

Nanocompósitos de PVC com Argilas Organofílicas

Daniel Ortiz Martinz

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC para a obtenção de título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Scuracchio.

Santo André, Dezembro de 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Nanocompósitos de PVC com Argilas Organifílicas

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho – USP

Prof. Dr. Sandra Cruz – UFABC

Dedicatória

À minha esposa Aniella

Aos meus pais Gualter e Sônia

Ao meu irmão Fernando

Ao amigo Edson Polistchuck

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Scuracchio, pela confiança depositada desde sempre, pelo incentivo, pelos ensinamentos, pela dedicação e pela paciência. Mais do que simplesmente orientar, a disposição e a alegria para ensinar, a motivação para aprender, a paixão pelo conhecimento, a serenidade, a ponderação e a figura de um grande amigo.

Ao Prof. Dr. Gustavo Dalpian por toda a ajuda, pela confiança desde o início e pelos incentivos.

Aos Profs. Drs. Rafael Salomão e Sandra Cruz por todos os ensinamentos, pelas observações amigáveis e pelas trocas riquíssimas de conhecimento.

Ao Prof. Dr. Gérson Mantovani por toda a confiança, pela paciência, pelas palavras de incentivo e por toda a ajuda com as análises na UFSCar.

À Talita Souza, nossa bolsista de iniciação científica, que tanto ajudou para o andamento dos trabalhos. O meu muito obrigado pela paciência e pela dedicação durante todo esse tempo.

À minha colega de mestrado e irmã Mitzi Haas, por toda a compreensão, pela ajuda nos momentos difíceis, pelos conselhos, pelo muito que aprendi e pela oportunidade de convivência durante esses anos.

Ao amigo Edson Polistchuck, que tanto acreditou em mim e me incentivou desde sempre. O meu muito obrigado pela confiança, pela disposição para ensinar, pela paciência para ouvir, corrigir e aconselhar, pelas oportunidades que me foram concedidas, pelos valores de vida que pude aprender e pelas orientações amigáveis que sempre enriqueceram as nossas conversações.

Às minhas amigas e irmãs Thaty Garcia (em especial pela dedicação junto ao laboratório) e Angela Baccarin, por toda a ajuda, pelo carinho, por toda a força, pela amizade, pelo suporte, pelos conselhos, pela convivência e por tudo o que me ensinaram durante esse tempo todo.

Aos meus amigos Felipe Medeiros e Felipe Castan, pelas sugestões e idéias, pela força, pela amizade, pelos conselhos e pelas trocas de conhecimento.

Aos meus colegas de Solvay e amigos do laboratório, Alcides, Thaís, Irineu (“Magrão”) e Adriano por toda a ajuda com as análises, pelas opiniões, pelas sugestões, pelas observações e pelo trabalho impecável. E pela paciência interminável.

Em especial, o meu imenso carinho e gratidão ao Alcides por toda a dedicação, pela perseverança, pelo trabalho incansável, pela paciência, pela generosidade, pela meticulosidade, pela boa-vontade e pela profunda cooperação. Sem a sua colaboração, meu amigo, essa dissertação jamais teria chegado a termo.

À minha esposa Aniella por ser este anjo que desceu do Céu para iluminar a minha vida, por todo seu o carinho, pelas palavras de incentivo nos momentos difíceis, pela dedicação, pela paciência e pela compreensão. Agradeço do fundo do coração pelo seu amor e pela sua companhia.

Aos meus familiares, por serem eles o meu porto seguro e por terem sempre me apoiado em todos os momentos.

A todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, me apoiaram, acreditaram em mim e me ajudaram.

Ciência e Temperança

Quem sabe precisa ser sóbrio.

Não vale saber para destruir.

Muita gente, aos primeiros contatos com a fonte do conhecimento, assume atitudes contraditórias. Impondo idéias, golpeando aqui e acolá, semelhantes expositores do saber nada mais realizam do que a perturbação.

É por isso que a ciência, em suas expressões diversas, dá mão forte a conflitos ruinosos ou inúteis em política, filosofia e religião.

Quase todos os desequilíbrios do mundo se originam da intemperança naqueles que aprenderam alguma coisa.

Não esqueçamos. Toda ciência, desde o recanto mais humilde ao mais elevado da Terra, exige ponderação. O homem do serviço de higiene precisa temperança, a fim de que sua vassoura não constitua objeto de tropeço, tanto quanto o homem de governo necessita sobriedade no lançamento das leis, para não conturbar o espírito da multidão. E não olvidemos que a temperança, para surtir o êxito desejado, não pode eximir-se à paciência, como a paciência, para bem demonstrar-se, não pode fugir à piedade, que é sempre compreensão e concurso fraternal.

Se algo sabes na vida, não te precipites a ensinar como quem tiraniza, menosprezando conquistas alheias. Examina as situações características de cada um e procura, primeiramente, entender o irmão de luta.

Saber não é tudo. É necessário fazer. E para bem-fazer, homem algum dispensará a calma e a serenidade, imprescindíveis ao êxito, nem desdenhará a cooperação, que é companheira diletta do amor.

Emmanuel

(Trecho do livro Vinha de Luz – Psicografia de Francisco Cândido Xavier)

Resumo

Materiais compósitos do tipo polímero-agente de reforço cada vez mais atraem a atenção da comunidade científica em razão de sua relativa facilidade de produção e da possibilidade de obtenção de propriedades únicas resultantes dessas combinações. Simultaneamente, os recentes avanços na química, na física e na engenharia de materiais vêm proporcionando ao longo dos últimos anos excepcionais desenvolvimentos de materiais nano-estruturados, dentre eles os nanocompósitos de matriz polimérica, materiais híbridos em que pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas. Uma das vantagens de se trabalhar com nanocompósitos é o fato de se poderem utilizar quantidades reduzidas dos agentes de reforço em comparação com os compósitos tradicionais, o que permite, em muitos casos, a obtenção de uma excelente relação entre custo e desempenho. Em sintonia com essa tendência, o desenvolvimento de nanocompósitos de PVC tem ganhado espaço nos meios científicos nos últimos anos, em especial com os materiais utilizando silicatos lamelares como reforço. Essa utilização é consequência direta da melhoria em propriedades como rigidez, impacto e propriedades térmicas, mesmo em quantidades reduzidas dessas argilas. Os resultados até agora obtidos para os nanocompósitos PVC/ argila são relativamente promissores, principalmente quanto à tenacificação da matriz polimérica, ao aumento da rigidez e das temperaturas de trabalho do material (Vicat, Tg e HDT). O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados do preparo e caracterização de nanocompósitos poliméricos rígidos de PVC com argila, produzidos a partir da técnica de intercalação por fundido. Avaliou-se a influência de parâmetros como o peso molecular do polímero, o tipo (organofílica ou não) e a concentração de montmorilonita utilizada, as condições de processamento e de aditivação dos nanocompósitos e sua correlação com as propriedades mecânicas, físicas e térmicas dos materiais obtidos.

Palavras-chave: *nanocompósitos, PVC, argilas, montmorilonitas*

Abstract

Polymer/ inorganic filler composite materials have increasingly attracted the attention of the scientific community over the past years due to their relatively easy production process and the possibility of obtaining unique properties as a result of these combinations. Simultaneously, recent advances in chemistry, physics and materials engineering have provided powerful nanostructured materials developments, such as the so-called polymer nanocomposites, hybrid materials in which at least one of the components has nanometric dimensions. One of the clear advantages of nanocomposites is the possibility of using small amounts of reinforcing agents in comparison with regular composites, which allows manufacturers to achieve in many cases excellent cost / performance ratios. Aligned with this trend, the development of PVC nanocomposites is a strongly growing research field over the past years, especially in the case of layered silicates as reinforcements. This increasing interest is the consequence of improvements in characteristics like stiffness, impact strength and thermal properties, in spite of low clay concentrations. Results so far obtained for PVC/ clay nanocomposites are rather promising, especially regarding polymer matrix tenacity and increases in both rigidity and thermal properties (Vicat, Tg and HDT). The purpose of this work is to present the results of the preparation and characterization of rigid PVC/ clay nanocomposites using the melt blending technique. Parameters like polymer molecular weight, type and clay concentration, processing conditions and additives incorporated to the matrix were investigated and their influence on mechanical, physical and thermal properties of final PVC/ nanocomposites was determined.

Key words: *nanocomposites, PVC, clays, montmorillonites*

Lista de Abreviaturas

ABS: copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno

CO₂: monóxido de carbono

CPE: polietileno clorado

DCE: 1,2-dicloroetano

DMTA: *dynamic mechanical thermal analysis* (análise termo-mecânico-dinâmica)

DRX: difração de raios-X

DSC: *differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial exploratória)

E': módulo de armazenamento sob tensão

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)

HCl: cloreto de hidrogênio

HDT: *heat deflection temperature* (temperatura de deflexão térmica)

MB: *masterbatch* ou concentrado

MBS: copolímero metil-metacrilato-butadieno-estireno

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MMT: montmorilonita

MMT-Na⁺: montmorilonita sódica

NC: nanocompósito

OMMT: montmorilonita organo-modificada

PMMA: polímero metil-metacrilato

PO₂: permeabilidade ao oxigênio

PVC: poli (cloreto de vinila)

PVC-E: PVC produzido pelo processo de polimerização em emulsão

PVC- μS: PVC produzido pelo processo de polimerização em microsuspensão

PVC/ MMT: nanocompósito de PVC com montmorilonita

PVC/ OMMT: nanocompósito de PVC com montmorilonita organo-modificada

PVC-S: PVC produzido pelo processo de polimerização em suspensão

PVH₂O: permeabilidade ao vapor d'água

P-PVC: *plasticized PVC* (PVC plastificado ou PVC flexível)

RI: resistência ao impacto

Tg: temperatura de transição vítrea

TGA: termogravimetric analysis (análise termogravimétrica)

UFP: partículas ultrafinas

U-PVC: *unplasticized PVC* (PVC não-plastificado ou PVC rígido)

VCM: monômero cloreto de vinila

WADX: *wide angle R-ray diffraction* (difração de raios-X com alto ângulo)

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura de Dipolos na molécula do PVC.....	03
Figura 2: Reações intermediárias e balanço de massa para a produção do PVC.....	04
Figura 3: Fluxograma do processo de produção do PVC.....	05
Figura 4: Imagens MEV de PVC-S: a) conjunto de partículas e b) grão individualizado.....	07
Figura 5: Micrografia MEV de PVC-S: partículas primárias e porosidade do grão.....	07
Figura 6: Micrografias MET de latices de PVC: a) PVC-E e b) PVC- μ S.....	08
Figura 7: Micrografia MEV de uma cenosfera não-britada de PVC-E.....	09
Figura 8: Mercado brasileiro de resinas de PVC em 2007 – distribuição por aplicação.....	10
Figura 9: Estrutura de um silicato lamelar 2:1.....	11
Figura 10: Reação de troca iônica entre as lamelas da argila e o sal orgânico. O sódio interlamelar é trocado por moléculas orgânicas mais volumosas.....	13
Figura 11: Estrutura de diferentes tipos de compósitos oriundos da interação do silicato lamelar com o polímero: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado.....	14
Figura 12: Difractograma para MMT e compósitos de PVC/MMT: (a) MMT; (b) PVC/MMT (100/3); (c) OMMT; (d) PVC/OMMT (100/3).....	16
Figura 13: Imagens TEM de nanocompósitos de PVC/MMT (OMMT): (a) PVC/MMT (100/3); (b) PVC/ OMMT; (c) PVC/OMMT (100/3).....	17
Figura 14: Imagem AFM (3,0 x 3,0 μ m) de um nanocompósito de PVC flexível (10%w/w de OMMT e 70 pcr de DOP).....	17
Figura 15: Condutividade elétrica de Nanocompósitos de PVC/ nanotubos de carbono: (a) PVC/ MWCNT e (b) PVC/ SWCNT.....	18
Figura. 16. Esquema de formação das partículas de PVC durante o	

processo de polimerização: (a) PVC puro e (b) nanocompósito PVC/OMMT.....	19
Figura 17: Efeito da concentração de OMMT no diâmetro médio de partículas de nanocompósitos PVC/ OMMT.....	20
Figura 18: Efeito da concentração de OMMT na absorção a frio de plastificantes (porosidade) em nanocompósitos PVC/ OMMT.....	21
Figura 19: Micrografias MET de nanocompósitos de PVC/ MMT: (a) Cloisite 30B; (b) Cloisite 93a; (c) Cloisite Na+.....	24
Figura 20: Processo Solvay para obtenção de nanocompósitos de PVC/ argila (marca comercial NanoVin [®]).....	25
Figura 21: Imagens MEV da estrutura de grãos de PVC: (a) PVC puro; (b) PVC/ bentonita Na+.....	25
Figura 22: Imagem MET de nanocompósito PVC/ bentonita Na+.....	26
Figura 23: Efeito da utilização de nanocompósito PVC/ bentonita Na+(NanoVin [®]) em pastas de PVC.....	26
Figura 24: Propriedades mecânicas de nanocompósito PVC/ MMT (OMMT).....	28
Figura 25: Índice de Amarelamento de nanocompósitos PVC/ MMT (OMMT) em função do teor de argila.....	29
Figura 26: Termogramas de PVC puro e de seus nanocompósitos com OMMY.....	29
Figura 27: Espectro de FTIR de nanocompósitos de PVC/ OMMT após aquecimento durante 5 min a 200 °C em presença de ar.....	30
Figura 28: Equipamento para ensaios de Tração-Deformação (EMIC).....	42
Figura 29: Durômetro utilizado nos ensaios de Dureza Shore D.....	42
Figura 30: Equipamento CEAST utilizado nos ensaios de Vicat e HDT.....	43
Figura 31: Equipamento de DSC (Netzsch) para as medidas de Tg.....	44
Figura 32: Espectrofotômetro Minolta.....	45
Figura 33: Análise de WADX para as MMT puras e para as matrizes de	

PVC sem MMT.....	53
Figura 34: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita Na+ - resina de valor K 58.....	54
Figura 35: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita Na+ - resina de valor K 61.....	54
Figura 36: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita 20A - resina de valor K 58.....	55
Figura 37: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita 20A - resina de valor K 61.....	56
Figura 38: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita 30B - resina de valor K 58.....	57
Figura 39: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita 30B - resina de valor K 61.....	57
Figura 40: Análise de WADX para os NCs PVC/MMT sem MBS.....	58
Figura 41: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 58.....	69
Figura 42: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 61.....	69
Figura 43: Coloração dos NCs PVC/MMT com MBS – ΔE - Resina K 58...	77
Figura 44: Coloração dos NCs PVC/MMT com MBS – ΔE - Resina K 61...	77

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais processos de polimerização do PVC.....	06
Tabela 2: Características das resinas de PVC-S utilizadas para os ensaios.....	33
Tabela 3: Características das MMTs utilizadas no preparo dos nanocompósitos.....	34
Tabela 4: Lista de aditivos empregada para a fabricação do Composto de PVC.....	34
Tabela 5: Formulação-base para os ensaios com os nanocompósitos PVC/ argila.....	35
Tabela 6: Formulações dos Masterbatches PVC/ aditivos (sem argila).....	36
Tabela 7: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 58 (SolVin [®] 258 RG).....	38
Tabela 8: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 61 (SolVin [®] 263 RB).....	38
Tabela 9: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 58 (SolVin [®] 258 RG) – Composição Completa.....	39
Tabela 10: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 61 (SolVin [®] 263 RB) – Composição Completa.....	39
Tabela 11: Formulações dos NCs PVC/ Closita [®] 30B – Resina K 58 (SolVin [®] 258 RG).....	40
Tabela 12: Formulações dos NCs PVC/ Closita [®] 30B – Resina K 61 (SolVin [®] 263 RB) – Aumento do tempo de Calandragem.....	40
Tabela 13: Formulações para os testes iniciais de dispersão e compatibilidade.....	47
Tabela 14: Concentrados Formulações para os testes iniciais de dispersão e compatibilidade.....	48
Tabela 15: Formulações para os testes iniciais de dispersão e compatibilidade – BaSO ₄	49
Tabela 16: Formulações para os testes iniciais de dispersão e	

compatibilidade – Cloisita® 30B.....	50
Tabela 17: Ajuste de Lubrificação das Formulações – Cloisita® 30B.....	50
Tabela 18: Quadro-resumo dos Resultados dos Ensaios de Tensão-Deformação para os NCs PVC/ MMT – Resina K 58.....	60
Tabela 19: Quadro-resumo dos Resultados dos Ensaios de Tensão-Deformação para os NCs PVC/ MMT – Resina K 61.....	60
Tabela 20: Ensaios de Tensão-Deformação – Comparativo entre NCs PVC/ MMT com e sem MBS – Resina K 58.....	64
Tabela 21: Ensaios de Tensão-Deformação – Comparativo entre NCs PVC/ MMT com e sem MBS – Resina K 61.....	64
Tabela 22: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 58.....	67
Tabela 23: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 61.....	68
Tabela 24: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Matrizes sem MBS - Resina K 58.....	70
Tabela 25: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Matrizes sem MBS - Resina K 61.....	70
Tabela 26: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT contendo MBS - Resina K 58.....	71
Tabela 27: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT contendo MBS - Resina K 61.....	71
Tabela 28: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT sem MBS - Resina K 58..	72
Tabela 29: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT sem MBS - Resina K 61..	72
Tabela 30: Vicat e Tg para os NCs PVC/MMT com MBS - Resina K 58.....	73
Tabela 31: Vicat e Tg para os NCs PVC/MMT com MBS - Resina K 61.....	74
Tabela 32: Coordenadas Tricromáticas (L*, a*, b*) para os NCs PVC/MMT – com MBS - Resina K 58.....	76
Tabela 33: Coordenadas Tricromáticas (L*, a*, b*) para os NCs PVC/MMT - com MBS - Resina K 61.....	76

Tabela 34: Dados de Reometria de Torque para os NCs PVC/MMT.....	78
Tabela 35: PO ₂ e PVH ₂ O NCs PVC/OMMT – com MBS – K 58.....	79

Sumário

1. Introdução	01
1.1. Nanocompósitos de Matriz Polimérica	01
2. Revisão Bibliográfica	
2.1. O Polímero Poli(cloreto de vinila)	03
2.1.1. Processos de Produção do PVC	04
2.1.1.1. Generalidades	04
2.1.1.2. Polimerização e Morfologia do PVC Suspensão	06
2.1.1.3. Polimerização e Morfologia do PVC Emulsão e Microsuspensão	08
2.1.2. Mercado de Resinas de PVC	09
2.2. Argilas como Agentes de Reforço	11
2.2.1. Argilas Organomodificadas ou Organofílicas	12
2.2.2. Tipos e Estrutura dos Nanocompósitos de Matriz Polimérica com Argila13	
2.3. Nanocompósitos de PVC com argilas	14
2.3.1. Caracterização dos Nanocompósitos de PVC com argila – Dispersão	15
2.3.2. Métodos de Preparação de Nanocompósitos PVC/ Argila	18
2.3.2.1. Intercalação por Solução	18
2.3.2.2. Polimerização <i>In Situ</i>	19
2.3.2.3. Intercalação por Fusão ou <i>Melt Blending</i>	22
2.3.2.4. Intercalação via preparo de Plastisóis	23
2.3.2.5. Processo Solvay	24
2.3.3. Propriedades Térmicas e Mecânicas dos Nanocompósitos PVC/ argilas	27
3. Objetivos	32
4. Materiais e Métodos	33
4.1. Materiais	33
4.2. Formulações utilizadas	35
4.3. Preparo dos Masterbatchs de PVC	35
4.4. Preparo dos Nanocompósitos via intercalação por Fusão	36
4.4.1. Influência do tempo de processamento no preparo dos nanocompósitos	40

4.4.2. Influência da presença do modificador de impacto nos NCs PVC/ MMT	40
4.5. Caracterização dos NCs PVC/ MMT por WADX	41
4.6. Ensaio Físicos, Mecânicos e Térmicos nos NCs PVC/ MMT	41
4.6.1. Propriedades Mecânicas	41
4.6.2. Propriedades Térmicas	43
4.6.3. Análises de Cor e Estabilidade Térmica	44
4.6.4. Reologia de Torque e Estabilidade Térmica	45
4.6.5. Propriedades de Barreira a gases	46
5. Resultados e Discussão	47
5.1. Seleção das Argilas e da Técnica de Incorporação	47
5.2. Considerações sobre o preparo dos NCs PVC/ MMT	51
5.3. Caracterização dos NCs PVC/ MMT por WADX	52
5.4. Propriedades Mecânicas	59
5.4.1. Ensaio de Tensão-Deformação	59
5.4.2. Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD	65
5.4.3. Dureza Shore D	70
5.5. Propriedades Térmicas	72
5.6. Cor e Estabilidade Térmica dos NCs PVC/ MMT	74
5.7. Reologia de Torque e Estabilidade Térmica dos NCs PVC/ MMT	78
5.8. Propriedades de Barreira a gases	78
6. Conclusões	79
7. Sugestões para trabalhos futuros	81
8. Referências	82

1. Introdução

1.1. Nanocompósitos de Matriz Polimérica

Nanocompósitos de matriz polimérica são materiais híbridos em que um de seus componentes apresenta ao menos uma dimensão nanométrica, ou seja, entre 1 e 100 nm. Analogamente aos compósitos tradicionais, um dos componentes do sistema serve de matriz (polímero) ou fase dúctil, na qual as partículas do segundo material - ou fase rígida – encontram-se dispersas (reforço). Seguindo-se essa mesma filosofia, o que se busca são as propriedades mais atrativas de cada um dos componentes, ou seja, no caso dos polímeros, em geral a ductilidade e a leveza combinada aos altos valores de rigidez, dureza e resistência dos materiais cerâmicos [1], além de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas superiores.

Experimentos têm demonstrado que a adição de reforços nanométricos pode gerar novos efeitos que contribuem para as propriedades dos materiais híbridos. Em geral, agentes de reforço com dimensões microscópicas apresentam áreas de contato relativamente reduzidas com o polímero (além de imperfeições superficiais), o que resulta muitas vezes em perda de adesão na interface com a matriz polimérica. Na medida em que esses reforços aproximam-se de um sistema de baixa dimensionalidade, sua superfície de contato com o polímero aumenta consideravelmente, seus defeitos estruturais são reduzidos e tende-se a um máximo de desempenho quando suas dimensões atingem níveis atômicos ou moleculares [2]. É o caso de estruturas lamelares individuais de argila que, apresentando espessuras da ordem de 1 nm (correspondentes a apenas três camadas de óxidos metálicos), exibem estruturas cristalinas altamente regulares.

Comparados aos compósitos produzidos com reforços de maior dimensão, os nanocompósitos possuem uma alta área interfacial entre a carga e o polímero e, com frequência, o espalhamento da luz é pouco significativo para diâmetros da ordem de 50 nm, resultando em materiais transparentes. Atributos como esse tornam os nanocompósitos atrativos, por exemplo, para processos catalíticos, aplicações ópticas ou mesmo para materiais fotocondutivos ou fotoativos [3]. Adicionalmente, a adição de

nano reforços como cargas permite ainda alcançar propriedades interessantes atribuídas às nanopartículas, tais como efeitos quânticos de dimensão, propriedades de transporte e propriedades magnéticas únicas [4].

Os recentes trabalhos com nanocompósitos de matriz polimérica têm demonstrado importantes avanços em propriedades como tensão de ruptura e módulo de elasticidade [5], resistência ao impacto e ao calor [6], barreira a gases [7], inflamabilidade, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas superiores quando comparados ao polímero puro e aos compósitos tradicionais. Características como essas, somadas ao fato de se poderem utilizar quantidades reduzidas dos agentes de reforço, permitindo a obtenção de um excelente compromisso custo/ desempenho, têm atraído considerável atenção dos pesquisadores nos últimos anos.

Um dos mais promissores sistemas de nanocompósitos poliméricos é aquele baseado em polímeros orgânicos e argilominerais na forma de silicatos. Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com termoplásticos olefínicos, interação essa que é fundamental para que se obtenha um bom estado de dispersão no sistema, uma boa adesão reforço/matriz e a conseqüente otimização da transferência das propriedades do silicato [5,8]. Em razão disso há um número crescente de pesquisadores que tem buscado uma solução para esta questão através do tratamento prévio da superfície das argilas com modificadores orgânicos, agentes químicos que atuam na interface argila/ polímero e que aumentam a compatibilidade entre ambas as fases do nanocompósito [4,9,10]. Dentre as substâncias mais comuns utilizadas nesse processo podem-se citar os sais quaternários de amônio [9-11].

A produção de nanocompósitos polímero/argila pode ser realizada, em linhas gerais, via polimerização *in situ*, intercalação em solução e através da incorporação no estado fundido ou *melt blending* [4,8]. Em todos os casos o que se busca é a intercalação das moléculas do polímero entre as lamelas da argila, sendo o nível mais desejado aquele conhecido como esfoliação, ou seja, a dispersão em nível lamelar, onde as camadas de silicato encontram-se individualmente dispersas na matriz polimérica [12,13]. Dentre os silicatos lamelares mais utilizados como reforço nos nanocompósitos poliméricos com argila encontram-se as montmorilonitas (modificadas ou não), as bentonitas, as hectoritas e as saponitas [11-13]. As montmorilonitas, em

especial, possuem área superficial bastante alta ($\sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$), elevada razão de aspecto e camadas com cerca de 1 nm de espessura e 200 nm de largura [14]. Nanocompósitos de PVC com montmorilonitas têm demonstrado resultados relativamente promissores, principalmente quanto à tenacificação da matriz polimérica, ao aumento da rigidez e das temperaturas de trabalho do material (Vicat, Tg e HDT) [9,10].

2. Revisão Bibliográfica

2.1. O Polímero Poli(cloreto de Vinila)

O Poli (cloreto de vinila) ou PVC é um polímero de natureza predominantemente amorfa, e cuja cristalinidade situa-se entre 5 e 10% para as resinas produzidas em escala industrial [15]. A presença do átomo de cloro na molécula do PVC é responsável pela presença de dipolos ao longo da cadeia do polímero (Figura 1). Essas ligações secundárias (do tipo Van der Waals) restringem a livre movimentação das moléculas, implicando no aumento significativo das temperaturas de transição vítrea (Tg) e de fusão cristalina (Tm) em relação às poliolefinas de estrutura e pesos moleculares semelhantes. Os valores de Tg e de Tm para o PVC situam-se em torno de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ e $210 \text{ }^\circ\text{C}$ [16], respectivamente, tendo-se como resultado um polímero rígido e frágil à temperatura ambiente. Outra consequência direta da menor mobilidade das cadeias é a baixa estabilidade térmica intrínseca deste polímero, o que impede o PVC de ser transformado nas temperaturas usuais de processamento sem o uso de aditivos apropriados (estabilizantes térmicos, lubrificantes, plastificantes e outros).

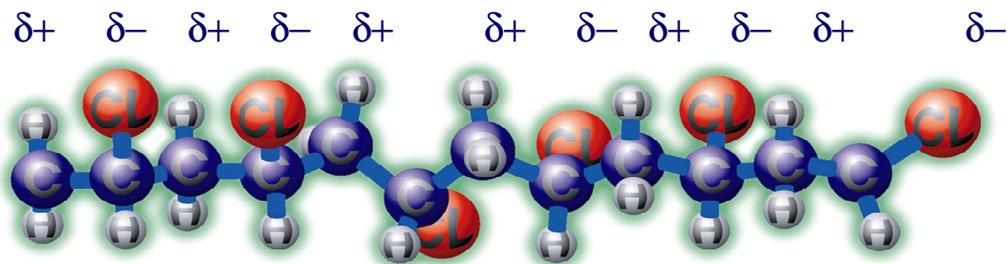


Figura 1: Estrutura de Dipolos na molécula do PVC

O grau de polimerização das resinas de PVC encontra-se entre 500 e 2000 [17], o que corresponde a massas molares numéricas médias (M_n) na faixa de 50.000 a 85.000 g/mol, aproximadamente. Outra maneira de se expressar o peso molecular do PVC é através do valor K, parâmetro relacionado à viscosidade do polímero em solução diluída.

2.1.1. Processos de Produção do PVC

2.1.1.1. Generalidades

As duas principais matérias-primas para a obtenção dos intermediários para a fabricação do PVC são o cloreto de sódio (57%, fonte de cloro) e o etileno (43%), fonte de carbono e hidrogênio. O sal provém de minas subterrâneas ou do mar e o etileno é obtido a partir do petróleo. A solução de salmoura é eletrolisada e o cloro resultante é reagido com o etileno para a formação do dicloroetano (DCE, reação 1). A molécula de DCE é, então, submetida à pirólise (reação 2), resultando em cloreto de vinila (VCM) e cloreto de hidrogênio (HCl), separados em seguida via colunas de destilação. O VCM é bombeado para os reatores de polimerização e o HCl é alimentado para a unidade de oxicloração, onde é combinado com oxigênio e etileno para a obtenção de mais VCM (reação 3) [16]. As reações envolvidas, o balanço de massa e o processo como um todo são ilustrados nas Figuras 2 e 3:

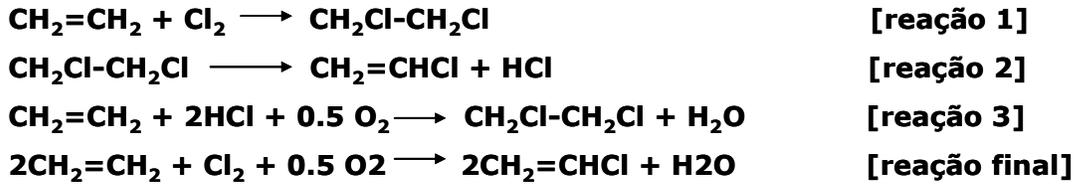


Figura 2: Reações intermediárias e balanço de massa para a produção do PVC [16]

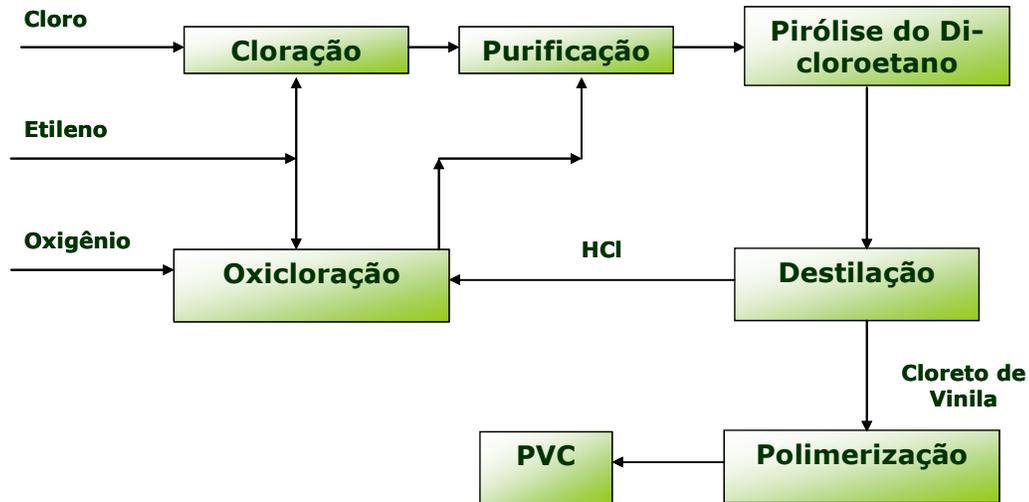


Figura 3: Fluxograma do processo de produção do PVC [16]

Tecnologias mais recentes de produção utilizam fontes renováveis de etileno em substituição ao petróleo, como aquele obtido a partir do etanol de cana-de-açúcar [18]. Nessa rota, o bio-etileno utilizado na reação é obtido a partir da desidratação catalítica do etanol. Desse modo, esse processo permite a fixação do CO₂ atmosférico e a geração de créditos de carbono.

A polimerização do PVC ocorre por meio da poliadição do monômero de cloreto de vinila via um mecanismo radicalar [16]. Os principais processos de produção do PVC descritos na literatura [16-17, 19-21] são a polimerização em massa, em solução, em suspensão e em emulsão. Em termos industriais, porém, apenas os dois últimos são representativos e respondem à quase totalidade do volume mundial produzido. Há ainda uma variante da polimerização em suspensão, utilizada para a fabricação de

resinas para pastas de PVC (plastisóis) e que é conhecida como microsuspensão. A Tabela 1 ilustra um comparativo entre os principais processos industriais de polimerização de resinas de PVC.

Tabela 1: Principais processos de polimerização do PVC

Etapa	Suspensão	Emulsão	Microsuspensão
Matérias-Primas	Água, VCM Dispersante Iniciador solúvel no Monômero	Água, VCM Emulsionantes Iniciador solúvel em Água	Água, VCM Dispersante (PVAs) Iniciador solúvel no Monômero
Produto no final da reação	Slurry	Latex	Latex
Tamanho de Partícula	100 - 150 m	0,05 - 2,00 m	0,05 - 2,00 m
Eliminação da Água	Centrifugação + Leito Fluido	Atomização (Spray Drying)	Atomização (Spray Drying)
Diâmetro Médio após Secagem	100 - 150 m	30 - 50 m	30 - 50 m
Britagem	Não	Sim	Sim
Diâmetro Médio após Britagem	-	5- 15 m	5- 15 m

2.1.1.2. Polimerização e Morfologia do PVC Suspensão.

A polimerização do PVC em suspensão (PVC-S) corresponde a cerca de 80% da produção mundial. A primeira etapa consiste em dispersar o monômero em água com o auxílio de alcoóis polivinílicos (dispersante ou colóide) através de agitação. O reator é aquecido via camisa até certa temperatura e, como o iniciador (em geral peróxidos orgânicos) é solúvel no próprio monômero, a reação se processa dentro de cada gota via um mecanismo radicalar [21]. Temperaturas típicas de polimerização situam-s entre 50 e 70 °C. O produto final da reação é uma lama ou *slurry* (40 %w/w PVC) que passa por centrífugas e secadores do tipo leito fluido para a eliminação da água. As autoclaves empregadas nesse tipo de processo em geral possuem entre 25 e 200 m³ [17].

O PVC-S possui diâmetros médios de partícula que variam entre 100 e 150 μm , porosidades de 15 a 30% e densidades aparentes entre 0,45 e 0,60 g/cm^3 . Dada sua natureza porosa, o PVC-S absorve os aditivos em sua superfície rugosa e em seus poros, convertendo-se em um pó seco conhecido como *dry blend*, e que posteriormente é transformado através de técnicas como extrusão, sopro, injeção e calandragem. A morfologia de partículas de PVC polimerizado com essa técnica é ilustrada nas Figuras 4a e 4b.

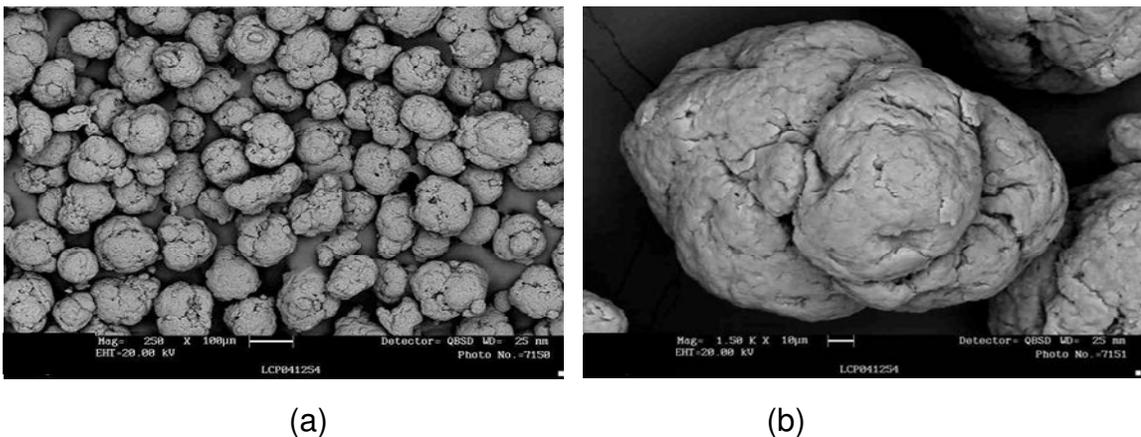


Figura 4: Imagens MEV de PVC-S: a) conjunto de partículas e b) grão individualizado.

Cada grão de resina de PVC-S é constituído de pequenas partículas cujo tamanho varia de 1 a 2 μm e que são denominadas partículas primárias. A Figura 5 exibe uma micrografia de um grão seccionado de PVC-S onde se podem identificar essas estruturas e também os vazios correspondentes à porosidade da resina.

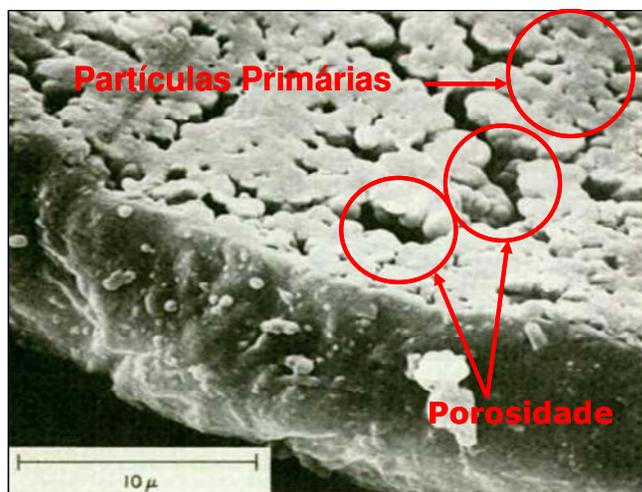


Figura 5: Micrografia MEV de PVC-S: partículas primárias e porosidade do grão [16].

As partículas primárias, por sua vez, são compostas por domínios de dimensões que variam de 100 a 300 Å, formados a partir de regiões cristalinas constituídas de estruturas lamelares de cadeias sindiotáticas de tamanhos entre 50 e 100 Å, interligadas por segmentos de cadeias da fase amorfa [15]. Alguns autores estimam que cada estrutura desse tipo contenha cerca de 50 cadeias de PVC [21].

2.1.1.3. Polimerização e Morfologia do PVC Emulsão e Microsuspensão

A polimerização do PVC em emulsão (PVC-E) destina-se ao preparo de resinas para pastas de PVC ou plastisóis. Inicialmente o monômero é emulsionado em água com o auxílio de tensoativos aniônicos ou sais de ácidos graxos através de forte agitação. As gotículas de VCM assim obtidas são muito menores e situam-se na faixa de 0,1 a 2 μm. Os iniciadores utilizados são solúveis em água e o produto da reação é um látex de partículas de PVC finamente emulsionadas (0,1 a 2 μm) contendo uma ou mais famílias de tamanho bem definido (Figura 6a). As temperaturas de polimerização situam-se entre 40 e 60 °C [17]. No caso da microsuspensão (PVC-μS), utiliza-se um reator em paralelo onde o VCM é previamente emulsionado e, em seguida, transferido para a autoclave de reação. Os emulsionantes empregados são geralmente tensoativos aniônicos, o sistema iniciador é solúvel no monômero (como no PVC-S) e os latices obtidos contêm uma distribuição contínua de tamanhos de partícula (Figura

6b). As autoclaves empregadas nesse tipo de processo em geral possuem entre 25 e 50 m³ [21].

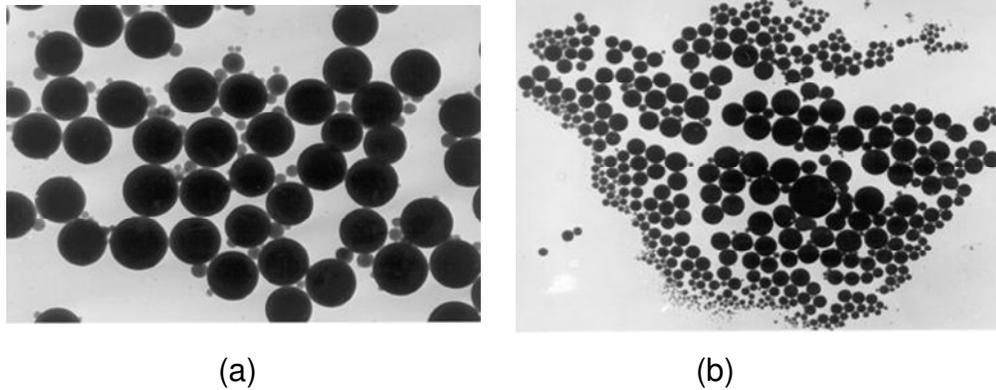


Figura 6: Micrografias MET de latices de PVC: a) PVC-E e b) PVC-μS.

Em ambos os processos a eliminação da água presente no látex é feita via secadores do tipo atomizadores (spray dryers). Obtém-se, então, uma resina de granulometria intermediária (30 – 50 μm) constituída por esferas ocas de partículas de PVC semi-sinterizadas e que são conhecidas por cenosferas (Figura 7). Essa cenosferas são, em seguida, britadas para a obtenção do produto final com diâmetro médio entre 5 e 15 μm.

Como as porosidades das resinas de PVC-E ou PVC-μS são muito baixas, as partículas, ao invés de absorverem os aditivos (plastificantes, em sua maioria), sofrem um processo de solvatação, convertendo-se em uma pasta conhecida como *plastisol*, e que posteriormente é transformada através de técnicas como espalmagem, pistolagem, rotomoldagem, imersão, *slush molding* e moldagem por cavidades.

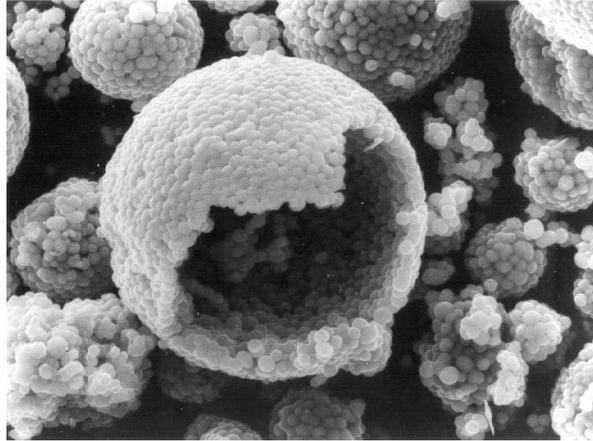


Figura 7: Micrografia MEV de uma cenosfera não-britada de PVC-E.

2.1.2. Mercado de Resinas de PVC

O Poli (cloreto de vinila) ou PVC é o segundo termoplástico mais consumido no mundo, tendo respondido por um consumo de 35 milhões de toneladas em 2007 [22] (cerca de US\$ 34 bilhões), 70% dele destinado a aplicações ligadas à construção civil. No Brasil, o mercado de resinas de PVC em 2007 foi de 820 mil toneladas [23], representando cerca de 1,2 milhões de toneladas de compostos de PVC. Devido à sua versatilidade, o PVC é extensivamente utilizado em aplicações como tubos, conexões, perfis, fios e cabos, pisos, laminados, embalagens, mangueiras, bolsas de sangue, brinquedos, calçados e bens de consumo em geral (Figura 8).

Em geral, os compostos de PVC podem ser classificados segundo duas grandes categorias: PVC rígido e PVC flexível. Os compostos rígidos de PVC (ou U-PVC) não utilizam plastificantes em sua composição, apresentam densidades entre 1.40 e 1.45 g/cm³, elevada rigidez (módulo elástico entre 1.0 e 3.5 GPa), alta resistência ao impacto (entre 25 e 1500 J/m), durezas entre 65 e 85 Shore A e temperaturas de amolecimento Vicat entre 65 e 100°C [17]. Correspondem a cerca de 60% das aplicações no mercado brasileiro (tubos, conexões, perfis e laminados rígidos).

Os compostos de PVC flexível (ou P-PVC) em geral utilizam um ou mais plastificantes em sua composição, apresentam densidades entre 1.10 e 1.45 g/cm³, resistência à tração entre 10 e 25 MPa, alongamentos na ruptura entre 120 e 400% e

durezas entre 20 e 95 Shore A [17]. Correspondem a cerca de 40% das aplicações no mercado brasileiro (fios e cabos, pisos, laminados e embalagens flexíveis, mangueiras, bolsas de sangue, brinquedos e calçados).

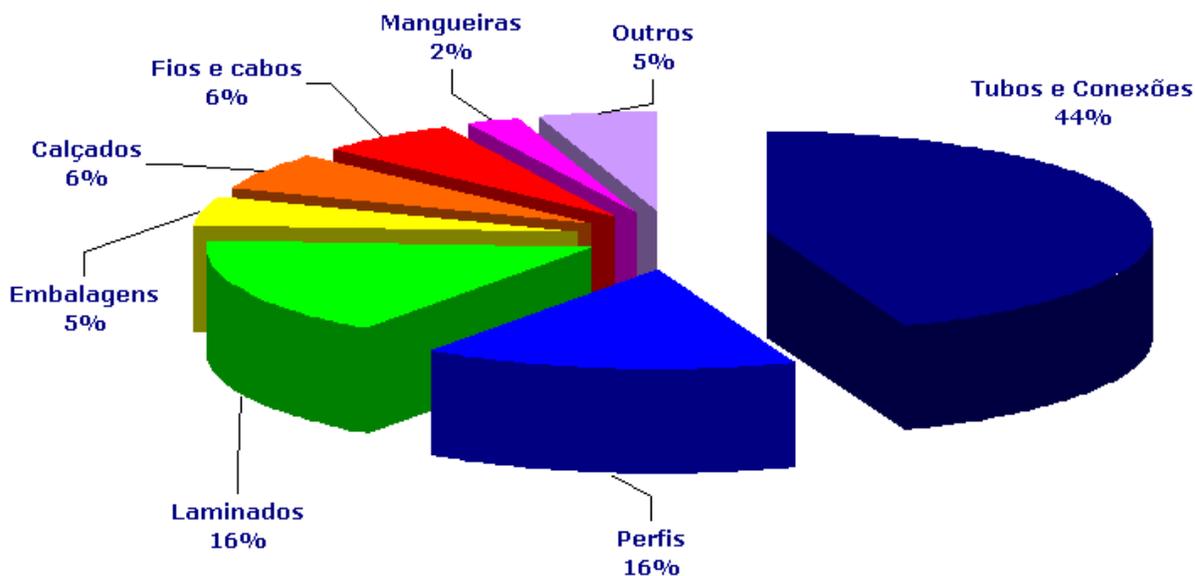


Figura 8: Mercado brasileiro de resinas de PVC em 2007 – distribuição por aplicação [23]

2.2. Argilas como Agentes de Reforço

Argilominerais são hidróxi-alumino-silicatos geralmente classificados como filossilicatos ou silicatos lamelares [12]. A estrutura das argilas naturais normalmente é uma combinação de folhas tetraédricas e octaédricas, onde o principal constituinte das primeiras é a sílica e o das segundas são elementos como Al, Mg e Fe. Em aplicações ligadas a nanocompósitos normalmente se utilizam silicatos lamelares de estrutura 2:1, em especial os da classe das esmectitas, e que compreendem as montmorilonitas (MMTs), as saponitas e as hectoritas. A estrutura de um filossilicato 2:1 é representada na Figura 9.

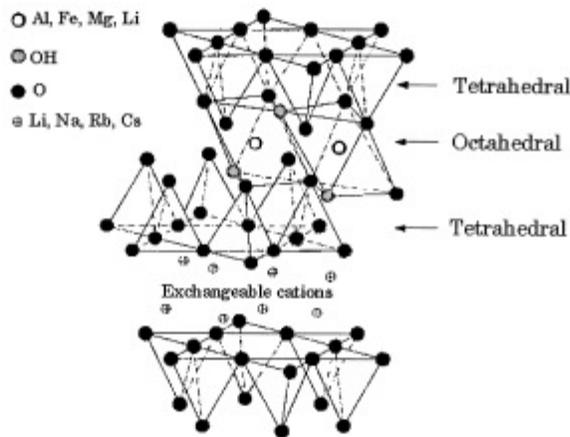


Figura 9: Estrutura de um silicato lamelar 2:1 [13]

A estrutura de uma esmectita consiste em uma folha octaédrica de alumina ou magnésia que se encontra entre duas folhas tetraédricas de sílica, formando uma camada contendo 1 nm de espessura e com dimensões laterais variando desde 30 nm a vários micra de largura [13]. O empilhamento dessas lamelas dá origem a distanciamentos regulares de Van der Waals ou galerias entre as camadas. A substituição isomórfica (Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+}) dentro das lamelas resulta em cargas negativas que necessitam ser balanceadas por metais alcalinos ou alcalino-terrosos que se situam entre as camadas. Como as forças que mantêm as lamelas unidas são relativamente fracas, a intercalação de moléculas de água é simples. O espaçamento interbasal entre as galerias é função do tipo de cátion e de seu grau de hidratação.

2.2.1. Argilas Organomodificadas ou Organofílicas

Com o objetivo de tornar esses silicatos hidrofílicos mais compatíveis com os polímeros termoplásticos, os cátions entre as suas camadas podem ser trocados por surfactantes catiônicos como alquilamônio (C10 a C18) ou alquilfosfônio [11,13,24]. A argila, ao ser modificada, torna-se mais organofílica e tem sua energia de superfície diminuída, permitindo que as moléculas dos sais orgânicos promovam um maior distanciamento interbasal. A conversão de uma argila hidrofílica em hidrofóbica melhora a adesão interfacial entre as fases do nanocompósito, além de permitir que as

moléculas dos polímeros possam intercalar-se entre as galerias das argilas. Esse fenômeno contribui para a melhoria das propriedades do material como um todo, haja vista a melhor qualidade de transferência de esforços da matriz polimérica para a nanocarga e vice-versa.

Alguns dos métodos descritos pela literatura [9,10,24] são bastante simples para a modificação de argilas, e consistem em preparar uma suspensão de argila em água e uma solução aquosa de sal quaternário de amônio. Ambas são colocadas em contato por dado intervalo de tempo e, após a realização da troca iônica, a argila é filtrada, seca, moída e peneirada. Um procedimento semelhante também foi adotado objetivando aplicação em PVC por Wan e colaboradores [9,10] e por Marossy [25], porém este último valeu-se de sais de sulfônio, fosfônio e tio-urônio. A ilustração da reação de troca iônica entre argila e sais, assim como o aumento do espaçamento das lamelas, pode ser vista na Figura 10.

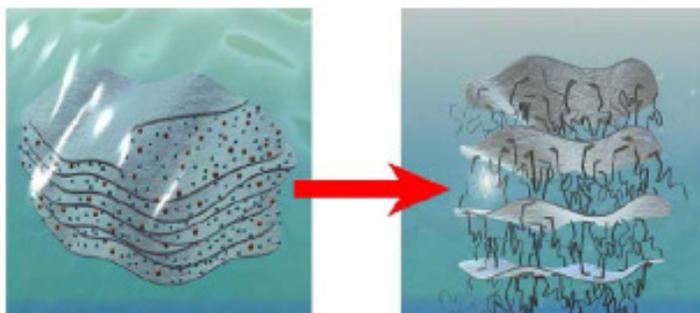


Figura 10: Reação de troca iônica entre as lamelas da argila e o sal orgânico. O sódio interlamelar é trocado por moléculas orgânicas mais volumosas [2]

Dentre os silicatos lamelares mais utilizados, a montmorilonita ($M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde M é o cátion trocável e x é a carga da camada) é particularmente atrativa como reforço em função de sua disponibilidade em grandes quantidades a custo acessível e por apresentar uma química de intercalação bem conhecida [12]. A MMT- Na^+ é hidrofílica e aumenta rapidamente sua distância interbasal em contato com a água, permitindo uma troca relativamente rápida e efetiva dos íons Na^+ pelos íons de alquilamônio.

2.2.2. Tipos e Estrutura dos Nanocompósitos de Matriz Polimérica com Argila

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (tipo e concentração de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e do método de preparação, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando uma argila é adicionada a um polímero [13].

Quando o polímero é incapaz de intercalar-se entre as camadas da argila, um microcompósito é obtido (Figura 11a), sendo suas propriedades muito próximas às dos compósitos tradicionais. As partículas do silicato permanecem em seu estado original, ou seja, agregadas sob a forma de tactóides, sendo a transferência de propriedades razoavelmente prejudicada. *Estruturas intercaladas* (Figura 11b) são obtidas quando uma ou mais cadeias de polímero são intercaladas entre as camadas de silicatos, resultando numa morfologia de múltiplas lamelas ordenadas, constituídas de uma alternância entre camadas de polímero e de silicato. Quando as camadas de argila são completa e uniformemente dispersas numa matriz polimérica contínua, uma estrutura *esfoliada ou delaminada* é obtida (Figura 11c). De acordo com Souza e colaboradores [8], no material intercalado o polímero expande as galerias das lamelas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado das camadas, ao passo em que, no nanocompósito esfoliado, as lamelas de silicatos são separadas individualmente na matriz polimérica (dispersão molecular ou dispersão última).

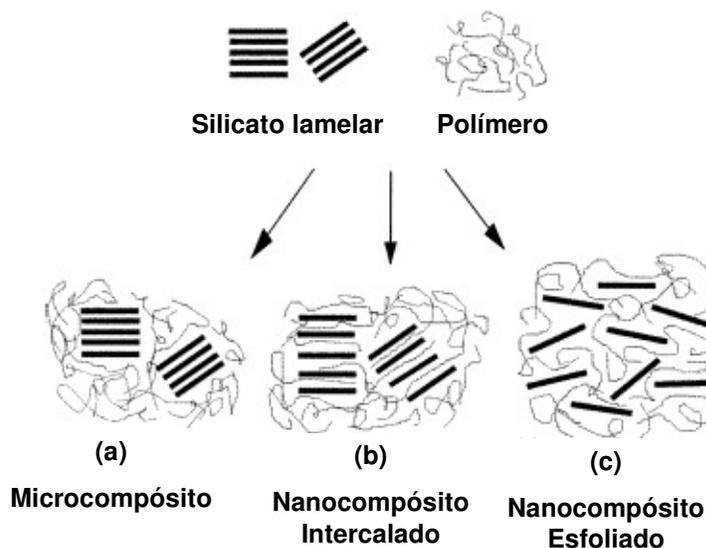


Figura 11: Estrutura de diferentes tipos de compósitos oriundos da interação do silicato lamelar com o polímero: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [13].

2.3. Nanocompósitos de PVC com argila

Dadas as suas características intrínsecas, como a baixa estabilidade térmica, o PVC apresenta algumas dificuldades quanto à incorporação de silicatos lamelares para a formação de nanocompósitos e seu posterior processamento. Isso porque os sais de amônio que revestem a superfície desse tipo de argila catalisam a decomposição do polímero, ocasionando problemas de degradação térmica nas temperaturas usuais de transformação [9,10,26]. Na maioria dos casos trabalha-se com PVC plastificado, pois a introdução de plastificantes reduz a viscosidade do fundido, e conseqüentemente, as temperaturas de processo e a degradação térmica [26]. Em virtude disso, a quantidade de trabalhos publicados com nanocompósitos de PVC rígido é relativamente menor do que com o PVC flexível [5]. Os resultados até agora obtidos para os nanocompósitos de PVC com argila são promissores, principalmente quanto à tenacificação da matriz polimérica, ao aumento da rigidez e das temperaturas de uso do material (Vicat, Tg e HDT).

2.3.1. Caracterização dos Nanocompósitos de PVC com argila - Dispersão

Com o objetivo de caracterizar as estruturas dos nanocompósitos com relação ao grau de intercalação e/ou esfoliação na matriz de PVC, são empregadas, em geral, duas técnicas complementares: a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) [8,13,25]. Para estruturas intercaladas, a técnica de WAXD (*wide angle X-ray diffraction*) permite determinar quantitativamente o espaçamento entre as camadas de argila (*interlayer spacing*) e o deslocamento dos picos para ângulos menores, resultado da intercalação das cadeias do polímero entre as camadas de silicato. Essa determinação segue a Lei de Bragg ($\lambda=2dsen\theta$). Na medida em que a esfoliação ocorre, os picos de difração deixam de ser visíveis no difratograma, seja porque a distância entre as lamelas é muito alta ($> 8\text{nm}$), seja porque não há mais ordem no nanocompósito. A Figura 12 é representativa de ambos os fenômenos, i.e., aumento da distância interbasal e deslocamento dos picos para ângulos mais baixos.

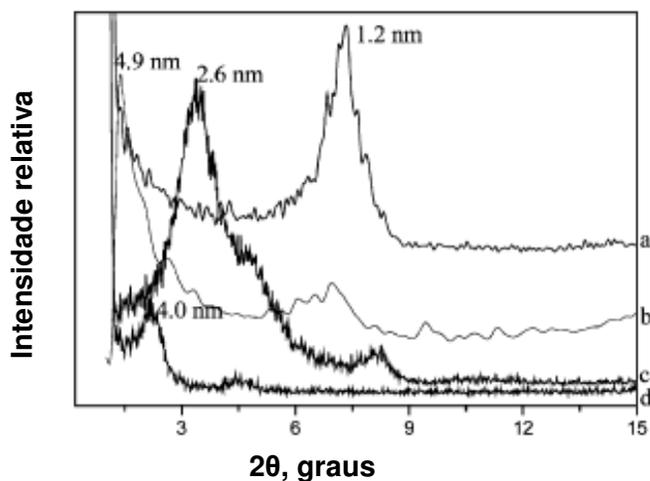


Figura 12: Difratograma para MMT e compósitos de PVC/MMT: (a) MMT; (b) PVC/MMT (100/3); (c) OMMT; (d) PVC/OMMT (100/3) [10].

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite uma visão qualitativa da distribuição espacial da estruturas mal dispersas (microcompósitos), intercaladas ou esfoliadas. Uma região com baixo grau de dispersão será vista como um agregado de

camadas individuais e aparecerá escura na imagem MET (Figura 13a). Estruturas intercaladas e/ou esfoliadas, por outro lado, aparecerão como faixas com comprimento sub-micrométrico e espessuras em escala nano ou mesmo como linhas difusas, indicando as lamelas individuais (Figuras 13b e 13c).

Outra técnica interessante para caracterização de estruturas de nanocompósitos poliméricos com argila é a microscopia de força atômica (AFM), ainda pouco explorada para nanocompósitos de PVC/ argila. A vantagem é valer-se de uma técnica não destrutiva e de preparo de amostra relativamente simples. B. Yalcin e M Cakmak [27] utilizaram AFM para estudar a influência do DOP (di-octilftalato, plastificante) na esfoliação de nanocompósitos de PVC com OMMT (montmorilonitas organomodificadas). A técnica utilizada permite a perfeita visualização dos tactóides formados e dos empilhamentos (*stacks*) das argilas em 3D (Figura 14). Os resultados apontaram para uma concentração ótima do plastificante como coadjuvante de esfoliação e também como agente de prevenção da degradação térmica.

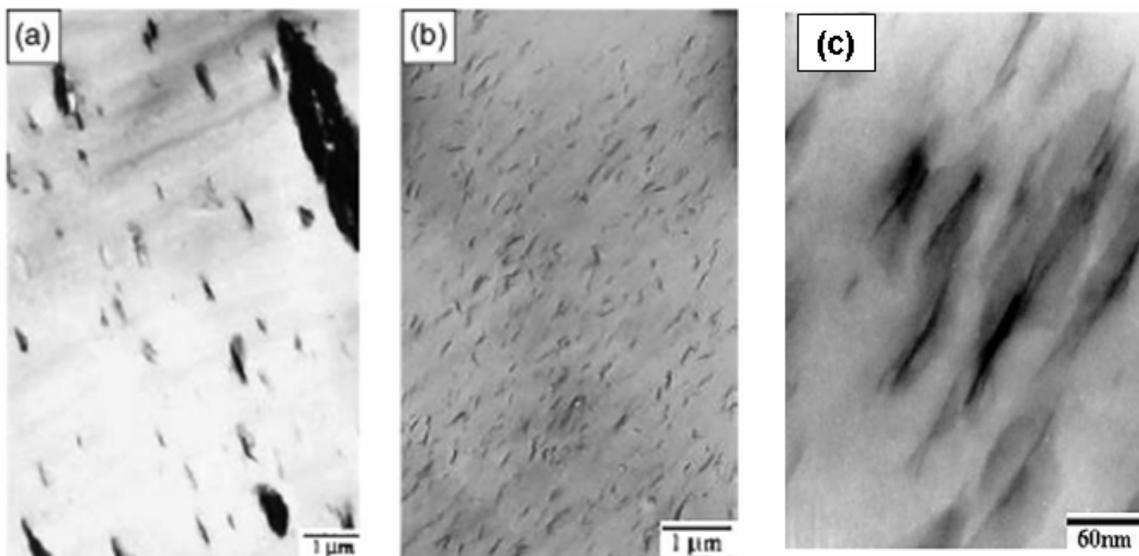


Figura 13: Imagens TEM de nanocompósitos de PVC/MMT (OMMT): (a) PVC/MMT (100/3); (b) PVC/ OMMT; (c) PVC/OMMT (100/3) [9,10].



Figura 14: Imagem AFM (3,0 x 3,0 μm) de um nanocompósito de PVC flexível (10%w/w de OMMT e 70 pcr de DOP) [27]

2.3.2. Métodos de Preparação de Nanocompósitos PVC/ Argila

2.3.2.1. Intercalação por Solução

No método de preparação de nanocompósitos de PVC/argila por solução, o silicato lamelar é intercalado e/ou esfoliado em camadas individuais, utilizando um solvente compatível com o polímero e com a argila organofílica, como clorofórmio, tetrahydrofurano (THF) ou ciclohexanona (CH) [8,13]. O polímero difunde-se entre as lamelas de argila e, quando o solvente é evaporado, obtém-se um nanocompósito intercalado. G Broza e colaboradores [28] utilizaram essa técnica para a preparação de nanocompósitos de PVC/nanotubos de carbono. Foram utilizados MWCNTs (*multi-walled carbon nanotube*) e SWCNTs (*single-walled carbon nanotubes*) para o preparo dos materiais. O solvente empregado foi o TFH, tendo a solução sido seca sobre uma superfície horizontal de vidro para a produção dos filmes finos. Observou-se um

aumento de quase 400 vezes na condutividade elétrica dos filmes (Figuras 15a e 15b), o que abre um novo campo de aplicação para nanocompósitos desse tipo, dado a natureza intrinsecamente isolante do PVC.

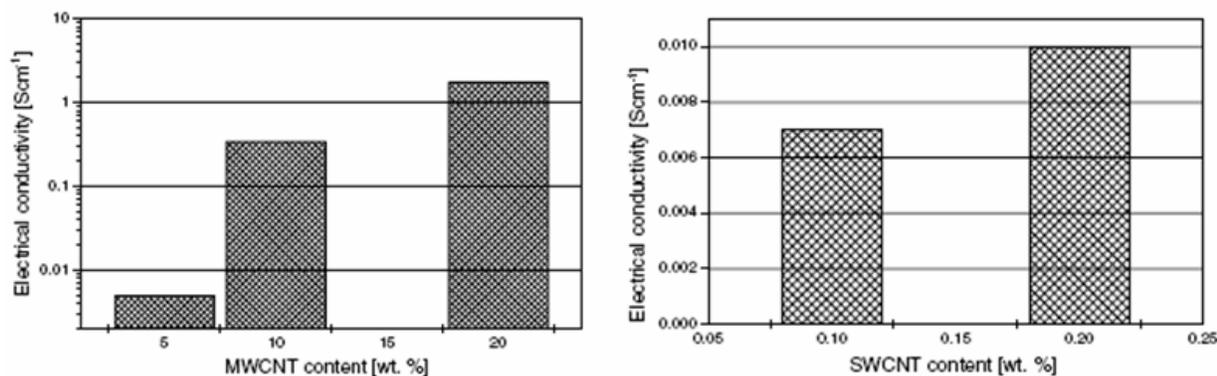


Figura 15: Condutividade elétrica de Nanocompósitos de PVC/ nanotubos de carbono: (a) PVC/ MWCNT e (b) PVC/ SWCNT [28]

D. Wang e C. Wilkie [29] adotam um procedimento semelhante para a fabricação de nanocompósitos de PVC/ MMT. PVC, aditivos e argilas foram dissolvidos em THF mediante agitação e, em alguns casos, aquecimento. O solvente foi eliminado via secagem em evaporador rotativo e, em seguida, secos em presença de corrente de ar. Os nanocompósitos assim obtidos apresentaram estruturas parcialmente intercaladas e pequenos ganhos na tensão de ruptura e no módulo elástico em relação ao polímero puro.

A intercalação por solução não é o método mais usual de preparo de nanocompósitos de PVC/ argila, tendo em vista o fato da eliminação do solvente via evaporação ser lenta, o que torna a técnica relativamente inviável do ponto de vista comercial, além de resultar em uma etapa posterior de purificação desse efluente com possíveis implicações ambientais.

2.3.2.2. Polimerização *In Situ*

A técnica de produção de nanocompósitos via polimerização *in situ* tem sido sobretudo utilizada para o PVC-S e envolve a dissolução (inchamento) da argila no

monômero líquido, de tal maneira que a formação do polímero possa ocorrer entre as camadas do silicato. No caso do PVC, além do monômero (VCM), são utilizados álcoois polivinílicos (dispersantes), peróxidos orgânicos (iniciadores de reação), calor para início da polimerização e refrigeração para sua manutenção. A representação esquemática da polimerização é apresentada na Figura 16 [30].

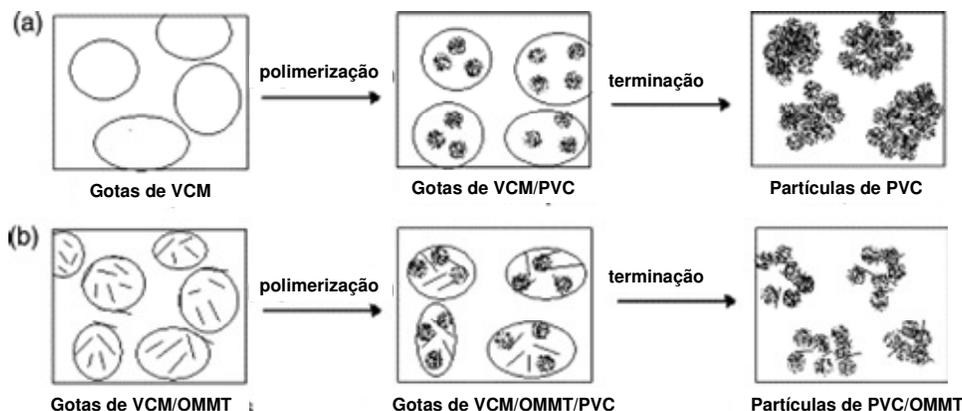


Figura. 16. Esquema de formação das partículas de PVC durante o processo de polimerização: (a) PVC puro e (b) nanocompósito PVC/OMMT [30].

F. Gong [30] e colaboradores obtiveram nanocompósitos de PVC/ MMT e de PVC/ OMMT através dessa técnica, reportando uma diminuição no diâmetro médio das partículas (D_{50}) (Figura 17), além de aumentos na porosidade (Figura 18) e na densidade aparente da resina. Os nanocompósitos assim obtidos, de acordo com os dados de difração de raios-X e MET, apresentaram esfoliação. Paralelamente, foram assinalados ganhos na rigidez do material (aumento da tensão de ruptura sem perda de alongamento).

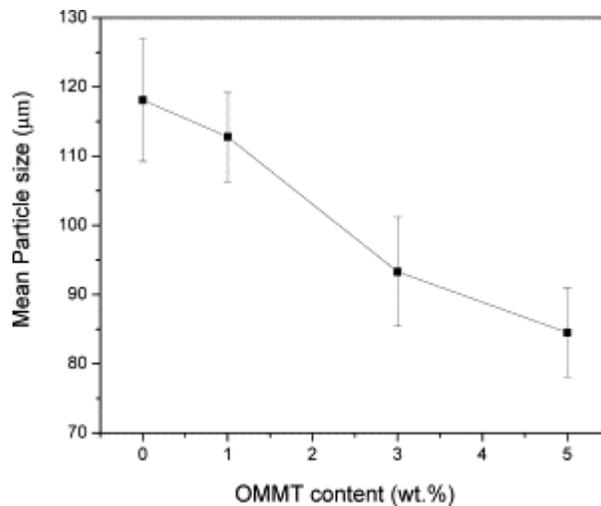


Figura 17: Efeito da concentração de OMMT no diâmetro médio de partículas de nanocompósitos PVC/ OMMT [30]

Algumas das observações de F. Gong foram confirmadas por S. Georgiadou [31] quando da polimerização de cloreto de vinila na presença de partículas ultrafinas (UFPs) de CaCO_3 . A autora trabalhou com uma pré-dispersão das UFPs em tolueno e tri-cloroetileno e analisou a influência do tamanho médio dessas partículas nas propriedades finais do nanocompósito. O polímero obtido apresentou maiores porosidade e densidade aparente na medida em que se aumentou a concentração de CaCO_3 . Análises de MEV (microscopia eletrônica de varredura) indicaram uma boa distribuição das UFP dentro dos grãos de resina. Diferentemente de F. Gong, entretanto, detectou-se um aumento no tamanho médio das partículas do nanocompósito. S. C. Tjong [12] relata resultados similares aos de S. Georgiadou [31].

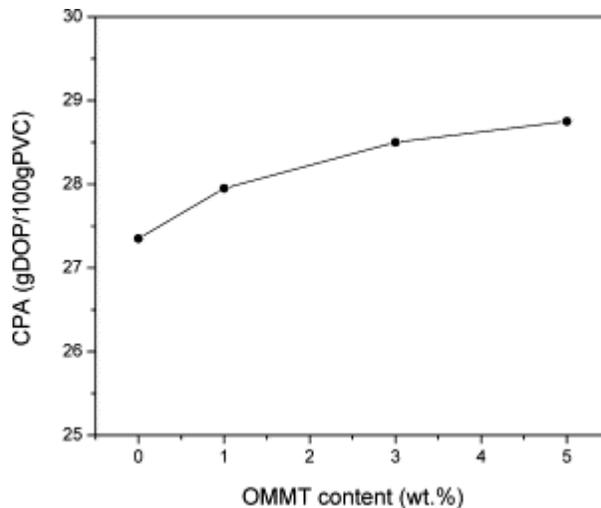


Figura 18: Efeito da concentração de OMMT na absorção a frio de plastificantes (porosidade) em nanocompósitos PVC/OMMT [30]

A polimerização *in situ* através da técnica de suspensão também foi utilizada para a síntese de nanocompósitos de PVC por M. Obloj-Muzaj [32], empregando-se, porém, nanoesferas de sílica e sílica pirogênica ultrafina. As concentrações das nanocargas foram mantidas entre 0,5 e 2% e a observação via MEV e MET confirmou a distribuição uniforme das nanopartículas dentro dos grãos de PVC. Os compósitos rígidos (perfis de janela) preparados com o polímero assim obtido apresentaram aumento de cerca de 30% na resistência ao impacto e de 20% no Módulo de Young.

K. Marossy [25] realizou um comparativo entre os nanocompósitos de PVC/ argilas (bentonita sódica e bentonita modificada sais de octil e cetil iso-tiourônio) preparados via polimerização *in situ* e através da técnica de *melt blending*. O autor observou que as propriedades térmicas dos nanocompósitos revelaram-se bastante interessantes, pois as temperaturas de amolecimento Vicat subiram quase 10 °C e os módulos de armazenamento sob tensão (E'), 37%. Os nanocompósitos preparados via *melt blending*, entretanto, apresentaram desempenhos médios inferiores aos obtidos com o PVC polimerizado com a argila, exibindo maior dispersão dos resultados, transparências mais baixas e Vicats bastante semelhantes. Pode-se explicar esse comportamento com base na melhor dispersão (das nanoargilas) obtida através da

polimerização *in situ*, o que melhora a transferência de propriedades do reforço para a matriz polimérica de PVC.

A técnica de polimerização em emulsão também tem sido empregada para a produção de nanocompósitos de PVC com argila, porém em muito menor escala. O método consiste em utilizar um iniciador solúvel em água (persulfato de potássio, por exemplo) e emulsionantes aniônicos (como alquilsulfatos) em meio alcalino. A vantagem dessa técnica é que a argila hidrofílica (MMT-Na⁺) é dissolvida diretamente na água, ocorrendo a esfoliação depois de algumas horas. O crescimento das cadeias do polímero se dá entre as lamelas de argila, sob agitação e temperatura. Pan e colaboradores [33] utilizaram esse tipo de polimerização para sintetizar NCs de PVC/MMT-Na⁺, reportando aumentos na rigidez, no impacto e nas temperaturas de amolecimento Vicat dos nanocompósitos.

2.3.2.3. Intercalação por Fusão ou *Melt Blending*

O preparo de nanocompósitos via intercalação por fusão ou *melt blending* envolve a adição da argila ao polímero diretamente no estado fundido. As cadeias do polímero são intercaladas entre as camadas do silicato através de cisalhamento e afinidade química, podendo chegar-se ao estado esfoliado [8,13]. Esse processo tem se tornado cada vez mais comum em razão de sua praticidade, já que envolve técnicas comuns de processamento, como extrusão, injeção e calandragem. Essa técnica não envolve a utilização de solventes

A maior parte das pesquisas utilizando nanocompósitos em PVC utiliza essa técnica [9,10,25,27,34,35], normalmente promovendo a mistura através de um reômetro de torque, uma extrusora ou mesmo uma calandra de laboratório. O PVC para ser moldado, entretanto, necessita de aditivos para que se atinjam as propriedades desejadas. A incorporação desses aditivos é feita normalmente através de misturadores intensivos para a obtenção dos *dry blends* (PVC suspensão), sendo essa etapa determinante para o bom comportamento reológico e de processamento nas etapas posteriores de transformação (extrusão, injeção, calandragem e sopro). Gilbert [34] estudou a influência dos parâmetros de mistura (ordem de adição,

temperaturas e tempos de inserção dos aditivos) no preparo de nanocompósitos de PVC com montmorilonita sódica (MMT-Na⁺). A conclusão foi de que ocorre relativa esfoliação para a condição em que a MMT-Na⁺ é agregada no início da mistura. Deduz-se, dessa forma, que o maior cisalhamento durante a mistura dos nanocompósitos pode ajudar na dispersão da argila, mas ainda assim de maneira irregular e longe da ideal.

Outro parâmetro fundamental para a boa intercalação/ esfoliação de nanocompósitos de PVC/ argila através de melt blending são os aditivos e suas respectivas concentrações na matriz de PVC. Pagé e Cunningham [35] pesquisaram a influência do PMMA em compósitos rígidos de PVC/ MMT. Para uma formulação contendo 10% de PMMA e 5% de OMMT atinge-se o melhor balanço de propriedades, ou seja, aumentos do HDT e da T_g em 8 °C e 6 °C, respectivamente, e um máximo do módulo sob flexão. Adicionalmente, de acordo com as observações de difração de raios-X e MET, constatou-se que o PMMA exerceu um papel determinante na esfoliação da MMT.

2.3.2.4. Intercalação via preparo de Plastisóis

Outra técnica que se aplica ao PVC obtido pelo processo de polimerização em emulsão é a obtenção dos nanocompósitos através do preparo de um plastisol (pasta de PVC e plastificantes). Em linhas gerais faz-se uma dispersão da argila modificada no plastificante com auxílio de um misturador intensivo (cisalhamento), podendo-se combinar esse processo com aquecimento. T. Peprnicek e colaboradores [14,36] valeram-se dessa técnica para o estudo de nanocompósitos de PVC/ OMMT, comparando diferentes tipos de tratamentos de MMTs e também o efeito do cisalhamento e da temperatura na esfoliação das argilas. Pôde-se observar através das análises de DRX e MET que a ação combinada de temperatura e cisalhamento conduziu a níveis maiores de intercalação/ esfoliação. A natureza química das argilas utilizadas (organofílicas ou sódica) também exerceu um papel determinante no grau de dispersão dos nanocompósitos (Figuras 19a, 19b e 19c), tendo sido maior para a

Cloisita 93A (organofílica de polaridade intermediária) do que para a Cloisita 30B (organofílica mais polar) que, por sua vez, foi melhor do que a Cloisita Na⁺ (hidrofílica). Outro ponto importante foi a constatação, através das análises de TGA (termogravimetria), de espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e visual, que a degradação térmica dos sais quaternários de amônio provoca (catalisa) a degradação térmica do compósito PVC/ OMMT.

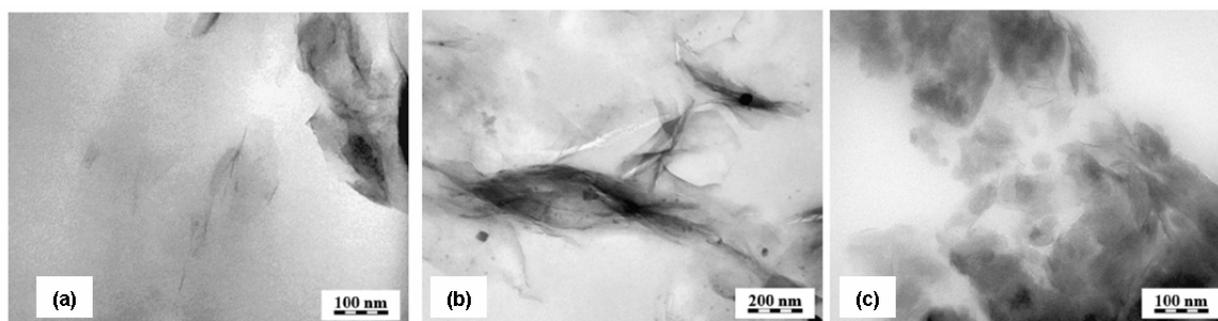


Figura 19: Micrografias MET de nanocompósitos de PVC/ MMT: (a) Cloisite 30B; (b) Cloisite 93A; (c) Cloisite Na⁺

2.3.2.5. Processo Solvay

Uma técnica para a produção de nanocompósitos de PVC/argila em escala industrial foi recentemente apresentada por Vandevyver e Eichholz [26]. Esses autores incorporaram bentonita sódica a partículas de PVC polimerizado em emulsão, durante a secagem do látex de PVC. O processo consiste em dispersar diferentes concentrações da argila em água, aproveitando-se dessa etapa para promover a separação das lamelas da bentonita. Essa dispersão argila-água é misturada ao látex contendo as partículas primárias de PVC e bombeada para um secador tipo *spray dryer* (atomizador) de alta rotação (acima de 10000 rpm). O nanocompósito assim obtido é, então, seco e britado. O processo encontra-se esquematizado na Figura 20.

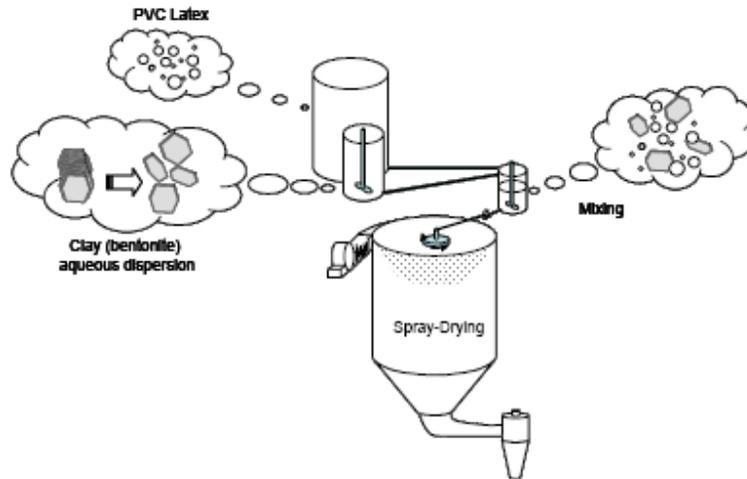


Figura 20: Processo Solvay para obtenção de nanocompósitos de PVC/ argila (marca comercial NanoVin®) [26]

A estrutura das partículas do polímero obtido é ilustrada na Figura 21, comparativamente ao PVC sem a argila. Pode-se observar que as lamelas de bentonita encontram-se uniformemente distribuídas entre as partículas primárias do PVC.

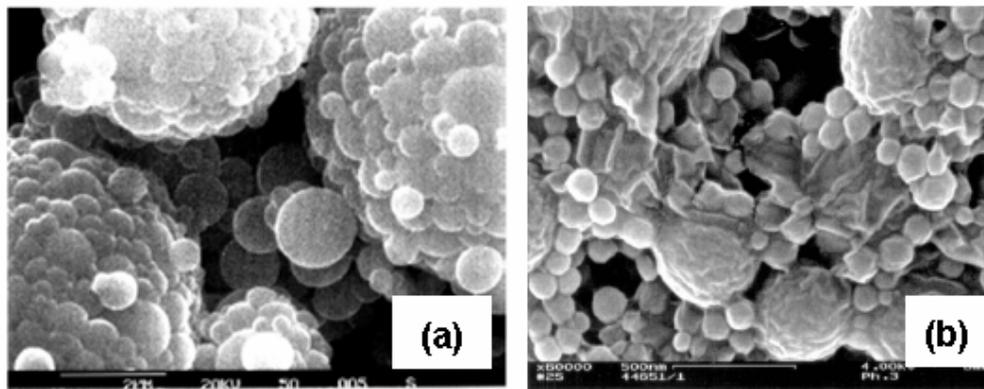


Figura 21: Imagens MEV da estrutura de grãos de PVC: (a) PVC puro; (b) PVC/ bentonita Na+ [26]

Os nanocompósitos assim produzidos apresentam estrutura parcialmente esfoliada (Figura 22) e rigidez 20% maior que uma matriz de PVC flexível (para uma concentração de 5% de bentonita). Dois dos maiores efeitos, entretanto, são o aumento

da pseudoplasticidade e da tixotropia dos plastisóis preparados com esse nanocompósito (Figura 23), sem perda de transparência no produto final.

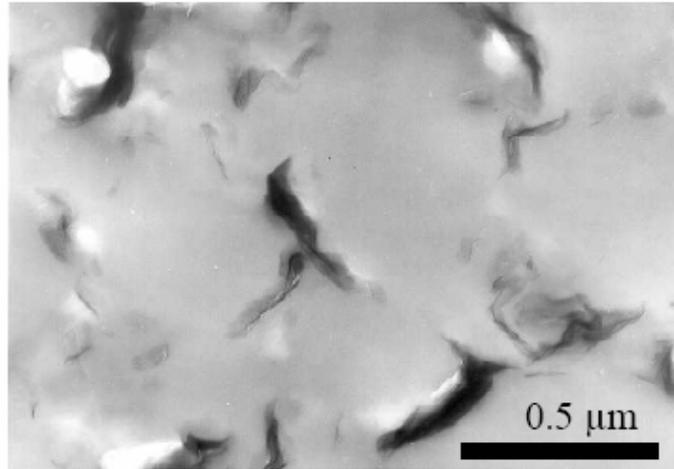


Figura 22: Imagem MET de nanocompósito PVC/ bentonita Na+ [26]

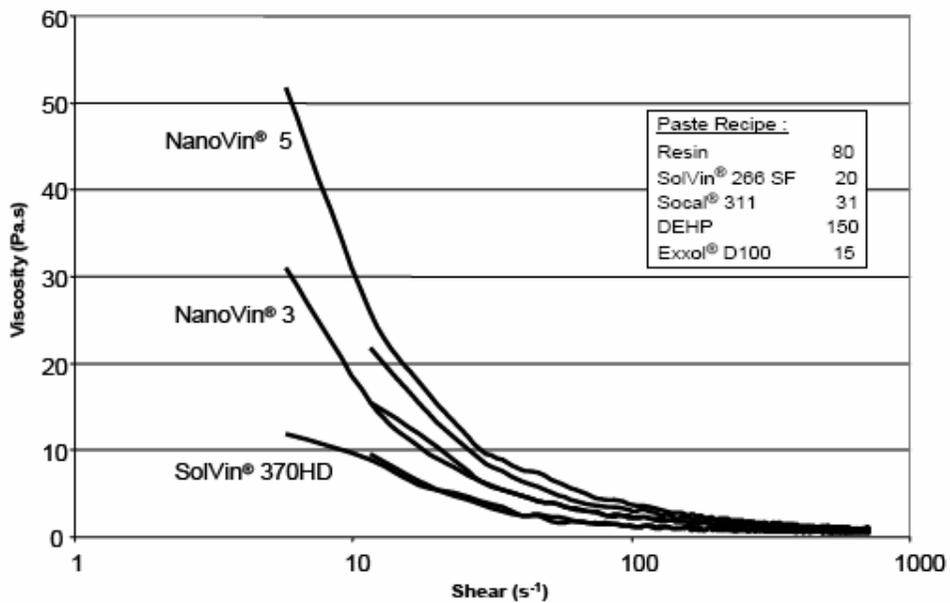


Figura 23: Efeito da utilização de nanocompósito PVC/ bentonita Na+(NanoVin®) em pastas de PVC [26]

2.3.3. Propriedades Térmicas e Mecânicas dos Nanocompósitos PVC/ argilas

Os nanocompósitos de PVC/ argila em geral apresentam alguns ganhos em relação aos compósitos tradicionais de PVC ou mesmo quando comparados com o PVC puro. Trabalhos apresentados na literatura normalmente relacionam melhorias em termos de propriedades mecânicas (rigidez, tensão de ruptura, alongamento, resistência ao impacto e módulo sob flexão), térmicas (T_g , Vicat, módulos de elasticidade sob tensão/ cisalhamento, retardância à chama e supressão de fumaça), aumento de barreira a gases [34] e diminuição da migração de plastificantes [34]. Em concentrações baixas da argila, muitas dessas propriedades são atingidas sem grandes interferências nas propriedades ópticas do material, principalmente na transparência.

C. Wan [9,10] et al., N. Chen [37] e Q. Wang et al. [38] apontam importantes melhorias nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PVC rígido e também na temperatura de transição vítrea (T_g). Aumentos de até 8°C , medidos via DSC (*differential scanning calorimetry*) ou DMTA (*dynamic mechanical thermal analysis*) são reportados nessa última propriedade [36-38] quando da utilização de nano partículas de carbonato. O aumento de T_g é atribuído à maior restrição de movimentação das cadeias da fase amorfa em função da presença dos reforços.

A Figura 24 ilustra o comportamento mecânico de alguns nanocompósitos de PVC/ MMT [9]. Pode-se observar, em geral, que há um aumento como um todo em propriedades como tensão de ruptura, alongamento na ruptura e resistência ao impacto em comparação à matriz de PVC puro. A extensão do aumento é diretamente ligada à qualidade da esfoliação da argila. Segundo Chen et al [39] uma possível explicação para esse ganho simultâneo reside na forte interação entre o polímero e as lamelas de argila (modificada ou não) e a estrutura do nanocompósito resultante. As lamelas intercaladas interagem com as cadeias de PVC para formarem uma estrutura cruzada (*crosslinking*), em que a argila (modificada ou não) funciona como uma espécie de junção para as cadeias do polímero. As moléculas de PVC ligadas às lamelas de argila

têm sua movimentação reduzida, o que aumenta a rigidez do nanocompósito. Por outro lado, através de um mecanismo concorrente, as lamelas de argila também podem provocar o afastamento entre cadeias de PVC, atuando como uma espécie de plastificante de baixa intensidade, o que pode contribuir para o aumento da resistência ao impacto do nanocompósito.

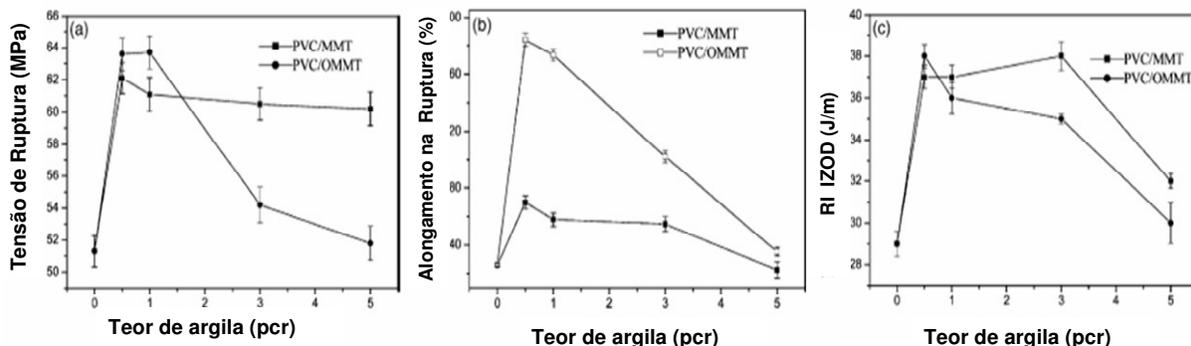


Figura 24: Propriedades mecânicas de nanocompósito PVC/ MMT (OMMT) [10]

Uma questão bastante abordada no processamento de nanocompósitos de PVC/ OMMT é a degradação da coloração da matriz polimérica, normalmente assinalada por um forte amarelamento do compósito (Figura 25). Esse fenômeno tem como causas a baixa estabilidade térmica intrínseca do PVC e a degradação dos sais quaternários de amônio, que se decompõem nas temperaturas de processamento do PVC segundo um mecanismo de degradação de Hoffman [40], com liberação de H^+ e HCl , espécies químicas que catalisam a reação de dehidrocloração do PVC. Além disso, alguns cátions restantes após o processo de modificação da argila podem catalisar a decomposição do PVC [9]. Esse comportamento pode ser visualizado nas curvas de TGA dos nanocompósitos através da diminuição da temperatura de início de degradação (*onset temperature*, Figura 26).

Outra maneira de se compreender os mecanismos de degradação térmica das matrizes de PVC contendo OMMT é através de análises de espectros de infravermelho (FTIR) [40]. O aparecimento de bandas de absorção nos números de onda de 1730 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} (Figura 27) indica a possibilidade de degradação termo-oxidativa, com a

formação de β -cloroacetona (e/ou grupos α -clorocarboxílicos) e de poliinsaturações/grupos carbonilas, respectivamente. Essas espécies químicas são bem conhecidas por aparecerem durante a degradação do PVC. É interessante notar que, na medida em que se aumenta a concentração de OMMT, mais intensas as bandas de absorção na região entre 1800 e 1600 cm^{-1} .

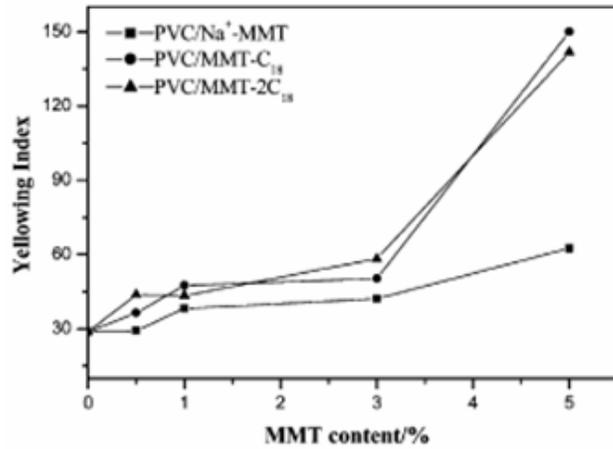


Figura 25: Índice de Amarelamento de nanocompósitos PVC/ MMT (OMMT) em função do teor de argila [9].

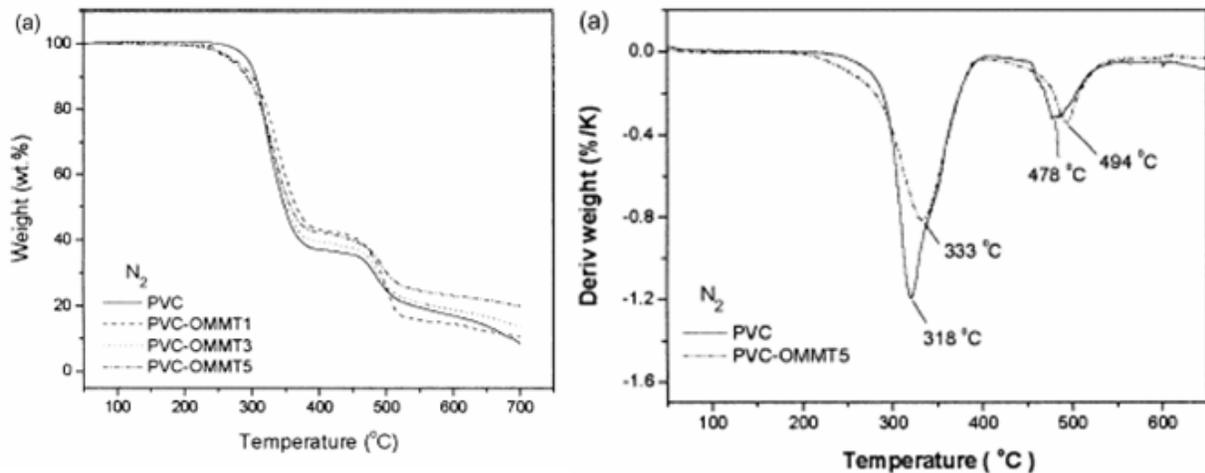


Figura 26: Termogramas de PVC puro e de seus nanocompósitos com OMMY [38].

A análise de FTIR é também bastante útil para a identificação do resíduo carbonoso (*char*) que se forma ao longo da degradação térmica, e que é responsável por aumentar discretamente a estabilidade térmica a altas temperaturas do nanocompósito [40]. Esse resíduo funciona como um isolante térmico e barreira ao transporte de massa durante o processo de queima, provocando a sua desaceleração. É possível visualizar o aumento nos picos de absorção nas bandas a 1040 cm^{-1} , correspondente à vibração da ligação Si-O, a 514 cm^{-1} , representativa do estiramento da ligação Al-O, e a 462 cm^{-1} , que corresponde à vibração da ligação Si-O. Esse aumento é tanto mais significativo quando maior a concentração de OMMT e é consistente com análise de TGA, que aponta um acréscimo no resíduo de decomposição final.

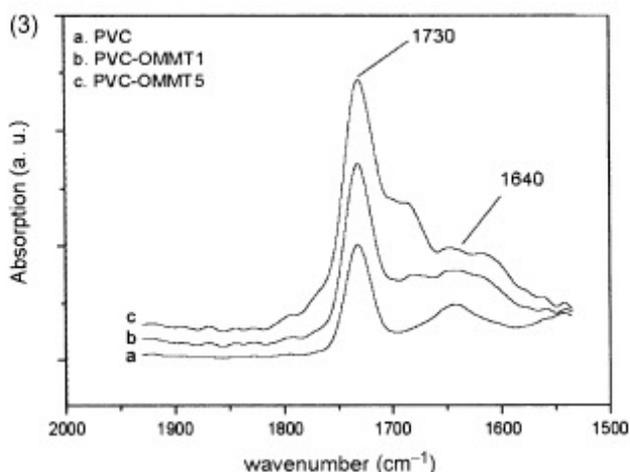


Figura 27: Espectro de FTIR de nanocompósitos de PVC/ OMMT após aquecimento durante 5 min a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ em presença de ar [38].

C. Wan e colaboradores [10] constataram, entretanto, um comportamento bastante interessante de nanocompósitos de PVC/ OMMT. Apesar dos sinais de degradação térmica, esses materiais ainda exibem propriedades mecânicas superiores aos compósitos PVC/ MMT e ao PVC puro. Uma possível explicação para isso é o fato do quaternário de amônio ser a principal fonte de descoloração do PVC, e não apenas a degradação da cadeia polimérica. Essas questões têm levado os pesquisadores a

buscar novas alternativas quanto aos sais que modificam a superfície das argilas. Os principais esforços têm se concentrado nos sais de fosfônio, sulfônio e iso-tiourônio.

Com relação à retardância à chama de compósitos de PVC, há ainda bastante espaço para aprimoramento. Gong et al [40] apontam aumentos nas temperaturas de máxima perda de massa quando do uso de OMMT em matrizes de PVC (Figura 26). Y. Zhao e colaboradores [41], ao trabalharem com compósitos de PVC/ madeira/ OMMT apontam uma melhoria na retardância à chama e na supressão de fumaça. Já G.Beyer [42] não conseguiu melhorias substanciais em nanocompósitos de PVC/ OMMT destinados ao recobrimento de fios e cabos em experimentos de calorimetria por cone. Apenas uma melhora marginal foi obtida ao se dispersarem as OMMTs em concentrados (*masterbatches*) de EVA e TPU

3. Objetivos

O objetivo deste trabalho é determinar a influência de montmorilonitas hidrofílicas e organofílicas nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira em matrizes poliméricas de PVC rígido utilizadas para a fabricação de embalagens farmacêuticas transparentes do tipo blíster. Diferentemente dos trabalhos existentes até o momento, serão utilizadas formulações mais complexas e que reproduzem a realidade dos produtores desse tipo de material. Pretende-se, dessa forma, se obter uma melhor compreensão do efeito da nanoargila sobre os componentes da matriz polimérica (em especial o modificador de impacto e o peso molecular da resina) em se avaliando a extensão de sua influência nas propriedades mecânicas, físicas e térmicas dos nanocompósitos obtidos.

O presente estudo descreverá os resultados do preparo e da caracterização de nanocompósitos poliméricos rígidos de PVC com montmorilonitas, produzidos a partir da técnica de intercalação por fundido. Foram utilizadas resinas de PVC suspensão com dois pesos moleculares diferentes (valor K 58 e valor K 61) e montmorilonitas sódica (Cloisita[®] Na+) e organofílicas, sejam de natureza polar (Cloisita[®] 30 B) ou apolar (Cloisita[®] 20A). As concentrações de argila investigadas foram 0 % (composto de PVC puro), 0.5%, 1%, 3% e 5%.

Os corpos-de-prova foram confeccionados em uma calandra de laboratório e em seguida prensados para a preparação das amostras para caracterização por difração de raios-X e ensaios mecânicos, físicos, térmicos e de permeabilidade a gases. Foram realizados testes de tensão-deformação, resistência ao impacto, Vicat, dureza Shore D, cor/ estabilidade térmica, reologia, DSC e permeabilidade a vapor d'água e ao oxigênio. Avaliou-se a influência de parâmetros como o peso molecular do polímero, o tipo de montmorilonita (organofílica ou não) e a sua concentração, as condições de processamento e de aditivação dos nanocompósitos e sua correlação com as propriedades mecânicas, físicas e térmicas dos materiais obtidos.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Foram utilizados dois tipos de resina de PVC fabricadas pelo processo de polimerização em suspensão. A primeira possui valor K 58 e é conhecida pelo nome comercial de SolVin[®] 258 RG [43]. A segunda possui massa molecular mais elevada e corresponde a um valor K 61 (nome comercial SolVin[®] 263 RB [43]). Ambos os materiais são produzidos e comercializados pela SolVay Indupa do Brasil SA: A Tabela 2 lista as principais propriedades macroscópicas dessas resinas, medidas nos laboratórios da Solvay Indupa.

Tabela 2: Características das resinas de PVC-S utilizadas para os ensaios.

Propriedade	Unidade	258 RG	263 RB
Valor K	-	58,1	60,9
Mn*	g/mol	41000	48000
Mw*	g/mol	85000	105000
D10	µm	77	82
D50	µm	118	131
D90	µm	163	180
Retido em 63 mm	%	95	99
Retido em 250 mm	%	0,1	0,7
Densidade Aparente	g/cm ³	0,595	0,568
Porosidade	%	16,6	17,9
Geles (>200 µm)	pts/dm ²	9	3
Materiais Voláteis	%	0,27	0,25
Aplicações	-	injeção, calandragem e extrusão de peças rígidas	calandragem e extrusão de peças rígidas

*Obs: Valores estimados [16]

Utilizaram-se três tipos diferentes de argilas para os ensaios, todas produzidas pela Southern Clay Inc e comercializadas pela Bentonit União Nordeste: i) montmorilonita sódica (Cloisita[®] Na+), ii) montmorilonita organofílica de caráter mais polar (Cloisita[®] 30B) e iii) montmorilonita organofílica de caráter predominantemente apolar (Cloisita[®] 20A). As principais propriedades dessas montmorilonitas (MMTs) são listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características das MMTs utilizadas no preparo dos nanocompósitos [44-46]

Argila	Tipo/ Natureza	Agente Modificador	Fórmula Química	Concentração	D50*
Cloisita Na+	MMT sódica - hidrofílica	-	-	-	6 µm
Cloisita® 20 A	MMT organomodificada - organofílica	sal quaternário de amônio: cloreto de di-metil-di-álquil amônio	[N+](CH ₃) ₂ (HT) ₂ Cl onde HT: ~65% C18, ~30% C16 e ~5% C14 (sebo hidrogenado)	95 meq/ 100 g de argila	6 µm
Cloisita® 30 B	MMT organomodificada - organofílica	sal quaternário de amônio: cloreto de metil-di(hidroxi-etil)-álquil amônio	[N+](CH ₂ CH ₂ OH) ₂ CH ₃ T Cl onde HT: ~65% C18, ~30% C16 e ~5% C14 (sebo hidrogenado)	90 meq/ 100 g de argila	6 µm

*Obs: diâmetro médio de partícula da MMT seca.

As formulações de PVC escolhidas para os trabalhos foram do tipo empregado para a fabricação de embalagens para bens de consumo em geral (alimentos, pilhas, ferramentas, brinquedos, artigos de higiene pessoal, papelaria e outros) ou para fins farmacêuticos (blíster para comprimidos ou flaconetes). São, portanto, artigos transparentes, produzidos em calandra e que, em seguida, são processados via termoformagem a fim de que adquiram suas dimensões finais. Os demais aditivos empregados para o preparo dos nanocompósitos de PVC são apresentados na Tabela 4. Esses aditivos foram misturados à resina anteriormente à adição das argilas, ou seja, em primeiro lugar preparou-se um *masterbatch* (concentrado) PVC/ aditivos para, em seguida, adicionarem-se as MMTs (vide procedimento descrito no item 4.3).

Tabela 4: Lista de aditivos empregada para a fabricação do Composto de PVC

Aditivo	Função	Natureza Química	Fabricante	Efeitos
Kane Ace ® B 622 (MBS) [47]	Modificador de Impacto	copolímero metil-metacrilato/ butadieno/ estireno	Kaneka	aumento da tenacidade à fratura
Loxiol® GH4 [48]	Lubrificante Interno	combinação de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa	Cognis-Oleochemicals	acelera a plastificação do PVC, diminui a viscosidade do fundido
Paraloid® K 120 ND [47]	Auxiliar de fluxo acrílico	polímero acrílico (número CAS não informado)	Rohm & Haas	acelera a plastificação do PVC, aumenta a viscosidade do fundido
Paraloid® K 175 ER [50]	Lubrificante Polimérico Acrílico - Externo	copolímero metil-metacrilato/ butilacrilato/ estireno	Rohm & Haas	retarda a plastificação e a degradação do PVC, diminui a viscosidade do fundido
Mark® 17 MOK [51]	Estabilizante Térmico	Octil-estanho mercaptídeo	Chemtura	proteção contra degradação térmica do PVC
Drapex 6.8 [52]	Co-estabilizante Térmico	óleo de soja epoxidado	Inbra	sinergia de estabilização térmica, diminui a viscosidade do fundido
AC® 617 [53]	Lubrificante Externo	Cera de Polietileno homopolimérico	Honeywell	retarda a plastificação e a degradação do PVC, diminui a viscosidade do fundido

4.2. Formulações Utilizadas

A formulação-base utilizada para os ensaios com os nanocompósitos PVC/ argila encontra-se descrita na Tabela 5. Os detalhes relativos à escolha dessa composição estão descritos no item 5.1 (Seleção das Argilas – Técnica de Incorporação).

Tabela 5: Formulação-base para os ensaios com os nanocompósitos PVC/ argila

Matéria-prima	Quantidade (pcr)
PVC-S	100
Kane Ace ® B 622 (MBS)	8
Loxiol® GH4	0.6
Paraloid® K 120 ND	1.5
Paraloid® K 175 ER	0.7
Mark® 17 MOK	1.7
Drapex 6.8	1.25
AC® 617	0.1
Nanoargila	0 a 6

A unidade de medida utilizada, **pcr**, corresponde à partes centesimais de resina (ou *per hundred resin*), ou seja, a quantidade de aditivos é expressa em relação à 100 pcr de resina de PVC. Expressos em percentagem, os níveis de argila mantiveram-se entre zero e 5% (massa/massa)

4.3. Preparo dos Masterbatchs de PVC.

Com o objetivo de minimizar erros de pesagem (em função da quantidade reduzida de alguns aditivos empregados) e também com o propósito de acelerar os ensaios, optou-se pelo preparo de masterbatches (compostos ou concentrados) contendo resina de PVC + aditivos, *sem a presença das nanoargilas*, antes da confecção dos corpos-de-prova finais. Eis aqui, portanto, um procedimento que difere dos trabalhos disponíveis na literatura, pois este estudo empregou um método em escala industrial para a preparação dos compostos de PVC.

Em geral misturam-se todos os ingredientes da formulação manualmente (argila inclusa) e a fusão é feita em calandra de laboratório ou em reômetro de torque do tipo

Haake ou Brabender [5, 7, 9, 10, 25, 30, 36, 37, 40]. A proposta aqui é de promover inicialmente uma distribuição ótima dos aditivos na resina de PVC antes da adição das nanoargilas, de forma a assegurar um nível mais alto de homogeneização da mistura seca. As montmorilonitas, dessa forma, são adicionadas apenas no momento da calandragem/ fusão desses compostos, dando origem, assim, aos nanocompósitos.

Para o preparo dos dois concentrados (masterbatches) utilizados nos ensaios empregou-se um misturador intensivo semi-industrial da marca Henschel do tipo FM 75 com 25 Kg de capacidade. Os aditivos foram pesados separadamente em cargas de aproximadamente 23 Kg (Tabela 6) e colocados no misturador. O equipamento parte com uma velocidade inicial (baixa) de 900 rpm (mantida durante 30 segundos), passando em seguida a operar à 1800 rpm (velocidade alta). Essa condição é mantida até que a mistura atinja 110 °C.

Os pós secos assim obtidos (*dry blends* contendo PVC mais aditivos) são descarregados em resfriador do tipo Mecanoplast (modelo R 60 – Série M, ano 1971) com capacidade para 75 Kg e resfriados até 40 °C. Os compostos são, então, reservados para posterior aditivação com as montmorilonitas. Os valores detalhados das pesagens encontram-se descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Formulações dos Masterbatches PVC/ aditivos (sem argila)

Matéria-prima	Master 258 RG (pcr)	Pesagem (g)	Master 263 RB (pcr)	Pesagem (g)
SolVin® 258 RG	100	20000		
SolVin® 263 RB			100	20000
Kane Ace ® B 622 (MBS)	8	1600	8	1600
Loxiol® GH4	0.6	120	0.6	120
Paraloid® K 120 ND	1.5	300	1.5	300
Paraloid® K 175 ER	0.7	140	0.7	140
Mark® 17 MOK	1.7	340	1.7	340
Drapex 6.8	1.25	250	1.25	250
AC® 617	0.1	20	0.1	20
	113.85	22770	113.85	22770

4.4. Preparo dos Nanocompósitos via intercalação por Fusão.

O processo utilizado para a produção dos nanocompósitos PVC/MMT foi a técnica de intercalação por fusão ou *melt blending*. Tomaram-se os concentrados apresentados na Tabela 6 e adicionaram-se quantidades de MMTs a fim de se obter

concentrações de 0.5% 1%, 3% e 5% (massa/ massa). As formulações resultantes encontram-se descritas nas Tabelas 7 e 8 As composições completas desses nanocompósitos são apresentadas nas Tabelas 9 e 10.

A nomenclatura empregada para descrever cada um dos materiais preparados é representativa do tipo de resina de PVC (valor K 58 ou valor K 61) e do tipo/ concentração de montmorilonita utilizada. Dessa forma, as formulações com as denominações K 58 – 0% e K 61 – 0% indicam, respectivamente, as matrizes poliméricas sem argila (referências) com valor K 58 (SolVin[®] 258 RG) e 61 (SolVin[®] 263RB), ao passo que os nanocompósitos K 58 – 1% Na⁺ e K 61 – 3% 30B indicam, por sua vez, os materiais contendo 1% de Closita[®] Na⁺ em meio a uma resina de valor K 58 e 3% de Closita[®] 30B dispersa no polímero de valor K 61, respectivamente.

O equipamento usado para a confecção dos nanocompósitos foi uma calandra de laboratório da marca Schwabenthan contendo dois rolos de 109 mm de diâmetro, operados a uma velocidade de 35 rpm e a uma temperatura de 170 °C. Após a fusão ou formação do “crepe” - momento no qual o *dry blend* se torna transparente -, os materiais formam malaxados (cisalhados) durante 3 minutos para homogeneização e dispersão das argilas e demais aditivos.

Os materiais são então retirados da calandra, resfriados à temperatura ambiente sobre uma mesa de inox e reservados. A fim de se produzir os corpos-de-prova para os ensaios físicos, mecânicos e térmicos, os materiais foram prensados numa prensa hidráulica da marca Polystat (modelo 300S – Servitec) à temperatura de 180 °C, utilizando-se 4 minutos para pré-aquecimento (sem pressão) e 1 minuto sob pressão de 100 bar. Após este período foi aplicado um resfriamento constante até 20 °C.

Tabela 7: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 58 (SolVin® 258 RG)

Matéria-prima	K 58 - 0%	K 58 - 0.5% Na+	K 58 - 1% Na+	K 58 - 3% Na+	K 58 - 5% Na+	K 58 - 0.5% 20A	K 58 - 1% 20A	K 58 - 3% 20A	K 58 - 5% 20A	K 58 - 1% 30B	K 58 - 1% 30B	K 58 - 3% 30B	K 58 - 5% 30B
Masterbatch K 58	100	99.5	99	97	95	99.5	99	97	95	99.5	99	97	95
Closita® Na+		0.5	1	3	5								
Closita® 20A						0.5	1	3	5				
Closita® 30B										0.5	1	3	5
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Concentração de Argila	0.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%

Tabela 8: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 61 (SolVin® 263 RB)

Matéria-prima	K 61 - 0%	K 61 - 0.5% Na+	K 61 - 1% Na+	K 61 - 3% Na+	K 61 - 5% Na+	K 61 - 0.5% 20A	K 61 - 1% 20A	K 61 - 3% 20A	K 61 - 5% 20A	K 61 - 1% 30B	K 61 - 1% 30B	K 61 - 3% 30B	K 61 - 5% 30B
Masterbatch K 61	100	99.5	99	97	95	99.5	99	97	95	99.5	99	97	95
Closita® Na+		0.5	1	3	5								
Closita® 20A						0.5	1	3	5				
Closita® 30B										0.5	1	3	5
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Concentração de Argila	0.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%

Tabela 9: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 58 (SolVin® 258 RG) – Composição Completa

Matéria-prima	K 58 - 0%	K 58 - 0.5% Na+	K 58 - 1% Na+	K 58 - 3% Na+	K 58 - 5% Na+	K 58 - 0.5% 20A	K 58 - 1% 20A	K 58 - 3% 20A	K 58 - 5% 20A	K 58 - 1% 30B	K 58 - 1% 30B	K 58 - 3% 30B	K 58 - 5% 30B
SolVin® 258 RG	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kane Ace @ B 622 (MBS)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Loxiol® GH4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Paraloid® K 120 ND	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Paraloid® K 175 ER	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Mark® 17 MOK	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Drapex 6.8	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
AC® 617	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Closita® Na+		0.575	1.15	3.52	6								
Closita® 20A						0.575	1.15	3.52	6				
Closita® 30B										0.575	1.15	3.52	6
Total	113.85	114.43	115	117.37	119.85	114.43	115	117.37	119.85	114.43	115	117.37	119.85
Concentração de Argila	0.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%

Tabela 10: Formulações dos Nanocompósitos PVC/ MMT – Resina K 61 (SolVin® 263 RB) – Composição Completa

Matéria-prima	K 61 - 0%	K 61 - 0.5% Na+	K 61 - 1% Na+	K 61 - 3% Na+	K 61 - 5% Na+	K 61 - 0.5% 20A	K 61 - 1% 20A	K 61 - 3% 20A	K 61 - 5% 20A	K 61 - 1% 30B	K 61 - 1% 30B	K 61 - 3% 30B	K 61 - 5% 30B
SolVin 263 RB	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B 622 (MBS)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Loxiol GH4*	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Paraloid K 120	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Paraloid K 175	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
17 MOK	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Drapex 6.8	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
AC 617	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Closita Na+		0.575	1.15	3.52	6								
Closita 20A						0.575	1.15	3.52	6				
Closita 30B										0.575	1.15	3.52	6
Total	113.85	114.43	115	117.37	119.85	114.43	115	117.37	119.85	114.43	115	117.37	119.85
Concentração de Argila		0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%

4.4.1. Influência do tempo de processamento no preparo dos nanocompósitos

Em virtude da presença de alguns pontos de má dispersão de argila nos NCs preparados a partir da Cloisita® 30B, optou-se por incluir um novo conjunto de materiais nas avaliações. Esses materiais correspondem a NCs PVC/ Cloisita® 30B submetidos à maior tempo de exposição ao calor e ao cisalhamento

Manteve-se o mesmo procedimento de calandragem e prensagem descrito no item 4.4, porém manipulando-se as matrizes poliméricas durante 7 minutos após a formação do crepe. As concentrações de argila restringiram-se aos níveis de 1%, 3% e 5%. As formulações correspondentes encontram-se nas Tabelas 11 e 12 e possuem final A.

Tabela 11: Formulações dos NCs PVC/ Cloisita® 30B – Resina K 58 (SolVin® 258 RG)
Aumento do tempo de Calandragem

Matéria-prima	K 58 - 1% 30B - A	K 58 - 3% 30B - A	K 58 - 5% 30B - A
Masterbatch K 58	99	97	95
Cloisita® 30B	1	3	5
Total	100	100	100
Concentração de Cloisita 30B	1.0%	3.0%	5.0%

Tabela 12: Formulações dos NCs PVC/ Cloisita® 30B – Resina K 61 (SolVin® 263 RB) –
Aumento do tempo de Calandragem

Matéria-prima	K 61 - 1% 30B - A	K 61 - 3% 30B - A	K 61 - 5% 30B - A
Masterbatch K 61	99	97	95
Cloisita® 30B	1	3	5
Total	100	100	100
Concentração de Cloisita 30B	1.0%	3.0%	5.0%

4.4.2. Influência da presença do modificador de impacto nos NCs PVC/ MMT

O efeito da retirada do MBS das matrizes poliméricas e sua influência nas propriedades mecânicas (ensaios de tensão-deformação, RI, dureza e Vicat) dos NCs

PVC/MMT foi investigado. Para os ensaios de RI, incluiu-se também a concentração de 1% de MMT.

4.5. Caracterização dos NCs PVC/MMT por WADX

A caracterização dos NCs PVC/ MMT por difração de raios-X a altos ângulos (WAXD) foi realizada em difratômetro da marca Rigaku (Rotaflex), modelo RU 200B. A análise foi feita no modo de reflexão, usando um feixe incidente de comprimento de onda de 1.542 Å a uma taxa de varredura de 2°/min no intervalo entre 3 e 30° (em alguns casos, a varredura deu-se entre 2 e 10°). O distanciamento interbasal das MMTs foi calculado com base na Lei d Bragg

4.6. Ensaios Físicos, Mecânicos e Térmicos nos NCs PVC/ MMT

4.6.1. Propriedades Mecânicas

Os nanocompósitos preparados no item 4.4 foram submetidos a ensaios de tensão-deformação, impacto Izod e dureza Shore D. Os testes de tração foram realizados num equipamento EMIC (Figura 28) de acordo com a norma ASTM D638 [54], empregando-se corpos de prova do tipo 1 (fresados) e velocidade de tração de 5 mm/min. Para cada material foram utilizados 12 corpos-de-prova.

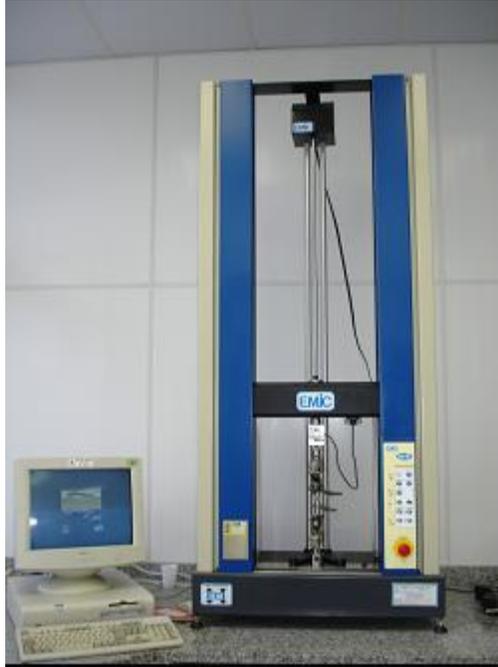


Figura 28: Equipamento para ensaios de Tração-Deformação (EMIC)

Os ensaios de impacto Izod foram realizados segundo a ASTM D 256 [53] em equipamento EMIC AIC 1, entalhe “normal” (localizado na mesma aresta do ponto de choque) empregando-se pêndulos de 2,7 J para os nanocompósitos e de 5,4 J para as referências (ou brancos). Para cada material foram utilizados 10 corpos-de-prova.

Os testes de dureza Shore D foram feitos de acordo com a norma ISO 868 [54] em durômetro da marca BS 61 II 00 – 2780 (Figura 29).



Figura 29: Durômetro utilizado nos ensaios de Dureza Shore D

4.6.2. Propriedades Térmicas

Os nanocompósitos PVC/ MMT foram submetidos a ensaios temperatura de amolecimento Vicat (50 N) segundo a norma ASTM D1525 [57]. Utilizou-se um equipamento modelo CEAST HDT 3 VICAT P/N 6911.00 (Figura 30) para a realização dos testes em questão.



Figura 30: Equipamento CEAST utilizado nos ensaios de Vicat e HDT

Foram realizadas medidas de temperatura de transição vítrea (T_g) em cada um dos materiais. Utilizou-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento Netzsch, modelo DSC 200 PC (Phox®), ilustrado na Figura 31. A rampa de temperatura utilizada foi de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, tendo-se começado o ensaio à $30\text{ }^\circ\text{C}$ e finalizado à $220\text{ }^\circ\text{C}$ em meio a uma atmosfera de nitrogênio (1 corrida).



Figura 31: Equipamento de DSC (Netzsch) para as medidas de Tg

4.6.3. Análises de Cor e Estabilidade Térmica

Os corpos de prova preparados no na seção 4.4 foram avaliados quanto às coordenadas tricromáticas (sistema L*-a*-b*) e ΔE , sendo este último a raiz quadrada da soma dos desvios quadráticos de cada uma das coordenadas (L*-a*-b*) em relação ao material padrão (neste caso, as matrizes sem as MMTs):

$$\Delta E = \sqrt{(L_{ref} - L)^2 + (a_{ref} - a)^2 + (b_{ref} - b)^2},$$

Onde:

L_{ref} = coordenada L (claro/ escuro) do padrão;

L = coordenada L (claro/ escuro) do NC;

a_{ref} = coordenada a (verde/ vermelho) do padrão;

a = coordenada a (verde/ vermelho) do NC;

b_{ref} = coordenada b (azul/ amarelo) do padrão;

b = coordenada b (azul/ amarelo) do NC.

Para fins de utilização em processos industriais, valores de ΔE entre 0,5 e 1,0 são consideráveis aceitáveis, ou seja, não possuem uma diferença significativa a olho nu em relação a um dado padrão estabelecido.

Os NCs PVC/ MMTs foram analisados em um espectrofotômetro da marca Minolta (Figura 32). A variação na cor dos materiais em geral guarda relação direta com a estabilidade térmica dos nanocompósitos e, por isso, essa propriedade será utilizada como um dos parâmetros de avaliação da degradação térmica dos NCs.



Figura 32: Espectrofotômetro Minolta

4.6.4. Reologia de Torque e Estabilidade Térmica dos NCs PVC/ MMT

Os NCs produzidos com a Cloisita[®] 20A são os mais sensíveis com relação à degradação térmica (maiores detalhes na seção 5.3). Optou-se, portanto, em avaliar as apenas as propriedades reológicas e a estabilidade térmica desses NCs nas concentrações de 5% de Cloisita[®] 20A, ou seja, na condição mais crítica para ambas as propriedades. Dessa forma, comparam-se as formulações K 58 – 0% e K 61 – 0% (padrões) com os nanocompósitos K 58 – 5% 20A e K 61 – 5% 20A em um plastógrafo (reômetro de torque) da marca Brabender[®], modelo Plastograph[®], com volume útil de câmara de 55 cm³. As condições utilizadas, dada a rápida plastificação dos materiais, foram de 130 °C e 30 rpm. As argilas foram adicionadas aos concentrados diretamente no reômetro.

4.6.5. Propriedades de Barreira a Gases

Optou-se por trabalhar apenas com os NCs produzidos com a Cloisita[®] 20A nas concentrações de 0.5% e 1.0 (formulações K 58 – 0.5% 20A e K 58 – 1.0% 20A), comparando-as com o branco (K 58 – 0%). As argilas foram adicionadas ao composto de PVC em um misturador lento com movimento planetário aquecido à 110°C (dupla camisa) e deixadas em homogeneização durante 20 minutos. As misturas foram então resfriadas à temperatura ambiente e reservadas para extrusão.

Os filmes dos NCs foram preparados via extrusão-sopro das misturas acima em equipamento da marca MPM, mono-rosca, com diâmetro de rosca de 38 mm e L/D = 17. O perfil de temperatura utilizado foi de 150°C (alimentação), 170°C (cilindro de extrusão), 160°C (cabeçote de extrusão), 160°C (cabeçote de extrusão). As espessuras obtidas variaram entre 30 e 60 micra.

Os filmes foram testados quanto à permeabilidade ao oxigênio (PO₂) e ao vapor d'água (PVH₂O). Os equipamentos utilizados foram aparelhos da marca Mocon 2/20 para a PO₂, medida à 23°C e sob umidade relativa de 0%, e da marca Mocon 3/31 para PVH₂O, medida à 38°C e sob umidade relativa de 90%.

5. Resultados e Discussão

5.1. Seleção das Argilas e da Técnica de Incorporação

Os primeiros ensaios realizados com os nanocompósitos de PVC visaram a dois objetivos, sendo o primeiro deles a seleção dos nano reforços. O segundo foi a otimização dos parâmetros da formulação do composto de PVC e da técnica de incorporação das nano partículas (intercalação por fusão).

Foram testadas no início quatro montmorilonitas organomodificadas, de polaridade variando entre baixa e média (Cloisita[®] 30B, Claytone[®] AF, Claytone[®] APA e Claytone[®] HY) e dois tipos de BaSO₄ nano fino (D₅₀ da partícula fundamental entre 40 e 70 nm) precipitado (Blanc Fix 40 DC e 50 NC), todos à concentração de 1% em massa. A resina escolhida para os ensaios preliminares foi a SolVin[®] 258 RG. As formulações utilizadas encontram-se na Tabela 13:

Tabela 13: Formulações para os testes iniciais de dispersão e compatibilidade

Matéria-prima	Original	F1(pcr)	F2(pcr)	F3(pcr)	F4(pcr)	F5 (pcr)	F6(pcr)
SolVin 258 RG	100	100	100	100	100	100	100
B 622 (MBS)	8	8	8	8	8	8	8
Loxiol GH4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Paraloid K 120	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Paraloid K 175	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
17 MOK	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Cloisita 30 B (1:1 Drapex)		2.5					
Claytone AF (1:1 Drapex)			2.5				
Claytone HY (1:1 Drapex)				2.5			
Claytone APA (1:1 Drapex)					2.5		
Drapex 6.8	1.25						
Sulfato de Bario BFN 40 DC						1.25	
Sulfato de Bario BFN 50 NC							1.25
Total	113.75	115	115	115	115	113.75	113.75

As MMTs foram todas pré-dispersas em óleo de soja epoxidado (Drapex 6.8) na proporção de 1:1 com ajuda de um agitador de laboratório (1500 rpm, temperatura ambiente). As dispersões resultantes foram, em seguida, adicionadas diretamente ao fundido em calandra. Observaram-se dificuldades para dispersão no óleo de soja e também para manipulação e pesagem das pastas preparadas. Essa técnica acabou

por ser descartada. Os sulfatos de bário precipitados foram incorporados diretamente à massa fundida.

Foi possível, entretanto, fazer-se uma pré-seleção dos reforços. À exceção da Cloisita[®] 30B, todas as demais MMTs apresentaram uma coloração forte, tendendo ao marrom, fato este que dificulta sua utilização e processamento (em alguns casos observou-se alguma dificuldade de dispersão na calandra). Todos os corpos-de-prova, entretanto, apresentaram boa transparência, critério esse fundamental para a seleção dos reforços dada a aplicação-base para as formulações (embalagens). Dessa forma, optou-se por reter apenas a Cloisita[®] 30B para investigações futuras. O sulfato de bário BNF 50 NC não apresentou transparência no teste inicial e foi descartado.

A segunda etapa foi avaliar a possibilidade de incorporação dos reforços via um concentrado (MB ou masterbatch) e também a extensão de sua compatibilidade com a matriz polimérica. Foram preparados concentrados contendo 20% de Cloisita[®] 30B e 20% de Blanc Fix 40 DC (Tabela 14). As resinas e aditivos foram misturados manualmente e o conjunto foi fundido em calandra de laboratório a 160 °C.

Tabela 14: Concentrados Formulações para os testes iniciais de dispersão e compatibilidade

Matéria-prima	MB (pcr)	MB (%)
SolVin 258 RG	100	81.8%
Paraloid K 175	0.2	0.2%
17 MOK	1	0.8%
Reforço	20	16.4%
Drapex 6.8	1	0.8%
Total	122.2	100%

O concentrado contendo Cloisita[®] 30B apresentou degradação térmica intensa, tendo aderido (colado) nos rolos da calandra. Para seguir em frente seriam necessários importantes ajustes de lubrificação e estabilização térmica, o que foi descartado. No caso do sulfato de bário precipitado obteve-se uma boa formação do composto, mas também com alguns sinais de amarelamento da matriz polimérica. Como a queima foi

menos pronunciada, optou-se por seguir em frente com o processo de diluição do concentrado para este aditivo.

O material contendo o BaSO₄ nanofino (Blanc Fix 40 DC) foi moído para posterior diluição nas formulações descritas na Tabela 15. Quantidades pré-determinadas desse masterbatch foram agregadas à massa fundida diretamente na calandra, resultando em concentrações de 1, 3 e 5% de reforço. Infelizmente os compósitos assim obtidos revelaram-se mais ou menos translúcidos já a partir de 1% de concentração, o que fez com que esse nano reforço fosse descartado para as investigações posteriores.

Tabela 15: Formulações para os testes iniciais de dispersão e compatibilidade – BaSO₄

Matéria-prima	0%(pcr)	1% (pcr)	3% (pcr)	5% (pcr)
SolVin 258 RG	100	94.29	82.49	70.21
B 622 (MBS)	8	8.00	8	8
Loxiol GH4	0.6	0.60	0.6	0.6
Paraloid K 120	1.5	1.50	1.5	1.5
Paraloid K 175	0.7	0.69	0.66	0.64
17 MOK	1.7	1.64	1.52	1.40
Drapex 6.8	0.65	0.59	0.47	0.35
MB		6.98	21.4	36.4
Concentração de BaSO₄	0.00%	1.00%	3.00%	5.00%

Escolhida a Cloisita[®] 30B para a continuidade dos ensaios, realizaram-se testes de extensão de compatibilidade dessa MMT com o composto de PVC. Utilizou-se a técnica de incorporação por fundido, ou seja, adicionou-se a quantidade de argila requerida diretamente na massa fundida de PVC durante a calandragem. O equipamento foi regulado a uma temperatura de 160 °C, tendo sido retiradas amostras com espessura de 0.5 mm após 5, 10 e 15 min após a colocação dos pós na calandra. (avaliação da estabilidade térmica). Os corpos-de-prova foram então prensados.

Formulações contendo teores de argila variando entre 0 e 10% (Tabela 16) foram assim obtidas. Todas as amostras apresentaram excelente transparência, indicando boa dispersão (análises de DRX posteriores indicaram esfoliação/intercalação) das MMTs.

Tabela 16: Formulações para os testes iniciais de dispersão e compatibilidade – Cloisita® 30B

Matéria-prima	0% (pcr)	1% (pcr)	3% (pcr)	5% (pcr)	7% (pcr)	10% (pcr)
SolVin 258 RG	100	100	100	100	100	100
B 622 (MBS)	8	8	8	8	8	8
Loxiol GH4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Paraloid K 120	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Paraloid K 175	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
17 MOK	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Drapex 6.8	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
Cloisita® 30 B		1.15	3.52	6	8.56	12.64
Total	113.75	114.9	117.27	119.75	122.31	126.39
Concentração de Cloisita® 30B		1.00%	3.00%	5.01%	7.00%	10.00%

A intensidade de amarelamento dos nanocompósitos foi proporcional à quantidade de argila e ao tempo de exposição ao cisalhamento (análise visual). Observou-se também uma rigidez maior dos corpos-de-prova em função do maior teor de MMT na matriz polimérica.

Em virtude do amarelamento ocorrido nos nanocompósitos, optou-se por fazer um ajuste na lubrificação das formulações para retardar um pouco a degradação do polímero. A Tabela 17 contém as modificações promovidas no sistema lubrificante para uma concentração de 3% de Cloisita® 30B, adicionada via intercalação por fusão.

Tabela 17: Ajuste de Lubrificação das Formulações – Cloisita® 30B

Matéria-prima	Referência	F1	F2	F3	F4	F5
SolVin 258 RG	100	100	100	100	100	100
B 622 (MBS)	8	8	8	8	8	8
Loxiol GH4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Paraloid K 120	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Paraloid K 175	0.7	0.7	0.85	0.7	0.7	0.7
17 MOK	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Drapex 6.8	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
AC 316 A				0.2		
AC 617					0.1	
AC 629						0.2
Cloisita 30 B		3.52	3.52	3.52	3.52	3.52
Total	113.75	117.27	117.42	117.47	117.37	117.47
Mudança			K 175	AC 316 A	AC 617	AC 629
Concentração de Cloisita		3.00%	3.00%	3.00%	3.00%	3.00%

Foram adicionados alguns tipos de lubrificantes externos do tipo cera de polietileno (oxidado ou não, com baixa e alta densidade), além de aumentar-se a quantidade do lubrificante acrílico Paraloid® K 175. As formulações foram misturadas manualmente e em seguida calandradas durante 5, 10, 15, e 20 minutos à 160 °C. Observou-se visualmente um ganho no parâmetro amarelamento para a formulação empregando a cera AC 617 em relação aos demais compostos. Entretanto, quando comparado ao composto referência, ou seja, PVC sem MMT, a estabilidade térmica ainda é inferior.

Com base nas informações discutidas acima, optou-se pela formulação de base descrita no item 4.2 - Formulações Utilizadas (Tabela 5). Com o objetivo de se analisar a influência do agente modificador das argilas, decidiu-se utilizar uma MMT menos polar (Cloisita® 20A) e a MMT-Na (Cloisita® Na+). Por fim, a técnica de incorporação das argilas na matriz polimérica foi sua adição direta ao composto de PVC em processo de fusão.

5.2. Considerações sobre o preparo dos NCs PVC/ MMT

Durante o procedimento de calandragem dos nanocompósitos contendo a Cloisita® Na+, a Cloisita® 20A e a Cloisita® 30B foram detectados alguns aspectos interessantes. O primeiro deles é a má dispersão da montmorilonita hidrofílica (Cloisita Na+ ou MMT-Na+) para concentrações já a partir de 1%, indicada pela perda (parcial ou total) de transparência dos nanocompósitos. O segundo, comum a todos os materiais, é o aumento da viscosidade do fundido, o que exige um maior esforço durante a manipulação da massa que é calandrada.

Um ponto importante a destacar é a estabilidade térmica dos NCs durante o seu processamento. Aqueles preparados a partir da MMT-Na+ resistiram bem à queima, não exibindo fortes sinais de degradação ao calor, fenômeno esse confirmado pelas análises colorimétricas (item 5.3) Os NCs preparados com as montmorilonitas organofílicas (OMMT), entretanto, apresentaram sinais visíveis de degradação térmica, bem mais acentuada para a Cloisita® 20A e para a resina de maior peso molecular

(K61, SolVin 263 RB). Essa questão é discutida com mais detalhes na seção 5.3 – Cor e Estabilidade Térmica dos NCs PVC/MMT.

Conforme mencionado no item 4.4.1, detectou-se a presença de alguns pontos de má dispersão nos NCs preparados a partir da Cloisita® 30B após as operações de calandragem e prensagem. Nos ensaios preliminares de dispersão (item 5.1), quando a espessura era menor (~0,5 mm), esses pequenos aglomerados não apareceram. Observa-se, entretanto, que o aumento do tempo de processamento desses nanocompósitos faz com que a homogeneidade dos corpos-de-prova melhore bastante.

É importante considerar que a alta espessura dos calandrados (acima de 3 mm para garantir uma boa homogeneidade durante o processo de prensagem e eliminar interferências da má soldagem entre camadas prensadas) diminui o cisalhamento ao qual o polímero é exposto. Esse procedimento foi necessário para o preparo dos corpos-de-prova para os testes mecânicos (impacto e tração-deformação) e é utilizado por uma série de autores [25, 26, 33, 34, 37, 58, 59] em função de sua praticidade. Pode-se dizer, inclusive, que essa preparação é bastante coerente e adequada do ponto-de-vista industrial.

Há uma série de trabalhos disponíveis na literatura que realizam a prensagem dos materiais a partir dos NCs extraídos diretamente do reômetro de torque [9,10, 27, 35, 38, 39]. Esse procedimento, em nosso caso, seria inviável dada a quantidade de materiais e de ensaios a realizar.

Outra observação empírica interessante é que os NCs preparados a partir da Cloisita® 30B (mais polar), independente do tempo de manipulação na calandra, revelam-se extremamente rígidos e frágeis. Essa constatação exigiu, em alguns casos, um maior cuidado na hora de cortá-los em pedaços menores para a prensagem ou mesmo durante as operações de fresa e entalhe das amostras.

5.3. Caracterização dos Nanocompósitos por WADX

A análise por WADX para as MMTs puras e para as matrizes de PVC sem argila é apresentada na Figura 33. Os resultados obtidos para o plano d_{001} são bastante coerentes com aqueles sugeridos pelo fabricante [44, 45, 46], sendo o espaçamento

interbasal maior para as OMMTs (Cloisita 20A e Cloisita 30B). Como esperado, não foi detectado pico para as matrizes de PVC sem MMT (polímero amorfo).

Os difratogramas para os NCs contendo a MMT-Na⁺ (Cloisita Na⁺) encontram-se nas Figuras 34 e 35. Independente do peso molecular utilizado, os padrões obtidos foram muito parecidos, ou seja, em ambas as matrizes os picos perderam a intensidade e foram deslocados para regiões de baixos ângulos. Para as concentrações mais elevadas de MMT (3 e 5%), houve apenas um discreto aumento da distância interbasal (de 12.5Å para 13.8 Å) entre as lamelas de argila, fato esse que reforça a ausência de transparência nos NCs assim preparados (má qualidade de dispersão). Nos NCS contendo apenas 1% de MMT houve desaparecimento do pico em d_{001} para o intervalo estudado, indicando um espaçamento interlamelar maior que 29Å e a obtenção de estruturas esfoliadas/ intercaladas. Infelizmente não se pôde determinar com maior precisão esse distanciamento em função da varredura do aparelho ter terminado em $2\theta = 3^\circ$.

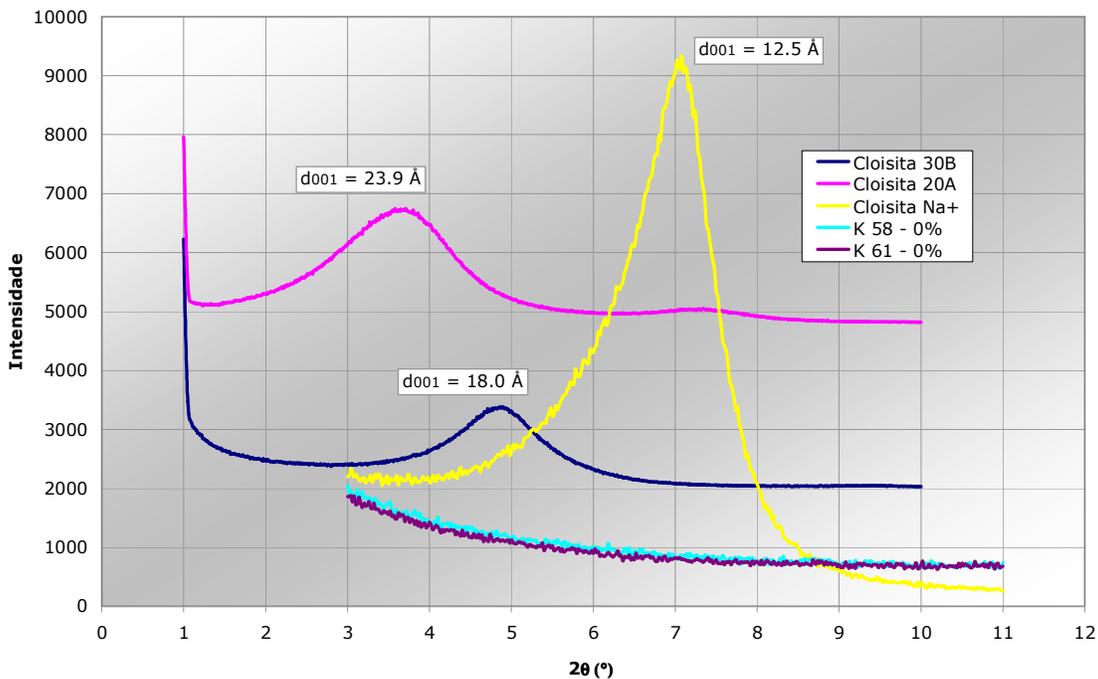


Figura 33: Análise de WADX para as MMT puras e para as matrizes de PVC sem MMT

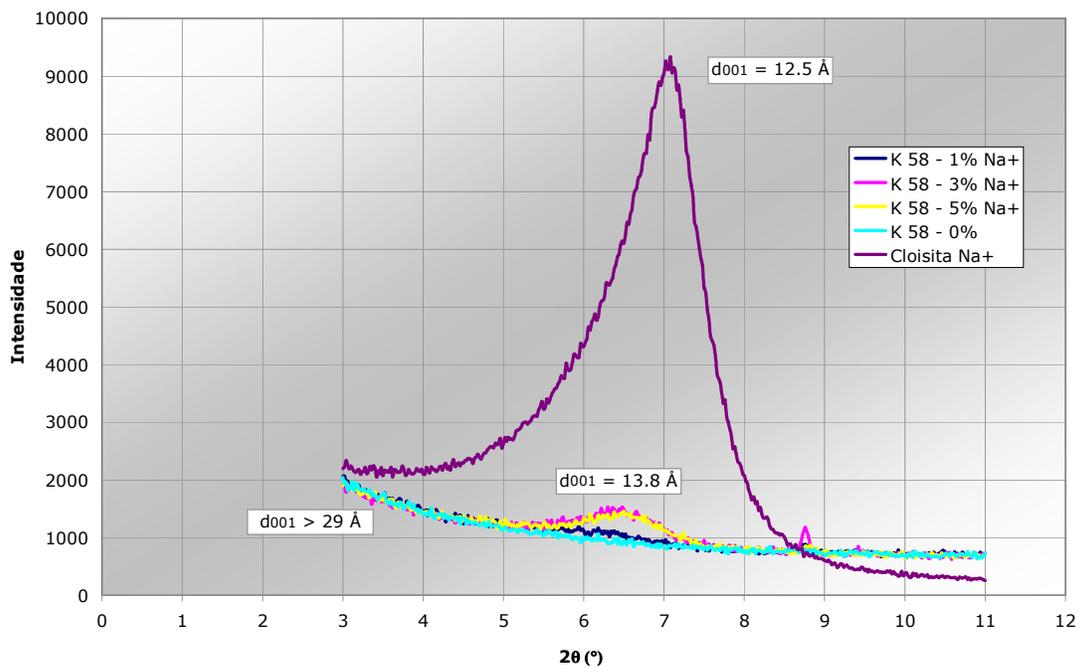


Figura 34: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita Na+ - resina de valor K 58

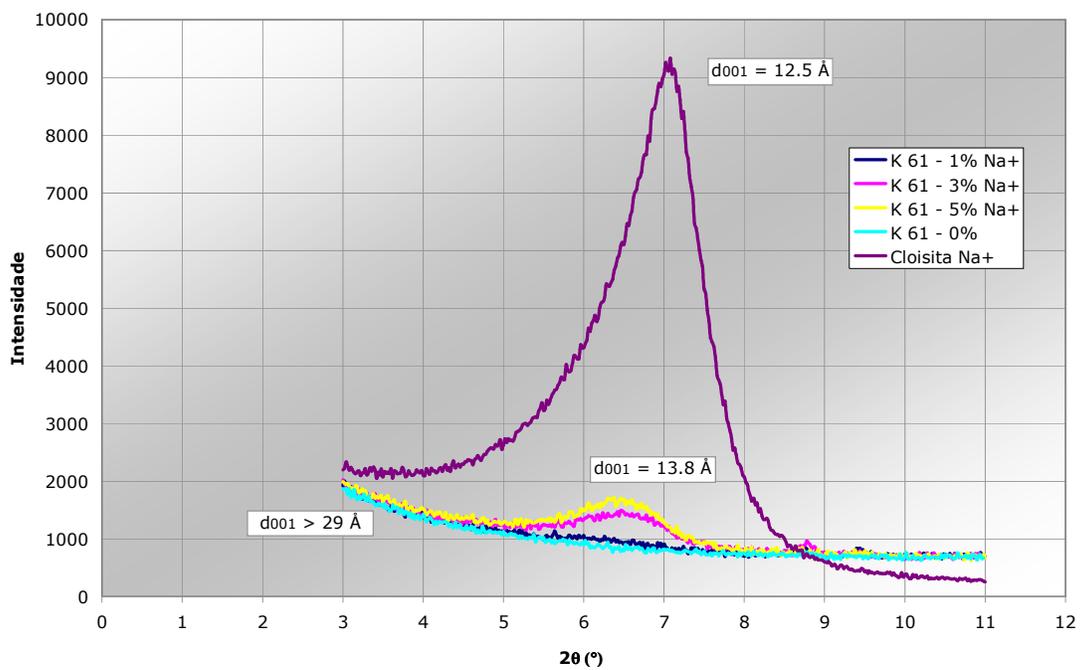


Figura 35: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita Na+ - resina de valor K 61

Os difratogramas para os NCs contendo a Cloisita[®] 20A são apresentados nas Figuras 36 e 37. Analogamente aos NCs contendo Cloisita[®] Na⁺, os padrões de WADX obtidos são muito parecidos e relativamente independentemente do peso molecular do polímero. Em ambos os casos os picos perderam a intensidade e foram deslocados para regiões de baixos ângulos, sendo esse fenômeno um pouco mais significativo para a resina de valor K 58, cujo desaparecimento dos picos em d_{001} indica a presença de estruturas esfoliadas (Figura 36), com $d_{001} > 29\text{Å}$. Essa constatação foi reforçada pelo fato dos NCs contendo a resina de menor peso molecular em presença da Cloisita[®] 20A terem sido os que apresentaram os ganhos mais significativos em termos de propriedades mecânicas (tem 5.4).

Para os NCs preparados com a resina de valor K 61 em concentrações mais altas de Cloisita[®] 20A, em especial 5%, observa-se um leve pico próximo a $2\theta = 4.8^\circ$, possível resultado da diminuição da distância interbasal provavelmente devido à degradação do sal orgânico, indicativo de uma menor qualidade de dispersão da O-MMT no polímero. De fato, os resultados obtidos em 5.4 confirmam a perda de propriedades mecânicas para a concentração de 5% de Cloisita[®] 20A.

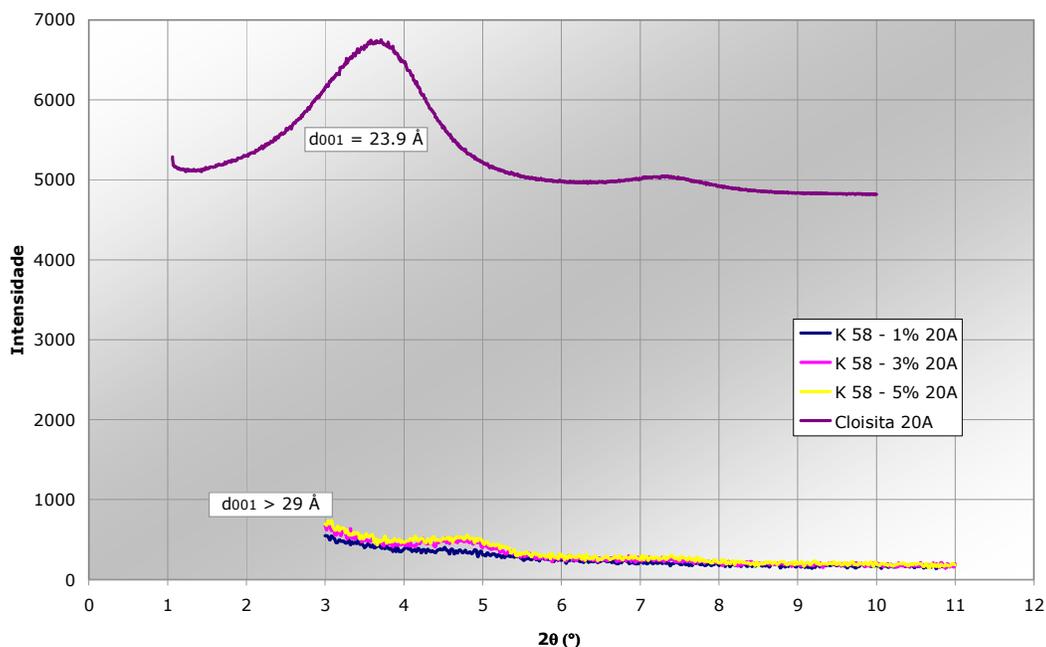


Figura 36: Análise de WADX para os NCs PVC/Cloisita 20A - resina de valor K 58

Os resultados de WADX para os NCs preparados com a Cloisita[®] 30B encontram-se nas Figuras 38 e 39. Observa-se, para a menor concentração de MMT (1%), o desaparecimento do pico em d_{001} para ambos os pesos moleculares, indicando a obtenção de estruturas esfoliadas e com um espaçamento interbasal maior que 29Å. Por outro lado, no caso da resina de valor K 58 e das maiores concentrações de Cloisita[®] 30B (3% e 5%, Figura 38), apesar da atenuação do pico em $2\theta = 4.9^\circ$ (18.0Å), sua presença ainda é detectada em $2\theta = 4.8$ (18.3Å), o que demonstra a presença de ordem na matriz e da coexistência de estruturas esfoliadas, intercaladas e mesmo de alguns aglomerados de MMT. De fato, como explicado em 4.4.1, foi possível constatar visualmente a presença de alguns pontos de má dispersão nesses NCs. Já para os NCs preparados com a resina de maior peso molecular (K61) nas concentrações mais altas de Cloisita[®] 30B (Figura 39), o que se constata é o desaparecimento do pico em d_{001} no intervalo estudado, indicando que o aumento da viscosidade do fundido em função do peso molecular desempenhou um papel importante para a obtenção de estruturas esfoliadas com a Cloisita[®] 30B

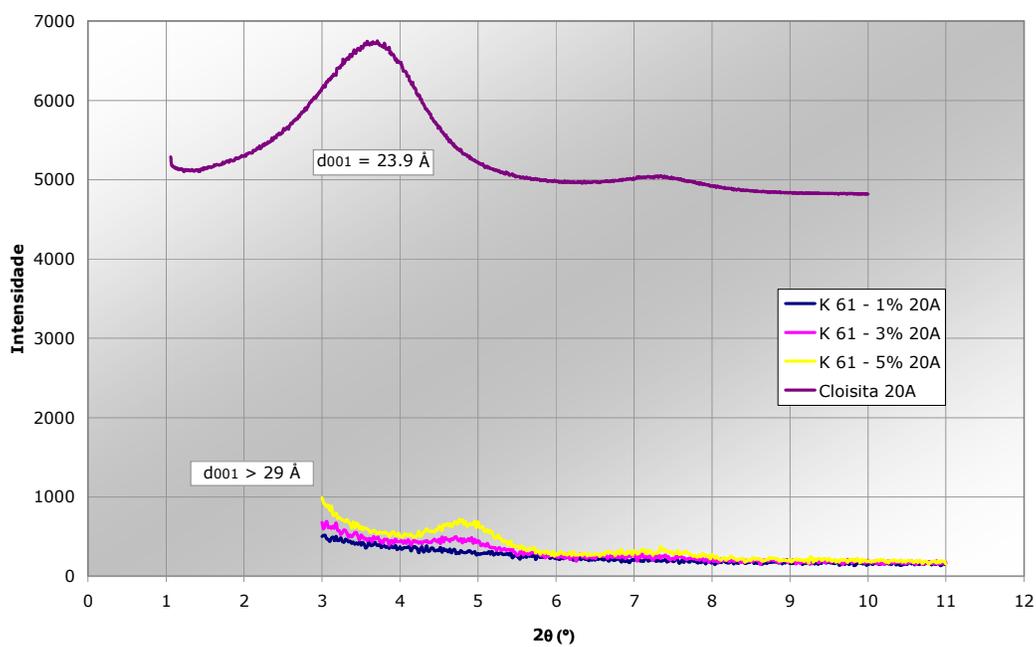


Figura 37: Análise de WADX para os NCs PVC/Cloisita 20A - resina de valor K 61

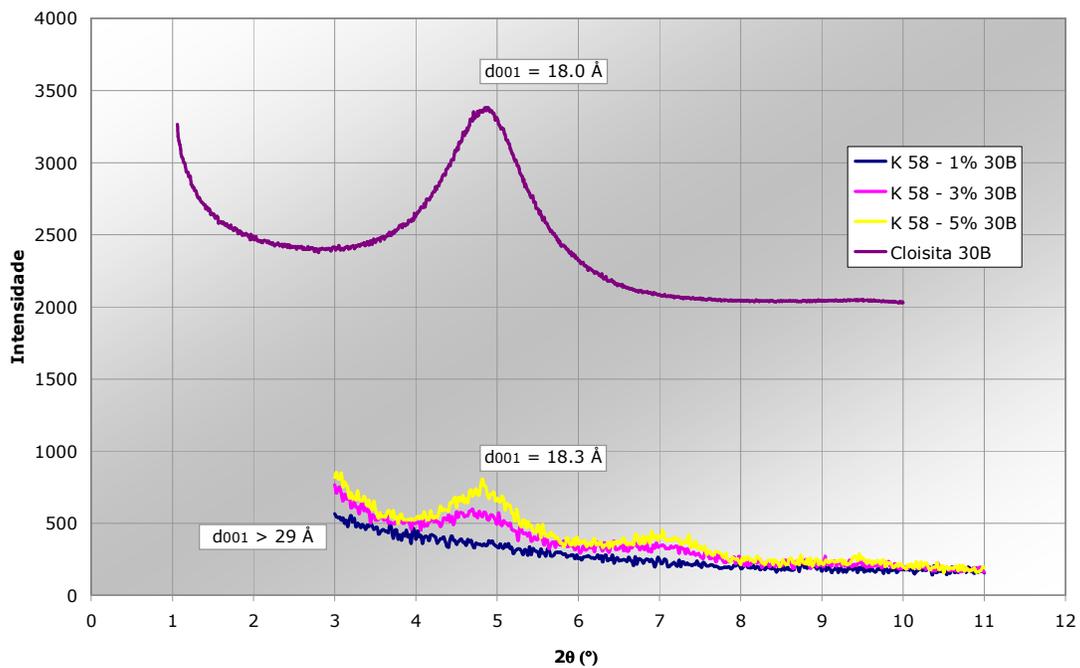


Figura 38: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita 30B - resina de valor K 58

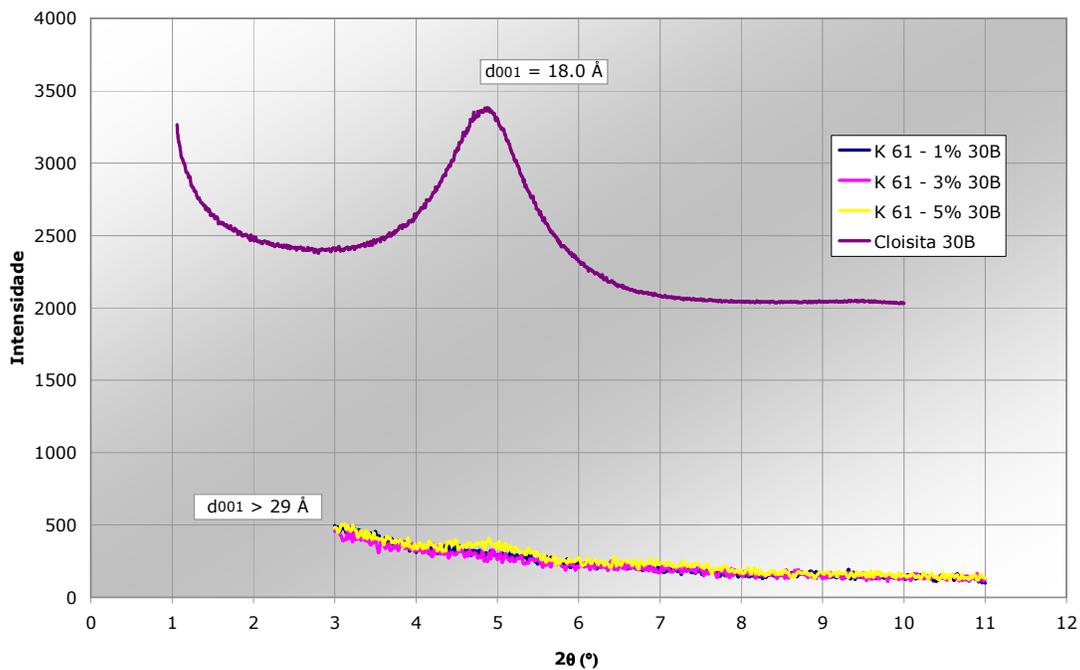


Figura 39: Análise de WADX para os NCs PVC/Closita 30B - resina de valor K 61

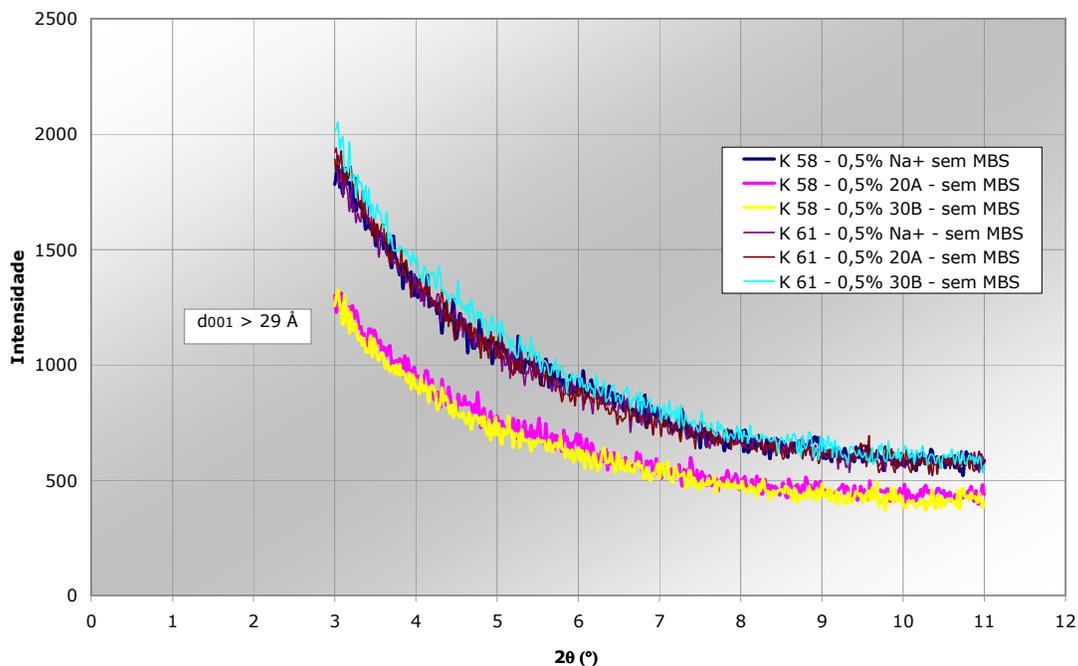


Figura 40: Análise de WADX para os NCs PVC/MMT sem MBS

Os resultados da análise de DRX para os NCs contendo as MMT em matrizes de PVC sem MBS são apresentados na Figura 40. Os difratogramas obtidos são muito parecidos e não revelam a presença do pico em d_{001} para o intervalo estudado, indicando um distanciamento maior que 29Å e estruturas esfoliadas. Para concentrações tão baixas de MMT a presença (ou ausência) do MBS não parece exercer influência determinante sobre a esfoliação/ intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas de argila. A transparência obtida para todos os NCs nessa concentração valida essa hipótese, assim como os dados obtidos por Qin e colaboradores [60]. Esses autores estudaram o efeito das OMMTs na morfologia e nas propriedades mecânicas de matrizes de PVC contendo ABS (modificador de impacto) e demonstraram (via análises de MET) que as MMTs concentram-se principalmente na fase PVC e não na fase ABS. Infelizmente, em nosso trabalho, não pudemos dispor das imagens de MET para a confirmação de nossos resultados.

5.4. Propriedades Mecânicas

5.4.1. Ensaio de Tensão-Deformação

Os resultados dos ensaios de tensão–deformação para os NCs contendo MBS encontram-se listados nas Tabelas 18 e 19. São apresentadas as propriedades tensão máxima (*yield point* ou tensão de escoamento), tensão de ruptura, deformação (ou estiramento) na ruptura, tenacidade (ou energia consumida até a ruptura) e módulo elástico, assim como seus respectivos desvios.

Em linhas gerais, a matriz de referência contendo a resina de maior peso molecular (K 61 ou SolVin[®] 263 RB) exibe melhores propriedades mecânicas como um todo, conforme esperado. Os ganhos em relação à resina de K 58 (SolVin[®] 258 RG) são de 9% na tensão máxima, 17% na tensão de ruptura, 12% na deformação na ruptura, 17% na tenacidade e 8% no módulo elástico.

Dentre os NCs PVC/MMT produzidos com a resina de valor K 58 e contendo MBS, tem-se especial destaque para aqueles que utilizaram a Cloisita[®] 20A. Melhoras significativas como um todo foram obtidas nas concentrações de 1 a 3%, como aumentos de até 23% na tensão de ruptura, 35% na deformação na ruptura, 40% na tenacidade e 15% na rigidez (módulo elástico) do material (para a concentração de 0.5% de OMMT os ganhos existem, mas são mais discretos). Pode-se afirmar, portanto, que a transferência de propriedades deste reforço para a matriz polimérica foi eficaz, ou seja, a adesão na interface polímero/ reforço é muito boa. Vale lembrar, inclusive, que todos esses resultados são superiores aos ganhos alcançados através do aumento do peso molecular do polímero, ou seja, tratam-se de avanços realmente significativos.

As demais argilas (Cloisita[®] Na⁺ e Cloisita[®] 30B) apresentaram aumentos na tensão máxima (11 a 14%) e no módulo elástico (9 a 11%) apenas na concentração de 0.5%, indicando um acréscimo na rigidez dos NCs. No caso da MMT-Na⁺, para esse teor de MMT, ainda pôde-se constatar um ganho de 17% na tensão de ruptura e um aumento de 19% na tenacidade em relação à matriz de referência.

Tabela 18: Quadro-resumo dos Resultados dos Ensaios de Tensão-Deformação para os NCs PVC/ MMT – Resina K 58

Montmorilonita	Material	Tensão Máxima (MPa)	Desvio (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio (MPa)	Deform. Ruptura (%)	Desvio (%)	Energia Ruptura (kJ/mm)	Desvio (kJ/mm)	Mod. Elástico (GPa)	Desvio (GPa)
Matriz Pura - Referência	K 58 - 0%	44	1	35	6	196	29	103	18	0,96	0,05
Closita® Na+	K 58 - 0.5% Na+	50	1	41	5	194	19	123	13	1,05	0,05
	K 58 - 1% Na+	45	1	36	6	192	29	102	18	0,96	0,05
	K 58 - 3% Na+	43	1	29	2	102	34	50	19	1,00	0,02
	K 58 - 5% Na+	44	1	31	1	74	46	35	23	1,00	0,02
Closita® 20A	K 58 - 0.5% 20A	51	1	37	7	193	8	111	3	1,09	0,03
	K 58 - 1% 20A	47	1	43	2	266	15	144	12	1,06	0,03
	K 58 - 3% 20A	46	1	43	2	250	9	139	69	1,10	0,02
	K 58 - 5% 20A	42	3	25	12	37	30	18	16	1,12	0,04
Closita® 30B	K 58 - 0.5% 30B	49	1	33	5	143	41	88	28	1,07	0,03
	K 58 - 1% 30B	47	1	32	5	135	60	76	36	1,09	0,04
	K 58 - 3% 30B	44	1	21	12	43	19	20	10	1,14	0,03
	K 58 - 5% 30B	47	1	30	5	15	5	7	3	1,30	0,03
Closita® 30B - A	K 58 - 1% 30B - A	43	1	32	7	171	52	88	30	1,05	0,02
	K 58 - 3% 30B - A	44	1	29	6	62	13	30	6	1,15	0,04
	K 58 - 5% 30B - A	44	1	27	8	13	8	5	4	1,29	0,03

Tabela 19: Quadro-resumo dos Resultados dos Ensaios de Tensão-Deformação para os NCs PVC/ MMT – Resina K 61

Montmorilonita	Material	Tensão Máxima (MPa)	Desvio (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio (MPa)	Deform. Ruptura (%)	Desvio (%)	Energia Ruptura (kJ/mm)	Desvio (kJ/mm)	Mod. Elástico (GPa)	Desvio (GPa)
Matriz Pura - Referência	K 61 - 0%	48	1	41	5	220	17	120	14	1,04	0,01
Closita® Na+	K 61 - 0.5% Na+	49	2	45	3	238	12	158	19	1,06	0,04
	K 61 - 1% Na+	47,7	0,5	34	8	168	56	84	34	1,05	0,02
	K 61 - 3% Na+	47	3	29	9	129	57	69	32	1,06	0,05
	K 61 - 5% Na+	46	1	33	2	75	30	39	18	1,09	0,02
Closita® 20A	K 61 - 0.5% 20A	51	1	47	1	265	15	165	14	1,12	0,03
	K 61 - 1% 20A	49	1	44	1	245	14	148	17	1,06	0,02
	K 61 - 3% 20A	47	1	42	3	230	38	136	28	1,12	0,04
	K 61 - 5% 20A	38	9	15	13	37	33	19	19	1,13	0,05
Closita® 30B	K 61 - 0.5% 30B	51	1	36	8	136	62	85	38	1,14	0,03
	K 61 - 1% 30B	46	1	22	4	93	56	45	28	1,11	0,02
	K 61 - 3% 30B	46	1	35	7	195	33	106	20	1,24	0,02
	K 61 - 5% 30B	46	2	34	8	11	5	5	3	1,22	0,04
Closita® 30B - A	K 61 - 1% 30B - A	44	1	35	5	178	45	98	27	1,04	0,03
	K 61 - 3% 30B - A	45	2	38	2	200	26	113	18	1,17	0,05
	K 61 - 5% 30B - A	44	1	30	2	93	38	52	23	1,22	0,05

Para os demais níveis de MMT, as argilas Cloisita[®] Na⁺ e Cloisita[®] 30B provocam perdas como um todo nas matrizes contendo a resina de valor K 58, ou seja, comportaram-se como uma espécie de defeito nas concentrações estudadas. Esse tipo de fenômeno era de certa forma esperado para a Cloisita[®] Na⁺, MMT de natureza hidrofílica e de alta energia de superfície, o que dificulta a separação das lamelas, porém um tanto quanto surpreendente para uma montmorilonita modificada com um sal de amônio razoavelmente polar, como é o caso da Cloisita[®] 30B. Suspeita-se, dessa forma, que a modificação superficial da Cloisita[®] 20A, com a presença de duas cadeias graxas no quaternário de amônio, ao aumentar a distância interbasal das lamelas ($d_{001} = 24,2 \text{ \AA}$, [45]) em relação à Cloisita[®] 30B ($d_{001} = 18,5 \text{ \AA}$, [46]), permite que as moléculas do PVC penetrem mais facilmente entre as mesmas. Esse mecanismo (aliado à polaridade adequada) contribui para o aumento do nível de esfoliação/intercalação, aumentando a superfície de polímero em contato com a OMMT. Além disso, é sabido que alguns sais de amônio têm a propriedade de afastar de maneira eficaz as cadeias de polímero umas das outras, provocando um efeito plastificante [58] e/ou lubrificante [39]. É o caso da Cloisita[®] 20A, que deixa a matriz menos rígida, mais dúctil e mais tenaz em relação à Cloisita[®] 30B.

O efeito do aumento do tempo de processamento dos NCs PVC/ Cloisita[®] 30B foi muito pequeno para a resina de K 58, provocando uma melhora apenas discreta nas propriedades mecânicas quando comparadas àquelas da condição padrão (3 minutos após a fusão do composto), mas ainda inferiores à Cloisita[®] 20A e à referência sem argila. Para o peso molecular mais elevado, os ganhos são um pouco mais expressivos em relação à condição padrão, provavelmente devido à maior viscosidade do fundido, mas ainda inferiores à matriz de referência. Essas observações confirmam os resultados de Wan et al [10], que mostraram que o aumento das condições de cisalhamento (velocidade da calandra, dos rotores dos reômetros de torque e tempo de malaxagem) nem sempre auxilia a intercalação das cadeias do PVC entre as lamelas da MMT.

Uma observação interessante, válida para todos os NCs PVC/MMT, é que o comportamento de fratura do material muda de acordo com a quantidade da argila, ou seja, quanto maior a quantidade da MMT, mais próxima a fratura do rompimento frágil (a região de deformação plástica diminui). Esse tipo de comportamento também foi observado para sistemas ternários PVC/ CPE/ nano-CaCO₃ [59] através de imagens MEV da região de fratura. Essa mudança é também refletida no aumento dos valores de rigidez (algumas vezes próximos a 30%) para os teores de 3 e 5% de argila.

Pode-se notar, para a resina de peso molecular mais elevado (K61), um comportamento relativamente semelhante ao daquele do polímero com valor K 58, ou seja, melhorias significativas com o emprego da Cloisita[®] 20A, melhorias importantes para a concentração de 0.5% quando do uso da Cloisita[®] Na+ e algumas perdas generalizadas com a utilização da Cloisita[®] 30B.

Em comparação com a matriz de referência (sem argila e com MBS), os NCs contendo Cloisita[®] 20A apresentaram melhoras como um todo nas concentrações de 0.5% à 1%, como aumentos de até 14% na tensão de ruptura (OMMT = 0.5%), 20% na deformação na ruptura (OMMT = 0.5%), 37% na tenacidade (OMMT = 0.5%) e 8% na rigidez (Módulo elástico) do material. Para a MMT-Na+ (Cloisita[®] Na+) os ganhos limitam-se à concentração de 0.5% e representam aumentos de 10% na tensão de ruptura e 31% na tenacidade.

Vale lembrar que os resultados ótimos obtidos para os NCs preparados a partir da combinação Cloisita[®] 20A/ K 61 ocorreram em níveis mais baixos dessa OMMT em comparação com a resina de valor K 58 em razão do maior peso molecular já ser suficiente para provocar uma parcela da melhoria nas propriedades mecânicas da matriz. Outro ponto interessante a ser observado é o fato dos ganhos percentuais para o polímero de maior peso molecular serem menores do que os obtidos com a resina de valor K mais baixo, ou seja, a contribuição do reforço é mais significativa para as cadeias mais curtas do polímero. Uma hipótese para esse fenômeno talvez seja o fato das cadeias mais longas apresentarem menor mobilidade ou maior rigidez,

desempenhando de maneira intrínseca a função do reforço. A formulação empregando uma concentração de 5% de Cloisita[®] 20A apresentou severa degradação térmica, carbonizando parte da matriz polimérica.

Um ponto importante a ressaltar é o fato dos NCs tornarem-se mais difíceis de manipular à medida em que a concentração das MMTs aumenta, principalmente no intervalo entre 3 e 5%, revelando-se muito sensíveis às operações de fresa e entalhe dada a elevada rigidez. Esse fenômeno pode ter contribuído para a grande dispersão de resultados em alguns casos.

Os resultados dos ensaios de tensão–deformação para os NCs PVC/ MMT sem MBS na matriz encontram-se listados nas Tabelas 20 e 21. Optou-se por trabalhar na concentração de 0.5% de MMT em razão do bom desempenho dos NCs ternários PVC/MBS/MMT nesses teores de argila e também em virtude da menor degradação da cor dos materiais.

Para os NCs preparados com a resina de valor K 58 pode-se observar um aumento na rigidez em relação aos materiais contendo MBS – como esperado -, efeito esse refletido nos aumentos de 15 a 19% no módulo elástico e nos valores de tensão máxima (12 a 16%) para todos os reforços utilizados. Vale destacar que, contrariamente às duas outras argilas, a Cloisita[®] 20A apresentou um ganho de 19% na deformação na ruptura e de 38% na tenacidade do material.

Analogamente aos materiais preparados com a resina de menor peso molecular, os NCs feitos com o polímero de valor K 61 também se revelaram mais rígidos em relação aos materiais contendo MBS (aumentos de 10 a 17% no módulo elástico e de 11 a 16% nos valores de tensão máxima). As propriedades tensão de ruptura, deformação na ruptura e tenacidade pioraram para esses NCs.

Todos os NCs binários (PVC/MMT) preparados nessas condições (0.5% de MMT) apresentaram-se transparentes.

Tabela 20: Ensaio de Tensão-Deformação – Comparativo entre NCs PVC/ MMT com e sem MBS – Resina K 58

Montmorilonita	Material	Tensão Máxima (MPa)	Desvio (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio (MPa)	Deform. Ruptura (%)	Desvio (%)	Energia Ruptura (kN.mm)	Desvio (kN.mm)	Mod. Elástico (GPa)	Desvio (GPa)
Matriz Pura - Ref com MBS	K 58 - 0%	44	1	35	6	196	29	103	18	0,96	0,05
Closita® Na+ - sem MBS	K 58 - 0.5% Na+	56	3	34	3	158	35	92	21	1,21	0,07
Closita® 20A - sem MBS	K 58 - 0.5% 20A	58	1	42	4	230	16	142	10	1,29	0,02
Cloisita® 30B - sem MBS	K 58 - 0.5% 30B	57	2	32	5	106	52	59	30	1,27	0,02
Closita® Na+ - com MBS	K 58 - 0.5% Na+	50	1	41	5	194	19	123	13	1,05	0,05
Closita® 20A - com MBS	K 58 - 0.5% 20A	51	1	37	7	193	8	111	3	1,09	0,03
Cloisita® 30B - com MBS	K 58 - 0.5% 30B	49	1	33	5	143	41	88	28	1,07	0,03

Tabela 21: Ensaio de Tensão-Deformação – Comparativo entre NCs PVC/ MMT com e sem MBS – Resina K 61

Montmorilonita	Material	Tensão Máxima (MPa)	Desvio (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Desvio (MPa)	Deform. Ruptura (%)	Desvio (%)	Energia Ruptura (kN.mm)	Desvio (kN.mm)	Mod. Elástico (GPa)	Desvio (GPa)
Matriz Pura - Ref com MBS	K 61 - 0%	48	1	41	5	220	17	120	14	1,04	0,01
Closita® Na+ - sem MBS	K 61 - 0.5% Na+	57	8	36	3	116	52	72	31	1,24	0,02
Closita® 20A - sem MBS	K 61 - 0.5% 20A	57	1	45	4	237	21	160	19	1,28	0,03
Cloisita® 30B - sem MBS	K 61 - 0.5% 30B	59	1	35	5	140	85	95	57	1,26	0,03
Closita® Na+ - com MBS	K 61 - 0.5% Na+	49	2	45	3	238	12	158	19	1,06	0,04
Closita® 20A - com MBS	K 61 - 0.5% 20A	51	1	47	1	265	15	165	14	1,12	0,03
Cloisita® 30B - com MBS	K 61 - 0.5% 30B	51	1	36	8	136	62	85	38	1,14	0,03

5.4.2. Ensaio de Resistência ao Impacto IZOD

Os resultados de resistência ao impacto (RI) IZOD para os NCs contendo MBS, acrescidos de seus respectivos desvios, são apresentados nas Tabelas 22 e 23. Esses mesmos valores são expressos na forma de gráfico nas Figuras 41 e 42.

Em linhas gerais, observa-se que a resistência ao impacto dos NCs PVC/MMT/MBS é sempre menor do que aquela obtida para as matrizes puras. Há um ponto de máximo na concentração de 1% de MMT mas, no melhor dos casos, obtém-se um máximo de 50% do valor original para essa propriedade. Longe de se comportar como um centro absorvedor/ dispersor de energia ou de um ponto de desvio da direção da propagação da trinca, a montmorilonita, na presença do MBS, comportou-se de maneira mais próxima a um defeito, uma espécie de concentrador de tensões, ajudando a propagação da trinca na matriz polimérica. Outro ponto que se evidenciou durante a realização dos ensaios foi a alta dispersão dos resultados para alguns materiais, notadamente para a resina de menor valor K.

Uma das hipóteses que pode explicar a diminuição da RI para os NCs ternários é justamente o fato das OMMTs apresentarem uma dispersão relativamente boa na matriz PVC/ MBS. Há estudos que demonstram, inclusive, que a maior parte das OMMTs concentra-se na fase PVC [60] preferencialmente à elastomérica. Essa boa intercalação (às vezes acompanhada de esfoliação) é bastante favorável ao aumento da rigidez do polímero. Por outro lado, esse fenômeno (intercalação/ esfoliação) resulta em maior superfície de OMMT que interage com o polímero, o que reduz a mobilidade das cadeias do PVC próximas às lamelas de argila, reduzindo a capacidade de deformação (ou de escoamento) nessas regiões. A RI do NCs vai depender, portanto, do equilíbrio entre as vantagens da melhor adesão (dispersão) e as desvantagens da perda de mobilidade (ou deformação) das cadeias. Esse mecanismo foi proposto por Qin et al [60] quando do estudo de matrizes ternárias PVC/ ABS/ OMMT para explicar a diminuição da RI com a adição de OMMTs. Na realidade, esse é um dos poucos trabalhos em que são estudadas as propriedades mecânicas de NCs PVC/MMT na

presença de modificadores de impacto. Em geral encontram-se autores que têm estudado a NCs do tipo PVC/ nano-CaCO₃ em presença de elastômeros do tipo CPE [59] ou borracha vulcanizada [38]. Nestes sistemas ternários são reportados ganhos na RI e uma sinergia na utilização reforço/ elastômero.

Dentre os NCs PVC/MMT produzidos com a resina de valor K 58, tem-se um destaque para aqueles que utilizaram a Cloisita[®] 20A. Apesar dos altos desvios em relação à média, é ela a responsável pelas menores perdas na resistência ao impacto, observação essa válida também quando usada com a resina de valor K 61. A maior dispersão dos resultados pode ser explicada pelo fato desses materiais terem sido os que mais sofreram degradação térmica durante a preparação.

Outro ponto que pode ajudar a entender essa questão é a sensibilidade dos corpos-de-prova ao entalhe durante o procedimento de fresa e o teor de MBS utilizado. A ação do modificador de impacto é regida segundo uma curva de saturação, ou seja, ele só começa a ter efeito a partir de uma dada concentração (em geral 4 a 5 pcr), passando por um ponto de inflexão e atingindo um patamar máximo de desempenho que se torna invariável com a concentração (a partir de 10 a 12 pcr). Como o teor de MBS empregado foi de 8 pcr, ou seja, correspondente a uma região de transição entre patamares, é provável que pequenas perturbações na matriz polimérica resultantes do processamento ou do reforço tenham sido amplificadas, gerando as grandes oscilações nas medições.

Tabela 22: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 58

Montmorilonita	Material	RI (J/m)	Desvio (J/m)
Matriz Pura - Referência	K 58 - 0%	792	163
Closita® Na+	K 58 -0.5% Na+	100	9
	K 58 - 1% Na+	106	18
	K 58 - 3% Na+	78	5
	K 58 - 5% Na+	70	5
Closita® 20A	K 58 - 0.5% 20A	104	10
	K 58 - 1% 20A	431	153
	K 58 - 3% 20A	343	168
	K 58 - 5% 20A	75	17
Cloisita® 30B	K 58 -0.5% 30B	119	9
	K 58 - 1% 30B	130	19
	K 58 - 3% 30B	84	11
	K 58 - 5% 30B	63	5
	K 58 - 1% 30B - A	140	79
	K 58 - 3% 30B - A	48	6
	K 58 - 5% 30B - A	42	6

É importante mencionar que não foram observadas diferenças significativas entre os valores de RI obtidos para as matrizes de referência (sem MMT), mesmo em se tratando de diferentes pesos moleculares (K58 e K61). A razão para isso é que o emprego do MBS em dosagens relativamente altas pode mascarar eventuais ganhos que poderiam advir do aumento do valor K das resinas.

Observou-se, dentre os NCs PVC/MMT produzidos com a resina de valor K61, que o tipo de sal quaternário de amônio empregado para a modificação da argila tem pouca influência em relação à resistência ao impacto. Os melhores resultados foram obtidos para os NCs que utilizaram a Cloisita® 20A, seguida pela Cloisita® 30 B e, por fim, pela Cloisita® Na+ (hidrofílica). O aumento do tempo de processamento para a Cloisita® 30 B resultou em piora da resistência ao impacto, tendência essa já observada para o polímero de menor peso molecular.

Tabela 23: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 61

Montmorilonita	Material	RI (J/m)	Desvio (J/m)
Matriz Pura - Referência	K 61 - 0%	770	90
Closita® Na+	K 61 - 0.5% Na+	113	11
	K 61 - 1% Na+	120	14
	K 61 - 3% Na+	83	4
	K 61 - 5% Na+	81	7
Closita® 20A	K 61 - 0.5% 20A	146	17
	K 61 - 1% 20A	180	29
	K 61 - 3% 20A	153	25
	K 61 - 5% 20A	88	7
Cloisita® 30B	K 61 - 0.5% 30B	122	13
	K 61 - 1% 30B	123	14
	K 61 - 3% 30B	103	12
	K 61 - 5% 30B	79	11
	K 61 - 1% 30B - A	81	12
	K 61 - 3% 30B - A	52	8
	K 61 - 5% 30B - A	41	7

Há uma série de trabalhos que reportam ganhos expressivos na RI de NCs PVC/MMT [9, 10, 33] em matrizes binárias PVC/MMT. Decidiu-se investigar, portanto, o efeito da eliminação do MBS nos NCs. Esse aditivo foi retirado das formulações e mediu-se a RI dos nanocompósitos produzidos com as três MMTs nas concentrações de 0.5% e 1% em comparação com a matriz pura (sem MBS). Os resultados encontram-se nas Tabelas 24 e 25.

Pode-se observar que a ação da MMT sobre o impacto dos NCs é bastante discreta, e de intensidade bem menor que aquela do modificador de impacto (MBS), além de limitar-se a concentrações relativamente reduzidas (0,5%). Ao passo que as OMMTs promovem um ganho máximo de 10-12% na RI da matriz polimérica, o MBS o faz à razão de 1500%. Pode-se concluir, portanto, que apesar das MMTs promoverem um discreto aumento ou mesmo não interferirem significativamente na RI dos NCs binários PVC/MMT (matrizes sem MBS), sua presença é prejudicial a essa propriedade em sistemas ternários do tipo PVC/MMT/MBS (em comparação às matrizes sem MMT), conforme já discutido anteriormente.

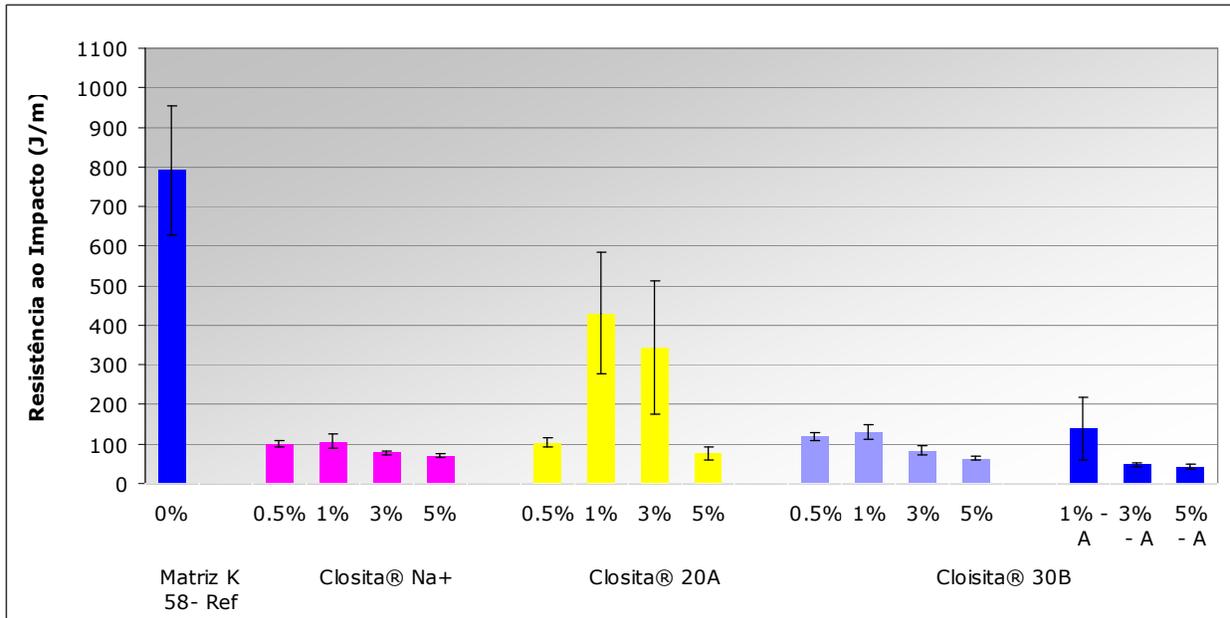


Figura 41: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 58

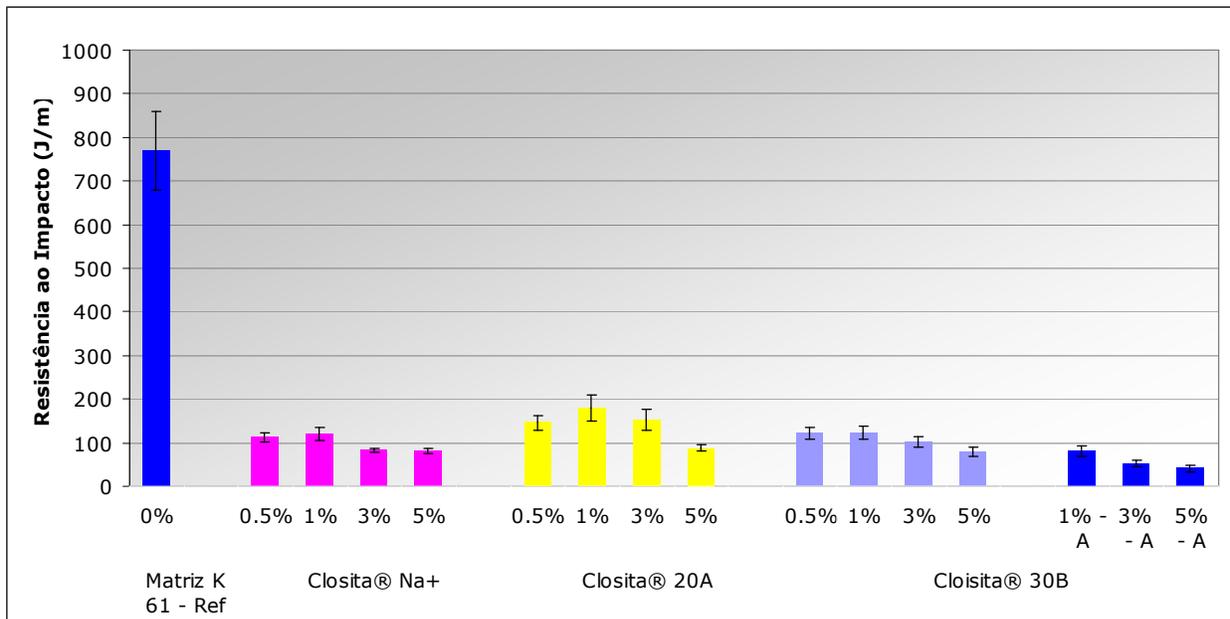


Figura 42: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Resina K 61

Tabela 24: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Matrizes sem MBS - Resina K 58

Montmorilonita	Material	RI (J/m)	Desvio (J/m)
Matriz Pura - Referência	K 58 - 0%	49	2
Closita® Na+	K 58 - 0,5% Na+	49	2
Closita® 20A	K 58 - 0,5 % 20A	52	2
	K 58 - 1% 20A	47	3
Cloisita® 30B	K 58 - 0,5 % 30B	54	2
	K 58 - 1% 30B	49	2

Tabela 25: Resistência ao Impacto (RI) dos NCs PVC/MMT – Matrizes sem MBS - Resina K 61

Montmorilonita	Material	RI (J/m)	Desvio (J/m)
Matriz Pura - Referência	K 61 - 0%	49	2
Closita® Na+	K 61 - 0,5% Na+	52	2
Closita® 20A	K 61 - 0,5 % 20A	55	4
	K 61 - 1% 20A	48	3
Cloisita® 30B	K 61 - 0,5 % 30B	54	6
	K 61 - 1% 30B	49	3

5.4.3. Dureza Shore D

Os resultados de Dureza Shore D para os NCs PVC/MMT com e sem MBS são apresentados nas Tabelas 26 a 29. Não foram observadas diferenças significativas entre os materiais estudados, ou seja, as MMTs não apresentaram grande influência sobre a dureza dos NCs nas condições estudadas. Para os NCs preparados com a resina de valor K 61 nas matrizes sem MBS detecta-se uma leve tendência de aumento da dureza Shore D.

Tabela 26: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT contendo MBS - Resina K 58

Montmorilonita	Material	Dureza Shore D	Desvio
Matriz Pura - Ref - com MBS	K 58 - 0%	77	1
Closita® Na+	K 58 - 0.5% Na+	77	1
	K 58 - 1% Na+	77	1
	K 58 - 3% Na+	77	2
	K 58 - 5% Na+	77	2
Closita® 20A	K 58 - 0.5% 20A	79	1
	K 58 - 1% 20A	77	3
	K 58 - 3% 20A	77	2
	K 58 - 5% 20A	77	1
Cloisita® 30B	K 58 - 0.5% 30B	77	1
	K 58 - 1% 30B	79	1
	K 58 - 3% 30B	76	3
	K 58 - 5% 30B	78	1
	K 58 - 1% 30B - A	77	1
	K 58 - 3% 30B - A	78	2
	K 58 - 5% 30B - A	78	1

Tabela 27: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT contendo MBS - Resina K 61

Montmorilonita	Material	Dureza Shore D	Desvio
Matriz Pura - Ref - com MBS	K 61 - 0%	78	1
Closita® Na+	K 61 - 0.5% Na+	78	1
	K 61 - 1% Na+	76	1
	K 61 - 3% Na+	76	2
	K 61 - 5% Na+	76	1
Closita® 20A	K 61 - 0.5% 20A	79	1
	K 61 - 1% 20A	77	1
	K 61 - 3% 20A	77	1
	K 61 - 5% 20A	77	1
Cloisita® 30B	K 61 - 0.5% 30B	79	1
	K 61 - 1% 30B	77	1
	K 61 - 3% 30B	77	1
	K 61 - 5% 30B	78	1
	K 61 - 1% 30B - A	78	1
	K 61 - 3% 30B - A	79	1
	K 61 - 5% 30B - A	79	1

Tabela 28: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT sem MBS - Resina K 58

Montmorilonita	Material	Dureza Shore D	Desvio
Matriz Pura - Ref - com MBS	K 58 - 0%	77	1
Closita® Na+	K 58 - 0.5% Na+	79.4	0.6
Closita® 20A	K 58 - 0.5% 20A	79	2
Cloisita® 30B	K 58 - 0.5% 30B	80.0	0.4

Tabela 29: Dureza Shore D dos NCs PVC/MMT sem MBS - Resina K 61

Montmorilonita	Material	Dureza Shore D	Desvio
Matriz Pura - Ref - com MBS	K 61 - 0%	78	1
Closita® Na+	K 61 - 0.5% Na+	79	1
Closita® 20A	K 61 - 0.5% 20A	81.5	0.2
Cloisita® 30B	K 61 - 0.5% 30B	80.9	0.3

5.5. Propriedades Térmicas

Os resultados das temperaturas de amolecimento Vicat e das temperaturas de transição vítrea (T_g) para os NCs contendo MBS encontram-se listados nas Tabelas 30 e 31.

De acordo com os dados obtidos, as MMTs têm pouca influência sobre o Vicat. Pôde-se constatar apenas um aumento da ordem de 1,0 a 1,5 °C para os NCs PVC/MMT utilizando a Cloisita® 30B. Esse aumento é relativamente significativo e corresponderia aproximadamente ao ganho equivalente ao de três unidades de valor K para uma dada resina de PVC.

As alterações mais significativas na temperatura de transição vítrea (T_g) foram experimentadas pelos NCs PVC/MMT preparados com a resina de menor peso molecular (valor K 58). Foram observados aumentos de até 7°C nessa propriedade, confirmando as medidas apontadas por alguns autores em trabalhos semelhantes [35-38], e indicando que o efeito de restrição à movimentação das cadeias da fase amorfa

é mais pronunciado para graus de polimerização menores. Em relação à resina de maior massa molar (valor K 61), nota-se que a Tg se mantém relativamente inalterada

Tabela 30: Vicat e Tg para os NCs PVC/MMT com MBS - Resina K 58

Montmorilonita	Material	Vicat (oC)	Desvio (oC)	Tg (oC)
Matriz Pura - Referência	K 58 - 0%	73,1	0,7	78,3
Closita® Na+	K 58 - 0.5% Na+	74,2	0,3	84,2
	K 58 - 1% Na+	72,7	0,7	81,5
	K 58 - 3% Na+	73,3	0,5	81,2
	K 58 - 5% Na+	72,6	0,7	84,7
Closita® 20A	K 58 - 0.5% 20A	73,3	0,1	82,8
	K 58 - 1% 20A	72,3	0,5	83,6
	K 58 - 3% 20A	72,5	0,5	80,7
	K 58 - 5% 20A	73,0	0,6	84,1
Cloisita® 30B	K 58 - 0.5% 30B	73,8	0,2	83,1
	K 58 - 1% 30B	74,8	0,4	83,4
	K 58 - 3% 30B	72,8	0,7	85,3
	K 58 - 5% 30B	73,4	0,3	82,2
	K 58 - 1% 30B - A	74,4	0,9	81,5
	K 58 - 3% 30B - A	74,1	0,6	83,3
	K 58 - 5% 30B - A	74,8	0,7	82,0

ou, em alguns casos, que sofre inclusive diminuição. Uma hipótese para esse fenômeno é apresentada por Xu e colaboradores [58], na qual dois mecanismos concorrentes atuam simultaneamente entre as lamelas de argila e as cadeias de PVC, sendo o primeiro responsável pela restrição dos movimentos das moléculas ligadas às lamelas (com conseqüente aumento da Tg) e o segundo o afastamento das cadeias de PVC provocado pelas lamelas, atuando as mesmas como um plastificante/ lubrificante (com conseqüente diminuição da Tg)

Tabela 31: Vicat e Tg para os NCs PVC/MMT com MBS - Resina K 61

Montmorilonita	Material	Vicat (oC)	Desvio (oC)	Tg (oC)
Matriz Pura - Referência	K 61 - 0%	74,0	0,8	85,0
Closita® Na+	K 61- 0.5% Na+	74,3	0,2	82,4
	K 61- 1% Na+	73,6	0,5	85,2
	K 61 - 3% Na+	74,3	0,3	82,5
	K 61 - 5% Na+	74,9	0,6	84,4
Closita® 20A	K 61 - 0.5% 20A	73,7	0,1	82,0
	K 61 - 1% 20A	73,6	0,5	83,9
	K 61 - 3% 20A	74	1	84,1
	K 61 - 5% 20A	74,6	0,6	85,9
Closita® 30B	K 61 - 0.5% 30B	74,0	0,2	83,5
	K 61 - 1% 30B	72,8	0,7	82,1
	K 61 - 3% 30B	74,4	0,7	81,9
	K 61 - 5% 30B	75,0	0,7	84,1
	K 61 - 1% 30B - A	74,5	0,5	84,9
	K 61 - 3% 30B - A	75,3	0,5	85,0
	K 61 - 5% 30B - A	75,4	0,4	80,1

5.6. Cor e Estabilidade Térmica dos NCs PVC/ MMT

Os resultados das medidas de coloração dos NCs PVC/MMTs contendo MBS encontram-se nas Tabelas 32 e 33. Pode-se observar uma degradação importante na cor das matrizes em função do aumento da quantidade de argila e também com o acréscimo do peso molecular do polímero. Esses dois fatores combinados são responsáveis pelo aumento da viscosidade do fundido e das tensões cisalhantes, aumentando a sensibilidade do polímero à degradação térmica.

Conforme já discutido no item 2.3.3, o fenômeno de queima dos NCs/ MMTs pode ser explicado pela baixa estabilidade térmica intrínseca do PVC e pela degradação dos sais quaternários de amônio, que se decompõem nas temperaturas de processamento do PVC segundo um mecanismo de degradação de Hoffman [40]. A subsequente liberação de H⁺ e HCl catalisa a dehidrocloração do PVC, reação tipo “zipper” que provoca a formação de duplas conjugadas/ alternadas (polienos) que

deslocam o espectro de absorção do PVC para as regiões do amarelo, do vermelho e do marrom.

A degradação mais pronunciada é a da Cloisita[®] 20A, que rapidamente passa do amarelo para o vermelho, do vermelho para o marrom e do marrom para o negro. Esse fenômeno é mais intenso com a resina de valor K 61. A Cloisita[®] 20A tem uma concentração mais alta de quaternário de amônio (cloreto de di-metil-di-álquil amônio) e uma perda maior de massa em função da temperatura [45], daí a degradação mais acentuada. Esses dados foram confirmados a posteriori com as análises de reometria de torque (seção 5.7).

Os valores de ΔE são apresentados em forma de gráfico nas Figuras 43 e 44. As menores oscilações nessa propriedade encontram-se nos NCs contendo a MMT-Na⁺ (Cloisita[®] Na⁺), indicando que o principal fator responsável pela aceleração da degradação térmica é o tratamento superficial das MMTs com os sais quaternários de amônio. Dentre as OMMTs, a Cloisita[®] 30B (cloreto de metil-di(hidroxi-etil)-álquil amônio) resiste melhor à queima do que a Cloisita[®] 20A (cloreto de di-metil-di-álquil amônio) dada a menor concentração do quaternário de amônio [46]. Os materiais contendo a Cloisita[®] 30B e que foram processados durante um maior intervalo de tempo na calandra tiveram, como esperado, uma degradação mais intensa.

Nenhum dos NCs estudados apresentou valores de ΔE inferiores a 1.0 quando comparados aos respectivos padrões, ou seja, as diferenças nos níveis de coloração obtidos são perceptíveis a olho nu e não seriam aceitas para fins industriais sem uma prévia correção nas condições de processamento da matriz polimérica (aditivos, temperaturas e velocidades de linha). De qualquer forma, os melhores desempenhos no parâmetro cor forma obtidos para os NCs contendo 0.5% de MMT.

Tabela 32: Coordenadas tricromáticas (L*, a*, b*) para os NCs PVC/MMT – com MBS
Resina K 58

Montmorilonita	Material	L*	a*	b*	ΔE	
Matriz Pura - Referência	K 58 - 0%	69,32	-0,1	6,63	0	
Closita® Na+	K 58 - 0.5% Na+	-	-	-	4,69	
	K 58 - 1% Na+	69,43	-1,24	9,96	3,52	
	K 58 - 3% Na+	60,74	-0,25	14,99	11,98	
	K 58 - 5% Na+	49,43	1,19	17,05	22,49	
Closita® 20A	K 58 - 0.5% 20A	-	-	-	3,96	
	K 58 - 1% 20A	70,99	-4,01	26,18	20,01	
	K 58 - 3% 20A	36,26	26,54	21,01	44,83	
	K 58 - 5% 20A	20,54	0,98	-0,87	49,36	
Closita® 30B	K 58 - 0.5% 30B	-	-	-	3,42	
	K 58 - 1% 30B	72,73	-1,48	10,19	5,12	
	K 58 - 3% 30B	66,37	-1,79	18,20	12,06	
	K 58 - 5% 30B	59,80	-1,15	25,38	21,05	
	K 58 - 1% 30B - A	69,86	-1,41	12,19	5,74	
	K 58 - 3% 30B - A	66,18	-1,99	21,93	15,73	
K 58 - 5% 30B - A	60,93	-1,15	33,95	28,60		

Tabela 33: Coordenadas tricromáticas (L*, a*, b*) para os NCs PVC/MMT - com MBS
Resina K 61

Montmorilonita	Material	L*	a*	b*	ΔE	
Matriz Pura - Referência	K 61 - 0%	74,50	-1,35	6,22	0	
Closita® Na+	K 61- 0.5% Na+	-	-	-	3,43	
	K 61- 1% Na+	71,07	-1,30	9,69	4,88	
	K 61 - 3% Na+	61,22	-0,43	14,96	15,92	
	K 61 - 5% Na+	56,88	-1,55	11,37	18,36	
Closita® 20A	K 61- 0.5% 20A	-	-	-	8,85	
	K 61 - 1% 20A	72,08	-4,46	26,11	20,28	
	K 61 - 3% 20A	35,96	27,83	21,97	50,84	
	K 61 - 5% 20A	20,28	0,06	-0,98	54,71	
Closita® 30B	K 61- 0.5% 30B	-	-	-	4,79	
	K 61 - 1% 30B	68,31	-1,73	15,92	11,51	
	K 61 - 3% 30B	63,19	-1,18	28,74	25,2	
	K 61 - 5% 30B	60,77	-1,77	28,25	25,96	
	K 61 - 1% 30B - A	69,37	-1,80	14,95	10,14	
	K 61 - 3% 30B - A	65,47	-2,16	26,51	22,22	
K 61 - 5% 30B - A	59,71	-0,31	35,68	32,98		

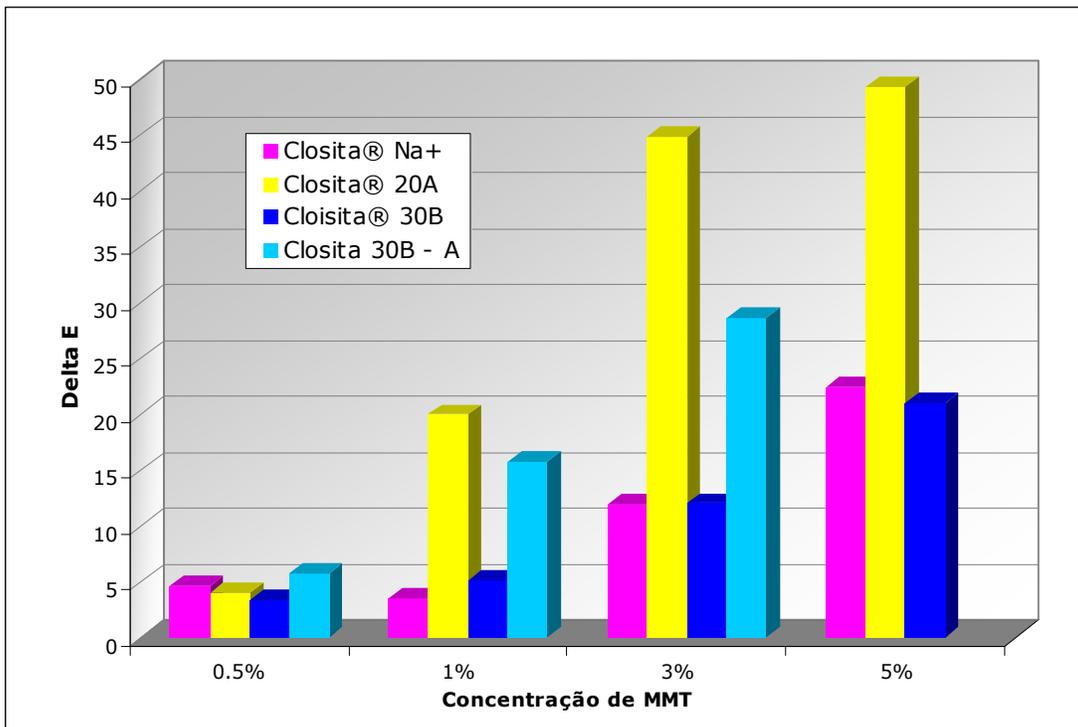


Figura 43: Coloração dos NCs PVC/MMT com MBS – ΔE - Resina K 58

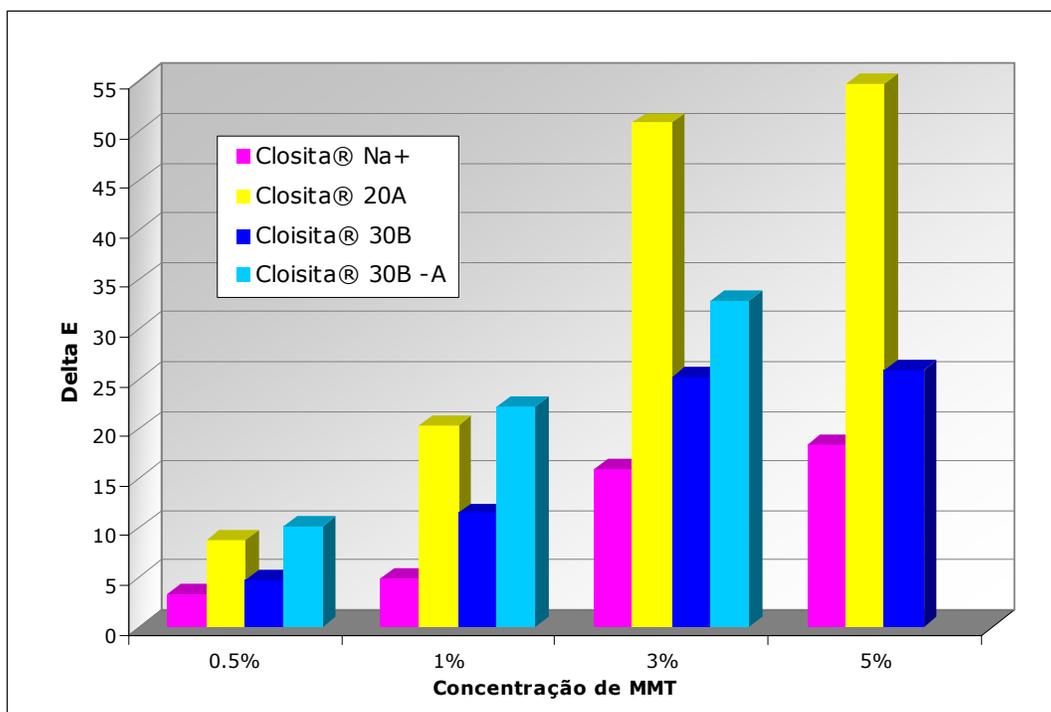


Figura 44: Coloração dos NCs PVC/MMT com MBS – ΔE - Resina K 61

5.7. Reologia de Torque e Estabilidade Térmica dos NCs PVC/ MMT

Os resultados de reometria de torque para os NCs contendo Cloisita[®] 20A juntamente com MBS são apresentados na Tabela 34. Pode-se observar que a presença da OMMT aumenta os torques de início e de fim de plastificação e o torque de equilíbrio do fundido em relação à matriz sem a OMMT. Há também uma aceleração significativa da plastificação dos NCs, expressa em termos de *gel time* (ou tempo de fusão). Essas medidas confirmam as observações empíricas descritas anteriormente, ou seja, o aumento na viscosidade dos NCs sentido durante seu processamento na calandra.

Tabela 34: Dados de Reometria de Torque para os NCs PVC/MMT

Montmorilonita	Material	Gel time (s)	Torque Início Plastificação (N.m)	Torque Fim Plastificação (N.m)	Torque de Equilíbrio (N.m)	Estabilidade Térmica
Matriz K 58 Referência	K 58 - 0%	132	19	60	35	maior que 90 minutos
Cloisita [®] 20A	K 58 - 5% 20A	60	45	60	40	36 minutos
Matriz K 61 Referência	K 61 - 0%	144	25	65	40	maior que 90 minutos
Cloisita [®] 20A	K 61 - 5% 20A	68	50	60	43	28 minutos

Conforme já evidenciado anteriormente pelas análises de cor, a reometria de torque também indicou a redução da estabilidade térmica dos NCs preparados com a Cloisita[®] 20A. Ao passo em que os padrões não apresentaram sinais de degradação térmica após 90 minutos de ensaio, os NCs preparados com essa argila organomodificada degradaram-se prematuramente com 28 (K 61) e 36 minutos de ensaio (K 58). Novamente pôde-se observar a queima acentuada para a resina de maior peso molecular, fenômeno esse resultante do nível mais elevado de cisalhamento gerado pela viscosidade mais alta desse polímero.

5.8. Propriedades de Barreira a gases

Os resultados de permeabilidade ao oxigênio (PO₂) e ao vapor d'água (PVH₂O) para os NCs contendo Cloisita[®] 20A em presença de MBS são apresentados na Tabela

35. Pode-se observar que a OMMT, ao invés de aumentar a barreira ao oxigênio e ao vapor d'água, torna a matriz mais permeável a ambas as substâncias. Esses resultados podem ser explicados por dois fatores, sendo o primeiro deles a predominância do efeito plastificante do quaternário de amônio da OMMT, que promove o afastamento das cadeias do PVC em maior intensidade do que as lamelas são capazes de dificultar a passagem dos gases. O segundo são as baixas concentrações de OMMT, insuficientes para criar o efeito barreira.

Tabela 35: PO₂ e PVH₂O NCs PVC/OMMT – com MBS – K 58

Material	Concentração de MMT	PO ₂ à 23°C e 0% UR cm ³ .µm/ m ² .dia.bar	PVH ₂ O à 38°C e 90% UR g.µm/ m ² .dia
Matriz K 58 Ref	K 58 - 0%	4450	1060
Cloisita® 20A	K 58 - 0.5% 20A	5166	963
	K 58 - 1% 20A	5536	1022

6. Conclusões

Foram preparados nanocompósitos rígidos de PVC com montmorilonitas a partir da técnica de intercalação por fundido. As formulações estudadas são do tipo embalagens farmacêuticas transparentes e contêm modificador de impacto (MBS) em sua composição. Utilizaram-se resinas de PVC suspensão com pesos moleculares diferentes (valor K 58 e valor K 61) e montmorilonitas hidrofílica (Cloisita® Na⁺) e organofílicas (Cloisita® 30 B e Cloisita® 20A) para os estudos. As concentrações investigadas de argila foram 0.5%, 1%, 3% e 5%. Os materiais assim obtidos foram caracterizados por WAXD e foram submetidos a testes de tensão-deformação, resistência ao impacto, dureza Shore D, Vicat, DSC, cor, estabilidade térmica, reometria de torque e permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água. Investigou-se adicionalmente o efeito da eliminação do MBS das matrizes poliméricas nas propriedades mecânicas dos NCs .

Os difratogramas para os NCs contendo as MMTs revelaram, em todos os casos, a obtenção de estruturas esfoliadas ou parcialmente esfoliadas/intercaladas, com os picos em d_{001} perdendo a intensidade e sendo deslocados para regiões de baixos ângulos, com conseqüente aumento da distância interbasal entre as lamelas das argilas. Em geral, os melhores resultados (esfoliação) foram obtidos para as menores concentrações de MMT, ou seja, no intervalo entre 0.5 e 1%. A qualidade da esfoliação parece ser melhor para os NCs produzidos com a Cloisita 20A em presença da resina de menor peso molecular do que para os demais NCs estudadas, fato esse que resultou em expressivos ganhos nas propriedades mecânicas desses materiais. A presença (ou ausência) do MBS não parece exercer influência determinante sobre a esfoliação/ intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas de argila em baixas concentrações de MMT.

Dentre os NCs PVC/MMT produzidos com a resina de valor K 58 e contendo MBS, obtiveram-se melhoras significativas nas propriedades mecânicas para aqueles que utilizaram a Cloisita[®] 20^a como agente de reforço nas concentrações de 1 a 3%. Foram encontrados aumentos de até 23% na tensão de ruptura, 35% na deformação na ruptura, 40% na tenacidade e 15% na rigidez (módulo elástico) do material. No caso da utilização da MMT-Na⁺ na concentração de 0.5%, além de aumentos na rigidez, constatou-se um ganho de 17% na tensão de ruptura e um aumento de 19% na tenacidade em relação à matriz de referência.

Para a resina de peso molecular mais elevado (K61) o comportamento é relativamente semelhante ao daquele do polímero com valor K 58, exibindo melhorias significativas com o emprego da Cloisita[®] 20A, melhorias importantes para a concentração de 0.5% quando do uso da Cloisita[®] Na⁺ e algumas perdas generalizadas com a utilização da Cloisita[®] 30B. Os ganhos percentuais para o polímero de maior peso molecular são, entretanto, menores do que os obtidos com a resina de valor K mais baixo, ou seja, a contribuição do reforço é mais significativa para as cadeias mais curtas do polímero.

Para os NCs preparados com a resina de valor K 58 e sem MBS observa-se um aumento na rigidez em relação aos materiais contendo MBS (15 a 19% no módulo elástico e 12 a 16% nos valores de tensão máxima) para todos os reforços utilizados. A

Cloisita[®] 20A apresentou ganho de 19% na deformação na ruptura e de 38% na tenacidade do material. Verificou-se comportamento análogo para os NCs preparados com a resina de valor K 61 e sem MBS, ou seja, maior rigidez dos materiais (aumentos de 10 a 17% no módulo elástico e de 11 a 16% nos valores de tensão máxima).

A resistência ao impacto dos NCs PVC/ MMT em matrizes contendo MBS é sempre menor do que aquela obtida para as matrizes de referência (sem MMT). As MMTs nessas formulações parecem comportar-se como um defeito ou uma espécie de concentrador de tensões. Além disso, a redução da mobilidade das cadeias do PVC próximas às lamelas de argila, reduzindo a capacidade de deformação (ou de escoamento) nessas regiões, parece exercer papel determinante sobre essa propriedade para as OMMTs.

A ação da MMT sobre o impacto dos NCs em matrizes sem MBS é discreta, e de intensidade bem menor do que aquela nos materiais contendo modificador de impacto (MBS). Sua ação limita-se a concentrações bastante reduzidas (0,5%) de MMTs.

Alterações significativas na temperatura de transição vítrea (T_g) foram experimentadas pelos NCs PVC/MMT preparados com a resina de menor peso molecular (valor K 58). Foram observados aumentos de até 7°C nessa propriedade.

Os NCs PVC/MMT sofreram degradação importante em sua cor em função do aumento da quantidade de argila, do tipo de tratamento superficial e do maior peso molecular do polímero. A degradação mais pronunciada é a da Cloisita[®] 20A, sendo esse fenômeno mais intenso com a resina de valor K 61.

Observa-se um aumento na viscosidade do fundido na medida em que se aumentam os teores de MMT nos NCs. Os teores de OMMTs utilizados não foram suficientes para melhorar a permeabilidade da matriz ao oxigênio e ao vapor d'água.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugerem-se, a título de continuação da linha de pesquisa adotada, os seguintes trabalhos futuros:

- 1) Caracterização dos NCs PVC/MMT via MET, DTMA e TGA;
- 2) Exploração de outros agentes modificadores das MMTs, preferencialmente mais estáveis às temperaturas de processamento do PVC, como sais de fosfônio, sulfônio e iso-tiourônio. Os teores recomendados situar-se-iam entre 0.5 e 1% de argila;
- 3) Testes dos NCs à baixas concentrações de MMT-Na⁺ e de OMMT (Cloisita[®] 20A) em escala industrial (calandras ou extrusoras): *scale up* dos resultados obtidos;
- 4) Exploração de outras formulações rígidas de PVC (como perfis e tubos), onde pode-se sacrificar a transparência e trabalhar-se com outras argilas não-modificadas (MMT, bentonita, hectorita, vermiculita, entre outras) e em maiores concentrações. A matriz, neste caso, em geral não utiliza MBS. Pode-se ganhar em impacto e rigidez dos materiais;
- 5) Redução da dose de MBS nas formulações, utilizando-se níveis próximos de 3 a 5 pcr (MMT-Na⁺ e Cloisita[®] 20A)
- 6) Busca do aumento das propriedades barreira com aumento da concentração da MMT-Na⁺ (com sacrifício à transparência) ou de outras argilas com maior razão de aspecto (L/D), como a vermiculita.

8. Referências

[1] J. F. Shackelford, Introduction to Materials Science Engineering, 6th Edition, Pearson – Prentice Hall, 2005.

[2] H. Fischer, Materials Science & Engineering C **23**, (2003) 763-772.

- [3] P. Yang, The Chemistry of Nanostructured Materials, World Scientific Publishing, 2003, 359-386.
- [4] A. C. C. Esteves, A. B. Timmons, T. Andrade, Quím. Nova **27** nº 5, (2004) 798-806.
- [5] C. Chen, C. Teng, C. Yang, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **43**, issue 12 (2005) 1465-1474.
- [6] R. S. Sinha, M. Okamoto, Progress in Polymer Science **28**, (2003) 1539-1641;
- [7] B. Xu, Q. Zheng, Y. Song, Y. Shangguan, Polymer **47**, (2006) 2904-2910.
- [8] M. A. Souza, L. A. Pessan, A. Rodolfo, Polímeros: Ciência e Tecnologia **16** – nº 4, (2006) 257-262.
- [9] C. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, Y. Zhang, Polymer Testing **22**, (2003) 453-461.
- [10] C. Wan, Y. Zhang, Polymer Testing **23**, (2004) 299-306.
- [11] L. B. Paiva, A. R. Morales, F. R. V. Díaz, Applied Clay Sciences, (2008) – Article in Press – ["doi:10.1016/j.clay.2008.02.006"](https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.006).
- [12] S. C. Tjong, Materials Science and Engineering R **53**, (2006) 73-197.
- [13] M. Alexandre, P. Dubois, Materials Science and Engineering **28**, (2000) 1-63.
- [14] T. PeprniceK, A. Kalendova, E. Pavlova, J. Simonik, J. Duchet, J. F. Gerard, Polymer Degradation and Stability **91**, (2006) 3322-3329.
- [15] J. P. D. Alves, A. Rodolfo, Polímeros: Ciência e Tecnologia **16**, nº 2, (2006) 165-173.

- [16] L.I. Nass, C.A. Heiberger, Encyclopedia of PVC Vol 1, 2nd Edition, 309-342.
- [17] A. Rodolfo, L. R. Nunes, W. Ormanji, Tecnologia do PVC, 1^a Edição, ProEditores, 2002.
- [18] D. Martinz, J. Quadros, *Plastics, Rubber and Composites* **37**, nº 8, (2008) 459-464.
- [19] E. J. Wickinson, Handbook of PVC Formulating, John Wiley & Sons, 1st Edition, 1993.
- [20] K. Endo, *Progress in Polymer Science* **27**, (2002) 2021-2054;
- [21] Y. Saeki, T. Emura, *Progress in Polymer Science* **27**, (2002) 2055-2131
- [22] M. Morrin, “Global PVC Outlook: Supply/ Demand and Relative Costs”, The 10th International PVC Conference, Brighton, UK, 2008 – Anais do Congresso, 23-37.
- [23] Instituto do PVC: <http://www.institutodopvc.org/publico/> (acesso em 10/04/2009)
- [24] R. Barbosa, E. M. Araújo, L. F. Maia, O. D. Pereira, T. A. Melo, E. N. Ito, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **16** nº3, (2006) 246-251.
- [25] K. Marossy, “PVC Nanocomposites: Increasing the Softening Temperature”, The 10th International PVC Conference, Brighton, UK, 2008 – Anais do Congresso, 522-530.
- [26] E. Vandevyver, H. Eichholz, “Latest Advances in PVC-Clay Nanocomposites and potential applications of Nanovin in plastisols”, The 10th International PVC Conference, Brighton, UK, 2008 – Anais do Congresso, 329-337.
- [27] B. Yalcin, M. Kakmak, *Polymer* **45**, (2004) 6623-6638.

- [28] G. Broza, K. Piszczek, K. Schulte, T. Sterzynski, *Composites Science and Technology* **67**, (2007) 890-894.
- [29] D.Wang, C. Wilkie, *Journal of Vinyl & Additive Technology* **8** n^o4, (2002) 238-245.
- [30] F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, *Polymer Testing* **23**, (2004) 847-853.
- [31] S Georgiadou, N. L. Thomas, M Gilbert, B. W. Brooks, "Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in the Presence of Ultrafine Filler Particles", The 10th International PVC Conference, Brighton, UK, 2008 – Anais do Congresso, 427-436.
- [32] M.Obloj-Muzaj, A. Abramowicz, P. Piszczek, J. Tomaszewska, "Properties of PVC Rigid Nanocomposites", The 10th International PVC Conference, Brighton, UK, 2008 – Anais do Congresso, 423-426.
- [33] M. Pan, S. Shi, X. Li, H. Hu, L. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science* **94**, (2004) 277-286;
- [34] M. Gilbert, X. Zheng, "Development of Clay Nanofillers for Plasticised PVC", The 10th International PVC Conference, Brighton, UK, 2008 – Anais do Congresso, 531-541.
- [35] D. J. Y. S. Pagé, N. Cunningham, N. Chan, G. Carran, J. Kim, *Journal of Vinyl Additives Technology* **13**, (2007) 91-97
- [36] T. Peprnicek, J. Duchet, L. Kovarova, J. Malac, J.F. Gerard, J. Simonik, *Polymer Degradation and Stability* **91**, (2006) 1855-1860;
- [37] N. Chen, C. Wan, Y. Zhang, Y. Zhang, *Polymer Testing* **23**, (2004) 169-174;

- [38] Q. Wang, X. Zhang, W. Dong et al., *Materials Letters* **61**, (2007) 1174-1177;
- [39] C. Chen, C. Teng, C. Yang, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **43**, (2005) 1465-1474;
- [40] F. Gong, M. Feng, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, *Polymer Degradation and Stability* **84**, (2004) 289-294.
- [41] Y. Zhao, K. Wang, F. Zhu, P. Xue, M. Jia., *Polymer Degradation and Stability* **91**, (2006) 2874-2883;
- [42] G. Beyer, *Journal of Fire Sciences* **25**, (2007) 65-78;
- [43] <http://www.solvayindupa.com/servicos/biblioteca/bibliotecaprodutos/0.,12403-5-0,00.htm> (acesso em 15/04/2009);
- [44] http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%20NA+.pdf (acesso em 15/04/2009);
- [45] http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2020A.pdf (acesso em 15/04/2009);
- [46] http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2030B.pdf (acesso em 15/04/2009);
- [47] <http://www.kanekatexas.com/ModifiersSpecs/KANE%20ACE%20B-622%20Data%20Sheet.pdf> (acesso em 15/04/2009);
- [48] <http://oleo-chemicals.com.my/index.php?view=prod&ref=6333> (acesso em 15/04/2009);

- [49] http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product_detail_f.page?display-mode=tds&product=1120088&application=1120265 (acesso em 15/04/2009);
- [50] http://www.rohmhaas.com/wcm/products/product_detail_f.page?display-mode=tds&product=1120071&application=1120265 (acesso em 15/04/2009);
- [51] <http://www.chemtura.com> (acesso em 15/04/2009);
- [52] <http://www.inbra.com.br/> (acesso em 15/04/2009);
- [53] <http://www.acwax.com/> (acesso em 19/04/2009);
- [54] ASTM D 638 – 08: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1;
- [55] ASTM D 256 – 06 ae1: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics 1;
- [56] ISO 868:2003: Plastics and Ebonite – Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness);
- [57] ASTM D 1525 – 07: Standard Test Method for Vicat Softening Temperature in Plastics;
- [58] W. B. Xu, Z. F. Zhou, M. L. Ge, W. P. Pan, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **8**, (2004) 91-99;
- [59] D. Wu, X. Wang, Y. Song, R. Jin, Journal of Applied Polymer Science **92**, (2004) 2714-2723;
- [60] S. Qin, M. Zhang, J. Lei, M. He, J. Yu, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics **48**, (2009) 910-918;

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](#)