico/argila (SIKKA et al., 1996), poliestireno-argila (LEE et al., 1996 e BIASCI et al., 1994) e poli(cloreto de vinila)-argila (PEPRNICEK et al., 2006; HAYAN et al., 2004; GONG et al., 2004 e WAN et al., 2003).

Wan et al. sintetizou três tipos de nanocompósitos de policloreto de vinila (PVC)/montmorilonita (MMT) via *melt blending* de PVC com MMT- Na^+ (MMT sódica) e duas MMT's organicamente modificadas (MMT- C_{18} - trimetiloctadecil amônio e MMT- 2C_{18} - dimetildiotadecil amônio – Figuras 10 e 11) (ZHANG et al., 2003). Algumas informações dos nanocompósitos preparados são apresentadas na Tabela 1.

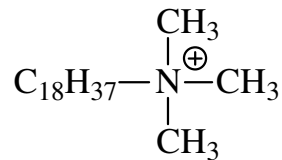


Figura 10 - Estrutura do MMT-C₁₈ (ZHANG et al., 2003).

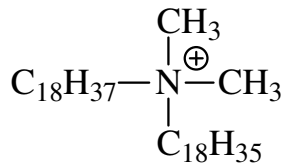


Figura 11 - Estrutura do MMT-2C₁₈ (ZHANG et al., 2003)

Tabela 1 - Informação sobre as diferentes MMT's caracterizadas via difração de raios-X e TGA. (retirado do artigo citado).

MMT	Distância Interlamelar (nm)	Temperatura de Decomposição (°C)	Alquilamônio (%)
Na ⁺ -MMT	1,2	-	-
MMT-C ₁₈	2	241	22
MMT-2C ₁₈	3,2	298	32

Observou-se que a argila encontrou-se parcialmente intercalada nos nanocompósitos de PVC/Na⁺-MMT, enquanto que, para os dois nanocompósitos de PVC/MMT modificados a argila encontrou-se parcialmente intercalada e esfoliada.

Chen et al. (2006) publicou um trabalho de preparação de nanocompósitos de PVC/montmorilonita sódica e orgânica (Na⁺-MMT e O-MMO, respectivamente) via *melt blending* através da utilização de um reômetro de torque Haake.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicam que MMT está parcialmente intercalado nos nanocompósitos de PVC/Na⁺-MMT e estão intercalados e esfoliados em PVC/O-MMT, conforme pode ser observado nas Figuras 12 e 13.

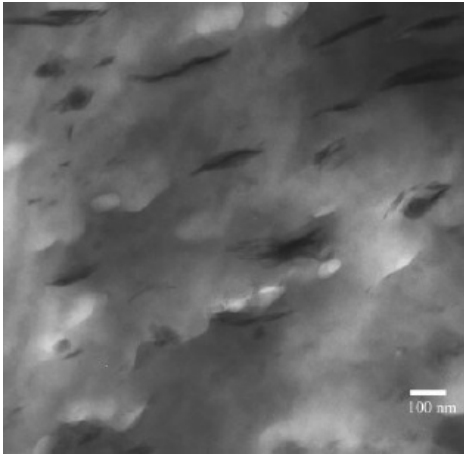


Figura 12 - MET (x 100.000) do nanocompósito PVC/ Na⁺-MMT. (3phr) (CHEN et al., 2006).

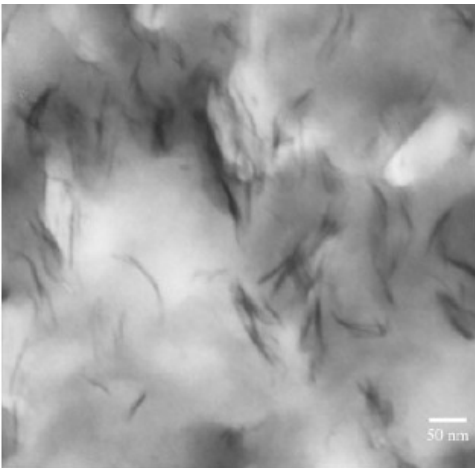


Figura 13 - MET (x 200.000) do nanocompósito PVC/O-MMT. (3phr) (CHEN et al., 2006).

A patente US2006/0264523A1 (LEE et al., 2006) descreve a preparação de resinas nanocompósito de policloreto de vinila usando compostos inorgânicos nanoestruturados e agentes surfactantes via *melt blending*. No trabalho, os inventores utilizam a combinação de diferentes cargas em escala nanométrica para modificar as propriedades mecânicas. Entretanto, no processo descrito os nanocompósitos de PVC preparados não apresentaram aumentos significativos nas propriedades mecânicas, tais como módulo de impacto, somente foi observada uma melhoria nas propriedades de anti-chama.

2.6 Nanocompósitos de PVC-argila

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um importante polímero comercial, que tem sido estudado e utilizado amplamente na área industrial por vários anos. Atualmente o

PVC, junto com os polietilenos, é o termoplástico com a mais ampla faixa de aplicações. Isso se deve, indubitavelmente, às suas excelentes propriedades mecânicas, alta compatibilidade com aditivos, processabilidade e baixo custo (BROZA et al., 2007 e BELTRÁN et al., 1999). Entretanto, a baixa estabilidade térmica do PVC compromete algumas de suas aplicações, sendo esse um sério problema, pois a degradação térmica do PVC resulta em desprendimento de HCl gasoso, descoloração do material e diminuição das suas propriedades físicas e mecânicas (PEPRNICEK et al., 2006 e WAN et al., 2004)

Sob este aspecto, torna-se imprescindível para a indústria desenvolver novos produtos de PVC com alta qualidade e boas propriedades, de modo a fornecer alto valor agregado e ampliar as aplicações destinadas ao PVC. Recentemente, o desenvolvimento de nanocompósitos polímero-silicato lamelar veio a acrescentar uma nova visão sobre o processo de preparação de compósitos de PVC de alto desempenho. Em nível acadêmico, a maioria das pesquisas relacionadas aos nanocompósitos de PVC está sendo realizada utilizando nanopartículas de CaCO_3 ou de nanofibras de celulose (SUH et al., 2000). Por outro lado, a literatura sobre a investigação/caracterização de nanocompósitos de PVC-argila ainda é escassa (BROZA et al., 2007; PEPRNICEK et al., 2006 e YOON et al., 2001).

Indústrias que atuam na área de vinílicos já despertaram para a importância dessa nova classe de derivados de PVC que apresentam propriedades diferenciadas em relação aos compósitos convencionais. Em 2006, a Solvay lançou no mercado o “NanoVin[®]”, um nanocompósito de PVC-argila que foi anunciado por esses fornecedores como “material inteligente”. O “NanoVin[®]” foi desenvolvido pelo grupo de Pesquisa e Desenvolvimento da Solvay na Bélgica e se encontra na fase pré-comercial, com uma produção em escala piloto (Informativo Industrial da Solvay, 2007).

De modo geral, os nanocompósitos de PVC-argila podem ser preparados através de qualquer um dos três métodos discutidos anteriormente: intercalação do polímero em solução (PEPRNICEK et al., 2006), *melt-blending* (YALCIN et al., 2004 e WAN et al., 2003) ou polimerização *in situ* (HAYAN et al., 2004 e GONG et al., 2004). Usualmente, os nanocompósitos de PVC com montmorilonita podem ser preparados pela adição de nanocargas a uma solução de PVC em tetraidrofurano (THF) seguido da evaporação do solvente, ou por *meltblending*. Wang et al. (2001) notaram um

aumento das propriedades mecânicas e da estabilidade térmica em nanocompósitos PVC-argila preparados por *melt blending* (BROZA et al., 2007) e assumiram que a argila pode servir como plastificante para o PVC. Por outro lado, no caso de nanocompósitos obtidos por intercalação do polímero em solução, o aumento dessas propriedades foi relacionado à formação de uma estrutura parcialmente intercalada. Outros pesquisadores descreveram a preparação de nanocompósitos através da metodologia de polimerização *in situ* do PVC na presença de montmorilonita ou nanoesferas de sílica.

Aproximadamente 80 % do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão (10 a 15 %) obtêm-se resinas que são empregadas basicamente em compostos líquidos. A polimerização em massa e a polimerização em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC, entretanto, possuem pequena representatividade no consumo total dessa resina (RODOLFO Jr. et al., 2006).

2.6.1 Processo de polimerização em suspensão

Nesse processo o monocloreto de vinila (MVC) liquefeito é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150 μm , em meio a uma fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença de um colóide protetor, também chamado de dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres (RODOLFO Jr. et al., 2006).

2.6.2 Processo de polimerização em emulsão

A metodologia empregada consiste na dispersão do MVC liquefeito na forma de gotas extremamente pequenas, com diâmetro normalmente entre 0,1 e 1 μm , em uma fase aquosa contínua, por meio de agitação e da presença de um agente emulsificante. Utiliza-se um iniciador solúvel em água, de modo que a reação de polimerização ocorre preferencialmente no monômero emulsificado, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres, da mesma forma que no processo de polimerização em suspensão (RODOLFO Jr. et al., 2006).

2.6.3 Processo de polimerização em micro-suspensão

Em geral, os reagentes e os reatores de polimerização usados na polimerização em micro-suspensão são similares aos utilizados no processo de polimerização em emulsão. As principais diferenças consistem no fato de que o iniciador usado na polimerização em micro-suspensão passa a ser solúvel no monômero, e todo o monômero é emulsificado na forma de pequenas gotículas por meio de homogeneização mecânica. São produzidas emulsões estáveis com distribuição do tamanho de partícula na faixa de 0,1 a 3 μm (RODOLFO Jr. et al., 2006).

A literatura cita a metodologia empregada e/ou as características apresentadas por alguns tipos de nanocompósitos obtidos a partir do método de polimerização *in situ*. Tais procedimentos ou resultados apresentados podem ser úteis no sentido de adquirir conhecimento sobre o sistema (tipo de argila, reator, tempo para esfoliação, etc) a ser utilizado nesse trabalho de forma a se alcançarem os nanocompósitos desejados.

Gong *et al.* (2004) prepararam nanocompósitos de PVC-montmorilonita via polimerização *in situ* em suspensão usando proporções de argila modificada com o cátion dimetil didodecil amônio variando entre 1 e 5 %. Foi relatado que os nanocompósitos obtidos apresentaram maior módulo de elasticidade, resistência à tensão e à fratura em comparação ao PVC puro.

A influência do tipo de argila modificada com cátion amônio, apresentando diferentes substituintes, na obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ* em suspensão foi investigada por Hayan *et al.* (2004). Foram selecionados três tipos de organo-argila disponíveis comercialmente: Cloisite[®] 6A, Cloisite[®] 10A e Cloisite[®] 30B.

A patente de Kubo e Matsumoto (2005) descreve um processo de obtenção de nanocompósitos PVC-argila usando o método de polimerização *in situ* em emulsão. A argila é então expandida em água e, em seguida, o MVC é adicionado ao reator juntamente com os demais aditivos inerentes ao processo. Foi avaliada a resistência à tensão e à flexão dos nanocompósitos obtidos, além de outros parâmetros.

A patente CN2006/1566202A (YANG et al., 2005) descreve a preparação de um nanocompósito de policloreto de vinila via polimerização *in situ* na presença de um filossilicato, mais especificamente montmorilonitas. O processo consiste da

preparação de uma resina contendo 3 a 5 % do filossilicato parcialmente esfoliado e intercalado na matriz polimérica. A vantagem deste processo é que os materiais preparados não apresentaram grande variação de distribuição de peso molecular em relação ao policloreto de vinila puro [$1,81 \times 10^4$ a $1,95 \times 10^4$ (g/mol)] e um aumento de 31, 28 e 2 % na tensão máxima, na tensão de alongamento e na tensão de ruptura, respectivamente.

Yang et al. (2004) sintetizou nanocompósitos de policloreto de vinila/montmorilonita (PVC/O-MMT) através da polimerização *in situ*. Foi obtido um nanocompósito contendo as camadas de argila esfoliadas. O autor propôs um esquema para a reação de polimerização do PVC puro e do sistema PVC/O-MMT que pode ser visto na Figura 14.

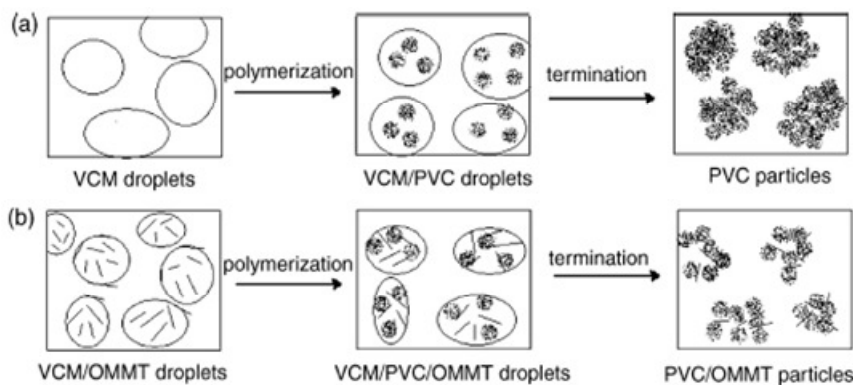


Figura 14 - Diagramas esquemáticos da formação de partículas de polímero no processo da polimerização: (a) PVC puro e (b) nanocompósito de PVC/O-MMT

Fonte: referência (YANG et al., 2004).

2.7 Técnicas usadas para caracterização de nanocompósitos

De modo geral, a presença de estruturas intercaladas ou esfoliadas no material pode ser identificada através de duas técnicas de análise principais, que são utilizadas de modo complementar: DRX (difração de raios-X) e MET (microscopia eletrônica de transmissão).

A análise por DRX é mais comumente utilizada para investigar a estrutura dos nanocompósitos (RAY e BOUSMINA, 2005) e ocasionalmente para estudar a cinética da intercalação do polímero por *melt-blending* (VAIA et al., 1996). Por exemplo, em nanocompósitos que apresentam estrutura intercalada, onde a estrutura repetitiva em multilamelas é bem preservada, a técnica de DRX permite a determinação do

espaçamento interlamelar. Como a intercalação das cadeias poliméricas no interior das lamelas da argila aumenta o espaçamento interlamelar em comparação ao espaçamento da organo-argila não intercalada, em um difratograma de raios-X é possível observar um deslocamento do pico de difração para valores angulares menores em estruturas intercaladas, conforme exemplificado na Figura 15.

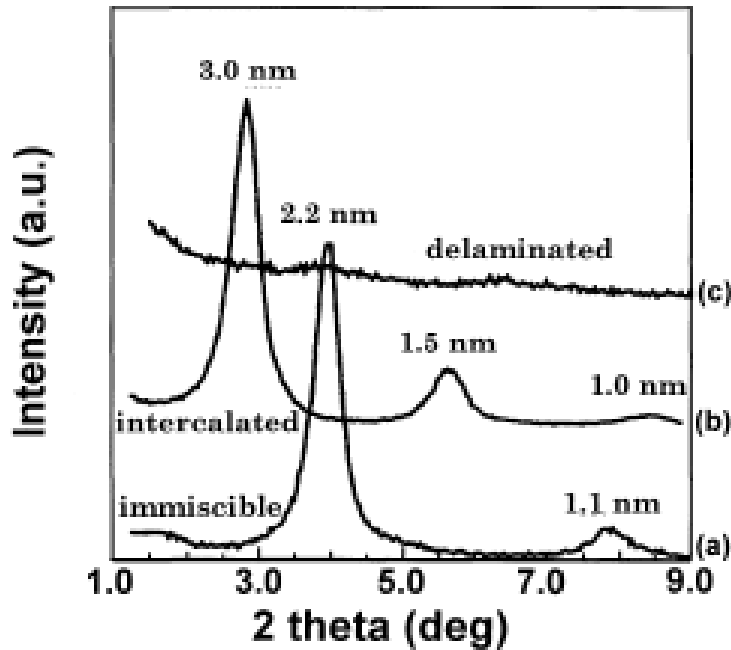


Figura 15 - Exemplos de difratogramas de raios-X de: (a) microcompósito (fases separadas) de fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de polietileno de alta densidade; (b) nanocompósito intercalado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de poliestireno e (c) nanocompósito esfoliado da mesma fluorohectorita organo-modificada em uma matriz de borracha de silicone.

Fonte: referência (ALEXANDRE et al., 2000).

O ângulo de difração e os valores de espaçamento lamelar estão relacionados através da Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{equação 1})$$

Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação de raios-X usado no experimento de difração, d o espaçamento entre os planos da rede difracional e θ o ângulo de difração medido (ALEXANDRE et al., 2000).

Em um nanocompósito esfoliado, a separação lamelar associada à delaminação do silicato na matriz polimérica resulta em um eventual desaparecimento de picos de DRX, pois o espaçamento entre as lamelas torna-se muito grande (excedendo 8 nm

no caso de estruturas esfoliadas ordenadas), ou então o nanocompósito apresenta uma estrutura desordenada. Nesse caso, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode ser usada para caracterizar a morfologia do nanocompósito.

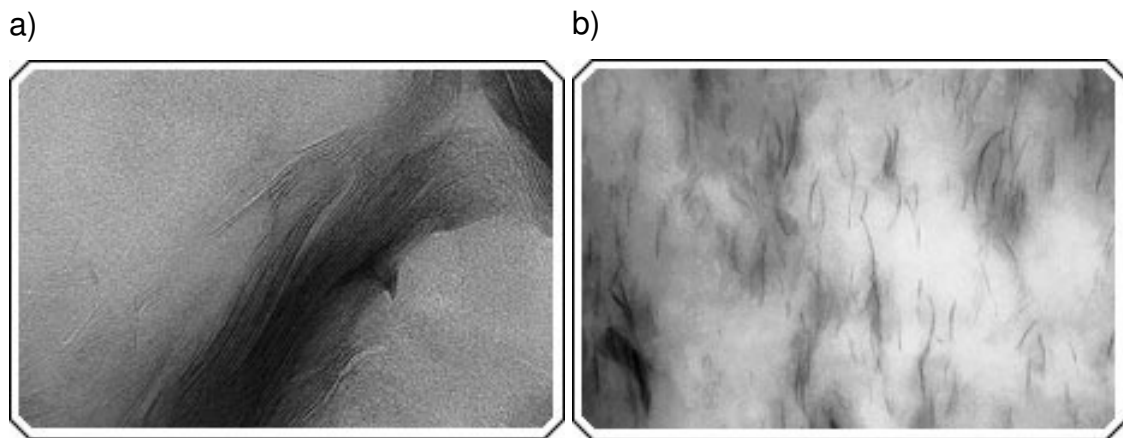


Figura 16 - Imagens representativas obtidas por MET de nanocompósitos polímero-argila apresentando estrutura a) intercalada e b) esfoliada.

Além dessas duas estruturas bem definidas, o nanocompósito pode apresentar outros tipos de organização intermediários, onde coexistem tanto estruturas intercaladas como esfoliadas. Com isso, observa-se um alargamento nos picos de difração, devendo-se contar com o auxílio da caracterização por MET para que seja definida a estrutura global do nanocompósito.

Apesar da técnica de DRX oferecer um método conveniente para determinar o espaçamento lamelar de silicatos lamelares tanto na sua forma original, quanto em nanocompósitos intercalados, as discussões acerca da distribuição espacial das lamelas do silicato ou de qualquer heterogeneidade nos nanocompósitos não podem ser tecidas baseadas apenas em tais resultados. Além disso, alguns silicatos lamelares não exibem reflexões basais bem definidas, sendo assim, o alargamento dos picos e a diminuição da intensidade de difração irá dificultar o estudo sistemático desses materiais.

Por outro lado, as análises por MET permitem uma compreensão qualitativa da estrutura interna, da distribuição espacial e da dispersão das nanopartículas dentro da matriz polimérica, além da possibilidade de inspeção de defeitos na estrutura através de visualização direta. Entretanto, deve-se ter um cuidado especial ao garantir uma secção transversal representativa da amostra (RAY e BOUSMINA, 2005)

Ambas as técnicas, DRX e MET, são ferramentas essenciais para avaliar a estrutura dos nanocompósitos (MORGAN e GILMAN, 2003). Entretanto, estudos recentes mostram o uso simultâneo de outras técnicas, tais como espalhamento de raios-X a baixo ângulo aliado à análise de DRX, fornecem uma caracterização quantitativa da nanoestrutura e da estrutura cristalina de nanocompósitos (BAFNA et al., 2003). A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo permite determinar o espaçamento lamelar em uma escala muito maior (15-200 nm) se comparado a outras técnicas usuais de difração de raios-X (YALCIN e CAKMAK, 2004).

Enquanto DRX e espalhamento de raios-X a baixo ângulo podem fornecer informações altamente acuradas sobre a distância de separação entre as lamelas, a MET, pode revelar diretamente a distribuição espacial de estruturas fracamente dispersadas, intercaladas e/ou esfoliadas. Mesmo assim, apesar da análise por MET permitir a visualização direta da estrutura, a danificação da amostra durante o procedimento de preparação para análise (corte pelo ultramicrotomo) é inevitável na maioria dos casos.

A técnica de análise por microscopia de força atômica (MFA), embora esteja sendo cada vez mais utilizada na caracterização de estruturas poliméricas, ainda não é amplamente utilizada para investigação de sistemas de nanocompósitos polímero-silicato lamelar. Diferentemente da MET, a preparação da amostra para se efetuar análises por MFA é relativamente simples e requer apenas uma amostra com a superfície livre de arranhões e partículas externas, como poeira, por exemplo. Além disso, a MFA é uma técnica não destrutiva, ou seja, permite o reaproveitamento da amostra para análises subseqüentes (YALCIN e CAKMAK, 2004).

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em 2 partes. A primeira: teste de expansão de argila, refere-se à avaliação da influência do tipo de argila e tempo de agitação em MVC no grau de expansão em monocloreto de vinila (MVC); e a segunda: tempos de agitação para esfoliação, a influência do tempo de agitação nas etapas de expansão da argila no MVC e de dispersão na água e outros aditivos, pela avaliação dos resultados de esfoliação na resina via MET e DRX.

3.1. Materiais

Os materiais usados foram:

- Argila Nanocor I-24: montmorilonita modificada com o grupamento ácido 12-aminoláurico (fornecida pela Nanocor, Illinois/EUA).
- Argila Cloisite 30B: montmorilonita modificada com surfactante (MT2EtOH), contendo cloreto de amônio quaternário, e grupos hidroxila. (fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA).
- Argila Bentonita sódica: (fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA).
- Monocloreto de vinila
- Anti-oxidante
- Iniciador
- Agente de suspensão
- Reator de vidro, com capacidade volumétrica de 2 L.
- Agitador
- Proveta graduada
- Secador de leito fluido.
- Bomba a vácuo

3.2. Metodologia

A metodologia usada na elaboração desse trabalho está apresentada na figura 17, a seguir.

Etapas do Trabalho

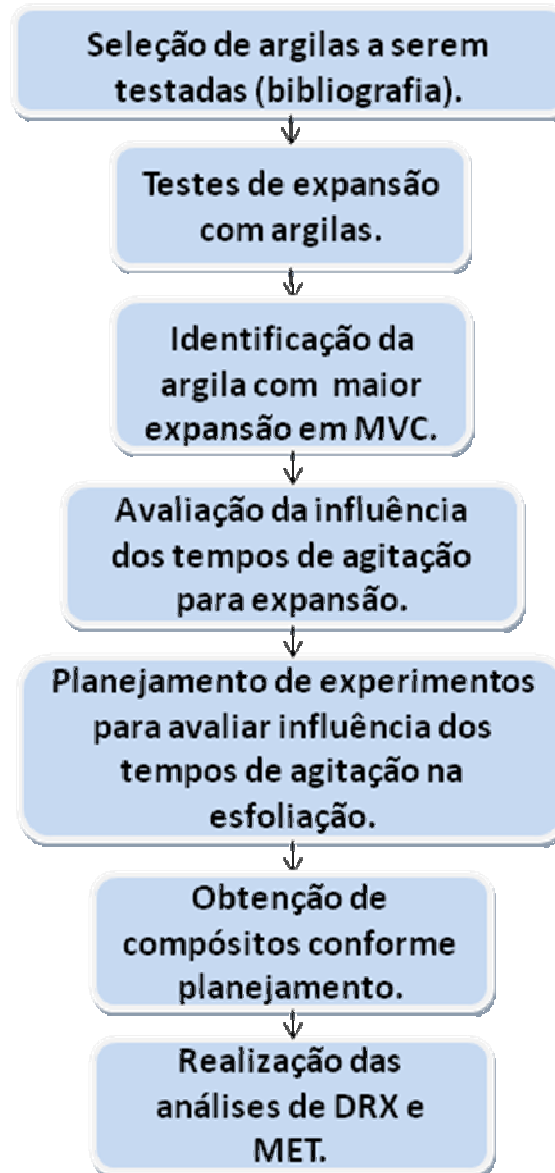


Figura 17 - Diagrama de blocos da visão geral das etapas do trabalho de dissertação

Com base na figura 17, está apresentado na figura 18 o desdobramento dos testes de expansão e a forma de avaliar a influência dos tempos de agitação e esfoliação.

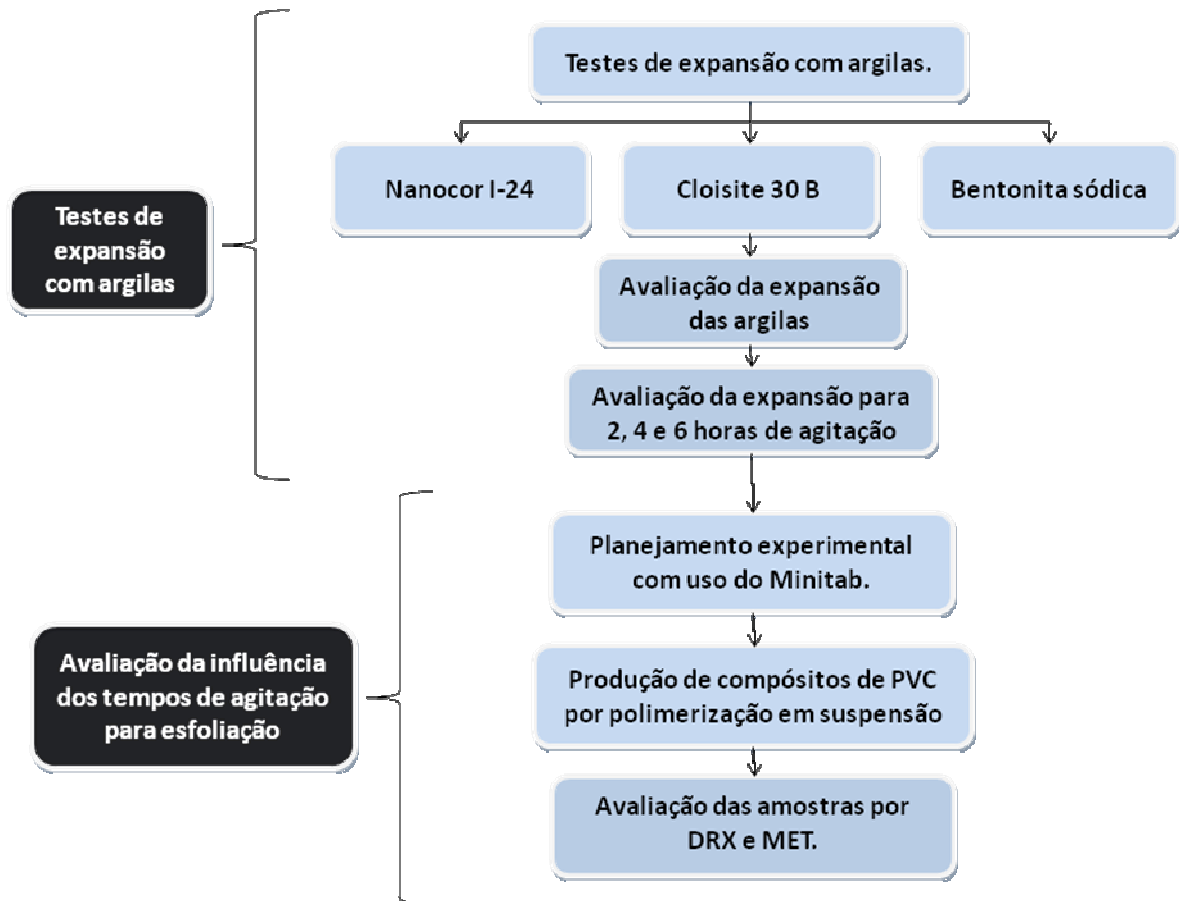


Figura 18 - Diagrama de bloco das etapas de testes de expansão e avaliação da esfoliação.

3.2.1 1ª. Etapa - Testes de expansão de argilas em MVC

Os testes foram realizados utilizando as argilas Nanocor I-24, Cloisite 30B e Bentonita sódica.

O procedimento experimental utilizado consistiu em pesar, em uma balança analítica, 100 g de argila (10 % em massa), medir inicialmente o seu volume em uma proveta graduada, adicionar a argila no reator e medir, com o auxílio de um risco na escala do reator de vidro, o volume aproximado da argila (Figura 20). Em seguida, foi realizado vácuo e adicionado 1000 g de MVC ao reator sob pressão (4,0 Kgf cm⁻²). A mistura foi mantida sob agitação à pressão e temperatura constantes por um

período de 4 horas (Figura 20). No instante em que a agitação foi interrompida, o volume de MVC mais argila foi medido (tempo inicial, considerado tempo zero) e a decantação da argila acompanhada através de medidas sucessivas de volume no reator em períodos de tempo pré-determinados.

O tempo mínimo do teste de avaliação da expansão da argila pelo MVC foi de 3 dias. Após esse período, como não houve modificação do volume de argila decantada no reator (Figura 20), o sistema foi desativado.

Os valores de volume de argila registrados em intervalos regulares de tempo foram inseridos em um gráfico para avaliar o grau de expansão de cada argila investigada.

Este procedimento foi repetido utilizando tempos de 2, 4 e 6 horas para agitação da argila em MVC. A figura 19 representa o diagrama de blocos referente ao procedimento para a 1ª etapa.

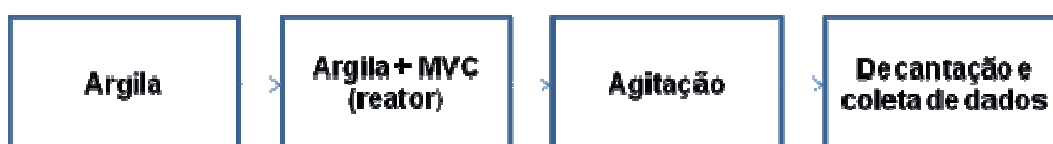


Figura 19 – Diagrama de blocos da 1ª etapa



Figura 20 – Etapas do experimento da 1ª etapa: a) argila adicionada ao reator; b) argila + MVC sob agitação no reator; c) argila + MVC após estabilização do volume (3 dias).

3.2.2 2ª. Etapa – Avaliação da influência dos tempos de agitação para esfoliação da argila.

Nesta etapa está apresentada a forma de identificar a influência dos tempos de agitação durante a expansão da argila no MVC e da dispersão na água e outros aditivos.

Realizou-se esta etapa em duas partes:

1. Uso das argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B para análise DRX, para comparar a influência dos tempos de agitação para esfoliação destas argilas.
2. Uso da argila Cloisite 30B para análise MET, para avaliar a influência dos tempos de agitação na morfologia dos compósitos gerados;

Os tempos de agitação da parte 1 estão definidos na Tabela 4

Para a parte 2 foi realizado planejamento dos experimentos para distribuir e melhorar a seqüência das análises, conforme Tabela 5. O tempo máximo de agitação da argila em MVC considerado foi de 4 horas, pois, a partir dos experimentos da etapa anterior foi identificado que com agitação por 2 ou 6 horas obteve-se menor expansão das argilas em relação à agitação de 4 horas.

Para ambas as partes desta etapa, o procedimento utilizado foi o mesmo, conforme segue.

Inicialmente, a argila foi expandida pelo MVC, e em seguida, após adição de água e demais aditivos (agentes de suspensão, iniciadores e antioxidantes), foi obtido o compósito pelo processo de polimerização *in situ* em suspensão. Em seguida, as amostras foram analisadas.

O procedimento experimental utilizado consistiu em pesar, em uma balança analítica, 12 g de argila e adicioná-la no reator. Em seguida, realizou-se vácuo e adicionou-se 400 g de MVC ao reator sob pressão (4,0 Kgf cm⁻²). A mistura foi mantida sob agitação à pressão e temperatura constantes de 9,0 kgf/cm² e 60o C, respectivamente, por um período definido, conforme tabelas 2 e 3. Em seguida, adicionou-se água, iniciador, agente de suspensão e anti-oxidante, e manteve-se a mistura sob agitação à pressão e temperatura constantes pelo período definido nas Tabelas 2 e 3.

Após este período, aqueceu-se o sistema para início da polimerização do MVC.

Ao final da polimerização, a amostra foi coletada, filtrada e, após a secagem em secador de leito fluido, analisadas.

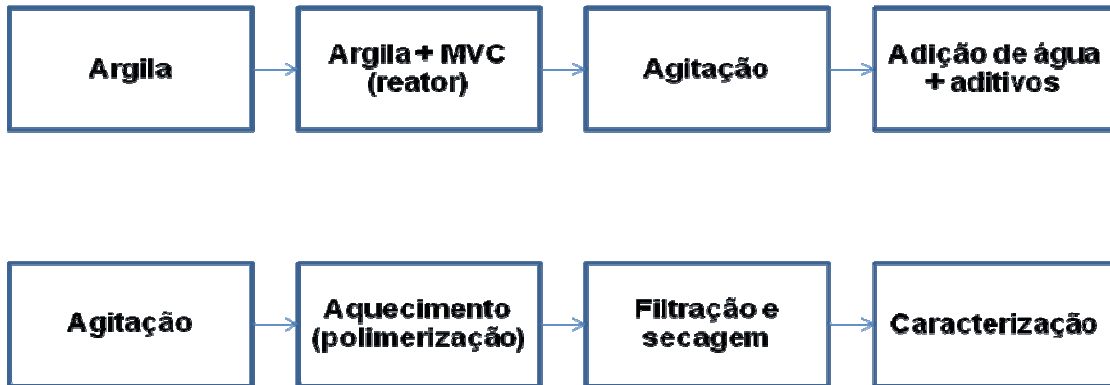


Figura 21 - Diagrama de blocos do procedimento experimental.

Tabela 2 – Tempos de agitação - amostras parte 1

Amostra	Argila	Tempo de agitação (h)	
		MVC + Argila	H ₂ O + Aditivos
1	Nanocor I-24	4	2
2	Nanocor I-24	4	4
3	Cloisite 30B	4	2
4	Cloisite 30B	4	4

Tabela 3 – Tempos de agitação - amostras parte 2

Amostra	Tempo de agitação (h)	
	MVC + Argila	H ₂ O + Aditivos
1	2	1
2	0	0
3	0	2
4	4	0
5	4	2
6	2	0
7	2	2
8	0	1
9	0	0
10	4	1
11	0	1
12	2	2
13	2	1
14	2	0
15	4	0
16	4	2
17	4	1
18	0	2

A proporção de argila foi estimada com base na descrição da metodologia de polimerização in situ de nanocompósitos de PVC-argila sódica citada por Pan et al. (2004). Os autores prepararam nanocompósitos de PVC através do processo de emulsão e observaram a presença de nanoestruturas intercaladas e esfoliadas no material com para concentrações de argila variando entre 2,0 e 3,5 % em massa. Para o processo de polimerização in situ via suspensão, Hayan et al. (2004) usaram uma proporção de 2 % em massa de argila modificada e variaram o grupamento substituinte da argila (Cloisite® 6A Cloisite® 10 A e Cloisite® 30B).

3.2.3 Caracterização das amostras

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 2 a 10° (difração a ângulos pequenos).

3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram preparadas pela diluição de uma pequena quantidade de material em acetona, seguindo-se de tratamento com ultra-som por 3 minutos e pingando-se uma pequena gota sobre uma rede de cobre própria para análise de MET. As análises foram realizadas em um equipamento JEOL Model JEM-1200 EX II Instrument com a técnica de inclusão em resina Aradilta e posteriormente cortadas com ultramicron marca Sorvall MT 5000.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS

4.1 1ª. Etapa: Testes de expansão de argilas em MVC

4.1.1 Avaliação da expansão de três diferentes tipos de argila em MVC

4.1.1.1 Argila Nanocor I-24

Seguindo o procedimento descrito no capítulo 3, foram registrados os valores de argila inicial (antes da adição do MVC), da argila logo após o término da agitação MVC-argila por 4 horas (tempo zero) e os valores dos demais volumes registrados a intervalos regulares de tempo, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Volume de argila Nanocor I-24 - experimento de expansão pelo MVC.

Tempo (min)	Volume (mL)	sistema
	145	argila - aferição no reator
0	1120	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1	310	argila + MVC (após agitação por 4 h)
5	250	argila + MVC (após agitação por 4 h)
10	220	argila + MVC (após agitação por 4 h)
20	212,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
25	212,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
30	212,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
40	212,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
50	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
60	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
120	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
180	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1200	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1440	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1620	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
2880	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
4320	209,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)

Temperatura e pressão permaneceram constantes em 27 - 30 °C e 3,5 -4,0 kgf cm⁻². Tempo de agitação de 4 horas.

Os resultados podem ser visualizados através das Figuras 22 e 23, que mostram o volume de argila Nanocor I-24 no reator antes da adição de MVC ao sistema e após o término da agitação da mistura MVC+argila. Além disso, foram construídos gráficos relacionando as variações de volume em função do tempo, Figura 24, e a porcentagem de argila expandida, Figura 25.

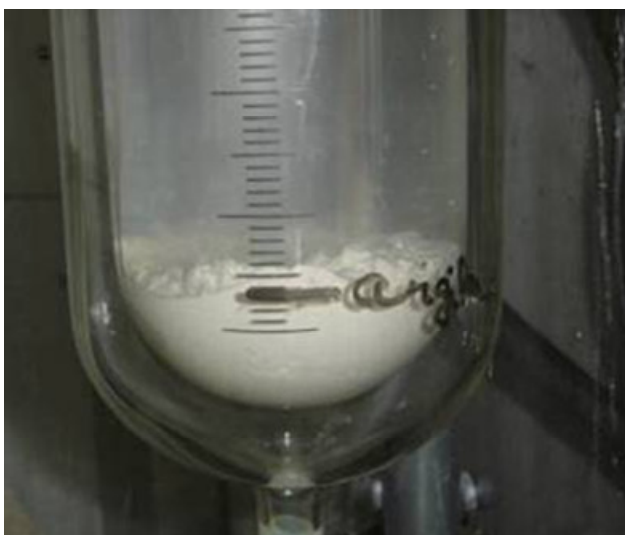


Figura 22 - Volume inicial de argila Nanocor I-24 no reator.

A aferição realizada foi baseada em uma aproximação (valor médio), visto que a argila não se encontra compactada no reator.



Figura 23 - Volume final da argila Nanocor I-24 após estabilização do sistema.

Conforme tabela 6, após 50 minutos ocorreu a estabilização do volume da argila no reator. Não foram identificadas variações de volume após este tempo.

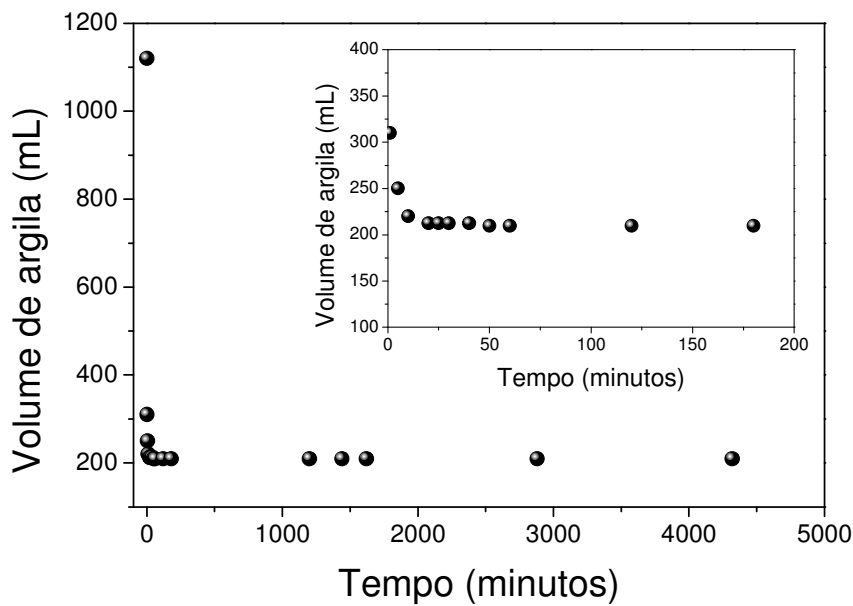


Figura 24 - Volume da argila Nanocor I-24 em função do tempo após o término da agitação.

A figura 24 representa os volumes da argila ao longo de três dias a partir do momento em que a agitação é interrompida (tempo zero). Os resultados demonstram que a taxa de decantação da argila foi maior no primeiro minuto e reduziu ao longo de 50 minutos, quando o volume foi estabilizado.

Os resultados mostrados na Figura 25 consideram a porcentagem de expansão da argila para o sistema experimental a partir do valor do volume inicial de argila medido diretamente no reator (145 mL).

1. Nanocor I-24 – 44,5% – Volume da argila no reator

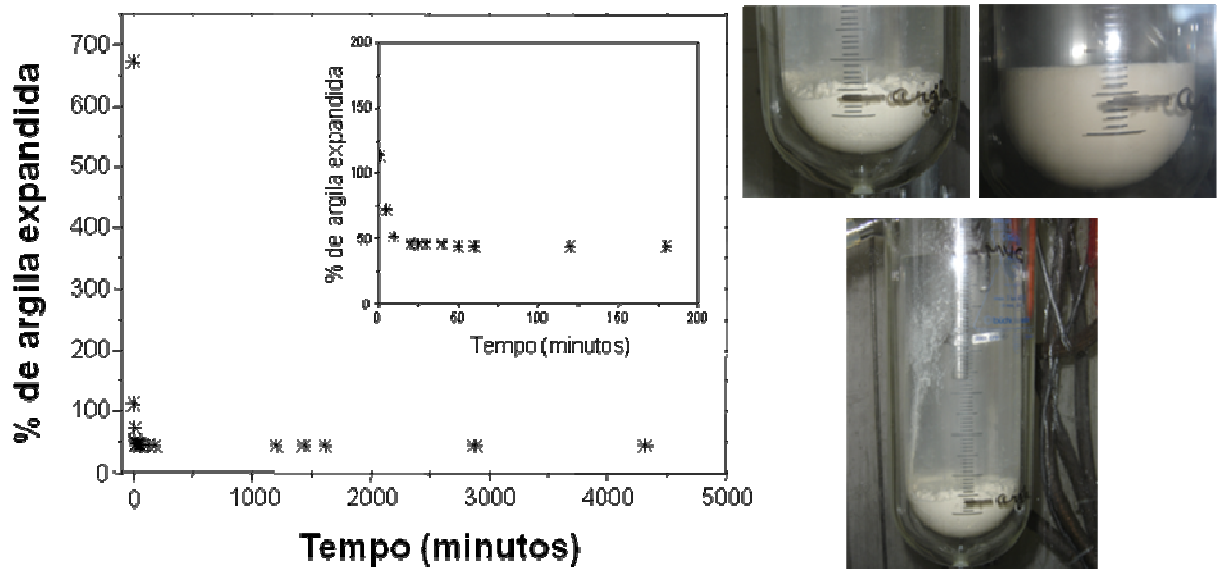


Figura 25 - Porcentagem de argila Nanocor I-24 expandida em função do tempo.

4.1.1.2 Argila Cloisite 30B

Foram registrados os valores de argila inicial (antes da adição do MVC), logo após o término da agitação MVC-argila por 4 horas (tempo zero) e os valores dos demais volumes registrados a intervalos regulares de tempo, conforme Tabela 5.

As Figuras 26 e 27 mostram o volume de argila Cloisite 30B no reator antes da adição de MVC ao sistema e após o término da agitação da mistura MVC+argila.

Tabela 5 - Volume de argila Cloisite 30B - experimento de expansão pelo MVC.

Tempo (min)	Volume (mL)	sistema
	235	argila - aferição no reator
0	1075	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1	1060	argila + MVC (após agitação por 4 h)
5	1052,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
10	1015	argila + MVC (após agitação por 4 h)
20	970	argila + MVC (após agitação por 4 h)
25	947,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
30	925	argila + MVC (após agitação por 4 h)
40	902,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
50	857,5	argila + MVC (após agitação por 4 h)
60	820	argila + MVC (após agitação por 4 h)
120	775	argila + MVC (após agitação por 4 h)
180	730	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1200	715	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1440	700	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1620	685	argila + MVC (após agitação por 4 h)
2880	685	argila + MVC (após agitação por 4 h)
4320	685	argila + MVC (após agitação por 4 h)

Temperatura e pressão permaneceram constantes em 27 - 30 °C e 3,5 -4,0 kgf cm⁻². Tempo de agitação de 4 horas.



Figura 26 - Volume inicial de argila Cloisite 30B no reator.

A aferição realizada foi baseada em uma aproximação (valor médio), visto que a argila não se encontra compactada no reator.



Figura 27 - Volume final da argila Cloisite 30B após estabilização do sistema.

O acompanhamento da variação do volume de argila Cloisite 30B em função do tempo decorrido após o término da agitação com MVC pode ser observado no gráfico da Figura 28. A escala desse gráfico é a mesma do gráfico mostrado na

Figura 24, para que haja comparação de maneira mais direta entre os resultados obtidos para as argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B.

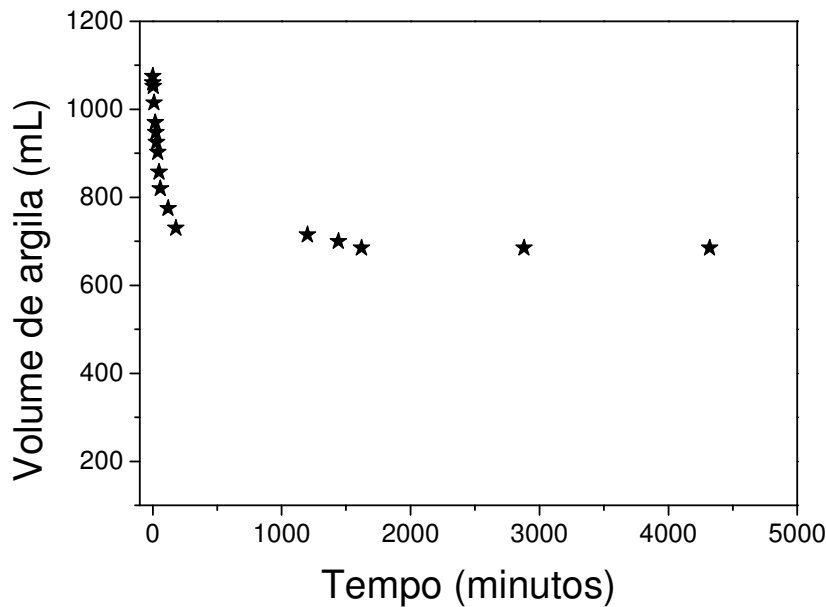


Figura 28 - Volume da argila Cloisite 30B em função do tempo após o término da agitação.

A partir dos valores de volume de argila registrados após contato/agitação com o MVC, foi calculada a porcentagem de expansão da argila em função do seu volume inicial. Os resultados mostrados no gráfico da Figura 29 considera a porcentagem de expansão da argila para o sistema experimental com valores calculados a partir do volume inicial de argila medido diretamente no reator (235 mL).

2. Cloisite 30B – 191,5% – Volume da argila no reator

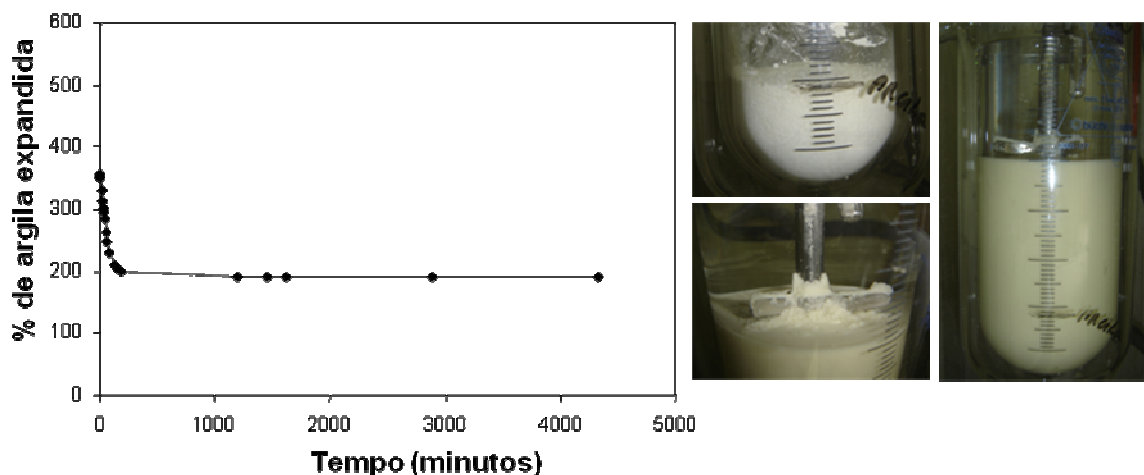


Figura 29 - Porcentagem de argila Cloisite 30B expandida em função do tempo.

Em comparação à argila Nanocor I-24, foi possível observar que, além de apresentar uma relação massa/volume (densidade) menor, a argila Cloisite 30B também apresentou maior grau de expansão após contato por 4 horas (sob agitação) com o MVC. Esse comportamento, provavelmente, se deve a diferentes modificadores orgânicos para as argilas Cloisite 30B e Nanocor I-24: sal quaternário de amônio (bis-2-hidroxiethyl) e ácido 12-aminododecanóico, respectivamente. Ocorre maior interação entre o MVC e a argila modificada Cloisite 30B.

Em princípio, uma argila com maior grau de expansão pelo MVC poderá originar nanocompósitos PVC-argila esfoliados e, portanto, homogeneamente nanodispersos, com características diferenciadas em relação aos compósitos convencionais.

4.1.1.3 Argila Bentonita sódica

Foram registrados os valores de argila inicial (antes da adição do MVC), logo após o término da agitação MVC-argila por 4 horas (tempo zero) e os valores dos demais volumes registrados a intervalos regulares de tempo, conforme Tabela 6.

Os resultados do experimento podem ser visualizados através das Figuras 30 e 31, que mostram o volume de argila Bentonita sódica no reator antes da adição de MVC ao sistema e após o término da agitação da mistura MVC+argila.

Tabela 6 - Volume de argila Bentonita sódica - experimento de expansão pelo MVC.

Tempo (min)	Volume (mL)	sistema
	33,8	argila - aferição no reator
0	1000	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1	65	argila + MVC (após agitação por 4 h)
5	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
10	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
20	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
25	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
30	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
40	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
50	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
60	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)

120	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
180	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1200	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1440	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
1620	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
2880	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)
4320	35	argila + MVC (após agitação por 4 h)

Temperatura e pressão permaneceram constantes em 27 - 30 °C e 3,5 -4,0 kgf cm⁻². Tempo de agitação de 4 horas.

Identifica-se que não ocorreu variação de volume em função do tempo, denotando que a argila não foi expandida (Figura 32). A argila bentonita sódica apresenta caráter hidrofóbico, e por este motivo não interagiu com o monocloreto de vinila (MVC)

Este resultado indica a necessidade de utilizar a argila organofílica.



Figura 30 - Volume inicial de argila Bentonita sódica no reator.

A aferição realizada foi baseada em uma aproximação (valor médio), visto que a argila não se encontra compactada no reator.



Figura 31 - Volume final da argila Bentonita sódica após agitação, estabilização do sistema e 3 dias sob avaliação.

3. Bentonita sódica – 0% – volume da argila no reator

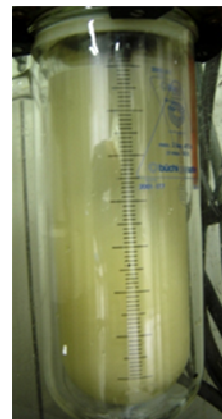
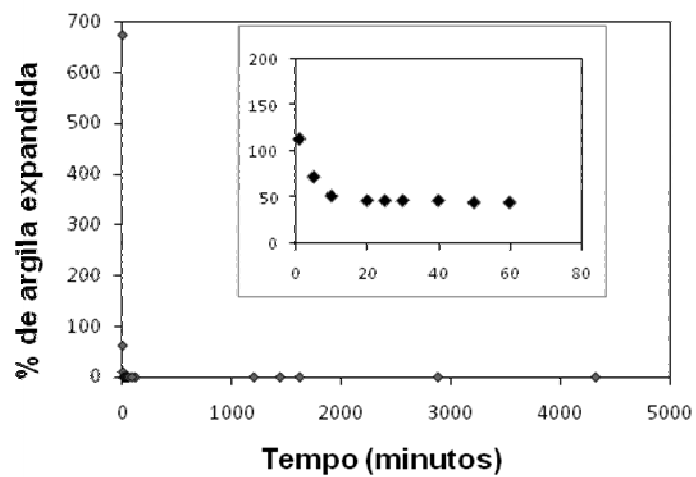


Figura 32 - Porcentagem de argila Bentonita expandida em função do tempo.

4.1.2 Avaliação para diferentes tempos de agitação

O procedimento para expansão foi repetido para as argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B utilizando tempos de 2, 4 e 6 horas para agitação da argila em MVC.

As figuras 33 e 34 referem-se ao valor expandido das argilas ao longo do tempo a partir do momento em que a agitação foi interrompida (após 4 horas de agitação).

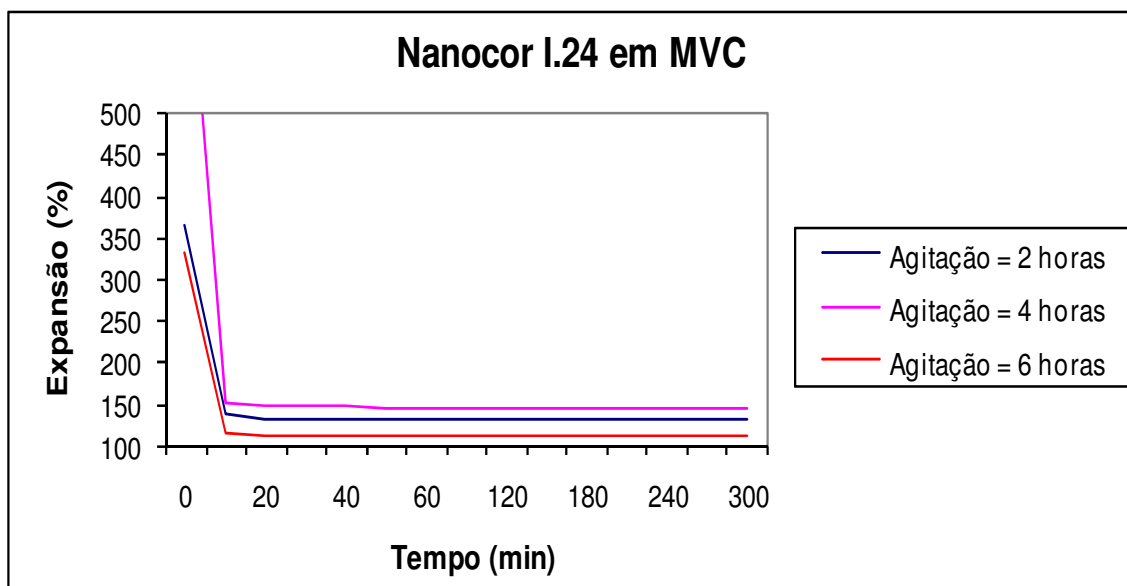


Figura 33 – Expansão da argila Nanocor I-24 ao longo do tempo, depois de interrompida a agitação.

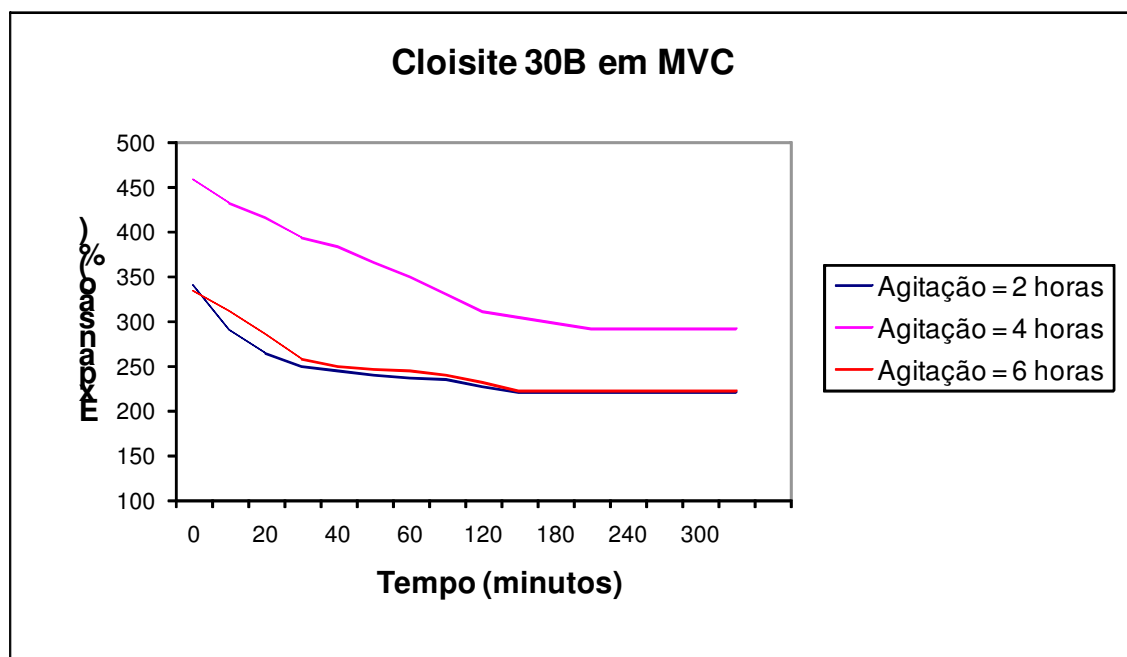


Figura 34 – Expansão da argila Cloisite 30B ao longo do tempo, após interrompida a agitação.

As Figuras 33 e 34 demonstram que ambas as argilas apresentaram expansão do volume após os tempos de agitação. Porém, interrompida a agitação, a Cloisite 30B reduziu o volume de forma mais lenta e estabilizou com maior volume em relação à Nanocor I-24. Isto ocorreu para os tempos de agitação de 2, 4 e 6 horas.

Isto denota que a Cloisite 30B possui maior capacidade de expandir em MVC, o que deve estar associado ao seu grupamento funcional (modificador orgânico).

Verificou-se também a influência do tempo de agitação para expansão das argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B. Os resultados indicaram um maior percentual de expansão para tempo de agitação de 4 horas. Verificou-se que os tempos de 2 e 6 horas de agitação apresentaram resultados similares.

4.2 Influência dos tempos de agitação para esfoliação da argila.

Conforme procedimento descrito no capítulo 3, foram geradas amostras referentes às partes 1 e 2 e estas amostras foram caracterizadas através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), respectivamente.

4.2.1 Parte 1: Argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B

Nesta etapa serão abordados e discutidos os resultados das amostras Argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B para diferentes tempos de agitação da argila com MVC e com a adição de água e outros aditivos, conforme definido no capítulo 3.

- Argila Nanocor I-24

A Figura 35 apresenta o difratograma da Argila: Nanocor I-24, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água + aditivos = 2 h.

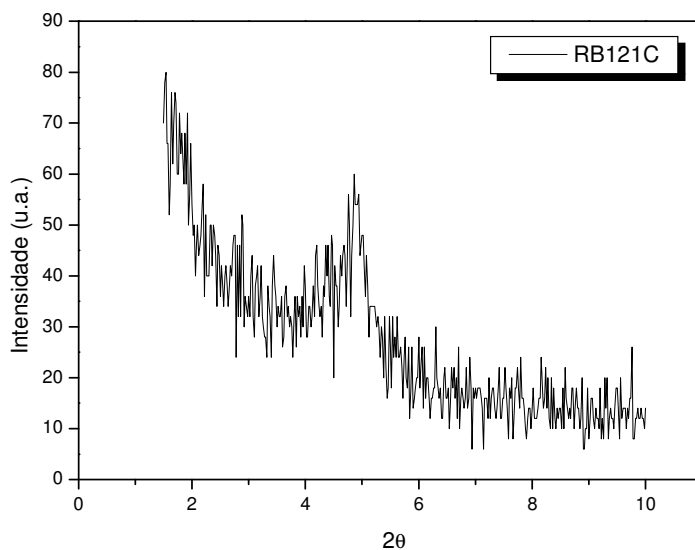


Figura 35: Difratoograma de Raios-X da Argila: Nanocor I-24, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água + aditivos = 2 h.

O resultado obtido a partir da Difração de Raios-X (Figura 35) indica pequeno grau de intercalação pela presença de pico característico de difração, denotando um estado não esfoliado ou delaminado de acordo com a literatura (Gong et al., 2004).

O difratograma da Argila: Nanocor I-24 está apresentado na Figura 36, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água + aditivos = 4 h.

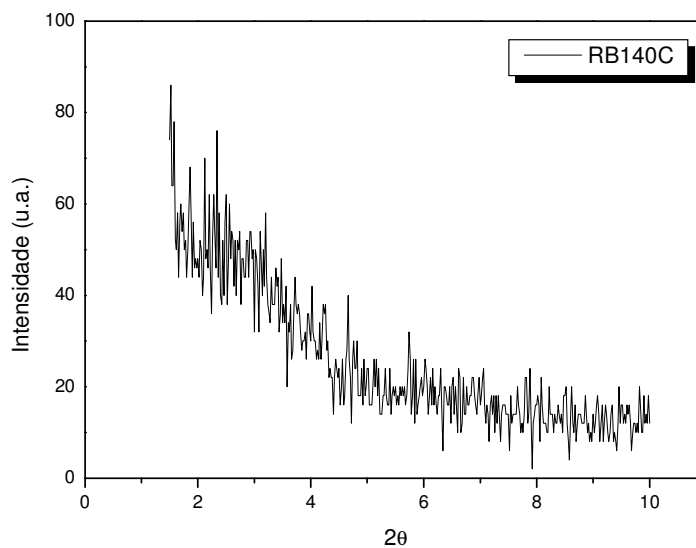


Figura 36: Difratograma de Raios-X da Argila: Nanocor I-24, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 4 h.

O resultado apresentado (Figura 36) evidencia a formação de uma estrutura esfoliada, pois não se verifica a presença de pico, conforme a literatura (Gong et al., 2004). O pico característico do nanocompósito PVC-argila desapareceu. Isto sugere que durante a polimerização as estruturas das camadas da argila desapareceram pelo crescimento das cadeias do PVC e volumosa esfoliação nesta matriz.

- Uso da argila Cloisite 30B.

A Figura 37 apresenta o difratograma da Argila: Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 2 h.

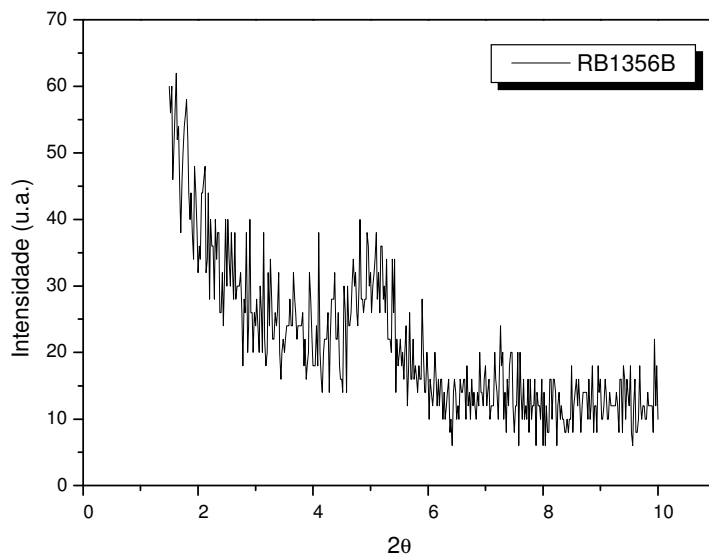


Figura 37: Difratograma de Raios-X da Argila: Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 2 h.

Analisando o difratograma da Argila: Cloisite 30B apresentado na Figura 37, observa-se pequeno grau de intercalação pela presença de pico característico de difração, denotando um estado não esfoliado ou delaminado, o que está de acordo com a literatura (HAIYAN et al., 2004).

A Figura 38 apresenta o difratograma da Argila: Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 4 h.

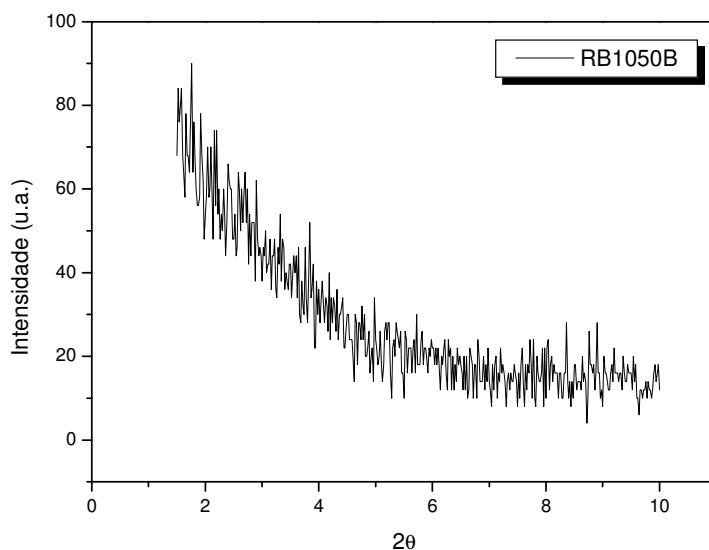


Figura 38: Difratograma de Raios-X da Argila: Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 4 h; Tempo de agitação água +aditivos = 4 h.

Através da Figura 38 é possível observar que não existem picos característicos de difração. O desaparecimento destes picos indica que as camadas da argila foram esfoliadas e dispersas na matriz de PVC em escala nanométrica, conforme literatura (HAIYAN et al., 2004).

A partir dos resultados obtidos, identifica-se que de forma semelhante à Nanocor I-24, os parâmetros de tempo de agitação tiveram efeito, evidenciado pela modificação da estrutura do compósito obtido quando este tempo foi alterado.

4.2.2 Parte 2: Argila Cloisite 30B

Nesta parte do trabalho foi utilizada a argila Cloisite 30B devido esta ter apresentado maior expansão em MVC, conforme experimentos da parte 1. O alto custo desta análise também inviabilizou avaliar a argila Nanocor I-24.

A Figura 39 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes resoluções da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0; Tempo de agitação água +aditivos = 0.

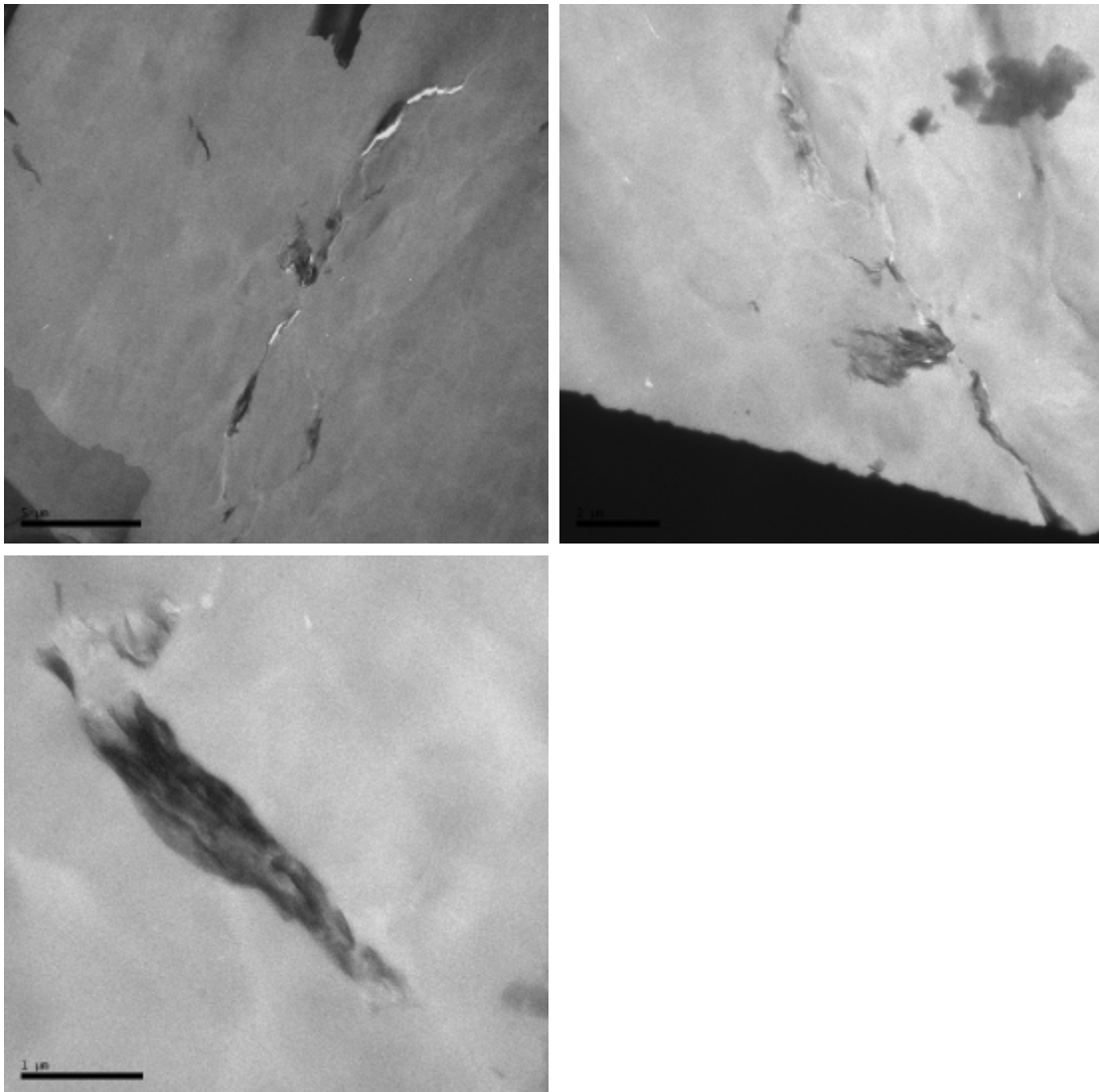


Figura 39: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0; Tempo de agitação água +aditivos = 0.

É possível perceber que as micrografias em maior escala apresentam partículas agregadas, caracterizada pela baixa dispersão da argila na matriz polimérica e estão em concordância com a literatura (WAN et al., 2003). Em escala menor é possível identificar estrutura aglomerada de PVC e argila.

A Figura 40 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes resoluções da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0 h; Tempo de agitação água +aditivos = 1 h.

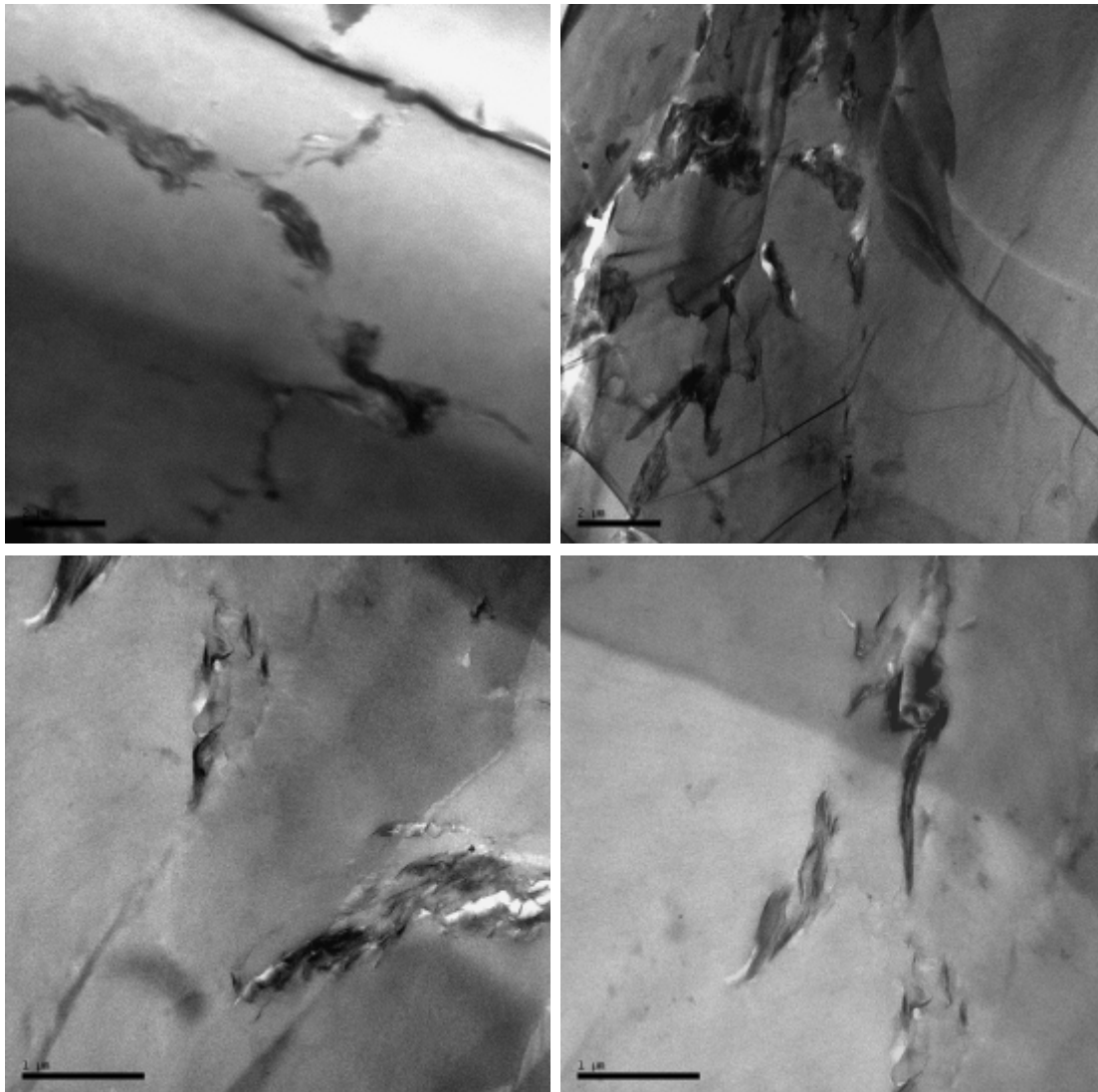


Figura 40: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0 h; Tempo de agitação água +aditivos = 1 h.

Verifica-se através das micrografias apresentadas na Figura 40 partículas agregadas, conforme bibliografia (WAN et al., 2003). Identifica-se aglomerados de argila na matriz de PVC.

As micrografias obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão para a Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0 h; Tempo de agitação água +aditivos = 2 h, estão apresentadas na Figura 41.

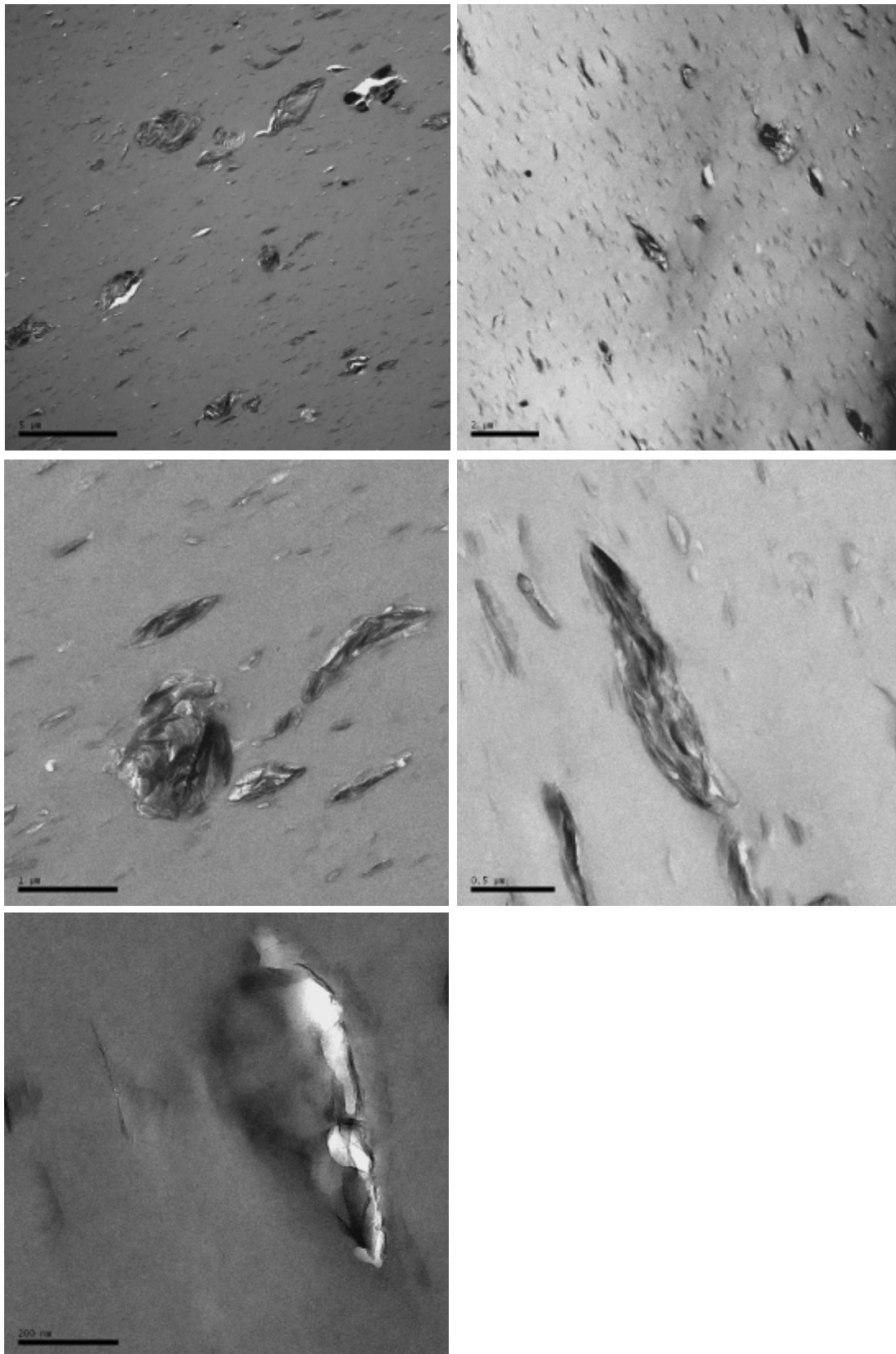


Figura 41: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 0 h; Tempo de agitação água + aditivos = 2 h.

As micrografias da Figura 41, em maior escala, caracterizam uma estrutura intercalada, pelo pequeno número de aglomerados e melhor dispersão da argila na matriz. Este fato está de acordo com a literatura (WAN et al, 2003). A micrografia em escala nanométrica demonstra partículas agregadas, pelo aglomerado da argila na matriz polimérica.

A Figura 42 mostra imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão em diferentes resoluções da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 2 h; Tempo de agitação água +aditivos = 0 h.

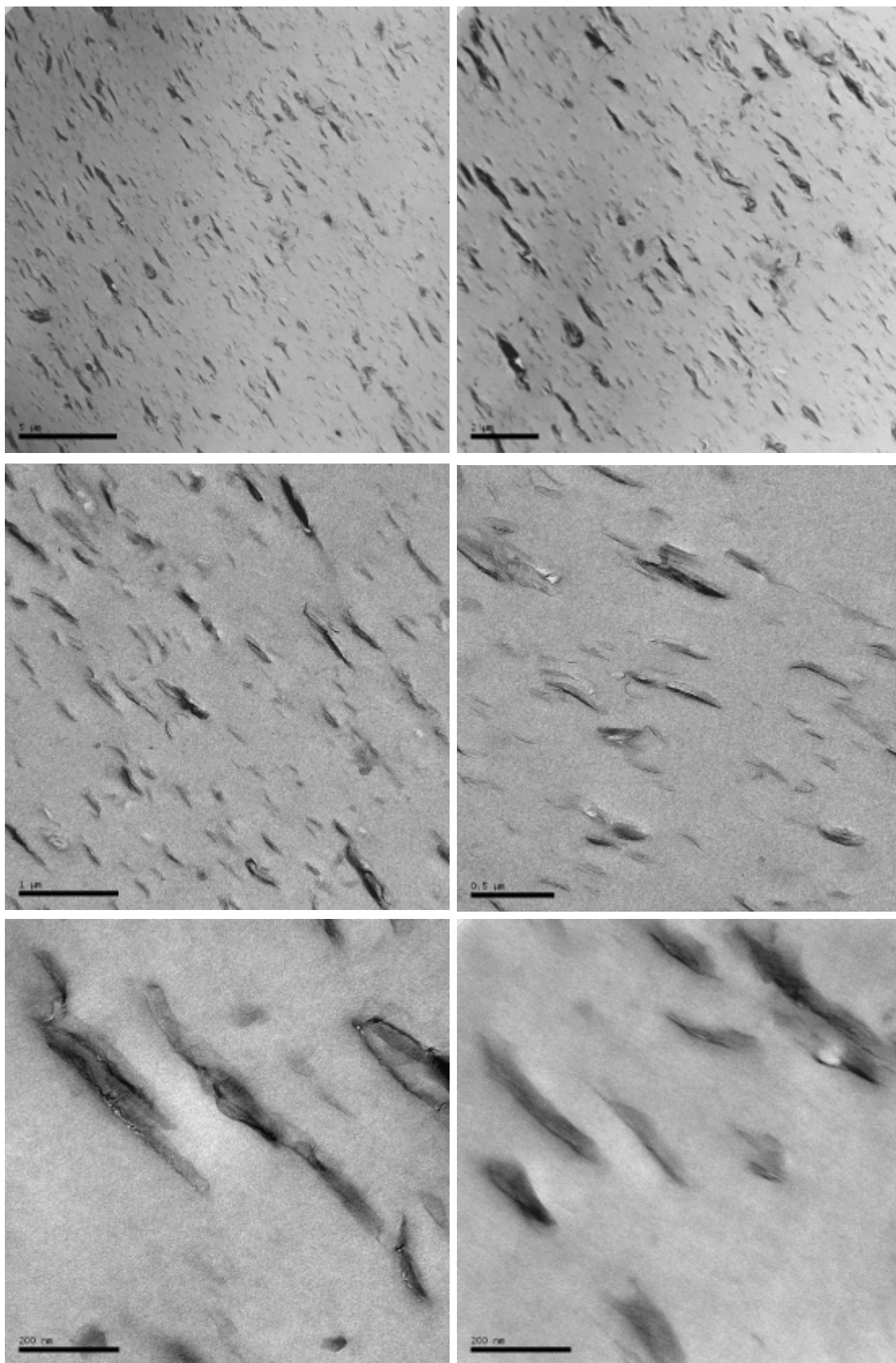


Figura 42: Micrografia obtida por Microscopia Eletronica de Transmissão da Argila Cloisite 30B, nas seguintes condições: Tempo de agitação argila + MVC = 2 h; Tempo de agitação água +aditivos = 0 h.

É possível perceber na Figura 42 que as linhas escuras representam as camadas da argila organofílica (WAN et al., 2003). Podem ser vistas camadas da argila esfoliada em nanoescala e dispersas homoganeamente na matriz. Essa nanoestrutura pode ser considerada como um tipo esfoliada.

Comparando as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão referentes às amostras: 1) com tempo de agitação argila + MVC = 0 h; tempo de agitação água + aditivos = 2 h e; 2) tempo de agitação argila + MVC = 2 h; tempo de agitação água + aditivos = 0 h, verifica-se que o tempo de agitação MVC + argila apresenta maior influência que o tempo de agitação H₂O + aditivos para obtenção de um nanocompósito esfoliado

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

1ª. Etapa: Testes de expansão com 3 diferentes tipos de argila em MVC.

Com base nos resultados, foi possível chegar às seguintes conclusões:

1. As argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B apresentam expansão quando em contato com o monocloreto de vinila (MVC) sob agitação.
Foi observado que o grau de expansão da argila Cloisite 30B é bem maior (cerca de 150 % a mais) em relação à Nanocor I-24 para todos os tempos de agitação realizados.
2. Foi verificado que a expansão foi maior para um período de agitação de 4 horas, para as argilas Nanocor I-24 e Cloisite 30B.

2ª. Etapa: Influência dos tempos de agitação para esfoliação da argila.

1. A partir das análises de difratometria de raios x (DRX) foi possível identificar a importância das etapas de agitação para esfoliação das argilas na matriz de policloreto de vinila (PVC), pois promove a expansão da argila, ocasionando uma melhor dispersão na matriz polimérica.
2. As análises de DRX indicaram também que o tempo de agitação apresentou influência similar para a esfoliação das argilas em estudo, Nanocor I-24 e Cloisite 30B. Foi identificado, também, que para quatro horas de agitação da argila e MVC e quatro horas de agitação de água e aditivos, o nanocompósito obtido apresentou característica de estrutura esfoliada.
3. Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão indicam a influência dos tempos de agitação na morfologia dos compósitos PVC-argila gerados.
4. As análises obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão demonstraram que a argila Cloisite 30B, utilizada na preparação do nanocompósito PVC/argila, apresentou maior esfoliação na matriz polimérica quando realizou-se previamente a agitação da argila no MVC antes da adição de água e outros aditivos.

Como conclusão geral, o tipo de argila e tempos de agitação estudados influenciam o grau de expansão das argilas em MVC, e os tempos de agitação nas etapas de expansão da argila no MVC e de dispersão de água e aditivos são importantes para a esfoliação das argilas na matriz de PVC.

CAPÍTULO 6

6- SUGESTÕES

Para dar continuidade ao presente trabalho, algumas sugestões devem ser consideradas:

- Avaliar o grau de expansão de outros tipos de argilas organofílicas para comparar com os obtidos nos experimentos com Nanocor I-24 e Cloisite 30B. Em princípio, uma argila com maior grau de expansão pelo MVC poderá originar nanocompósitos PVC-argila esfoliados e, portanto, homogeneamente nanodispersos, com características diferenciadas em relação aos compósitos convencionais.
- Utilizar outros solventes orgânicos para expansão de argilas organofílicas. Estes solventes devem ser adequados ao uso na polimerização do MVC.
- Verificar a influência da velocidade de agitação da argila com MVC e água com aditivos na expansão de argilas e na esfoliação em matriz de PVC.
- Comparar a influência da velocidade de agitação na expansão da argila em MVC e na esfoliação em matriz de PVC.
- Avaliar a influência da temperatura na etapa de expansão da argila em MVC.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering. C. 28, p. 1-63, 2000.
- ARANDA, P., RUIZ-HITZKY, E. **Chemistry of Materials**. V. 4, c. 6, p. 1395–1403, 1992.
- BAFNA, A., BEAUCAGE, G., MIRABELLA, F., MEHTA, S. **Polymer**. C. 44, p. 1103-1115, 2003.
- BALAZS, A. C., SINGH, C., ZHULINA, E. **Macromolecules**. V. 31, p. 8370, 1998.
- BELTRÁN MI, M. I., GARCÍA, J. C., MARCILLA, A., DIDALGO, M., MIJANGOS, C. **Polymer Degradation and Stability**. C. 65, p. 65-67, 1999.
- BEYER, GUNTER. **Nanocomposites**. Kabelwerk Eupen AG, Belgium, 2006 .
- BIASCI, A., AGLIETTO, M., RUGGERI, G., CIARDELL, F. **Polymer**. C. 35, p. 3296-3298, 1994.
- BROZA, G., PISZCZEK, K., SCHULTE, K., STERZYNSKI, T. **Nanocomposites of poly(vinyl chloride) with carbon nanotubes (CNT)**. Composites Science and Technology. N. 67, c. 5, p. 890-894, 2007.
- BURNSIDE, S. D., GIANNELIS, E. P. **Advanced Materials**. C. 7, p. 1597-1598, 1995 .
- CHAZEAU, L., CAVAILLE, J. Y., CANOVA G., DENDIEVEL, BOUTHERIN, R., B. **Journal of Applied Polymer Science**. N. 71, p. 1797-1808, 1999.
- CHEN, J. S., POLIKS, M. D., OBER, C. K., Zhang, Y., Wiesner, U., Giannelis, E. P. **Polymer**. N. 43, p. 4895-4904, 2002.
- CHEN, C-H, TENG, C-C, TSAI, M-S, YEN, F-S. **Preparation and Characterization of Rigid Poly(vinyl chloride)/MMT Nanocomposites**. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, p. 2145-2154, 2006.
- ESTEVEZ, A.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**. Química Nova. C. 27, p. 798, 2004.

- FAVIER, V., CANOVA, G. R., SHRIVASTAVA, S. C., CAVAILLE, J. Y. **Polymer Engineering and Science**. C. 37, p. 1732-1739, 1999.
- FISCHER, H. **Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications**. Materials Science and Engineering. C. 23, p. 763-772, 2003.
- GINZBURG, V. V., SINGH, C., BALAZS, A. C. **Macromolecules**. V. 33, p. 1089 2000.
- GONG, F., FENG, M., ZHAO, C., ZHANG, S., YANG, M. **Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization**. Polymer Testing. C. 23, p. 847-853, 2004.
- GONG, F. L., ZHAO, C. G., FENG, M., QIN, H. L., YANG, M. S. **Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite**. Journal of materials science. C. 39, p. 293– 294, 2004.
- HANNECART, E.; DUPAZ, A.; PETRIER, C. **Process for the manufacture of nanocomposites**. Publicação n° US2006/0155037A1; 13/07/2006.
- HAYAN, H., MINGWANG, P., XIUCUO, L., XUDONG, S., LIUCHENG, Z. **Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/organoclay nanocomposites by in situ intercalation**. Polymer International. V. 53, p. 225-231, 2004.
- HERRON, N., THORN, D. L. **Advanced Materials**. C. 10, p. 1173-1184, 1998.
- JANG, B. N., WANG, D., WILKIE, C. A. **Relationship between the Solubility Parameter of Polymers and the Clay Dispersion in Polymer/Clay Nanocomposites and the Role of the Surfactant**. Macromolecules. V. 38, c. 15, p. 6533-6543 2005.
- JIA, W.; SEGAL, E.; KORNEMANDEL, D.; LAMHOT, Y.; NARKIS, M.; SIEGMAN, A. **Synth. Met.** C. 128, p. 115, 2002.
- KIM, K., UTRACKI, L. A., KAMEL, M. R. **Journal of Chemical Physics**. N. 121, p. 10766-10777, 2004.
- KUBO, Y., MATSUMOTO, H. **Processo de fabricação de resina do grupo cloreto de vinilo**, Japão, 2005.
- LEE, D. C., JANG, L. W. **Journal of Applied Polymer Science**. C. 61, p. 1117-1118, 1996.
- LEE, M.H.; LEE, B.K.; CHOI, K.D. **Polyvinyl chloride foams**. Publicação n° US2006/0264523A1; 23/11/2006.

- LEE, P. C., JANG, L. W. **Journal of Applied Polymer Science**. N. 68, c. 12, p. 1997–2005, 1998.
- LYATSKAYA, Y., BALAZS, A. C. **Macromolecules**. V. 31, p. 6676-6680, 1998.
- MARK, J. E. **Polymer Engineering and Science**. C. 36, p. 2905-2920, 1996.
- MORGAN, A. B., GILMAN, J. W. **Journal of Applied Polymer Science**. C. 87, p. 1329-1338, 2003.
- ORIAKHI, C.O.; J. **Chemistry Education**. C. 77, p. 1138, 2000.
- OU, Y., YANG, F., YU, Z. Z. **Journal of Polymer Science**. Part B 36, p. 789, 1998; ZHU, J.; UHL, F.M.; MORGAN, A.B.; WILKIE, C.A. **Chem. Mater**. C. 13, p. 4649, 2001. (c) MORAIS, P.C; AZEVEDO, R.B.; RABELO, D.; LIMA, E.C.D. **Chem. Mater**. C. 15, p. 3, 2003.
- PAN, M., SHI, X., LI, X., HU, H., ZHANG, L. Morphology and Properties of PVC/Clay Nanocomposites via *in Situ* Emulsion Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**. C. 94, p. 277-279, 2004.
- PEPRNICEK, T., KALEDOVA, A., PAVLOVA, E., SIMONIK, J., DUCHET, J., GERARD, J. F. **Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior**. *Polymer Degradation and Stability*. N. 91, c. 12, p. 3322-3329, 2006.
- PINNAVAIA, T. J., LAN, T., WANG, Z. **Polymer Materials Science and Engineering**. N. 73, c. 1, p. 117–122, 1995.
- RATCHANA, STEVEN, L., S., Reter, F.G. **Macromolecules**. V. 33, p. 5227–5233, 2000.
- RAY, S. S., BOUSMINA, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world**. *Progress in Materials Science*. N. 50, p. 962-1079, 2005.
- REN, J., HUANG, Y., LIU, Y., TANG, X. **Preparation, characterization and properties of poly (vinyl chloride)/compatibilizer/organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation**. *Polymer Testing*. C. 24, p. 316-323, 2005.
- RODOLFO Jr, A., NUNES, L.R., ORMANJI, W. **Síntese do PVC**. *Tecnologia do PVC*. C. 6, p. 33, 2006.
- SIKKA, M., CERINI, L. N., GHOSH, S. S., WINEY, K. I. **Journal of Polymer Science**. Part B 34, p. 1443-1444, 1996.

- SUH, D. J., LIM, Y. T., PARK, O. O. **Polymer**. C. 41, p. 8557-8558, 2000.
- USUKI, A, KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., OKADA, A., KRAUCHI, T., KAMIGAITO, O. **Journal of Materials Research**. C. 8, p. 1174-1178, 1993.
- USUKI, A., KOIWAI, A., KOJIMA, Y. **Journal of Applied Polymer Science**. N. 55, c. 3, p. 113–119, 1995.
- USUKI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. **Journal of Materials Research**. C. 8, p. 1179-1183, 1993.
- VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P. **Macromolecules**. V. 30, p. 7990-7999, 1997.
- VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P. **Macromolecules**. V. 30, p. 8000-8009, 1997.
- VAIA, R. A., JANT, K. D., KRAMER, E. J. **Macromolecules**. V. 28, c. 30, p. 8080–8085, 1995.
- VAIA, R. A., JANT, K. D., KRAMER, E. J., GIANNELIS, E. P. **Chemistry of Materials**. C. 8, p. 2628-2635, 1996.
- WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, Y. **Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites**. *Polymer Testing*. C. 22, p. 453-461, 2003.
- WAN, C., ZHANG, Y., ZHANG, Y. **Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites**. *Polymer Testing*. C. 23 p. 299-306, 2004.
- WANG, K. H., CHOI, M. H., KOO, C. M., CHOI, Y. S., CHUNG, I. J. **Polymer**. N. 42, p. 9819, 2001.
- WERNE, T., PATTEN, T. E. **Journal of American Chemical Society**. N.121, p. 7409-7410, 1999.
- YALCIN, B., CAKMAK, M. **The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study**. *Polymer*. N. 45, p. 6623-6638, 2004.
- YANG, M., GONG, F., FENG, M, ZHAO, C., ZHANG, S. **Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization**. *Polymer Testing*, Vol. 23, p. 847–853, 2004.

YANG, M.; GONG, F.; ZHANG, S.; ZHAO, C.; FENG, M. **Peel-off polyvinyl chloride - organic montmorillonite composite nano-material and preparation process thereof**; Publicação n° CN2006/1566202A; 19/01/2005.

YANO, K., FUKUMORI, K., USUKI, A. **Journal of Materials Science Letters**. C. 12, p. 889-890, 1993.

YANO, K., USUKI, A., KAWASUMI, M. **Journal of applied Polymer Science**. C. 49, p. 1259-1260, 1993.

YOON, J. T., JO, W. H., LEE, M. S., KO, M. B. **Polymer**. C. 42, p. 329-332, 2001.

ZHANG, Y., WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y. **Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocompósitos**. *Polymer Testing*, Vol. 22, p. 453–461, 2003.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)