

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA O DESENVOLVIMENTO  
DE NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE COMPOSTOS DE PVC  
PLASTIFICADO**

Michelle Andrade Souza

São Carlos

2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA O DESENVOLVIMENTO  
DE NANOCOMPÓSITOS A PARTIR DE COMPOSTOS DE PVC  
PLASTIFICADO**

Michelle Andrade Souza

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S729pa

Souza, Michelle Andrade.

Preparação de argilas organofílicas para o desenvolvimento de nanocompósitos a partir de compostos de PVC plastificado / Michelle Andrade Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

193 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. PVC plastificado. 4. Argila organofílica. 5. Estabilidade térmica. 6. Líquidos iônicos. I. Título.

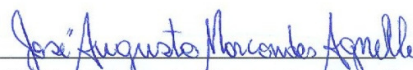
CDD: 668.9 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
MICHELLE ANDRADE SOUZA  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 15 DE DEZEMBRO DE 2009.

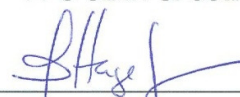
BANCA EXAMINADORA:



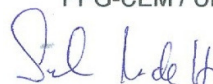
Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan  
Orientador  
PPG-CEM / UFSCar



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli  
PPG-CEM / UFSCar



Prof. Dr. Elias Hage Jr.  
PPG-CEM / UFSCar



Prof. Dr. Suel Eric Vidotti  
CECS - UFABC



Profa. Dra. Lucia Mei  
FEQ / Unicamp



## **DEDICATÓRIA**

A Deus,  
Aos meus pais, Ailton e Socorro,  
Pelo amor, apoio, força e incentivo.

## **CURRICULUM VITAE DA CANDIDATA**

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005),  
Engenheira de Materiais pela UFCG (2002).



## AGRADECIMENTOS

A Deus pela força e coragem concedida para eu não desistir da caminhada, sobretudo nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Ailton e Socorro, e a minha família, especialmente minhas irmãs Danielle e Isabelle, pelo amor e incentivo demonstrados todos esses anos.

Ao Prof. Luiz Antonio Pessan pela orientação e sugestões demonstradas.

Aos membros da banca pelas sugestões de bastante relevância feitas ao trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPG-CEM-UFSCar pela oportunidade.

Ao programa NEO-PVC (Núcleo de Estudos Orientados do PVC) da Braskem, Unidade de Vinílicos – SP, através do Eng.º Antonio Rodolfo Jr. e Luciano Nunes pela oportunidade na elaboração deste projeto.

Aos técnicos do CTI / Braskem, Renato, Guilherme, Érika, Ione e especialmente ao Lauro pelo apoio fornecido para realização da parte experimental nos laboratórios da Braskem.

À Braskem pela doação do PVC e concessão dos seus laboratórios para o desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Doutorado.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) e ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros: Mário, Carlinhos, Lourival, Sebastião e do Laboratório de Microscopia Eletrônica: Helena, Diego e Vítor pelo auxílio na



parte experimental. Enfim, aos docentes e funcionários do DEMa / UFSCar, que contribuíram direto ou indiretamente para realização deste trabalho.

Aos colegas do grupo: Fábio, Amanda, Daniel, Caio, Paulo, Marina, Galia, Rogério, Rafael, Gabriel e especialmente ao Nelson, pelo apoio, sugestões demonstradas e convívio durante esses anos todos de trabalho.

A todos os colegas da pós-graduação, especialmente, Fábio, Juliano, Marcinha, César, Kingston, Joyce, Carlos, Leonardo, Kelen, Marcelo, Amanda, Andressa, Ana, Renata Barbosa, pela amizade, apoio, companheirismo e momentos de alegria e descontração.

E finalmente, aos meus queridos amigos verdadeiros que me acolheram em São Carlos, me incentivaram, me ensinaram, torceram por mim, dividiram momentos difíceis e alegres, me apoiaram em tudo, enquanto ausente minha família, e que me deram força pra eu continuar: Marcos, Valtinho e meu carinho especial a Rose Bertho. Vocês foram pessoas de luz na minha vida e que nunca esquecerei e os guardarei para sempre em meu coração.

## RESUMO

Nanocompósitos de PVC Plastificado / argila organofílica apresentam um grande potencial para melhorar a resistência térmica bem como a sua retardância de chamas. Entretanto, um grande problema encontrado na produção de nanocompósitos de PVC é a decomposição de sais orgânicos convencionais incorporados na argila que podem catalisar a degradação do PVC e levar a deterioração das propriedades mecânicas, ópticas e térmicas. O objetivo deste trabalho foi preparar argilas organofílicas utilizando modificadores orgânicos mais estáveis termicamente que os sais convencionais usados comercialmente e comparar com argilas comerciais, buscando-se que esta nova série de modificadores orgânicos fosse mais adequada ao PVC Plastificado e desenvolver nanocompósitos com estas nanoargilas, além de avaliar a sua estrutura e propriedades. Foram utilizados três modificadores na modificação da argila Cloisite e Nanocor sódica: dois sais de fosfônio e um agente de acoplamento silano. Os nanocompósitos de PVC plastificado / argilas organofílicas foram obtidos por intercalação no estado fundido utilizando uma extrusora mono-rosca e um reômetro de torque. As amostras foram moldadas por compressão para obter os corpos de prova e avaliar as propriedades mecânicas e térmicas. A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi analisada por estufa Metrastatsystem e Análise Termogravimétrica (TGA) e a resistência à chamas foi analisada por Índice de Oxigênio e Calorímetro de Cone. As análises de TGA mostraram que as temperaturas de decomposição térmica destas argilas organofílicas são superiores às das argilas tratadas com sais de amônio convencionais. Apesar da alta resistência térmica das argilas organofílicas tratadas com os sais de fosfônio, os nanocompósitos preparados com estas argilas apresentaram uma aparência escura e começaram a degradar em tempos menores sob alta temperatura, sugerindo uma forte degradação do PVC. Por outro lado, os nanocompósitos preparados com argilas modificadas com o agente silano exibiram uma resistência térmica maior, embora não tenham promovido a formação de estruturas esfoliadas. O nanocompósito de PVC / argila Cloisite 30B e o nanocompósito de PVC / argila Nanocor Fosfônio 1 foram os sistemas que apresentaram maiores módulos comparados ao módulo do

composto puro . Apesar da decomposição dos sais de fosfônio e sal de amônio ter provocado alteração na cor dos nanocompósitos de PVC Plastificado, esta não provocou prejuízos nas propriedades mecânicas destes materiais. A estrutura química do modificador orgânico da Cloisite 30B, contendo um grupo funcional OH, contribuiu para uma melhor esfoliação da argila organofílica na matriz polimérica.

## **PREPARATION OF ORGANOCLOYS APPROPRIATED AND DEVELOPMENT OF PLASTICIZED PVC NANOCOMPOSITES**

### **ABSTRACT**

Nanocomposites of Plasticized PVC with organoclays have a large potential to improve the thermal resistance of PVC as well as its flame retardancy. However, a great problem in the production of PVC nanocomposites is the decomposition of conventional organic ammonium salts incorporated on the clay which can catalyze PVC degradation and lead to deterioration of thermal, mechanical and optics properties. The aim of this work was preparing organophilic clays with others organic modifiers more thermally stable and comparing with commercial clays, hoping it could improve plasticized PVC thermal properties and to evaluate the structural characterization and thermal, mechanics properties. It were three organic modifiers: two phosphonium salts and a silane agent coupling. The nanocomposites of plastificated PVC with the organoclays were obtained via melt intercalation method using a single screw extruder and a rheometer. The samples were molded by compression into specimens to obtain tensile properties and flammability properties. The thermal stability of nanocomposites was analyzed from Metrastatsystem, TGA and the retardancy flame was analyzed from Cone Calorimeter and oxygen indice. Thermo-gravimetric analysis showed that the thermal decomposition temperatures of these organoclays is superior to that of the ammonium counterpart. In spite of the high thermal resistance of the phosphonium organoclays, the nanocomposites prepared with these oganoclays presented an intense dark appearance and began to degradate in small times, suggesting a strong degradation of PVC. On the other hand, nanocomposites prepared with organoclays modified with silane agent coupling showed an improved thermal resistance, however it hasn't showed exfoliated structures. The Plasticized PVC Nanocomposite / Cloisite 30B and Plasticized PVC Nanocomposite Nanocor Phosphonium 1 were the systems that shown best moduls compared to pure compound. The decomposition of phosphonium salts don't promoted injuries on the mechanical properties of these materials. The chemistry structure of organic

modifier of Cloisite 30B, containing a functional group OH, improved the exfoliation of this organoclay in the polymeric matrix.

## SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	iii
DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
SUMÁRIO.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 JUSTIFICATIVA.....	5
3 OBJETIVO.....	7
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
4.1 PolíCloreto de Vinila (PVC).....	9
4.2 Processo de polimerização em suspensão.....	10
4.3 Mecanismo de degradação do PVC.....	12
4.3.1 Degradação Térmica.....	13
4.3.2. Degradação Fotoquímica.....	16
4.4 Estabilizantes térmicos.....	17
4.5 Plastificantes.....	18
4.6 Argilas.....	18
4.7 Classificação dos argilominerais.....	19
4.8 Estrutura e propriedade das esmectitas.....	21
4.8.1 Estrutura.....	21
4.8.2 Capacidade de troca de cátions.....	23
4.9 Estrutura e propriedades dos silicatos modificados organicamente.....	24
4.10 Parâmetros que influenciam a estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero / argila organofílica.....	26
4.11 Íons alquilamônio.....	27
4.12 Modificação de nanoargilas com líquidos iônicos.....	29

4.13 Tipos de nanocompósitos.....	31
4.14 Métodos preparativos de nanocompósitos polímero / argila.....	32
4.15 Nanocompósitos polímero / argila e propriedades.....	37
4.16 Nanocompósitos como uma nova classe de retardantes de chama para polímeros.....	39
5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	47
6 MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
6.1 Materiais.....	61
6.1.1 PoliCloreto de Vinila (PVC).....	63
6.1.2 Plastificante (DOP).....	63
6.1.3 Estabilizante térmico Ba/Zn.....	65
6.1.4 Lubrificante.....	65
6.1.5 Argilas.....	66
6.1.6 Modificadores Orgânicos.....	66
6.2 Métodos.....	69
6.2.1 Modificação da argila montmorilonita.....	69
6.2.2 Preparação de misturas de resinas de PVC com aditivos.....	71
6.2.2.1 Misturador interno.....	71
6.2.3 Preparação dos nanocompósitos por reometria de torque.....	73
6.2.4 Preparação dos nanocompósitos por extrusão.....	73
6.2.4.1 Extrusora mono-rosca.....	73
6.2.4.2 Extrusora perfil Brabender.....	75
6.2.5 Preparação dos corpos de prova.....	75
6.2.6 Caracterização do PVC.....	76
6.2.6.1Cromatografia de permeação em gel (GPC) da resina de PVC.....	76
6.2.7 Caracterização da argila montmorilonita.....	76
6.2.7.1 Difração de raios X.....	76
6.2.7.2 Análise química por fluorescência de raios X.....	77
6.2.7.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	78
6.2.7.4 Termogravimetria.....	78
6.2.8 Propriedades – Estabilidade Térmica.....	79
6.2.8.1 Metrastat System – Determinação da degradação térmica do PVC.....	82

6.2.9 Propriedades – Retardância à chamas.....	82
6.2.9.1 Limite de Índice de Oxigênio (LOI).....	82
6.2.9.2 Calorímetro de cone.....	83
6.2.10 Propriedades Mecânicas.....	84
6.2.10.1 Ensaio de resistência mecânica sob tração.....	84
6.2.11 Caracterização dos Nanocompósitos .....	85
6.2.11.1 Difração de Raios X .....	85
6.2.11.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	85
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	87
7.1 Avaliação das características físico-químicas do poli (cloreto de vinila).....	87
7.1.1 Cromatografia de permeação em gel de resinas de PVC.....	87
7.2 Estudo de gelificação e fusão do composto de PVC.....	88
7.3 Caracterização das argilas.....	93
7.3.1 Análise química.....	93
7.3.2 Difração de raios X.....	96
7.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	104
7.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	109
7.4 Propriedades Térmicas.....	111
7.4.1 Estabilidade Térmica.....	111
7.4.2 METRASTAT SYSTEM – Determinação da degradação térmica do PVC.....	112
7.4.3 Índice de oxigênio.....	122
7.4.4 Calorímetro de cone.....	123
7.5 Propriedades Mecânicas.....	129
7.6 Caracterização morfológica dos nanocompósitos de PVC Plastificado/ Argilas organofílicas (MET e DRX) – Influência das técnicas de processamento.....	134
8 CONCLUSÕES.....	163
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	167
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	169
APÊNDICE A .....	183



APÊNDICE B.....	190
APÊNDICE C.....	192

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 6.1 – Propriedades do PVC NORVIC®SP1000.....	63
Tabela 6.2 – Propriedades do DOP.....	65
Tabela 6.3 – Propriedades da estearina.....	66
Tabela 6.4 – Formulação do composto de PVC.....	71
Tabela 7.1 – Resultados obtidos por GPC para resina de PVC.....	87
Tabela 7.2 – Análise Química por Fluorescência de Raios X.....	94
Tabela 7.3 – Distâncias interplanares das argilas modificadas com os novos modificadores orgânicos.....	98
Tabela 7.4 – Fração orgânica das argilas.....	104
Tabela 7.5 – Fração mássica real dos nanocompósitos.....	105
Tabela 7.6 – Medida de Índice de oxigênio (LOI) dos nanocompósitos de PVC / argilas organofílicas.....	123
Tabela 7.7 – Valores do pico de liberação de calor, tempo de ignição e porcentagem de redução do pk-HRR dos nanocompósitos de PVC Plastificado / argilas modificadas e não-modificadas Cloisite.....	126
Tabela 7.8 - Valores do pico de liberação de calor, tempo de ignição e porcentagem de redução do pk-HRR dos nanocompósitos de PVC Plastificado / argilas modificadas e não-modificadas Nanocor.....	126
Tabela 7.9 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PVC Plastificado / argilas organofílicas.....	133



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 4.1 – Representação da Estrutura Química do PVC.....	10
Figura 4.2 – Estrutura morfológica das partículas da resina de suspensão de PVC.....	11
Figura 4.3 – Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão observada através do microscópio eletrônico de varredura.....	12
Figura 4.4 – Esquema do processo de desidrocloração em uma cadeia do polímero PVC.....	13
Figura 4.5 – (a) Lamela Tetraédrica; (b) Lamela Octaédrica.....	20
Figura 4.6 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.....	21
Figura 4.7 – Nanopartícula de argila com L= 100-100 nm; e= 1nm.....	24
Figura 4.8 – Mecanismo de degradação de Hoffman em argilas Organofílicas.....	28
Figura 4.9 – Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos de polímero / camadas de silicatos.....	31
Figura 4.10 – Esquema de ilustração para síntese de nanocompósitos de nylon 6 / argila através da polimerização <i>in situ</i> .....	33
Figura 4.11 – Esquema ilustrativo da intercalação das camadas de silicato na matriz polimérica por solução.....	34
Figura 4.12 – Esquema ilustrativo do mecanismo de intercalação da argila organofílica na matriz no estado fundido.....	35
Figura 4.13 – Modelo proposto para difusão em nanocompósitos esfoliados de polímero-argila quando usados como barreira a gases.....	38
Figura 4.14 – Mecanismo de formação de cinzas em nanocompósitos.....	43
Figura 4.15 – Calorímetro de cone.....	45
Figura 6.1 – Estrutura química do DOP.....	64
Figura 6.2 – Estrutura do sal de fosfônio.....	67
Figura 6.3 – Estrutura química do butiltrifenilfosfônio brometo.....	68
Figura 6.4 – Estrutura química do aminopropilmetildietóxissilano.....	68
Figura 6.5 – Estrutura química do modificador orgânico intercalado entre	

as lamelas da argila comercial Cloisite 30B.....	69
Figura 6.6 – Diagrama esquemático das etapas de organofilização das argilas.....	70
Figura 6.7 – Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo / resfriador vertical.....	72
Figura 6.8 – Perfil de Rosca Única.....	74
Figura 6.9 – Estufa Metrastat.....	80
Figura 6.10 – Sistema para aquisição de imagens: Scanner e Software.....	80
Figura 6.11 – Aparelho para medida de LOI.....	82
Figura 6.12 – Equipamento Calorímetro de Cone.....	84
Figura 7.1 – Curvas DPM da resina de PVC.....	87
Figura 7.2 – Influência da temperatura no comportamento de gelificação e fusão do composto de PVC Plastificado.....	90
Figura 7.3 – Influência da rotação no comportamento de gelificação e fusão do composto de PVC Plastificado.....	91
Figura 7.4 – Influência das argilas não – modificadas e modificadas com a nova série de modificadores orgânicos na gelificação do PVC Plastificado (a) Cloisite (b) Nanocor.....	92
Figura 7.5 – Difractogramas das argilas montmorilonitas sódicas não-modificadas.....	96
Figura 7.6 – Difractograma da Cloisite Na <sup>+</sup> modificada com os novos modificadores orgânicos.....	97
Figura 7.7 – Difractograma da Nanocor Na <sup>+</sup> modificada com os novos modificadores orgânicos.....	98
Figura 7.8 – Representação esquemática da reação de acoplamento da molécula de silano monofuncional nas lamelas de argila.....	100
Figura 7.9 – Representação esquemática da reação de acoplamento da molécula de silano trifuncional nas lamelas de argila.....	100
Figura 7.10 – Diagrama hipotético para intercalação e silanização de moléculas de silano dentro das lamelas de argila.....	101
Figura 7.11 – Esquema de reação proposto do aminosilano na Montmorilonita.....	103
Figura 7.12 – TGA das Cloisites não-modificadas e modificadas e suas derivadas.....	106

Figura 7.13 – TGA das Nanocor's não modificadas e modificadas e suas derivadas.....	107
Figura 7.14 – Espectro FTIR obtido por transmitância das argilas não-modificadas e modificadas com a nova série de modificadores Orgânicos (a) Cloisite (b) Nanocor.....	110
Figura 7.15 – Corpos de prova dos nanocompósitos de PVC Plastificado (a) Cloisite (b) Nanocor.....	112
Figura 7.16 – Coordenada CIEL* na região do visível – Início da reação de degradação (a) Cloisite (b) Nanocor.....	113
Figura 7.17 – Coordenada $\Delta E$ na região UV – Início da reação de degradação. Formação de ligações cruzadas (a) Cloisite (b) Nanocor.....	115
Figura 7.18 – Índices de Amarelecimento para os nanocompósitos de PVC Plastificado (a) Cloisite (b) Nanocor.....	116
Figura 7.19 – Substituição Nucleofílica levando a decomposição de um surfactante amônio.....	117
Figura 7.20 – Exemplo representativo de um tipo de reação de eliminação de Hoffmann.....	117
Figura 7.21 – Efeitos de diferentes cloretos metálicos na estabilidade térmica do PVC.....	119
Figura 7.22 – Espectro de FTIR obtido por transmitância dos nanocompósitos de PVC flexível (a) Cloisite (b) Nanocor.....	120
Figura 7.23 – Taxas de liberação de calor (HRR) dos nanocompósitos de PVC Plastificado / argilas modificadas e não-modificadas (a) Cloisite (b) Nanocor.....	125
Figura 7.24 – (a) Comportamento de chama para o polímero puro; (b) Formação de cinzas como resíduos protetores para os nanocompósitos com nanoargilas incorporadas; (c) Resíduo final depois da queima dos nanocompósitos.....	128
Figura 7.25 – Módulo sob Tração dos Nanocompósitos de PVC / argilas Organofílicas (a) Cloisites (b) Nanocors.....	130
Figura 7.26 – Tensão na Ruptura dos Nanocompósitos de PVC / argilas organofílicas (a) Cloisites (b) Nanocor.....	131
Figura 7.27 – Deformação dos nanocompósitos de PVC / argilas Organofílicas (a) Cloisites (b) Nanocors.....	132

Figura 7.28 – Difratomogramas dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na <sup>+</sup> e Cloisite 30B, confeccionados por extrusora mono-rosca e por extrusora perfil acoplada em reômetro de torque (c e d) Com e Sem Tela.....	136
Figura 7.29 – Morfologia dos Nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na <sup>+</sup> confeccionados em extrusora mono-rosca(a) Com Tela (b) Sem Tela.....	137
Figura 7.30 – Morfologia dos Nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite 30B confeccionados em extrusora mono-rosca(a) Com Tela (b) Sem Tela.....	138
Figura 7.31 – Morfologia dos Nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na <sup>+</sup> confeccionados em extrusora perfil acoplada em reômetro (a) Com Tela (b) Sem Tela.....	139
Figura 7.32 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite 30B confeccionados em extrusora perfil acoplada em reômetro (a) Com Tela (b) Sem Tela.....	140
Figura 7.33 – Difrátograma dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na <sup>+</sup> e Cloisite 30B confeccionados em reômetro.....	144
Figura 7.34 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na <sup>+</sup> confeccionados em reômetro, com (a) 30 rpm, (b) 60 rpm e (c) 80 rpm.....	145
Figura 7.35 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite 30B confeccionados em reômetro: (a) 30 rpm.....	146
Figura 7.36 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite 30B confeccionados em reômetro: (b) 60 rpm.....	147
Figura 7.37 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite 30B confeccionados em reômetro: (c) 80 rpm.....	148
Figura 7.38 – Difratomogramas dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite e Nanocor tratadas com a nova série de modificadores orgânicos.....	151
Figura 7.39 – Morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite e novos modificadores orgânicos: (a) Fosfônio 1.....	152
Figura 7.40 – Morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite e novos modificadores orgânicos: (b) Fosfônio 2.....	153
Figura 7.41 – Morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite e novos modificadores orgânicos: (c) Silano.....	154
Figura 7.42 – Morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Nanocor tratada com: (a) Fosfônio 1.....	158

Figura 7.43 – Morfologia dos nanocopósitos de PVC Plastificado / Nanocor tratada com: (b) Fosfônio 2.....	159
Figura 7.44 – Morfologia dos nanocopósitos de PVC Plastificado / Nanocor tratada com: (c) Silano.....	160





## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

MMT – Montmorilonita

OMMT – Montmorilonita Organofílica

PVC – Poli (Cloroeto de Vinila)

Fosf 1 – Tetradeciltrihexila fosfônio brometo

Fosf 2 – Butiltrifenil brometo

Sil – Aminopropilmetildietóxisilano

CloFosf1 – Argila Cloisite Na<sup>+</sup> modificada com sal Tetradeciltrihexila fosfônio brometo

CloFosf2 - Argila Cloisite Na<sup>+</sup> modificada com sal Butiltrifenilfosfônio brometo

CloSil - Argila Cloisite Na<sup>+</sup> modificada com aminopropilmetildietóxisilano

NanocFosf1 - Argila NanocorNa<sup>+</sup> modificada com sal Tetradeciltrihexila fosfônio brometo

NanocFosf2 - Argila NanocorNa<sup>+</sup> modificada com sal Butiltrifenilfosfônio brometo

NanocSil - Argila NanocorNa<sup>+</sup> modificada com aminopropilmetildietóxisilano

S<sub>N</sub>1 – Reação de substituição de primeira ordem

S<sub>N</sub>2 – Reação de substituição de segunda ordem

LI – Líquidos Iônicos

LOI – Medida do Limite de Índice de Oxigênio

TGA – Análise Termogravimétrica

DRX - Difração de Raios X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GPC – Cromatografia de permeação em gel

DOP –Diocil Ftalato

CIE – Commission Internationale de l'Éclairage, corpo responsável pelas recomendações internacionais de fotometria e colorimetria

CIEL – Sistema de coordenadas utilizada para localizar cor num espaço de cor, onde L define luminosidade

CIEL\*a\*b – L: Luminosidade, ausência de cor ou absorção total de cor (branco ou preto)

a\* - eixo de esquerda para direita representando as cores verdes e vermelhas

b\* - eixo de cima para baixo representando as cores amarelo e azul

HRR – Heat Release Rate (Taxa de Perda de Calor)

EHC – Effective Heat Combustion (Calor Efetivo de Combustão)

SEA – Specific Extinction Area (Área Específica de Extinção)

MLR – Mass Loss Rate (Taxa de Perda de Massa)

THR – Total Heat Release (Liberação Total de Calor)

## 1 INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos têm atraído um grande interesse, por um longo tempo, por causa de suas aplicações em indústrias automobilísticas, indústrias dos setores elétricos e eletrônicos. A fabricação de compósitos reforçados com materiais inorgânicos não apenas pode melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos, mas também pode fornecer materiais de alto desempenho a um custo economicamente viável [1]. Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, o alto teor de reforço (normalmente entre 20/30% em massa) pode trazer alguns prejuízos nas propriedades do compósito, tais como, aumento na densidade do produto e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disso, a processabilidade do compósito torna-se mais difícil, tal como o alto nível do torque do equipamento de mistura e a maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, com o aumento no teor do reforço [2].

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento da nanotecnologia, tem havido um crescimento e, portanto, um interesse no campo dos nanocompósitos devido à suas propriedades especiais: não apenas por estes possibilitarem em algumas situações a obtenção de propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas [1]. Os nanocompósitos polímero /argila apresentam propriedades mecânicas e térmicas em alguns casos superiores aos compósitos convencionais mesmo com uma quantidade menor de argila devido à área de contato maior entre o polímero e o reforço. Ademais, a estrutura lamelar da argila, com elevado fator de forma, propicia importantes propriedades de barreira. O aumento da resistência química e o aumento da retardância de chamas são atribuídos às melhores propriedades de barreira dos nanocompósitos. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na

habilidade em esfoliar e distribuir, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica [3, 4].

Os nanocompósitos de polímero/argila têm se tornado uma área importante de pesquisa em compósitos poliméricos [5]. Um dos mais promissores sistemas de nanocompósitos seriam os compostos com base em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos. Em geral, materiais inorgânicos não têm boa interação interfacial com polímeros orgânicos, para alcançar boa dispersão, nem adesão adequada. Logo, como solução para este problema, tratamentos prévios de superfícies das argilas com modificadores orgânicos, geralmente, os denominados sais quaternários de amônio, são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência. Estes modificadores permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade com a matriz polimérica. Isto contribui para o aumento de adesão entre a fase inorgânica e a matriz, além de facilitar a penetração das cadeias poliméricas entre as camadas da argila [5].

A preparação de nanocompósitos polímero/argila no estado fundido amolecido envolve altas temperaturas. Se a temperatura de processamento é maior que a estabilidade térmica do componente orgânico usado para a modificação da argila, a decomposição do surfactante irá prevalecer, levando à variações na interface entre o reforço e o polímero. Logo, é crítica a determinação da temperatura inicial de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ), produtos resultantes de degradação e a estabilidade do polímero na presença das lamelas de silicatos, bem como, a relação entre a estrutura molecular e a estabilidade térmica do modificador orgânico nas lamelas de silicato. Em particular, a estabilidade térmica é considerada como um fator extremamente importante como função da estrutura do nanocompósito e formação de morfologia. Estudos têm mostrado que métodos diferentes de preparação e tipos de argilas montmorilonitas organofílicas influenciam na morfologia e na estabilidade térmica de nanocompósitos polímero / argila [6].

O PVC é um termoplástico bastante utilizado por causa de sua versatilidade em propriedades, tais como, propriedades mecânicas e físicas, resistência à abrasão, alta compatibilidade com aditivos, retardância à chamas,

baixo custo e, ainda é amplamente utilizado em aplicações duráveis, tais como, recobrimento de cabos e fios elétricos, materiais de construção, tubos, perfis de janela, etc. Entretanto, devido a suas inerentes desvantagens, tais como, baixa estabilidade térmica, baixa resistência à fratura no estado rígido e grande produção de fumaça escura durante sua combustão, o PVC e seus compósitos estão sujeitos a algumas limitações em certas aplicações. Um grande problema na produção de nanocompósitos de PVC / argila organofílica é a possível decomposição dos sais orgânicos incorporados na argila, em condições de processamento, que aceleram a desidrocloração do PVC e catalisam a sua degradação prejudicando as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas do PVC. Os principais produtos de decomposição são os cloretos, hidrocarbonetos clorados, e compostos aromáticos voláteis, sendo estes e as reações secundárias de formação de benzeno responsáveis pela grande quantidade de fumaça preta desprendida pelo PVC durante seu processo de combustão. Logo, é na solução deste problema o foco principal deste trabalho, ou seja, minimizar esta deficiência causada pela decomposição dos sais orgânicos através da preparação de argilas organofílicas com outros tipos de modificadores orgânicos mais estáveis termicamente que os modificadores comerciais convencionais. O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, nas últimas décadas, surgiu como alternativa para tentar superar essas limitações e novos produtos com alta qualidade, bom desempenho e boas propriedades foram desenvolvidos. Embora, ainda seja uma área de desenvolvimento relativamente nova, os nanocompósitos de polímero / argila são altamente importantes como um novo sistema de retardantes de chamas e supressores de fumaça propiciando polímeros com melhores propriedades [6].



## 2 JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos a nanotecnologia vem recebendo atenção especial no meio acadêmico, industrial e estratégico do Brasil e do mundo, sendo apontada como um agente que promoverá novas conquistas e desenvolvimentos que certamente provocarão profundas transformações na nossa sociedade de um modo geral. Neste contexto, ganhou uma atenção maior no começo da década de 90 uma nova família de materiais conhecida como nanocompósitos, onde diversas matrizes poliméricas estão sendo investigadas quanto à incorporação de modificadores com dimensões nanométricas. Entretanto, atenção aquém do esperado tem sido dada ao PVC, levando-se em consideração a sua importância comercial e tecnológica. Neste contexto, as enormes possibilidades de melhoria de propriedades (propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, de retardância à chamas, de permeabilidade a gases) de desenvolvimento e de aplicações para nanocompósitos de PVC foram um grande motivador para o desenvolvimento deste trabalho que inclui ainda um desafio maior que é a preparação de argilas organofílicas adequadas para uso no PVC Plastificado, além da preparação dos nanocompósitos de PVC Plastificado e sua caracterização estrutural e de propriedades. O trabalho contou com a participação e o apoio da Braskem. Esta interação entre a Braskem e a UFSCar/DEMa possibilitou o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa acadêmica com preocupação quanto a aplicação do novo material desenvolvido. A interação de uma forma geral é também bastante positiva e motivadora, pois diferentes experiências e conhecimentos estão contribuindo para o desenvolvimento do trabalho através da participação das equipes da Braskem e do PPG-CEM / UFSCar trazendo inovações no uso do PVC.





### 3 OBJETIVO

Como mencionado anteriormente, um problema bastante freqüente na produção de nanocompósitos de PVC / argila organofílica é a decomposição dos sais orgânicos incorporados na argila que aceleram a desidrocloração do PVC e catalisam a sua degradação, prejudicando as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas do PVC. Na tentativa de minimizar ou sanar esta deficiência causado pelos sais de amônio convencionais o projeto teve como objetivo principal preparar argilas organofílicas com outros tipos de modificadores orgânicos mais estáveis termicamente que os sais convencionais, buscando assim que esta nova série de modificadores orgânicos seja adequada ao PVC plastificado. Além disto, o projeto também teve como objetivo a preparação dos nanocompósitos de PVC plastificado e sua caracterização estrutural e de propriedades.

Vale salientar também que o interesse em desenvolver nanocompósitos de PVC plastificado existe pelo fato de que na literatura a maioria dos estudos está aplicada ao PVC rígido, tendo, portanto, pouquíssimas referências com relação ao PVC plastificado.



## 4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 4.1 Poli Cloreto de Vinila (PVC)

O PVC é o terceiro termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2005, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano. Dessa demanda total, 21% foram consumidos na América do Norte (principalmente nos Estados Unidos), 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2% da demanda mundial de resinas de PVC. Esses dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita*, na faixa de 4,0Kg/hab/ano, ainda é baixo se comparado com o de outros países [7].

O PVC é o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade de a resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação. Uma vez que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres [7].

Devido à sua estrutura molecular (ver Figura 4.1 a seguir), o PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema), e somente 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural [7].

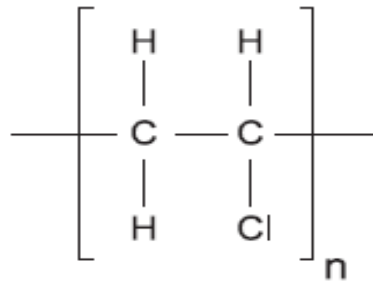


Figura 4.1 – Representação da estrutura química do PVC [7].

O cloro presente na estrutura molecular do PVC é proveniente do sal marinho ou sal-gema ou cloreto de sódio, uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima. A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações, nas quais, o retardamento à chama é item desejado, tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais. Além disso, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maior que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação [7].

#### 4.2 Processo de Polimerização em Suspensão

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão [7].

No processo de polimerização em suspensão, o MVC é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150 $\mu\text{m}$ , em meio a uma fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença de um colóide protetor, também chamado dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro

das gotas em suspensão, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres [7].

A resina de PVC do tipo suspensão se apresenta na forma de pó, após o seu processo de síntese, e mostra uma estrutura de partículas um tanto quanto complexa com reduzido grau de cristalinidade: de 5 a 10%. A resina é constituída de grãos, ou seja, partículas granulares, cujo tamanho varia em média entre 100 a 150  $\mu\text{m}$ ; por sua vez, são compostas por domínios cujo tamanho varia entre 100 a 300  $\text{Å}$ , que são formados a partir de regiões cristalinas, constituídas de estruturas lamelares de cadeias sindiotáticas cujos tamanhos variam de 50 a 100  $\text{Å}$ , interconectadas por segmentos de cadeias desordenadas da região amorfa. A Figura 4.2 abaixo mostra a estrutura.

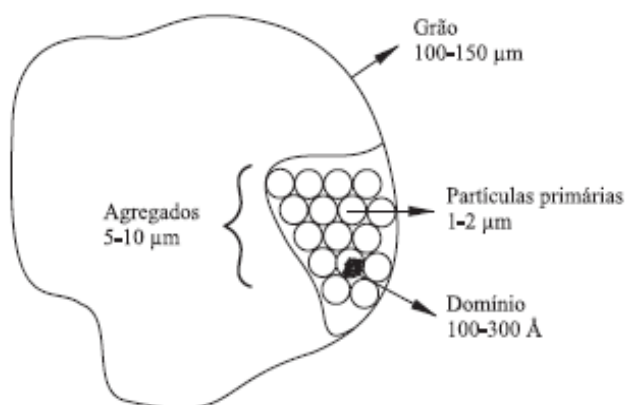


Figura 4.2 – Estrutura morfológica das partículas da resina de suspensão de PVC [7].

Portanto, o menor nível estrutural dos grãos inclui zonas compostas por segmentos de cadeia sindiotáticos, onde os átomos de cloro se situam de forma alternada em relação à cadeia principal [7].

Os aglomerados de partículas primárias e os vazios são responsáveis pela porosidade da resina, característica essa que torna o processo de incorporação dos aditivos ao PVC possível, por meio da ocupação desse volume livre. A Figura 4.3 mostra uma partícula de PVC na qual sua membrana apresenta aberturas pelas quais se pode visualizar sua estrutura interna [7].

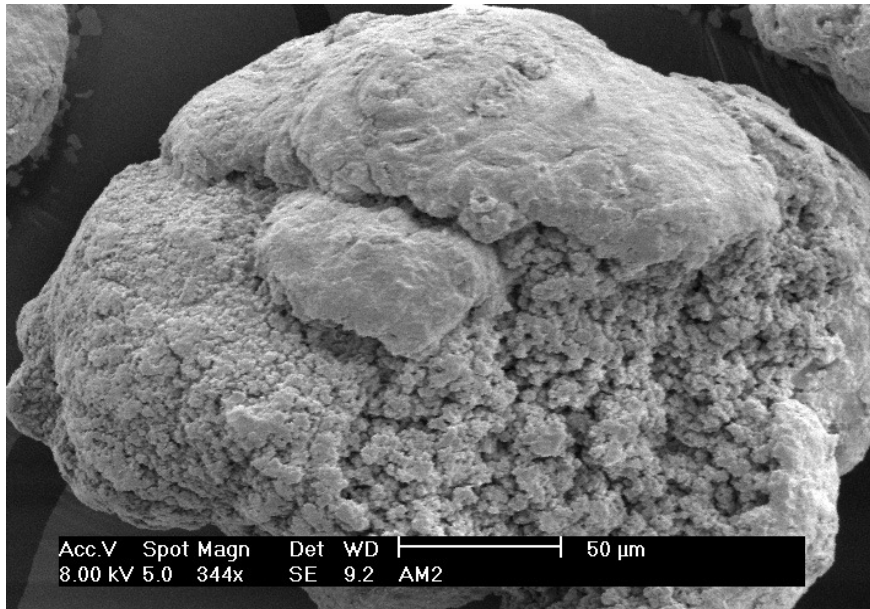


Figura 4.3 – Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura [7].

As partículas primárias são formadas durante os processos de polimerização em suspensão e massa porque o PVC é insolúvel em seu próprio monômero. Essa característica de insolubilidade do polímero no monômero é rara no universo dos polímeros conhecidos, e é ela que confere ao PVC algumas de suas características únicas, impossíveis de serem observadas em outros polímeros [7].

#### **4.3 Mecanismo de degradação do PVC**

A exposição do polímero PVC sem a adição de estabilizantes ao calor, à radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade da radiação e tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de

degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para amarelo, até o marron escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração e a Figura 4.4 mostra suas etapas [7].

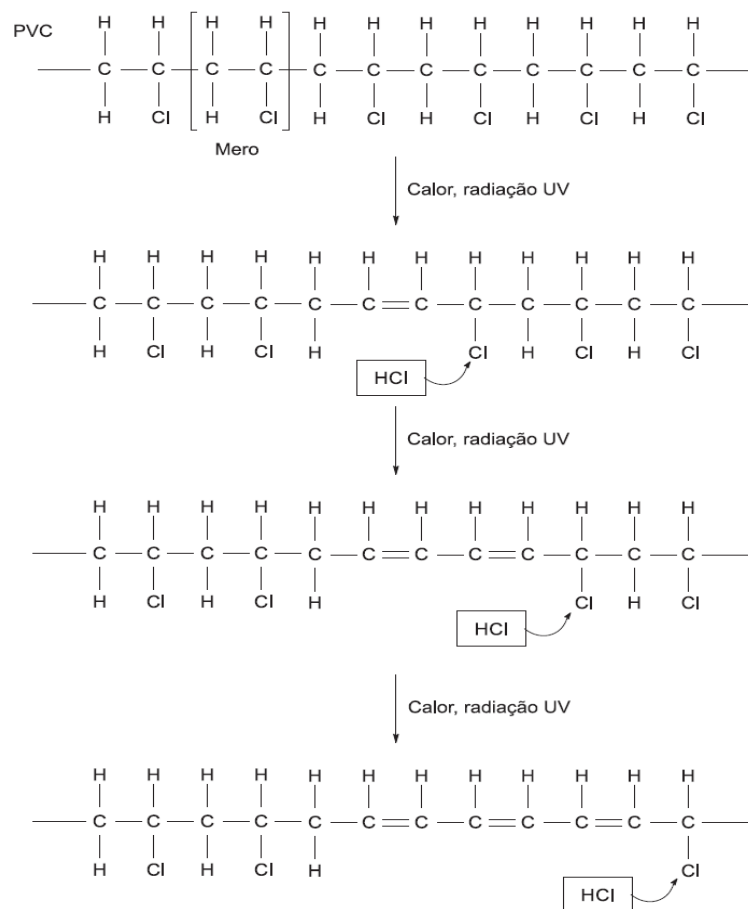


Figura 4.4 – Esquema do processo de desidrocloração em uma cadeia do polímero PVC [7].

#### 4.3.1 Degradação Térmica

É amplamente aceito que a desidrocloração envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas



posições em que os dois átomos estavam originalmente ligados, constituindo uma estrutura de cloro alílico, com o próximo átomo de cloro da cadeia polimérica altamente ativado. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo. Para que o processo de degradação se inicie é necessário a presença de sítios de reduzida estabilidade na cadeia do PVC, que podem ser considerados defeitos ou irregularidades estruturais. Os mais importantes defeitos estruturais podem ser divididos em dois grupos, de acordo com a sua origem:

- (a) defeitos decorrentes da reação de polimerização do monômero, incluindo-se ramificações, ligações duplas e finais de cadeias;
- (b) grupos contendo oxigênio resultante de reações oxidativas durante a reação de polimerização [7].

A presença do cloro ligado a carbono terciário, ou seja, em pontos de ramificação da cadeia, assim como cloro adjacente às ligações duplas, são pontos energeticamente desfavoráveis, portanto susceptíveis à ativação do processo de degradação térmica. Os finais de cadeia atuam de forma distinta das ramificações e ligações duplas em termos de estabilidade do PVC. A estabilidade térmica aumenta com o aumento do peso molecular ou valor K do polímero [7]. Os produtores de PVC europeus preferem especificar o peso molecular do PVC por meio de um parâmetro conhecido como valor K. O conceito de valor K foi inicialmente introduzido por H. Fikentscher como um índice de peso molecular de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, mas também influenciado pela concentração e temperatura de teste. O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução avaliada segundo a expressão definida na equação 4.1.

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_{\text{rel}} - 1 + \sqrt{1 + \left( \frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{\text{rel}} \right) \times 1,5 \log \eta_{\text{rel}}}}{150 + 300 c} \quad (4.1)$$

Quanto maior o valor K, menor o número de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre, vulneráveis à entrada do oxigênio. A presença de oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas, que são grupos ativadores da reação de iniciação para a desidrocloração [7].

Cisão de cadeia e ligações cruzadas podem ocorrer à medida que o processo de degradação se desenvolve, tanto em ar quanto em atmosfera inerte, com deterioração geral das propriedades do PVC. A estabilidade térmica do PVC e de seus compostos a uma dada temperatura é definida em função do tempo necessário para que uma das manifestações de degradação atinja um certo nível (certa quantidade de HCl liberado, ou uma certa intensidade de cor desenvolvida). Caso a degradação seja tratada como um processo unificado, teoricamente ativado, pode se escrever uma relação do tipo Arrhenius na forma de:

$$t = t_0 \exp (E/RT), \quad (4.2)$$

onde t é o tempo para início da degradação,  $t_0$  é uma constante, E é a energia de ativação para a degradação térmica do PVC nas condições e/ou propostas, R é a constante ideal dos gases e T é a temperatura do material na escala absoluta. A energia de ativação para a degradação térmica do PVC rígido é da ordem de 25,9 kcal/mol. Quanto menor esse valor, maior a facilidade do polímero ser degradado [7].

A susceptibilidade à degradação térmica do PVC também varia com o tipo de processo de polimerização: polímeros obtidos pelo processo de polimerização em massa apresentam maior estabilidade térmica que polímeros obtidos pelo processo de polimerização em suspensão, que por sua vez apresentam maior estabilidade térmica que polímeros por emulsão. Isso é normalmente atribuído à quantidade de impurezas presentes no polímero final, particularmente no caso dos polímeros obtidos pelo processo de polimerização em emulsão, que possuem traços de agentes emulsificantes [7].

Os homopolímeros, quando comparados aos copolímeros, são mais resistentes à degradação, assim como os polímeros de maior peso molecular quando comparados aos polímeros de menor peso molecular. Em compostos, a estabilidade da resina de PVC pode ser influenciada de forma adversa por aditivos tais como plastificantes, agentes antiestáticos e alguns pigmentos [7].

No caso de nanocompósitos de PVC / argila organofílica, durante a modificação da argila, alguns íons metálicos presentes entre as lamelas da argila montmorilonita catalisam a desidrocloração das cadeias de PVC. Logo, a decomposição dos sais de amônio e a subsequente desidrocloração da resina de PVC durante o processamento pode também ser a causa para a degradação dos sistemas PVC / argilas organofílicas [6].

#### **4.3.2 Degradação Fotoquímica**

A fotooxidação se dá por meio de um mecanismo envolvendo radicais livres que são formados, de um modo geral, proporcionalmente à intensidade de radiação na região do ultravioleta (UV), cujo comprimento de onda varia entre 290 e 400 nm. Esse mecanismo leva à formação de grupos hidroperóxidos, cetonas e aldeídos, os quais promovem reações e rupturas adicionais induzidas pela radiação UV. A desidrocloração também ocorre nos estágios iniciais da degradação fotoquímica, porém de modo mais lento do que a degradação térmica típica, embora sua taxa de ocorrência dependa da intensidade da radiação, temperatura, assim como do tipo de atmosfera. Nesse processo, são formadas seqüências de duplas ligações, cuja presença pode aumentar o nível de absorção de radiação UV. Essas duplas ligações são responsáveis por antecipar a reação com o oxigênio, provavelmente resultando na formação de grupos carbonilas que absorvem radiação UV e, portanto, são capazes de acelerar o processo de degradação [7].

#### 4.4 Estabilizantes Térmicos

O PVC e seus copolímeros são susceptíveis a reações adversas com perda de propriedades durante seu processamento e usos finais, quando expostos ao calor, agentes oxidantes ou ainda ao intemperismo (radiação ultravioleta e infravermelho). Essas reações adversas são comumente denominadas reações de degradação. Considerando o fato de que o processamento do PVC requer temperaturas da ordem de 150°C a 220°C e se dá em presença de oxigênio, o mesmo se torna instável, necessitando do uso de vários tipos de aditivos, tais como estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes ao ultravioleta [7].

Os estabilizantes térmicos atuam no composto de PVC capturando e estabilizando os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a conseqüente autocatálise do processo de degradação. Desse modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim controla a formação do HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estágio que comprometa o desempenho do produto final [7].

Os requisitos básicos para que uma substância química possua propriedades de estabilização térmica do PVC são:

- (a) capacidade de rápida captura e coordenação dos radicais cloreto instáveis, estabilizando-os por meio de ligantes de difícil cisão por calor e cisalhamento;
- (b) alta mobilidade em meio à massa polimérica;
- (c) inércia química diante do cisalhamento imposto nos processos de mistura e de processamento;
- (d) não diminuição de seu poder de atuação por outros compostos ou pelo contato com compostos inevitáveis em muitas aplicações, tais como a água;
- (e) custo, odor e toxicidade compatíveis com as aplicações a que se destina [7].

Os estabilizantes térmicos podem ser divididos em dois grandes grupos: estabilizantes metálicos e estabilizantes orgânicos, devendo ainda ser consideradas suas combinações [7].

## 4.5 Plastificantes

De maneira geral, os produtos de PVC podem ser classificados como pertencentes a dois grandes grupos: rígidos e plastificados. A resina de PVC é naturalmente rígida; entretanto, durante a produção dos compostos de PVC, uma classe especial de aditivos pode ser incorporada à resina de PVC de modo a gerar compostos plastificados: os plastificantes. Em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui ligações químicas fortemente negativas nos átomos de cloro e positivas nos átomos de hidrogênio, ligados ao mesmo átomo de carbono. Devido à presença desses dipolos ao longo das cadeias, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero rígido. Esse mecanismo de atração intermolecular, ou seja, entre as moléculas do polímero, é conhecido como ligação secundária ou de van der Waals do tipo dipolo-dipolo [7].

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, ou União Internacional de Química Pura e Aplicada) define os plastificantes como “substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem ( $T_g$ ) ou diminuir seu módulo de elasticidade”. Para fins práticos podemos definir os plastificantes como toda e qualquer substância que, incorporada ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade. Os plastificantes comerciais são, de maneira geral, líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade. São em sua grande maioria ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimetílicos ou azeláticos [7].

## 4.6 Argilas

O termo argila é usado atualmente com vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em

quantidade adequada, se converte numa pasta plástica e que após secagem e queima adquire dureza de aço. Para o petrologista, é um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito finas e não identificáveis ao olho nu; para o mineralogista, a argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais que são silicatos hidratados em que podem participar cátions como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  entre outros, apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria fina. Para os engenheiros civis, a argila é a parte do solo com granulometria inferior à malha 200 (0,075mm) [8].

Segundo Santos [9], argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecida com água, certa plasticidade. Quimicamente ela é formada essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Designa ainda o nome “argila” um grupo de partículas do solo cujas dimensões se encontram entre uma faixa especificada de valores.

Os minerais constituintes essenciais das argilas são denominados de argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais constituírem as argilas, geralmente, outros materiais e minerais, tais como, matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podem constituir minerais não-cristalinos ou amorfos. Assim, as argilas são geralmente constituintes de alguns argilominerais (que recebem nomes específicos como caulim e bentonita) também chamadas “argilas industriais”, que são matérias-primas para alguns segmentos das indústrias de processamento químico e também são objetos de estudo da engenharia química, da química e da ciência e tecnologia dos materiais [9].

#### **4.7 Classificação dos argilominerais**

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camada (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e são, por

isso, chamados de filossilicatos. Cada camada é composta por uma ou mais lamelas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio (ou outro metal) [10].

A quantidade de lamelas por camada divide os argilominerais em dois grupos: difórmicos (camada 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma lamela tetraedral ligada a uma lamela octaedral) ou trifórmicos (camadas 2:1, ou seja, duas lamelas tetraedrais envolvendo uma lamela octaedral) [10], ver Figura 4.5.



Figura 4.5: (a) Lamela Tetraédrica; (b) Lamela Octaédrica [11].

Assim, a distância interplanar basal (distância entre uma camada e outra) será função do grupo a que pertence o argilomineral. Além da classificação exposta anteriormente, os argilominerais também podem ser divididos quanto: ao grau de ocupação na lamela octaédrica (di x trioctaédricos); a possibilidade de as camadas basais expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal; e ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e argilominerais de camada mista [10].

## 4.8 Estrutura e propriedades das esmectitas

### 4.8.1 Estrutura

As argilas esmectitas necessitam, como elementos essenciais para a sua formação, de silício, alumínio ou ferro, de magnésio e de cálcio, além de hidrogênio e oxigênio, sendo estes últimos geralmente na forma de água. Portanto, podem ser formadas pela ação do intemperismo sobre rochas (geralmente ferromagnesianas) que contêm esses elementos, em ambiente rico em água ou em condições hidrotérmicas em temperaturas baixas, geralmente próximas à ambiente.

Segundo Santos [9], os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas lamelas de silicato tetraédrica, com uma lamela central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às lamelas, como ilustrado na Figura 4.6.

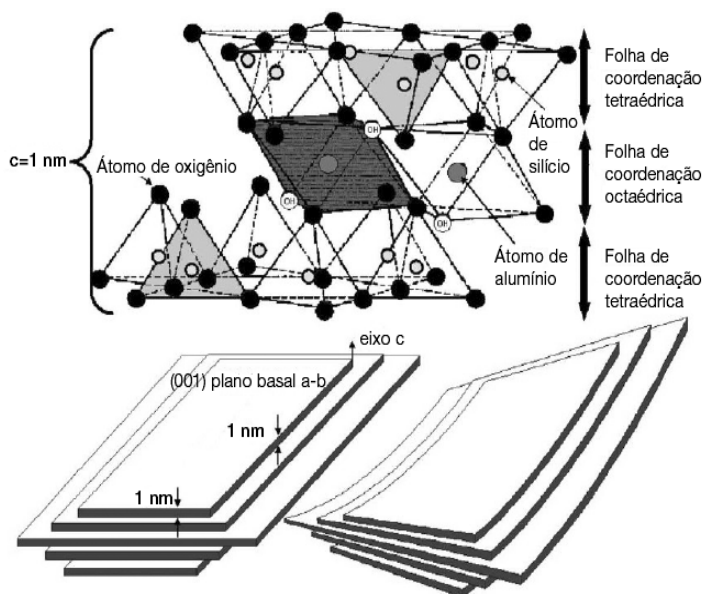


Figura 4.6 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas [8].



As lamelas são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, em alguns tipos, e com alguma ordem, em outros. Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15%) do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser preenchida (formas trioctaédricas-saponita, saponita, hectorita) ou somente dois terços dela pode estar preenchida (formas dioctaédricas – montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta) [9].

A população das posições catiônicas é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária, deficiência essa que é equilibrada principalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutralizantes não estão fixados irreversivelmente e podem ser trocados por outros cátions. As camadas sucessivas estão ligadas fracamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem penetrar entre elas, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres, quando as distâncias interplanares ficam superiores a 40Å. Quando argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água entre as lamelas e o espaçamento basal aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são susceptíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares sem alterar os valores das reflexões cristalinas hkl. Assim, o argilomineral natural não tem distância interplanar basal  $d(001)$  fixa, como tem a caulinita. Desta forma, uma montmorilonita natural policatiônica pode ter uma fórmula estrutural entre os extremos dos minerais típicos – por exemplo, pode-se classificar um dado argilomineral como membro de série montmorilonita-beidelita ou nontronita-beidelita [9].

#### 4.8.2 Capacidade de troca de cátions

Uma troca de cátions interlamelares por íons alquilamônio torna a argila organofílica e a energia superficial das lamelas de argila mais baixas. Isto então torna possível para espécies orgânicas se difundirem entre as camadas e eventualmente separá-las. A capacidade da argila para troca de íons pode ser quantificada por uma propriedade específica conhecida como capacidade de troca de cátions (CTC). Esta propriedade é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e, portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque as montmorilonitas de diferentes origens mostram diferenças na CTC. A CTC da argila influencia na quantidade de íons alquil amônio que pode estar presente entre as camadas da argila e, portanto, controla o espaço útil para difusão das moléculas orgânicas durante a mistura [12].

Segundo Santos [9], os argilominerais que têm capacidade de troca de íons, isto é, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem fortemente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Podem-se modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta do íon adsorvido. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos.

A CTC pode ser definida, então, como a soma dos cátions trocáveis que um argilomineral pode adsorver num determinado pH, ou seja, é uma quantificação das cargas negativas contidas no argilomineral. Estas cargas negativas são originadas das substituições isomórficas dentro da estrutura cristalina do argilomineral, constituindo-se em média de 80% de CTC e, também por ligações quebradas nas bordas da superfície externa e por dissociação dos grupos hidroxilas acessíveis [13]. A CTC varia de 80 a 150meq/100g de esmectita, de 3 a 15meq/100g de caulinita, de 5 a 10meq/100g de haloisita – 2H<sub>2</sub>O, de 10 a 40 meq/100g de haloisita - 4H<sub>2</sub>O, de

10 a 40 meq/100g de illita ou clorita e de 100 a 150 meq/100g de vermiculita. Também a matéria orgânica contida nas argilas e solos pode ter capacidade de troca catiônica elevada da ordem de até 300 meq/100g; as zeólitas e vermiculitas possuem também CTC dessa ordem [9].

#### 4.9 Estrutura e propriedades dos silicatos modificados organicamente

Uma variedade de materiais inorgânicos, tais como, fibra de vidro, carbonato de cálcio e argilominerais, têm sido usados, com sucesso, como cargas ou agentes de reforço para otimizar a rigidez e resistência mecânica de polímeros. A extensão do aumento das propriedades depende de muitos fatores incluindo área superficial, características geométricas e estruturais do reforço, o fator de forma do reforço, seu grau de dispersão e orientação na matriz, e a adesão na interface matriz-carga. Silicatos como a montmorilonita, hectorita, e saponita têm recebido uma grande atenção, nas últimas décadas, como materiais reforçantes para polímeros, devido seu alto fator de forma e características únicas de intercalação/esfoliação. Tais argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente  $\sim 1\text{nm}$  de espessura (ver Figura 4.7), que se propriamente esfoliada pode conduzir a partículas dispersas (aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de dimensões laterais) na matriz polimérica.

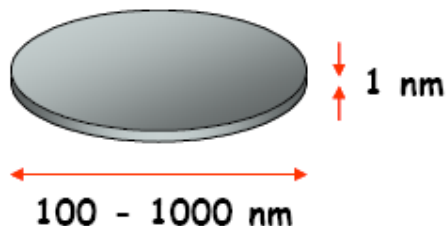


Figura 4.7 - Nanopartícula de argila com  $L = 100 - 1000\text{ nm}$ ;  $e = 1\text{ nm}$  [11].

Geralmente, materiais inorgânicos não têm boa interação com polímeros orgânicos, para alcançar boa dispersão, nem adesão adequada, e, como resultado, tratamentos de superfícies são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência. Para alcançar uma melhor interação com polímeros orgânicos, os cátions (tipicamente sódio) presentes na superfície da montmorilonita, para balancear a carga negativa da camada de silicato de alumínio/ magnésio, são trocados por moléculas orgânicas contendo um grupo de cátions, isto é, íons de alquilamônio para produzir uma argila organofílica [14].

As argilas organofílicas como precursoras para formação de nanocompósitos têm sido utilizadas em vários sistemas poliméricos, incluindo poliamidas, epóxi, poliuretanos, poliimidas, borracha nitrílica, poliésteres, polipropileno, poliestireno e polissiloxanos, entre outros. Segundo Díaz [15], as argilas esmectíticas organofílicas são preparadas pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) a dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas.

As argilas organofílicas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos. Também apresentam a propriedade de fornecer dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos. Em quais solventes orgânicos uma dada argila organofílica irá inchar vai depender do tipo de montmorilonita sódica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica [15].

Laba descreve o comportamento das argilas organofílicas em sistemas orgânicos [16 citado por 15]. Segundo Laba, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. Estando essa argila na presença de um solvente orgânico

adequado, adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando de volume e fornecendo dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argila. Frequentemente, a esfoliação ou delaminação das lamelas do argilomineral só é obtida após forte agitação da dispersão.

A efetiva intercalação das moléculas dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios x dos materiais organofílicos na forma de pó, observando-se o aumento da distância interlamelar  $d_{001}$ , a qual passa de valores geralmente situados entre 12 a 16 Å (dependendo da umidade da amostra) da montmorilonia sódica que serviu de matéria-prima, para valores situados geralmente entre 20 e 40 Å (argilas com sais quaternários de amônio intercalados entre as camadas dos argilominerais). O valor da distância  $d_{001}$  vai variar com o comprimento da molécula orgânica e com o grau de inclinação que a mesma apresente em relação ao plano ab do argilomineral [16].

As argilas organofílicas são amplamente utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; tendo usos também, entre outros, nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos [15]. Nas últimas décadas, as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como reforço de matrizes poliméricas visando promover mudanças nas suas propriedades mecânicas, físicas e químicas.

#### **4.10 Parâmetros que influenciam a estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero / argila organofílica**

A preparação de nanocompósitos polímero/argila no estado fundido, de uma forma geral, envolve altas temperaturas. Se a temperatura de processamento é maior que a estabilidade térmica do componente orgânico usado para a modificação da argila, a decomposição irá prevalecer, levando à variações entre o reforço e o polímero. Logo, é crítica a determinação da

temperatura inicial de degradação, produtos resultantes de degradação e a estabilidade do polímero na presença de camadas de silicatos, bem como, a relação entre a estrutura molecular e a estabilidade térmica do modificador orgânico nas camadas de silicato. Em particular, a estabilidade térmica foi considerada como um fator extremamente importante como função da estrutura do nanocompósito e formação de morfologia. Para a maioria dos polímeros, devido ao seu caráter hidrofóbico, a argila deve ser modificada com um surfactante para tornar o espaço entre as lamelas da argila um ambiente hidrofóbico para permitir interagir com o polímero [6].

#### **4.11 Íons alquilamônio**

Os primeiros agentes compatibilizantes usados na produção de nanocompósitos (poliamida 6 e argila) foram aminoácidos. Desde então, outros tipos de agentes de compatibilização foram usados na produção de nanocompósitos. O surfactante é geralmente descrito como um sal de amônio. Os íons alquil amônio são os mais populares porque eles podem ser trocados facilmente com os íons situados entre as camadas das argilas. Silanos foram usados por causa da habilidade de reagir com os grupos hidroxila situados à superfície e às extremidades das camadas da argila [17].

Além de poderem ser trocados facilmente, os íons de alquila amônio podem ser intercalados facilmente entre as lamelas de argila e podem oferecer uma boa alternativa para substituir os aminoácidos durante a produção de nanocompósitos. Os íons alquilamônio mais amplamente usados são baseados em aminas primárias com carbonos na sua cadeia. Estes permitem reduzir a energia superficial da argila de forma que a espécie orgânica com polaridade diferente possa ser intercalada entre as lamelas da argila [17].

Os sais quaternários de amônio são geralmente escolhidos para compatibilizar as lamelas de silicatos e com uma dada resina polimérica. Entretanto, a estrutura molecular, tal como o comprimento da cadeia alquílica, número de cadeias alquílicas e insaturações, são também fatores

determinantes da estabilidade térmica dos nanocompósitos de polímero /argila. Embora esses agentes de modificação tenham ganho sucesso significativo na preparação de nanocompósitos argila /polímero, sua falha é a baixa estabilidade térmica. Como muitos compósitos poliméricos são preparados e intercalados no estado fundido em elevadas temperaturas, a estabilidade térmica do componente da argila organofílica é de extrema importância. Todos os componentes dos nanocompósitos estarão sujeitos a altas temperaturas durante o processo de preparação no estado fundido. Se a temperatura de processamento é mais alta que a estabilidade térmica da argila organofílica, então a decomposição ocorre, e a interface entre o reforço e a matriz polimérica é efetivamente alterada [6].

A degradação térmica dos sais de amônio geralmente acontece pela eliminação de Hoffmann gerando um produto diferente da amina, ou por uma reação de substituição nucleofílica  $S_N2$  para produzir amina. Durante o processo de degradação térmica, de acordo com o mecanismo de degradação de Hofmann, o cátion de amônio perde uma olefina e uma amina e deixa um ácido próton na superfície da montmorilonita. Este sítio ácido na superfície da argila provavelmente apresenta um efeito catalítico durante estágios iniciais de decomposição de material orgânico dentro das lamelas de silicato modificadas organicamente [6]. A Figura 4.8 a seguir ilustra este efeito.

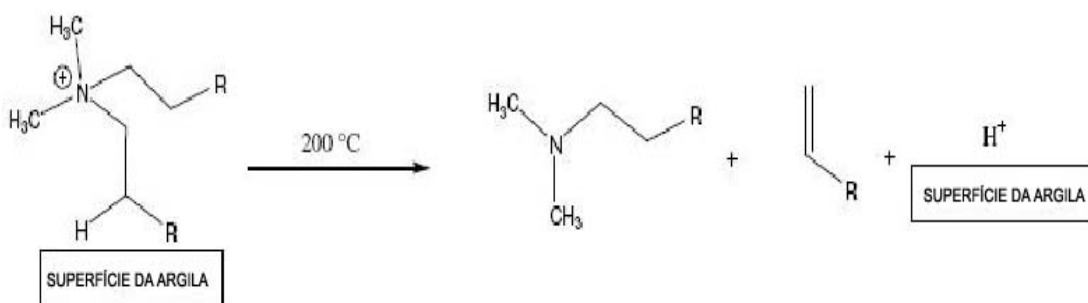


Figura 4.8 – Mecanismo de degradação de Hoffman em argilas organofílicas [18].

Embora os sais de amônio sejam efetivos em aumentar o espaçamento nas galerias da argila montmorilonita e fazer com que a composição do

polímero e reforço inorgânico seja mais compatível, outros compostos químicos, tais como, fosfônio, piridínio e imidazólio foram considerados como intercalantes orgânicos para a montmorilonita devido a sua estabilidade térmica maior em comparação aos sais de amônio [19 citado por 6]. Outro grupo estável termicamente que tem sido sintetizado foi o grupo de aminas aromáticas rígidas e elas foram aplicadas para preparar nanocompósitos de poliimidas e montmorilonita por polimerização *in situ* e método de intercalação no estado fundido.

#### **4.12 Modificação de nanoargilas com líquidos iônicos**

Os líquidos iônicos são sais orgânicos com pontos de fusão abaixo de 100°C. Por causa da sua pressão de vapor insignificante, baixos pontos de fusão, boas características de solvente, boa polaridade, efeitos catalíticos, estabilidade química e térmica, inflamabilidade e alta condutividade iônica, os líquidos iônicos têm gerado interesses significantes para uma grande faixa de aplicações industriais. Exemplos incluem sínteses orgânicas onde são empregadas solventes verdes que substituem compostos orgânicos voláteis ou substituem por vários solventes orgânicos, catálise, polimerização, operações de bioprocessamento, extração líquido-líquido, separação de gases, processos eletroquímicos e fluidos de transferência de calor [20].

Os líquidos iônicos podem ser produzidos com uma variedade de cátions e ânions. Os cátions orgânicos mais comuns contendo nitrogênio são derivados de imidazólio e piridínio; outros compostos são baseados em fosfônio ou cátions tetraalquilamônio enquanto que os ânions usados comumente incluem  $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[CF_3COO]^-$  e  $[CF_3SO_3]^-$ , etc. Além disso, a habilidade para controlar o balanço hidrofílico / lipofílico da estrutura dos líquidos iônicos através da própria seleção dos íons constituintes [20].

Uma propriedade importante dos ILs (Ionic Liquids) é a sua alta estabilidade térmica, que pode substituir os modificadores orgânicos convencionais que são usados para aumentar a dispersão, molhabilidade e



compatibilidade de nanopartículas no meio orgânico. Logo, não é surpreendente que literaturas recentes [20] vêm abordando estudos em nanocompósitos poliméricos como uma aplicação intencional de nanomateriais modificados, tratamento de camadas de silicatos, nanotubos de carbono ou outras nanopartículas, preparação de nanocompósitos poliméricos de alta temperatura ou a partir de termorígidos com alto grau de cura [20].

Outro fator importante dos ILs é a possibilidade de mudar as propriedades por variar as estruturas dos cátions e dos ânions. Como o número de cátions e ânions possíveis pode variar consideravelmente, conseqüentemente o número de aplicações possíveis também pode variar. Aplicações potenciais de IL como modificadores de MMT podem não apenas ser encontradas no campo de nanocompósitos poliméricos, onde a modificação da argila é realizada com triálquila imidazólios contendo uma cadeia alquílica longa, ou cadeias longas únicas com cátions fosfônio, piridínio ou quinolínio. Uma variedade de aplicações potenciais existe nas indústrias farmacêuticas, médicas, cosméticas, pesticidas ou catálise, onde a MMT funcionalizada com pequenas estruturas aromáticas cíclicas poderiam ser realizadas através de uma troca com o IL apropriado, ILs de baixo peso molecular [20].

Uma aplicação muito recente dos ILs, é como aditivos plastificantes para o PVC em substituição aos aditivos plastificantes convencionais [21]. Os plastificantes convencionais estão geralmente associados a um número de problemas potenciais, como por exemplo, exudabilidade, compatibilidade limitada, baixa estabilidade em altas temperaturas ou quando expostos aos raios UV, lubricidade diminuída em temperaturas baixas e flamabilidade reduzida são alguns dos desafios técnicos comuns na indústria dos plastificantes. Entretanto, há duas décadas passadas a maioria das questões debatidas concernentes aos plastificantes tem sido com relação à migração dos plastificantes, especialmente os ftalatos, de plásticos commodity e médicos. A União Européia banuiu um número de ftalatos de certas aplicações e a US Food e Drug Administration sugeriu que os produtores de plásticos considerassem a viabilidade de substituir DOP como alternativa de segurança. Vários plastificantes alternativos estão sendo estudados [21].

Os ILs são uma destas poucas novas alternativas que tem mostrado resultados promissores nos estágios iniciais de investigação. ILs baseados em cátions de amônio, fosfônio e imidazólio foram estudados como uma nova classe de plastificantes para o PVC. Todos os ILs testados foram capazes de produzir PVC Plastificado. Em torno de 20% de plasticização, algum dos ILs reduziu a Tg do PVC mais que os plastificantes tradicionais. Eles mostraram uma boa compatibilidade termodinâmica, alguns mostraram melhor resistência à migração. A estabilidade a luz ultravioleta e a altas temperaturas de PVC plastificado a base de ILs também foi investigado neste estudo [21].

#### 4.13 Tipos de Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e dependendo da resistência das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificadas ou não), a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos gerais de materiais compósitos [22]. Estas estão ilustradas na Figura 4.9.

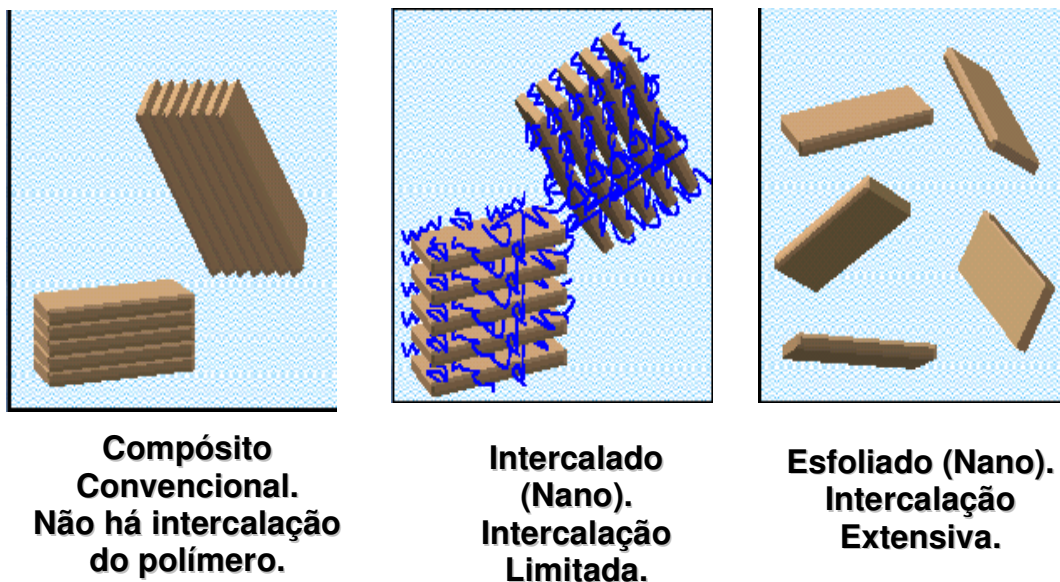


Figura 4.9 – Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos de polímero / camadas de silicatos [23].

Em um compósito convencional, as argilas tactóides existem no seu estado agregado original com nenhuma intercalação da matriz polimérica dentro da argila. Em um nanocompósito intercalado, a inserção do polímero dentro da estrutura da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular, independentemente da razão argila/ polímero. Um nanocompósito intercalado normalmente é intercalado por apenas poucas cadeias poliméricas. No sistema intercalado, o polímero expande as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento das camadas, enquanto que em um sistema esfoliado as camadas de silicato são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais [24].

Em um nanocompósito esfoliado, as camadas individuais de argila de 10Å de espessura são separadas numa matriz polimérica contínua por distâncias médias que dependem do carregamento. Geralmente, com um teor maior de argila o processo de esfoliação da argila na matriz polimérica torna-se mais difícil. Conseqüentemente, um nanocompósito esfoliado tem uma estrutura monolítica com propriedades relacionadas primariamente àquelas do polímero puro [25].

#### **4.14 Métodos preparativos de nanocompósitos polímero / argila**

A produção de nanocompósitos de polímero/argila pode ser realizada de três formas: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação a partir do estado fundido. A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero / argila. É similar ao método de solução (que será comentado posteriormente), exceto que a função do solvente é ser substituído por uma solução monomérica polar. Portanto, a argila organofílica é inchada no monômero e a esfoliação completa ocorre em casos favoráveis, ver Figura 4.10.

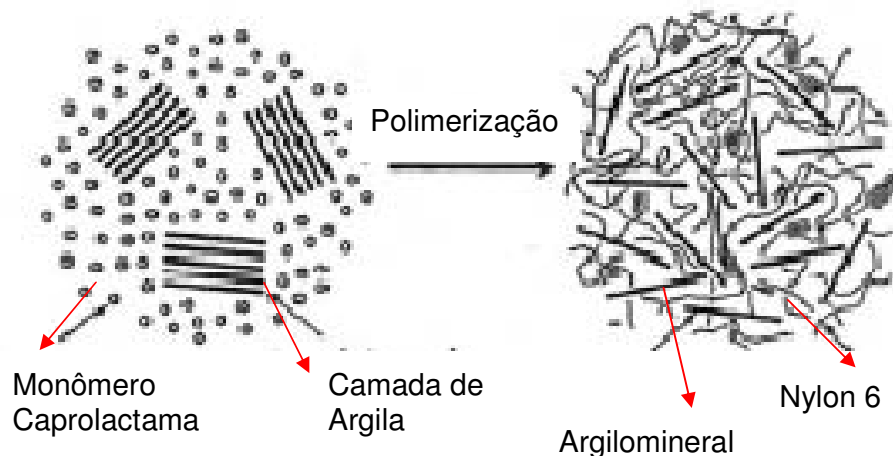


Figura 4.10 – Esquema de ilustração para síntese de nanocompósitos Nylon 6/argila através da polimerização *in situ* [26].

A polimerização pode ser iniciada também pelo calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado, ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixo através da troca de cátions dentro das camadas antes de haver o inchamento [26]. Acredita-se que a força motriz indireta de direção da esfoliação está na polimerização. A argila, devido a sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares nas suas galerias até o equilíbrio ser alcançado. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares se difundam entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila [27].

No método por solução, tanto a argila organofílica quanto o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar como água, clorofórmio ou tolueno, ver Figura 4.11.

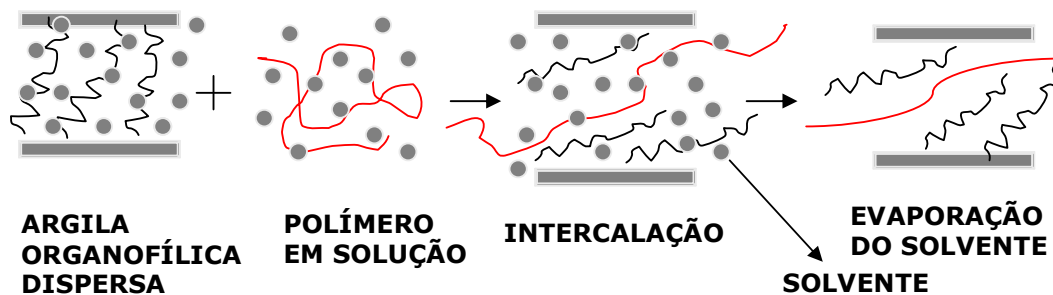


Figura 4.11 – Esquema ilustrativo da intercalação das lamelas de silicato na matriz polimérica por solução [17].

O aumento da entropia de reação devido à desorção das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as lamelas da argila, compensando a sua perda de entropia conformacional. Depois da evaporação do solvente, resulta em um nanocompósito intercalado. Este método é eficaz para intercalação de polímeros com pouca ou nenhuma polaridade dentro das camadas de silicato e facilita a produção de filmes finos com lamelas de argila orientadas e intercaladas em polímeros, porém a grande quantidade de solvente requerida é uma grande desvantagem do ponto de vista comercial e ambiental [26].

O processo de intercalação no estado fundido foi inicialmente estudado por Vaia e colaboradores [28 citado por 27]. Um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com uma argila organofílica em elevadas temperaturas. As cadeias poliméricas então são intercaladas entre as camadas individuais de silicato da argila, ver Figura 4.12.

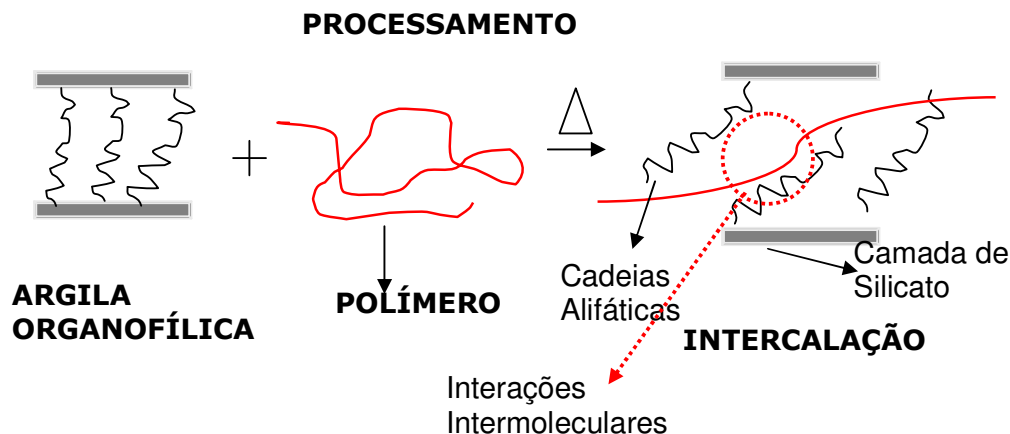


Figura 4.12 – Esquema ilustrativo do mecanismo de intercalação da argila organofílica na matriz polimérica no estado fundido [27].

A força motriz proposta deste mecanismo é a contribuição entálpica das interações polímero / argila organofílica. Este método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção [27].

Paul et al. [5] citam que as vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido são numerosas. A intercalação no estado fundido é ambientalmente correta devido a solventes não serem requeridos. Isto propicia aos fabricantes muitos graus de liberdade com respeito às especificações do produto final (seleção do polímero, escolha da argila organofílica, nível de reforço, etc). Ao mesmo tempo, a intercalação no estado fundido minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos já existentes.

O caminho para formação de nanocompósitos polímeros / argila é atingir níveis de esfoliação da argila numa variedade de matrizes poliméricas. Entretanto, é relativamente difícil atingir uma completa esfoliação das argilas esmectitas dentro de uma matriz polimérica por causa da forte atração eletrostática entre as camadas de silicato e os cátions entre as galerias da argila. Para alcançar completa esfoliação da argila, são utilizados cátions de

alquilamônio normalmente contendo cadeias mais longas que oito carbonos [29].

Reichert et al. [30 citado por 31] investigaram como o comprimento do grupo alquila da amina, usada para modificar a mica e a adição de polipropileno grafitizado co anidrido maléico (PP-g-MA), afetou a morfologia e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos formados por intercalação no estado fundido. Um comprimento crítico de 12 carbonos ou mais foi encontrado como necessário para promover a esfoliação em conjunto com o PP-g-MA. Aumentando a funcionalidade do PP-g-MA também aumentou a esfoliação.

Há também evidências de que a estrutura do surfactante afeta a extensão da esfoliação alcançada pela técnica de polimerização *in situ*. Por exemplo, Usuki et al. [31] mostraram que o inchamento da montmorilonita modificada com ácidos  $\omega$ -amino pelo  $\epsilon$ -caprolactama aumentou significativamente quando o número de carbonos do ácido amino foi maior que oito. Além disso, os mesmos autores compararam quatro tipos de silicatos inorgânicos: montmorilonita, mica sintética, saponita e hectorita. Eles descobriram que argilas tendo capacidade de troca de cátions maior, como a mica sintética e a montmorilonita, favorecem a uma esfoliação mais eficiente de suas partículas [25].

Lan et al. [22 citado por 31] descreveram como a estrutura do modificador orgânico da argila influenciou na esfoliação dos nanocompósitos de epóxi. Eles encontraram que o uso dos cátions alquilamônio com comprimentos de cadeia maiores que oito carbonos e argilas com baixa densidade de carga levaram a grandes extensões de esfoliação. Esta observação é coerente com outros resultados e pode ser devido a diferenças na natureza das ligações entre segmentos poliméricos e surfactante orgânico, isto é, ligações covalentes como para ligações secundárias, respectivamente. Neste ponto, a literatura disponível não permite generalizar a relação entre a estrutura organofílica, morfologia do nanocompósito e a taxa de cisalhamento.

#### 4.15 Nanocompósitos polímero/argila e propriedades

Nanocompósito é um material onde pelo menos uma dimensão de um dos componentes dispersos está numa faixa de 1-100nm [32].

Os nanocompósitos de polímero/argila têm recebido uma atenção especial por causa de suas várias vantagens em comparação aos compósitos tradicionais. Segundo Park et al. [2], compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma grande quantidade de carga inorgânica (mais que 10% em massa) para conferir propriedades mecânicas desejadas. Entretanto, este alto teor de cargas inorgânicas traz desvantagens em propriedades, tais como, o aumento da densidade do produto e a perda de tenacidade devido à incompatibilidade interfacial entre o polímero orgânico e a carga inorgânica. Além disso, a processabilidade torna-se mais difícil, o nível de torque no equipamento de mistura aumenta e a dispersão da carga inorgânica é dificultada, com o aumento no teor da carga.

Por outro lado, os nanocompósitos mostram aumento nas propriedades térmicas e mecânicas mesmo com uma quantidade pequena de argila devido à área de contato maior entre o polímero e a argila comparado aos compósitos tradicionais. Ademais, a estrutura da camada da argila com alto fator de forma fornece melhores propriedades de barreira a gases. Resistência química e retardância à chamas são também atribuídas ao aumento das propriedades de barreira dos nanocompósitos. Os reforços com alto fator de forma exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo (ver Figura 4.13 a seguir), tornando a difusão um processo mais lento. Este aumento no caminho total percorrido pelo gás e/ou vapor pode ser representado pela expressão desenvolvida por Nielsen:

$$P_r = P_c / P_p = 1/\tau, \quad (4.3)$$

$$\tau = 1 + (l/2W)V_f, \quad (4.4)$$



onde  $P_p$ ,  $P_c$  e  $P_r$  são coeficientes de permeabilidade da matriz polimérica, do compósito e relativa, respectivamente e  $\tau$  é o fator tortuosidade, onde  $l$ ,  $W$  e  $V_f$  são respectivamente o comprimento, espessura e fração volumétrica da carga adicionada. Conseqüentemente, cargas com elevado fator de forma (largura/espessura) introduzirão um fator de tortuosidade alto e a permeabilidade do compósito será bastante inferior à do polímero puro [10].

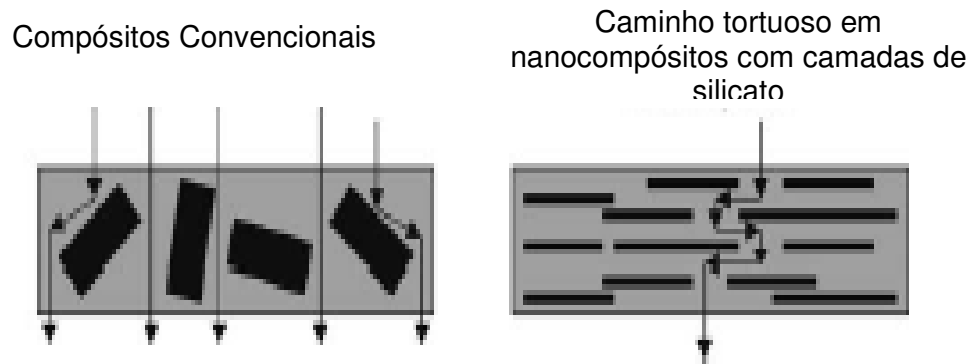


Figura 4.13 – Modelo proposto para difusão em nanocompósitos esfoliados de polímero-argila quando usados como barreira a gases [26].

De uma forma geral, os nanocompósitos polímero/argila podem apresentar [17]:

- Elevada rigidez sem perda de tenacidade;
- Elevada temperatura de distorção térmica;
- Elevada resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- Aumento de resistência ao rasgamento de elastômeros;
- Melhor brilho superficial;
- Menor desgaste nos equipamentos de transformação, uma vez que os filossilicatos, ao contrário das fibras curtas de vidro, são relativamente flexíveis e macios;
- Melhoria das propriedades de barreira contra a permeação de gases e líquidos como, por exemplo, em embalagens, particularmente em termos de restrição de oxigênio e vapor;

Desde o desenvolvimento dos nanocompósitos de Nylon 6 / montmorilonita, pelos pesquisadores da Toyota, um grande número de estudos de nanocompósitos polímero/argila foi realizado. Diversos pesquisadores usaram este conceito mais tarde para nanocompósitos tendo como resina base epóxis, poliésteres insaturados, poli ( $\epsilon$ -caprolactama), poliestireno, poliimida, polipropileno, polietilenotereftalato e poliuretano. Estes materiais foram produzidos também por intercalação a partir do estado fundido ou polimerização *in situ*. Entretanto, a completa separação das camadas das argilas na matriz polimérica foi apenas alcançada em sistemas baseados na poliamida, poliimida e resinas epóxi. Isto por causa da alta polaridade destes polímeros que facilitam a difusão dentro das galerias das argilas [2].

#### **4.16 Nanocompósitos como uma nova classe de retardantes de chama para polímeros**

Nos casos de incêndio vários fatores estão envolvidos, estes incluem: quantidade de calor liberada no incêndio, inflamabilidade de produtos voláteis gerados, taxa de calor liberado, expansão da chama, falta de visão provocada pela fumaça e toxidez da fumaça. Entretanto, as causas de incêndio mais importantes podem ser classificadas como calor, fumaça e gases tóxicos. Uma alta taxa de calor liberada causa rápida combustão e expansão da chama. Além disso, esta controla a intensidade do fogo e é, portanto, muito mais importante que a flamabilidade, toxidez da fumaça ou expansão da chama. O tempo útil para expansão da fumaça para as vítimas de incêndio é também controlado pela taxa de calor liberada [33].

A produção de fumaça liberada é uma outra causa importante de incêndio. A fumaça escura atrapalha a visão da rota de fuga para as pessoas e impede a sua saída a partir das saídas de emergência. Além disso, os bombeiros têm sérios problemas em salvar as pessoas nestas condições escuras provocadas pela fumaça [33].

A aguda toxidez dos gases inflamáveis é principalmente controlada pelo teor de monóxido de carbono. O monóxido de carbono é responsável por 90% de pessoas mortas em incêndios. Cada ano, em torno de 5000 pessoas são mortas por incêndio na Europa e mais que 4000 pessoas nos EUA. Logo, é extremamente importante desenvolver materiais retardantes à chama ou supressores de fumaça bem designados para minimizar estes efeitos de incêndio [33].

O uso de polímeros está aumentando em novas e variadas aplicações, onde propriedades mecânicas, térmicas e elétricas são requeridas. Uma outra propriedade importante é o comportamento retardante à chamas dos polímeros e este pode ser atingido através de dois caminhos:

- O uso intrínseco de polímeros retardantes de chamas, tais como, o PVC ou flúorpolímeros.
- O uso de aditivos retardantes à chamas, tais como, alumina trihidratada, hidróxido de magnésio, compostos orgânicos bromados ou sistemas intumescentes para evitar a combustão de polímeros incluindo PE, PP e PA, por exemplo.

Estes sistemas retardantes de chamas podem exibir algumas desvantagens significantes:

- A aplicação da alumina trihidratada (ATH) e hidróxido de magnésio requer um teor de reforço muito alto para a matriz polimérica. Níveis de reforço acima de 60% são necessários para obter uma retardância de chamas adequada, por exemplo, para fios elétricos e cabos. As desvantagens destes níveis de carregamento são alta densidade e perda de flexibilidade dos produtos finais, além de baixas propriedades mecânicas e problemas na composição e extrusão.
- Na Europa existem sérias restrições sobre o uso geral de compostos bromados como retardantes à chamas.
- Sistemas intumescentes são relativamente caros e requisitos elétricos podem restringir o uso destes produtos.

Os nanocompósitos podem evitar as desvantagens destes sistemas tradicionais de retardantes de chamas, uma vez que comparados aos

polímeros virgens e aos compósitos convencionais mostram grandes melhorias nas propriedades dos materiais com apenas 2-10% do teor de carga [33].

O PVC é um termoplástico bastante utilizado por causa de sua versatilidade em propriedades, tais como, propriedades mecânicas e físicas, resistência à abrasão, alta compatibilidade com aditivos, retardância à chamas, baixo custo e, ainda é amplamente utilizado em aplicações duráveis, tais como, cabos e fios elétricos, materiais de construção, tubos, perfis de janela, etc. Entretanto, devido a suas inerentes desvantagens, tais como, baixa estabilidade térmica e grande produção de fumaça escura durante sua combustão, o PVC e seus compósitos estão sujeitos a algumas limitações em certas aplicações. Logo, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, nas últimas décadas, surgiu como alternativa para tentar superar essas limitações e novos produtos com alta qualidade, bom desempenho e boas propriedades foram desenvolvidos [34, 35].

Embora o PVC seja um material inerentemente auto-extinguível, sua desidrocloração produz segmentos conjugados de polieno que produzem produtos aromáticos voláteis, tais como, o benzeno, durante a pirólise. A combustão destes aromáticos resulta na formação de fumaça, logo promovem a pirólise do polímero. Uma maneira de limitar a formação de fumaça do PVC é minimizar a formação de combustíveis voláteis através de ligações cruzadas que produz cinzas não-voláteis [36]. Os segmentos de polieno podem induzir a formação de ligações cruzadas, e a produção intramolecular de aromáticos voláteis será limitada, e cinzas termicamente estáveis serão formadas. As cinzas dos polímeros reduzem a transmissão de calor e a transferência de massa que estão associadas à degradação térmica. Logo, no caso do PVC, as cinzas efetivamente retardam a produção de combustíveis aromáticos e a produção de cinzas e o volume de fumaça estão em proporção inversa [37].

Numerosos agentes químicos para supressores de fumaça de PVC têm sido estudados. Muitos daqueles que aparecem para funcionar primeiramente na fase condensada são metais de transição, particularmente óxidos e cloretos. Vários estudos examinaram uma vasta variedade do potencial dos supressores

de fumaça para o PVC e os compostos de cobre (Cu) se mostraram a classe mais efetiva de metais de transição [33].

Uma outra alternativa para tentar suprimir a fumaça produzida pela combustão do PVC é produzir nanocompósitos polímero/ argila como uma nova classe de aditivos retardantes de chama e supressores de fumaça para os polímeros. Os retardantes de chamas convencionais, tais como, alumina trihidratada ou os compostos contendo halogênios são altamente efetivos. Entretanto, as propriedades mecânicas e o processamento dos polímeros retardantes de chamas são geralmente influenciadas negativamente pelas grandes quantidades de retardantes de chamas que são necessárias. Muitos aditivos retardantes de chama contendo halogênios estão sob inspeção em muitos países devido às considerações ambientais. A adição de grandes quantidades de retardantes de chamas geralmente aumenta a produção de fuligem e de monóxido de carbono durante a combustão.

Os nanocompósitos apresentam muitas vantagens sobre os aditivos retardantes de chamas tradicionais, uma vez que pequenas quantidades de argilas modificadas organicamente são usadas como reforços para nanocompósitos. Logo, as propriedades mecânicas são superiores comparadas às propriedades dos polímeros virgens e compósitos convencionais. Em consequência desta pequena quantidade (0 a 10% em massa) de argilas modificadas serem usadas como reforço para os nanocompósitos, a processabilidade dos nanocompósitos torna-se mais fácil, tal como o baixo nível do torque no equipamento de mistura e a menor dificuldade de dispersão do reforço inorgânico [33].

O mecanismo de melhoria da estabilidade térmica em nanocompósitos poliméricos ainda não é completamente compreendido. É aceito que o mecanismo da retardância à chamas de nanocompósitos de polímeros / argila é baseado na formação de cinzas. As cinzas isolam a base do polímero a partir do calor e formam uma barreira, reduzindo o escape de gases voláteis a partir da combustão do polímero, a Figura 4.14 a seguir ilustra este efeito. Como um resultado direto há um decréscimo na propriedade de permeabilidade, geralmente observado em nanocompósitos esfoliados [6].

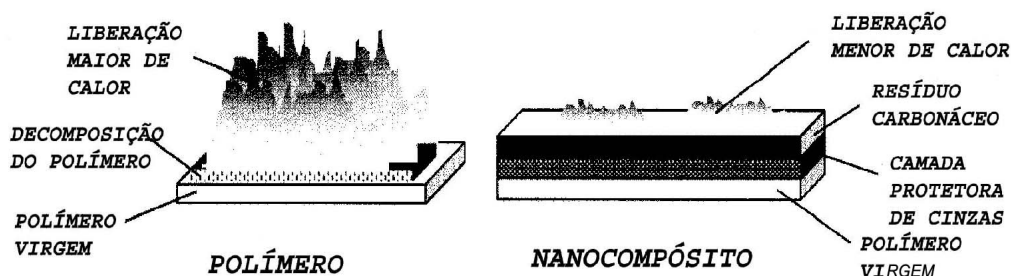


Figura 4.14 – Mecanismo de formação de cinzas em nanocompósitos [23].

O mecanismo exato de degradação geralmente está associado a mudanças morfológicas na proporção relativa de teor de argila de espécies intercaladas e esfoliadas. Em baixos níveis de carregamento (1% de concentração) a esfoliação domina, mas a quantidade de nanoargila esfoliada não é suficiente para aumentar a estabilidade térmica através da formação de cinzas. Quando a concentração de argila aumenta (2-4%) muito mais argila esfoliada é formada, as cinzas se formam facilmente e conseqüentemente promove a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Entretanto, em níveis de carregamentos mais altos (acima de 10%), a estrutura intercalada é a população dominante e mesmo se cinzas são formadas em altas quantidades, a morfologia dos nanocompósitos provavelmente não garante uma boa estabilidade térmica. Sabe-se, porém, que a natureza química dos polímeros, o tipo de argila e sua modificação desempenham um papel importante no comportamento de degradação [6].

Embora, ainda seja uma área de desenvolvimento relativamente nova, os nanocompósitos de polímero / argila são altamente importantes como um novo sistema de retardantes de chamas para polímeros com melhores propriedades. A combinação de argilas organofílicas com outros aditivos retardantes à chama, tais como, a alumina trihidratada, vem demonstrando promissoras propriedades [33].

Do ponto de vista da engenharia, deve ser compreendido que causas de incêndio devem ser evitadas para permitir que estratégias de medidas e aperfeiçoamentos sejam desenvolvidas. Pesquisas em NIST (National Institute

for Standards and Technology – USA) têm mostrado que a taxa de liberação de calor é a variável mais importante em um incêndio que pode ser vista como uma força de direção do fogo. Vários testes em laboratórios, tais como, OIT (tempo de indução oxidativa), UL-94, câmara de fumaça NBS, têm sido usados para investigar e avaliar tanto a retardância de chamas como a supressão de fumaça do PVC. Entretanto, os dados obtidos destes métodos não podem ser efetivamente usados para entender e estimar os efeitos da retardância de chamas, supressão de fumaça e comportamento do fogo. Portanto, uma escolha universal de um teste de engenharia para polímeros retardantes de chama foi feita através do uso do calorímetro de cone, desenvolvido por Babrauskas em 1982, ver Figura 4.15 a seguir [33].

O calorímetro de cone é considerado um equipamento de nova geração para o estudo do comportamento do calor liberado e comportamento de emissão de fumaça de materiais poliméricos. O ensaio é padronizado pela norma ASTM E 1354 (82) e ISO 5660 (83). Em um típico experimento no calorímetro de cone a amostra de polímero é exposta a um fluxo de calor definido ( $35 \text{ kW/m}^2$  ou  $50 \text{ kW/m}^2$ ). Os parâmetros principais obtidos a partir do calorímetro de cone são divididos em três tipos. O primeiro, é o parâmetro de liberação de calor incluindo taxa de calor liberado, calor liberado total e combustão efetiva do calor; o segundo é o parâmetro de emissão de fumaça incluindo a taxa de produção de fumaça, produção total de fumaça e área de extinção de fumaça; o último é o parâmetro de decomposição do fogo, incluindo taxa de perda de massa e perda de massa [38].



Figura 4.15 – Calorímetro de cone [33].





## 5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os nanocompósitos de polímero /argila têm atraído bastante o interesse nas universidades e na indústria. Enquanto algumas matrizes poliméricas têm sido investigadas, incluindo a PA6, o PS, o PMMA e o PP, pouca atenção tem sido dada ao PVC plastificado, para a incorporação de reforços com dimensões nanométricas, exceto poucas publicações feitas por Wan, Qu e colaboradores [39-43]. Devido suas desvantagens inerentes, tais como, baixa estabilidade térmica e baixa resistência à fratura, o PVC e seus compósitos estão sujeitos a algumas limitações em certas aplicações. Entretanto, nas últimas décadas, a incorporação de nanopartículas de argila na matriz de PVC tem promovido excelentes resultados com relação ao desempenho e propriedades dos nanocompósitos de PVC / argila organofílica.

Zhang e colaboradores [43] prepararam três tipos de nanocompósitos de PVC rígido /MMT preparados por intercalação no estado fundido do PVC. Os materiais foram a MMT- $\text{Na}^+$  e duas argilas modificadas organicamente, uma modificada com um sal trimetilaoctadecila de amônio e a outra com sal dimetiladioctadecila de amônio. Foi encontrado que estruturas desordenadas e parcialmente intercaladas foram formadas em nanocompósitos de PVC rígido/ $\text{Na}^+$ -MMT, enquanto estruturas parcialmente intercaladas e parcialmente esfoliadas coexistiram nos outros dois nanocompósitos de PVC rígido /O-MMT. A rigidez e a resistência ao impacto dos três tipos de nanocompósitos foram melhoradas simultaneamente por adicionar 0,5-3% de  $\text{Na}^+$ -MMT ou O-MMT com o respectivo volume de PVC. Além disso, o teor de O-MMT deve ser mantido abaixo de 5% para aumentar as propriedades e a estabilidade de processamento dos nanocompósitos de PVC rígido.

Gong e colaboradores [34] examinaram as propriedades térmicas dos nanocompósitos de PVC rígido/ argila modificada com dimetila dodecila cloreto de amônio. Os nanocompósitos de PVC rígido foram sintetizados via polimerização intercalativa e suas propriedades térmicas foram examinadas por TGA e DSC. Segundo os autores, a presença de argila montmorilonita organofílica elevou mais rápido a temperatura de decomposição e reduziu a

taxa máxima de decomposição e a temperatura de decomposição inicial. Os resíduos dos nanocompósitos são maiores que os do PVC puro, revelando que a presença da MMT na matriz de PVC aumenta a formação de cinzas, isto é, da carbonização do polímero. Isto indica que os nanocompósitos de PVC rígido / MMT têm propriedades térmicas maiores que as do PVC puro em altas temperaturas. A temperatura reduzida de decomposição inicial dos nanocompósitos talvez tenha resultado da influência do sal de amônio. Durante a sua decomposição, a quantidade de  $H^+$  e HCl pode ser produzida, e isto pode catalisar e acelerar a desidrocloração das cadeias de PVC e assim reduzir a temperatura inicial de decomposição. Os nanocompósitos exibiram uma  $T_g$  um pouco maior que a  $T_g$  do PVC puro. As amostras foram confeccionadas em uma extrusora de rosca dupla acoplada a um reômetro para em seguida serem confeccionadas folhas de 1mm de espessura por compressão.

Wan e colaboradores [44] investigaram os efeitos dos sais quaternários de amônio no processamento e na estabilidade térmica dos nanocompósitos de PVC rígido/ montmorilonita (MMT) modificada com sal de amônio dimetila hidrogenado. Os compósitos intercalados de PVC rígido / montmorilonita modificada mostraram melhores propriedades mecânicas e maior estabilidade térmica que os compósitos de PVC rígido/ MMT não modificada. Entretanto, sob as mesmas condições de processamento no estado fundido, nos compósitos de PVC rígido / MMT organofílica foi observado uma descoloração com o aumento do teor de MMT organofílica, enquanto que o PVC puro e os compósitos de PVC rígido / MMT não modificada mantiveram uma boa estabilidade no processamento. Segundo os autores, a decomposição dos sais quaternários de amônio é quem induz a descoloração e a degradação dos nanocompósitos de PVC, prejudicando as propriedades mecânicas e térmicas. A descoloração de todos os nanocompósitos foi investigada por espectroscopia a luz visível UV, índice de amarelecimento e medida de turbidez. Todos os compósitos foram caracterizados por DRX, MET, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, resistência à tração, ao impacto Izod e análise termogravimétrica (TGA). A argila modificada organicamente foi fornecida comercialmente e incorporada ao PVC + aditivos de processamento

usando um reômetro de torque (170° C) e velocidade de 50 rpm por 6 minutos. As amostras foram moldadas por compressão para posterior avaliação das propriedades.

Ren e colaboradores [42] investigaram a influência do compatibilizante nas propriedades e na morfologia dos nanocompósitos de PVC rígido/ argila modificada. Segundo os autores os compatibilizantes favorecem a intercalação das cadeias do PVC dentro das galerias da argila organofílica e causam melhor dispersão na matriz de PVC. Os nanocompósitos de PVC rígido/ compatibilizante/argila organofílica apresentaram estruturas predominantemente esfoliadas comparadas aos nanocompósitos que não continham compatibilizantes. Os nanocompósitos ainda apresentaram valores maiores de resistência à tração, alongação na ruptura comparado aos nanocompósitos, que não apresentavam compatibilizantes na sua estrutura; e os que apresentavam maiores concentrações de compatibilizantes apresentaram maiores propriedades mecânicas. Qualquer que fosse os nanocompósitos contendo compatibilizantes ou não, a resistência ao impacto depende do teor de argila organofílica e alcançou um máximo em 1pcr de argila organofílica. Os nanocompósitos de PVC rígido/ compatibilizante / argila organofílica foram preparados de duas maneiras: 1) PVC + argila organofílica + estabilizantes + aditivos de processamento misturados em um misturador de cilindros a quente. 2) Processo de masterbatch: PVC + argila organofílica + compatibilizante + estabilizantes + aditivos de processamento. Depois de preparadas as amostras estas foram moldadas por compressão.

Liang e colaboradores [45] prepararam dois tipos de nanocompósitos de PVC rígido/ montmorilonita pelo método de intercalação no estado fundido com um modificador estável termicamente, sendo este uma amina aromática rígida e com um outro modificador já usado comumente, sendo este o 1-hexadecilamina. A montmorilonita tratada com a amina aromática exibiu melhor dispersabilidade que a montmorilonita tratada com o hexadecilamina, provavelmente pelas estruturas moleculares diferentes de cada modificador que promoveu uma melhor adesão na matriz polimérica, além do efeito antioxidante da amina aromática. Os nanocompósitos, baseado neste tipo de

modificador, conseqüentemente exibiram melhores propriedades mecânicas, térmicas e retardância à chama e exibiram um grau mais baixo de degradação.

Kalendova e colaboradores [46] prepararam argilas organofílicas para incorporação no PVC rígido tendo em vista a preocupação com a estabilidade térmica da resina polimérica. A estabilidade térmica do polímero é grandemente influenciada pelo tipo de argila usada. A idéia foi cobrir os grupos quaternários de amina com o plastificante e evitar um contato entre a amina e o cloreto ativo. Na cloisita 30B, o grupo quaternário de amônio é uma fonte do processo de degradação. Logo, os autores primeiro intercalaram o plastificante (DOP) dentro da argila organofílica e depois incorporaram o polímero. As propriedades mecânicas e de retardância de chama aumentaram, entretanto, a resistência à abrasão caiu.

Wan e colaboradores [47] investigaram o efeito da resina epóxi nas propriedades físicas e morfologia dos nanocompósitos de PVC rígido/ argila organofílica. A resina epóxi é usada como compatibilizante na preparação de nanocompósitos polímero / argila. O PVC é compatível com a resina epóxi e, além disso, os grupos epóxi podem agir como agentes de absorção para absorver cloreto de hidrogênio liberado (HCl) e assim evitar a autoaceleração das reações de desidrocloração. Para melhorar a compatibilidade entre a montmorilonita organofílica e a resina epóxi, a montmorilonita foi modificada por um sal quaternário de amônio. A adição de resina epóxi levou a queda na claridade óptica dos compósitos, porém melhorou a estabilidade do processamento, como indicado no índice de amarelecimento. A claridade óptica dos compósitos contendo 4 pcr de resina epóxi foi aumentada na medida em que se aumentou o teor de argila organofílica, como mostrada pela transmissão de luz. Tanto a resistência à tração como a resistência ao impacto dos nanocompósitos de PVC rígido/ argila organofílica e epóxi alcançaram seus valores máximos quando o teor de argila organofílica foi de 0,5 pcr e o teor de resina epóxi foi de 2 pcr. Acima desses valores, a resistência à tração caiu, mas ainda foi maior que a do PVC puro. O método de adição da resina epóxi teve pouco efeito nas propriedades físicas, mas influenciou

principalmente a morfologia dos nanocompósitos de PVC rígido/ argila organofílica.

#### *Modificadores baseados em Líquidos Iônicos*

Os líquidos iônicos contêm cátions de cadeias longas (geralmente baseados em imidazólio) e nos últimos anos estes têm sido utilizados como modificadores de MMT. Os requisitos importantes foram o aperfeiçoamento da estabilidade térmica das argilas organofílicas e a preparação de nanocompósitos com propriedades de retardância à chamas maiores [21].

Kim e colaboradores [21] prepararam argilas MMT com dois cátions de dialquilimidazólio e compararam com outra argila MMT modificada com um cátion etilpiridínio. A comparação foi baseada no: (a) grau de modificação do espaçamento da argila MMT; (b) eficiência da troca de cátions; (c) estabilidade térmica. Os materiais modificados foram caracterizados qualitativamente e quantitativamente por FTIR, TGA, EDX, WXRD e análise elementar. Os dados mostraram um aumento significativo no espaçamento interlamelar como um resultado da troca de um cátion de sódio pelos cátions dos ILs e apresentaram uma estabilidade térmica maior em comparação com a estabilidade térmica das argilas modificadas com sais quaternários de amônio convencionais de cadeias longas. Os efeitos foram dependentes do tipo de ILs.

Outros exemplos de trabalhos recentes com argilas montmorilonitas modificadas com líquidos iônicos [20]:

- *ILs baseados em Imidazólio*: Gilman e colaboradores [48 citado por 20] usaram vários sais de dialquilimidazólio que continham dois grupos metílicos, uma terceira cadeia alquílica ligada ao imidazólio através de um dos nitrogênios, o espaçamento basal aumentou com o comprimento da cadeia. A montmorilonita tratada com DMHDIM (1,2-Dimetila-3-Hexadecila imidazólio) melhorou a estabilidade térmica em comparação com a MMT modificada com sais quaternários convencionais e produziu compósitos de poliamida-6 esfoliados ou parcialmente e compósitos de poliestireno esfoliado. Morgan e Harris [49 citado por 20] também utilizaram MMT modificada com brometo de

DMHDIM para preparar nanocompósitos de poliestireno por mistura de solvente. A melhor esfoliação foi obtida em clorobenzeno em temperatura ambiente por 24 horas. Awad e colaboradores [50 citado por 20] prepararam um grande número de sais de trialkilimidazólio com diferentes grupos alquílicos e demonstraram a importância do comprimento da cadeia de grupo alquílico na estabilidade térmica dos ILs e o resultado das argilas organofílicas nos graus de expansão do espaçamento basal. Um IL trialkilaimidazólio baseado em POSS (poliedro oligomérico silsesquioxano) foi utilizado para expandir as lamelas de argila MMT a uma extensão maior que os outros sais quaternários e de imidazólio, embora estruturas intercaladas fossem mais produzidas que estruturas esfoliadas em nanocompósitos de poliestireno e de poliamida-6.

Ngo e colaboradores [51 citado por 49] e Begg e colaboradores [53 citado por 52] descobriram que o imidazólio é resistente a cisão do anel durante rearranjos térmicos de cadeias alquílicas de imidazólio em temperaturas acima de 600 °C, portanto indica que o cátion de imidazólio foi mais estável termicamente que o cátion alquilamônio. Notavelmente, pesquisas [54, 55 citados por 52] indicaram que a facilidade com os quais vários grupos são quebrados a partir dos sais quaternários envolve mecanismos  $S_N1$  (Substituição Nucleofílica de primeira ordem) e  $S_N2$  (Substituição Nucleofílica de segunda ordem). A pirólise do sal quaternário imidazólio se origina a maioria das vezes provavelmente pelo processo de  $S_N2$ .

Awad e colaboradores [56 citado por 52] estudaram também a influência do tipo de ânion na estabilidade térmica dos sais de imidazólio. Os sais de hexaflúorofosfato, tetraflúorborato e bis(triflúormetilsulfônico) imida apresentaram um aumento de temperatura inicial de degradação 100 °C maior comparada aos sais de haleto. Adicionalmente, a estabilidade térmica do sal imidazólio foi afetada pelo tipo de estrutura isomérica do grupo vizinho de alkila. Isto foi evidenciado devido a ambos os sais de tetraflúorborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio e sais hexaflúorofosfato apresentarem temperaturas iniciais de decomposição muito maiores que a temperatura inicial de degradação dos sais de 1,2-dimetil-3-isobutilimidazólio tetraflúorborato e sais

de hexaflúorofosfato, respectivamente. A reação de degradação presumivelmente se originou pela reação  $S_N1$ , logo a quebra do carbono terciário provavelmente pôde ocorrer.

Resultados experimentais concernentes a estabilidade térmica dos sais de imidazólio intercalados na montmorilonita mostraram um grande aumento quando comparado a montmorilonita modificada com os sais de amônio. Além disso, a estabilidade térmica maior foi observada para a montmorilonita tratada com dimetilhexadecila imidazólio do que para a montmorilonita tratada com cloreto de dimetilhexadecila imidazólio e sais de brometo. Entretanto, não foi observado nenhum aumento significativo na estabilidade térmica dos compostos intercalados de tetraflúorborato e hexaflúorofosfato comparando-se aos sais fundidos devido sua fraca nucleofilicidade de ânions  $BF_4^-$  e  $PF_6^-$ . Os resultados indicaram que a estabilidade termo-oxidativa das argilas montmorilonitas tratadas com sais de imidazólio caiu porque o comprimento da cadeia do grupo alquila ligado ao átomo de nitrogênio aumentou. Análises de FTIR dos produtos de decomposição mostraram entre os produtos de decomposição água, dióxido de carbono e hidrocarbonetos [56].

*- ILS baseados em Fosfônio:*

Os compostos de fosfônio são amplamente utilizados como aditivos estabilizantes em muitas aplicações e oferecem oportunidades únicas adicionais para a formação de nanocompósitos polímero-argila. Como exemplo, sais mono e bifosfônio são usados como retardantes de chama para indústria têxtil e de papéis, agentes de estabilização para fibras de poliacrilonitrila exposta à luz solar, estabilizadores ao calor para o nylon e aditivos de condensação para tinturas orgânicas. Portanto, o uso de sais de fosfônio como modificadores orgânicos para argilas MMT pode aperfeiçoar a estabilidade térmica e as propriedades de flamabilidade dos nanocompósitos poliméricos [56].



Xie e colaboradores [57], modificaram organicamente a MMT com sais de fosfônio. Neste estudo, a degradação térmica da montmorilonita tratada com sais alquílicos e arílicos de fosfônio foi examinada utilizando TGA combinado com pirólise/GC-MS. A evolução da morfologia em elevadas temperaturas foi investigada utilizando-se DRX e FTIR. A temperatura inicial de decomposição dos sais de fosfônio alquílicos seguem potencialmente dois caminhos: eliminação  $\beta$  e deslocamento nucleofílico do fósforo [ $S_N(F)$ ] – refletindo ambientes múltiplos do surfactante no silicato. A decomposição da MMT tratada com sais de fosfônio origina-se também por meio de uma eliminação redutiva através da geração de um radical através da clivagem homóloga da ligação F-fenila. Geralmente, o espaço entre as lamelas da argila tem um efeito mais severo na estabilidade do surfactante fosfônio que na montmorilonita modificada com os sais quaternários de amônio convencionais. No entanto, a estabilidade térmica geral da MMT modificada com fosfônio é maior que a estabilidade térmica da MMT tratada com sais de amônio convencionais. Estas observações indicaram que além do propósito como estabilizantes convencionais, os sais de fosfônio oferecem oportunidades únicas para o processamento no estado fundido de nanocompósitos polímero / silicato.

Em um outro trabalho, Villemin e colaboradores [58] modificaram a MMT com (para, meta, orto) dicloreto de bistrifenil fosfônio metileno-benzeno e (para, meta, orto) dicloreto de bistributil fosfônio metileno-benzeno para preparar novos materiais. DRX, TGA e FT-IR foram usados para analisar o efeito da troca na superfície da bentonita e o fenômeno de esfoliação nas camadas da bentonita. Os resultados mostraram que a bentonita purificada apresentou um espaçamento basal de 13,2Å enquanto que as bentonitas modificadas apresentaram um espaçamento basal maior em torno de 18 Å com uma boa estabilidade térmica (300° - 400°C).

Hedley e colaboradores [59] estudaram a estabilidade térmica de sete argilas organofílicas utilizando técnicas como DTA, DSC, TGA em conjunto com DRX. As argilas que foram modificadas com tetrabutílfosfônio (TBP) e butiltrifenílfosfônio (BTPP) apresentaram uma estabilidade térmica maior que o octadeciltrimetilamônio (ODTMA) que modificou a argila. Portanto, no caso das

argilas tratadas com TBP e BTPP, a temperatura inicial de decomposição foi 300°C. As amostras modificadas com hexadeciltributilfosfônio (HDTBP) apresentaram uma temperatura de decomposição menor que 225°C. Em comparação, a temperatura inicial de decomposição para a ODTMA (obtida em diferentes concentrações de brometo ODTMA) oscila entre 158°C a 222°C, sendo mais alta onde a concentração de intercalante é mais baixa.

Algumas patentes [60,61] produziram MMT tratadas com uma série de sais de fosfônio, preparadas pela reação de troca catiônica do sódio por cloretos de tetraalquil fosfônio. As novas composições apresentaram propriedades e morfologia inesperadas, boa estabilidade térmica e propriedades tixotrópicas em líquidos orgânicos.

Na preparação de nanocompósitos de PTT (politrimetil tereftalato) temperaturas elevadas maiores ou igual a 265°C são requeridas para sucesso na polimerização *in situ* e processamento no estado fundido. A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PTT obtidos por polimerização *in situ* de dimetilatereftalato (DMT) e 1,3 propanediol (PDO) foi aperfeiçoada pelo uso de argila organofílica estável termicamente – Montmorilonita modificada com dodeciltrifenila fosfônio, como apresentado. A temperatura inicial de degradação térmica ( $T_i$ ), foi maior para todos nanocompósitos em comparação ao polímero puro. Entretanto, nenhuma dependência clara da  $T_i$  como uma função do teor da argila foi observada e a  $T_i$  de todos os nanocompósitos de PTT foi na faixa de 370°-375°C, não importando o teor de argila. De acordo com o aumento do teor de argila (0-4%), a massa do resíduo final em 600°C aumentou de 1-13%, o qual é um efeito promissor para a retardância de chamas devido à formação de uma camada protetora superficial [52].

### *Silanos*

Existem duas maneiras de modificar as argilas, formação de ligação covalente nas extremidades das lamelas da argila e troca iônica com cátion orgânico. A hidrofobicidade dos silicatos pode ser reduzida ou inibida por agentes de acoplamento e surfactantes: silano, titanato, borato, zirconato e

agentes de acoplamento, metalocenos e sais quaternários de amônio. Estes compostos contêm grupos funcionais do tipo: alcóxi, que apresenta afinidade com o reforço, e aminas, que apresentam afinidade química com o polímero ou tintas. Moléculas de silano podem interagir com grupos silanóis aderidos na superfície dos silicatos, incluindo a formação de pontes de hidrogênio e transferência de próton ou condensação com os grupos silanóis [62].

Seguindo Conley e Althoff [63 citado por 62], pode-se atribuir à acidez Brønsted dos caulins ou bentonitas à presença dos grupos silanóis (Si-OH), surgindo a partir da quebra da ligação Si-O. A acidez de Lewis, entretanto, é devido à presença de gibsitá octaédricas, particularmente grupos (-Al-OH). A presença destes grupos é indispensável para a modificação da bentonita com compostos capazes de se condensar dentro delas.

A modificação da superfície natural de silicato com agentes de acoplamento de silano altera o caráter hidrofílico da superfície e estende a faixa de aplicação do reforço natural. Eles podem ser usados, antes de tudo, em sistemas de polímeros não-polares ou em tintas com pastas hidrofóbicas. Em alguns casos, entretanto, a afinidade química de uma carga sólida a um sistema polimérico de caráter hidrofílico pode ser reduzida pela introdução de grupos amino hidrofílicos ou grupos mercapto, presente nos silanos [62].

O seguinte estudo teve como objetivo obter uma montmorilonita modificada com N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetóxisilano e avaliar as propriedades físico-químicas do produto. O caráter hidrofílico da superfície da bentonita foi inibida pela introdução de grupos funcionais amino de afinidade química definida a sua superfície. Análises elementares comprovaram a natureza química da modificação. A modificação da bentonita com aminossilano aumentou a estabilidade de sua dispersão em água e alterou seu ponto isoelétrico. Entretanto, as propriedades adsorptivas do material caíram. A montmorilonita não modificada apresentou uma estrutura monodispersa e a MMT modificada apresentou uma estrutura com poucos aglomerados [62].

Em um outro estudo, Ryu e colaboradores [64] prepararam a MMT com 3-aminopropiltriétoxisilano e estudaram a influência de vários solventes como meio dispersante para a graftização do aminopropilsilano entre as lamelas da

argila modificada. As amostras foram caracterizadas através FTIR, TGA, DRX. Análise do tamanho de partícula, área superficial e medidas de energia superficial foram feitas para se observar a influência dos solventes no grau de intercalação do aminosilano entre as lamelas de argila. O espaçamento médio ( $d$ ) variou com tipo de solvente. Da mesma forma, a intensidade do pico secundário caiu a partir do solvente altamente polar (água) para o solvente não-polar (tolueno). No caso dos solventes, altamente polares, o componente polar da energia de superfície forma pontes de hidrogênio com as lamelas na parte externa.

Publicações atuais sobre a modificação da MMT com silanos trifuncionais interpretam o aumento do espaçamento basal através de dois conceitos diferentes, um envolvendo interação superficial com as extremidades das lamelas de silicato [65 citado por 64] e o outro o silano graftizado entre as lamelas de silicato para formar intercalação [66 citado por 64]. A influência da energia superficial do solvente no espaçamento basal ( $d$ ) e a razão do silano adsorvido/intercalado é significativamente afetada pela energia superficial do solvente. Foi encontrado que a argila tratada com silano em meio de etilenoglicol mostra uma quantidade menor de silano intercalado, enquanto que a argila tratada em meio aquoso mostrou um valor mais alto, que indica um valor de espaçamento  $d$  mais alto. A quantidade mais alta de silano intercalada foi também calculada por TGA para o meio aquoso. Burgentzlé e colaboradores [67 citado por 62] também publicaram que a distância entre as lamelas de argila depende de ambos componentes dispersivos e polares da energia superficial do solvente. Os solventes, com menor ou igual energia superficial relativa à energia superficial da MMT, podem facilitar a molhabilidade com a MMT e, portanto, tornar possível a interação entre o silano e a superfície dos grupos hidroxilas presentes nas extremidades das lamelas de argila. A energia superficial do solvente etileno glicol ( $47,7 \text{ mN/m}$ ) é próxima da energia superficial da MMT ( $44 \text{ mJ/m}^2$ ). Entretanto, o molhamento é pobre devido ao fato de o solvente ter energia superficial maior (como a água) e induzir relativamente superfícies pobres de adsorção. Para sustentar esta afirmação, a área superficial específica de poucas amostras representativas foram medidas.

A área superficial cai a partir de 25 m<sup>2</sup>/g da argila não modificada para a argila tratada com silano em meio tolueno para 7,86 m<sup>2</sup>/g mantendo a visão em que o acesso a porosidade interna é bloqueada pela molécula graftizada sobre as extremidades das lamelas da argila. Entretanto, os solventes com alta energia superficial tais como a água, a interação entre 3-aminopropiltriéoxissilano e a extremidade das lamelas de argila é menos significativa devido ao fenômeno de baixo – molhamento e desse modo, faz o silano se difundir entre as lamelas da argila. Então a graftização do silano entre as lamelas da argila como observada por He e colaboradores [68 citado por 64] é esperada. Esta visão, mais adiante, mantida pelo leve aumento na área superficial de 25 m<sup>2</sup>/g da argila não modificada para 28,5 m<sup>2</sup>/g argila modificada com silano em meio aquoso confirma a ausência de lamelas de argila bloqueada. Enfim, o estudo demonstrou que a interação do silano com argilominerais é também influenciada pelo agente dispersante. Este pode exibir também adsorção física na superfície da argila ou intercalação entre as lamelas de argila. Então a reação de condensação entre as moléculas de silanos com as lamelas tetraédricas de Si-O de argila pode ocorrer. Porém, a graftização do silano nas extremidades das lamelas ou entre as lamelas depende da energia superficial do solvente.

Em um outro estudo, Zhao e colaboradores [69] modificaram a MMT com brometo de cetilalquiltrimetilamina. Além disso, a MMT modificada e o pó de madeira foram modificados superficialmente com agente de acoplamento, o silano, e em seguida o PVC foi processado na extrusora junto com a MMT modificada, então o efeito destes componentes nas propriedades mecânicas do compósito foram investigados. DRX, MET e MEV foram técnicas utilizadas para a observação da intercalação e dispersão da MMT modificada. FTIR e XPS foram utilizados para analisar os efeitos da modificação do reforço (pó de madeira) com o silano. Depois que o pó de madeira foi modificado com 1,5 pcr de silano, a resistência ao impacto e a resistência à tração do compósito PVC/pó de madeira aumentou 14,8% e 18,5%, respectivamente. A adição de MMT modificada não melhorou as propriedades mecânicas do compósito PVC/ pó de madeira sem tratamento com o silano, enquanto que

com a adição de 0,5% de MMT modificada a propriedade mecânica do compósito PVC - pó de madeira tratado com silano foi melhorada. A reação de graftização melhorou a compatibilidade interfacial entre os componentes produzindo melhores propriedades aos compósitos. Além disso, a adição de MMT modificada reforçou mecanicamente os compósitos. Todavia, teores mais altos de silanos com MMT modificada prejudicaram algumas propriedades por causa da fraca adesão interfacial e pontos maiores concentradores de tensão. O calorímetro de cone mostrou que a retardância à chamas e a supressão de fumaça dos compósitos foram fortemente melhoradas com a adição da MMT modificada.

Enfim, foi comprovado então em toda a literatura examinada neste trabalho, que não existe nenhum trabalho que investigasse a influência dos sais de fosfônio e agente de acoplamento silano (modificadores mais estáveis termicamente que os sais de fosfônio) na preparação de argilas organofílicas para a melhoria da estabilidade térmica de nanocompósitos de PVC plastificado, razão pela qual foi dada a continuidade ao estudo.



## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Materiais

O interesse em desenvolver nanocompósitos de PVC Plastificado existe pelo fato de que, na literatura, a maioria dos estudos está aplicada ao PVC rígido, tendo, portanto, pouquíssimas referências com relação ao PVC plastificado. Além disso, o PVC plastificado apresenta maiores problemas de estabilidade térmica com respeito ao PVC rígido, devido o teor mais alto de plastificante utilizado na sua formulação. É sabido que um problema bastante freqüente na produção de nanocompósitos de PVC / argila organofílica é a decomposição dos sais orgânicos incorporados na argila que aceleram a desidrocloração do PVC e catalisam a sua degradação prejudicando as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas do PVC.

Na tentativa de minimizar ou sanar este prejuízo causado pelos sais de amônio convencionais o projeto teve como objetivo preparar argilas organofílicas com outros tipos de modificadores orgânicos mais estáveis termicamente, ou seja, que começam a degradar em temperaturas maiores que as dos sais convencionais, buscando assim que esta nova série de modificadores orgânicos seja adequada ao PVC Plastificado. Por isso, foi feita uma pesquisa sobre outros modificadores mais estáveis termicamente que os sais convencionais para se produzir as argilas organofílicas e foram encontrados vários tipos de modificadores orgânicos mais resistentes à temperatura, ou seja, uma série de líquidos iônicos baseados em compostos de imidazólios, compostos de antimônio, compostos de fosfônio, agentes silanos, etc foi encontrada. Entretanto, a aquisição destes novos compostos não foi uma tarefa fácil porque a maioria destes compostos não é produzida comercialmente, apenas em escala laboratorial em sínteses orgânicas cujos processos são onerosos, bastante demorados e apresentam baixos rendimentos. Já os compostos que existem no mercado são compostos de custo bastante elevados. Desta maneira, foi selecionado dois tipos de sais de



fosfônio e um agente silano, compostos estes mais facilmente acessíveis para organofilização das argilas.

Além da sua alta estabilidade térmica, que pode substituir os modificadores orgânicos convencionais, os compostos de fosfônio, são líquidos iônicos (LI) com boa polaridade, menores efeitos catalíticos, estabilidade química, boa inflamabilidade e alta condutividade iônica, propriedades estas que têm gerado interesses significantes para uma grande faixa de aplicações industriais. Ademais, os líquidos iônicos podem ser produzidos com uma variedade de cátions e ânions. Os cátions orgânicos mais comuns contendo nitrogênio são derivados de imidazólio e piridínio. Outro fator importante dos LIs é a possibilidade de mudar as propriedades por variar as estruturas dos cátions e dos ânions. Como o número de cátions e ânions possíveis pode variar consideravelmente, conseqüentemente o número de aplicações possíveis também pode variar. Uma aplicação muito recente dos LIs são como aditivos plastificantes para o PVC em substituição aos aditivos plastificantes convencionais [48]. Os plastificantes convencionais estão geralmente associados a um número de problemas potenciais, como por exemplo, compatibilidade limitada, baixa estabilidade em altas temperaturas ou quando expostos aos raios UV, lubrificidade diminuída em temperaturas baixas, baixa inflamabilidade e migração de aditivos são alguns dos desafios técnicos comuns na indústria dos plastificantes.

Os aminosilanos, com fórmula geral  $H_2N-R-Si-(OR')_3$ , são compostos híbridos orgânicos-inorgânicos que apresentam um grupo aminofuncional na cadeia orgânica responsável por alta reatividade das moléculas básicas do aminosilano. A razão pela qual foi escolhido o agente silano para a organofilização das argilas é que a reação ácido-base dos compostos de silano favorece a melhoria de propriedades importantes dos polímeros, tais como, adesão interfacial, retardância de chamas e supressão de fumaça, bem como para a organofilização de argilas usadas em nanocompósitos polímero/argila.

Então, os materiais a serem utilizados para o desenvolvimento da pesquisa foram:

#### 6.1.1. Poli Cloreto de Vinila (PVC)

O PVC tipo NORVIC®SP1000, fornecido pela Braskem – SP, Unidade de vinílicos. O NORVIC®SP1000 é um homopolímero de PVC de uso geral, obtido pelo processo de polimerização em suspensão, de elevada porosidade e distribuição granulométrica estreita. É destinado a produtos rígidos e plastificados e apresenta rápida absorção de plastificantes, boa processabilidade, alta transparência e brilho, boa estabilidade térmica, boa coloração inicial e baixo teor de “fish eyes”. A resina SP 1000 é inerte e não apresenta toxidez, pois na composição de sua formulação não são utilizados aditivos tóxicos. Esta apresenta aplicações em extrusão de perfis rígidos, extrusão de mangueiras e perfis plastificados, extrusão de isolamento de fios e cabos elétricos e extrusão de calandragem de filmes e laminados semi-rígidos e plastificados [7]. As propriedades do PVC são apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Propriedades do PVC NORVIC®SP 1000 [7].

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>	<b>Unidades</b>	<b>Método de Análise</b>
Valor K	65 ± 1	-	DIN 53726
Materiais Voláteis	≤ 0,3	%	JIS K-6721
Granulometria > 250µm	≤ 1	%	ASTM D-1921-A
Granulometria > 63µm	≤ 95	%	ASTM D-1921-A
Densidade Volumétrica	0,52 ± 0,03	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-1895-A

#### 6.1.2 Plastificante (DOP)

DOP (dioctil ftalato), fornecido pela ELEKEIROZ, é o ftalato mais utilizado para plastificação do PVC e numerosas outras resinas e pode ser

aplicado na maioria das formulações do PVC. O DOP representa mais de 50% do total de plastificantes produzidos no mundo. É um plastificante responsável pela atenuação das ligações dipolo-dipolo em meio às cadeias poliméricas, causando um aumento da distância entre as cadeias. Encontra uso em praticamente todos os processos de transformação, como calandragem, espalmagem, extrusão, injeção, moldagem rotacional, graças à sua eficiência e estabilidade, baixa volatilidade, excelentes características dielétricas, resistência ao calor e à luz ultravioleta e baixa solubilidade em água. É compatível com a maioria das resinas sintéticas. Não é compatível com o acetato e butirato de celulose e resinas epóxi. Devido as suas características é utilizado em aplicações que necessitem de boa permanência, flexibilidade, resistência à intempéries, durabilidades e excelentes propriedades dielétricas, dentre suas principais aplicações, destacam-se mangueiras e perfis plásticos, tintas, vernizes, pisos vinílicos, adesivos, solado de calçados, estofamento de carros e móveis, revestimento de fios e cabos elétricos, simuladores de tecido humano, tubos [7]. A Figura 6.1 apresenta a estrutura química do DOP.

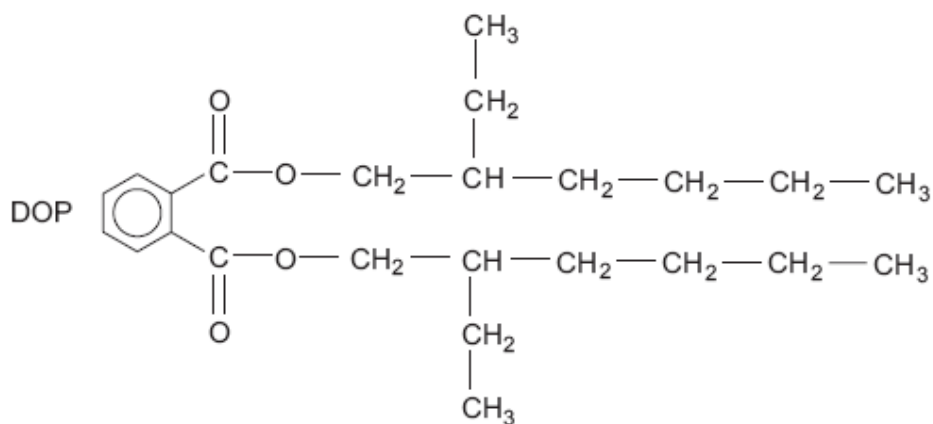


Figura 6.1 – Estrutura química do DOP [7].

As propriedades do DOP são apresentadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Propriedades do DOP [7].

<b>Propriedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
Fórmula Química		C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
Peso Molecular	g/mol	390
Densidade 20/4 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,980-0,986
Índice de Refração, 25 °C		1,484±0,002
Ponto de Fulgor	°C	216
Viscosidade, 25 °C	cP	57
Ponto de ebulição	°C	370
Estado Físico		Líquido

#### 6.1.3 Estabilizantes Térmicos Ba / Zn

Estabilizante térmico a base de Ba/Zn, com nome comercial Markstab 5000, fornecido pela Inbra Indústrias Químicas Ltda, é recomendado pelo fabricante para utilização em compostos de PVC plastificado, conferindo além de excelente transparência, boa estabilidade térmica e a luz [71].

O zinco possui forte efeito de captura do íon cloreto lábil livre. O bário, por sua vez, é bastante efetivo na estabilização desse cloro livre. Atualmente, é crescente a utilização de compostos à base de bário e zinco em aplicações em compostos para fios e cabos elétricos, tubos, conexões e perfis rígidos, brinquedos, bolsas de soro e sangue [7].

#### 6.1.4 Lubrificante

Ácido esteárico (estearina) de nome comercial BAROLUB FTA, fornecido pela Bärlocher, é um lubrificante externo fundamentalmente indicado para o uso em PVC rígido e plastificado. Este foi utilizado como lubrificante externo para facilitar o movimento relativo entre a massa

polimérica e as superfícies metálicas dos equipamentos de processamento, tais como, roscas, cilindros e matrizes. Possui um forte efeito lubrificante e desmoldante, é utilizado como complemento a lubrificantes internos [71]. Suas propriedades estão descritas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Propriedades da estearina [71].

<b><i>Propriedades</i></b>	Valores
Aparência	Pó ou escamas
Ponto de Fusão	59 <sup>o</sup> C
Índice de acidez	205 mgKOH/g

#### 6.1.5 Argilas

As argilas montmorilonitas utilizadas no projeto foram: a argila Cloisite ® Na<sup>+</sup>, com capacidade de troca de cátions de 92meq/100g, fornecida pela Southern Clay Company (Estados Unidos) e a argila Nanocor ® Na<sup>+</sup>, com capacidade de troca de cátions de 145 meq/100g, fornecida pela Nanocor Company (China) para posterior modificação. Além destas, a argila Cloisite 30B, fornecida pela Southern Clay Company, também foi utilizada no projeto para se ter um parâmetro de comparação com respeito às argilas modificadas posteriormente com a nova série de modificadores orgânicos.

As argilas organofílicas foram obtidas a partir das montmorilonitas sódicas (CloisiteNa<sup>+</sup> e NanocorNa<sup>+</sup>) e do tratamento químico com uma nova série de modificadores orgânicos mais estáveis termicamente.

#### 6.1.6 Modificadores Orgânicos

Os modificadores orgânicos utilizados para a organofilização das argilas montmorilonitas foram:

- a) sal de fosfônio denominado **tetradeciltrihexila fosfônio brometo**, (*Fosfônio 1*), de nome comercial CYPHOS IL 102, fornecido pela Cytec indústrias, cuja fórmula química é  $[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})]^+ [Br]^-$  e estrutura química é mostrada a seguir:

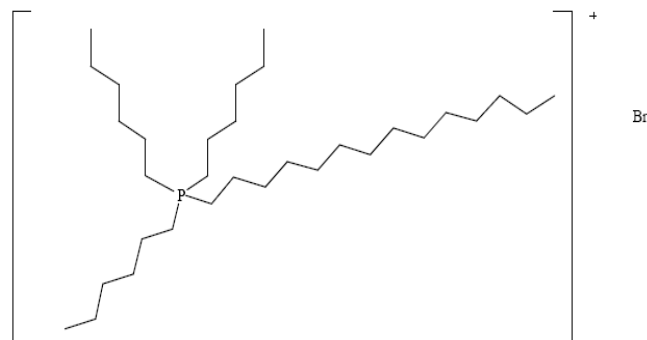


Figura 6.2 – Estrutura do sal de fosfônio [72].

O sal de fosfônio é um íon líquido levemente viscoso a temperatura ambiente e apresenta uma coloração amarelada. É menos denso que a água e pode dissolver 8% em água. Quando seco, é totalmente miscível em solventes orgânicos, tais como, hexano, tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano. Este sal tem a propriedade única de miscibilidade que pode ser utilizada para separar produtos orgânicos a partir de catalisadores metálicos e sais inorgânicos. Apresentam estabilidade térmica maior que os sais quaternários de amônio convencionais e alquilimidazólios [72].

- b) O sal de fosfônio o **butiltrifenilfosfônio brometo**, (*Fosfônio 2*), fornecido pela Cytec Industries. Este composto apresenta a seguinte estrutura química:

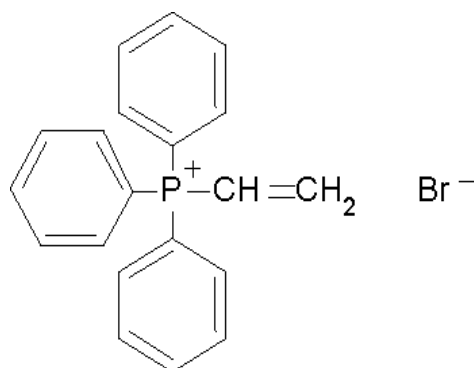


Figura 6.3 – Estrutura química do butiltrifenilfosfônio brometo [72].

- c) Um agente de acoplamento denominado **3-aminopropilmetildietoxissilano** YH-62 de fórmula química  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  fornecido pela Sigma-Aldrich.

Os aminosilanos são agentes de acoplamento que dentre as suas funções aperfeiçoam as propriedades dos compósitos devido às interações ácido-base de Lewis que são importantes para aumentar a adesão interfacial. Estas reações de ácido - base de Lewis também favorecem a retardância à chamas e supressão de fumaça [69]. A figura mostra a estrutura química do aminopropilmetildietoxissilano.

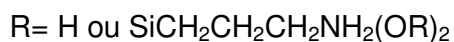
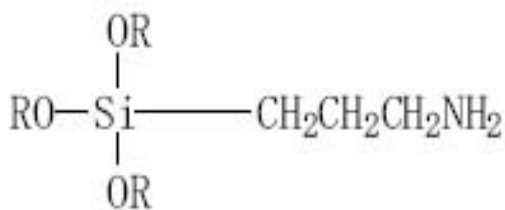


Figura 6.4 – Estrutura química do aminopropilmetildietoxissilano [69].

- d) Sal quaternário de amônio com um grupo funcional OH presente na argila Cloisite 30B para fins de comparação.

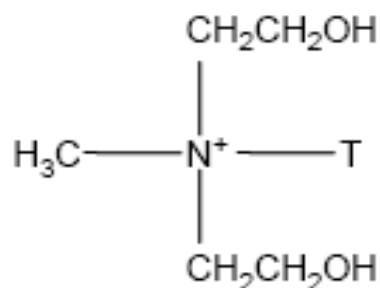


Figura 6.5 – Estrutura química do modificador orgânico intercalado entre as lamelas da argila comercial Cloisite 30B, fornecida pela Southern Clays Co.

## 6.2 Métodos

### 6.2.1 Modificação da Argila Montmorilonita

A nova série de modificadores orgânicos foi incorporada às argilas montmorilonitas para se produzir as argilas organofílicas. Estas foram obtidas a partir das montmorilonitas sódicas (CloisiteNa<sup>+</sup> e NanocorNa<sup>+</sup>) e do tratamento de superfícies com os modificadores orgânicos.

Os modificadores orgânicos, Fosfônio 1 e Aminosilano não são solúveis completamente em água, como no caso dos sais quaternários de amônio convencionais, pois são líquidos viscosos com densidades menores que a densidade da água. Então inicialmente, antes de serem incorporadas as argilas montmorilonitas na solução, estes dois modificadores foram dissolvidos separadamente em uma solução contendo água destilada e álcool a temperatura de 60°- 80°C, numa proporção de 1:1 e 1:3, para o Fosfônio e o Aminosilano, respectivamente. Já o Fosfônio 2 foi dissolvido diretamente em água destilada sob temperatura 60°- 80°C, antes de serem incorporadas as argilas na solução, uma vez que este modificador tem um aspecto pulverulento e não de um líquido viscoso como os casos anteriores [60, 61].

Uma vez dissolvidos os modificadores, as argilas foram dispersas separadamente em uma outra solução de água destilada, e/ou álcool. Em seguida, a solução contendo os modificadores foi adicionada, aos poucos,



nesta solução em um Bécker de 1000 ml. A solução total foi mantida sob agitação mecânica por 3 horas e sob temperatura entre 60°-80°C, para garantir uma melhor homogeneização do sistema, através de um agitador mecânico modelo IKA-WERKE EuroStar Power e o bécker de 1000 ml com a solução total foi mantido também sob aquecimento constante em uma placa de aquecimento tipo IKA Modelo C-MAG HS7. Feito isto, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 10 minutos. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado numa centrífuga e em seguida foi lavado de 3 a 6 vezes com a solução inicial, água e/ou álcool, para retirar o excesso de modificador orgânico [60, 61].

Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a vácuo a 60°C por um período de 24-48 horas. Em seguida, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio do almofariz até obter materiais pulverulentos, os quais, em seguida, foram passados em peneira ABNT n° 200 (D=0,074 mm) para serem posteriormente caracterizados [9,22]. O esquema a seguir resume as etapas de preparação.

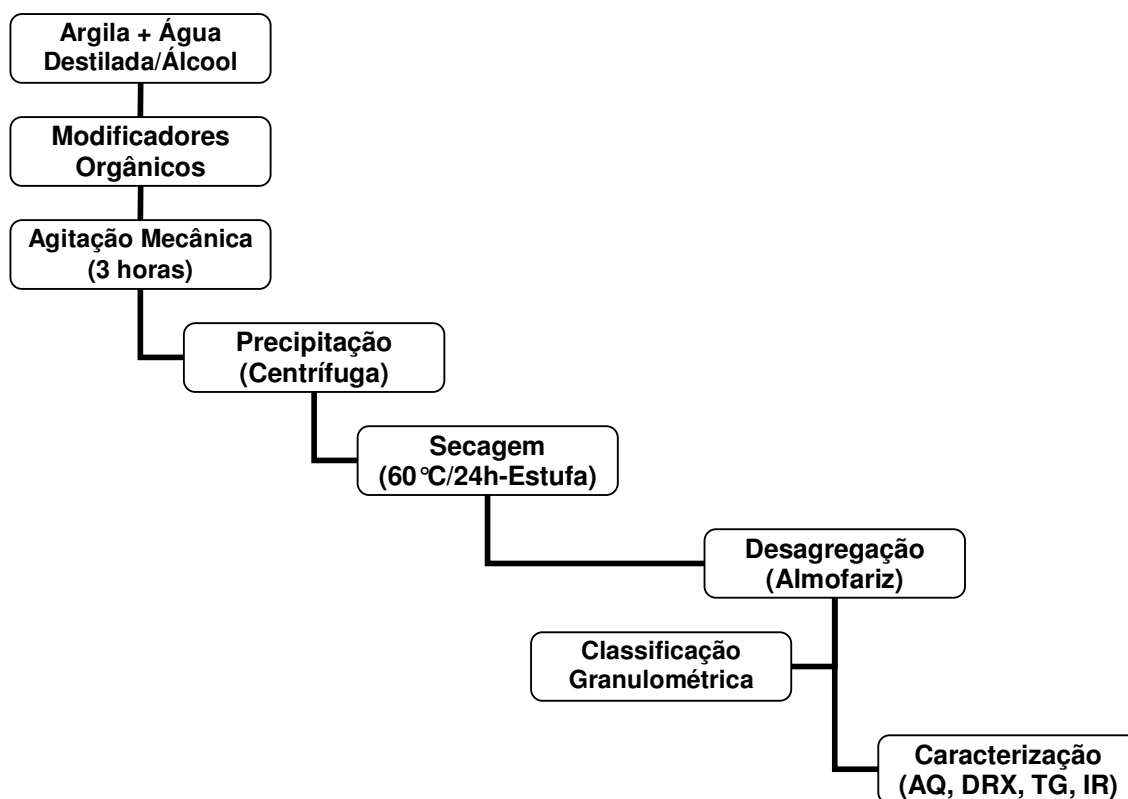


Figura 6.6– Diagrama esquemático das etapas de organofilização das argilas.

## 6.2.2 Preparação de misturas de resinas de PVC com aditivos

A formulação do composto de PVC plastificado foi definida pela empresa Braskem / Unidade Vinílicos, formulação esta destinada a aplicações para cabos e fios elétricos. A formulação definida, com orientação da Braskem, para o desenvolvimento do projeto está apresentada na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Formulação do composto de PVC.

<b><i>Materiais</i></b>	<b><i>PCR</i></b>	<b><i>(% em massa)</i></b>
Resina SP 1000	100	70,1
Plastificante (DOP)	40	28,0
Estabilizante (Ba/Zn)	2,5	1,8
Lubrificante Externo (Estearina)	0,2	0,1

Segundo a literatura [73], o PVC com 25 pcr de DOP incorporado apresenta um módulo de 22,8 MPa que é classificado como PVC semi-rígido. Entre 35 pcr e 85 pcr de DOP, o módulo é de 4,48 MPa e o PVC é considerado plastificado. Portanto, essa formulação acima é aceita como plastificado pela empresa.

### 6.2.2.1 Misturador Interno

A utilização prática de resinas de PVC para manufatura de produtos, salvo em situações extremamente especiais, demanda sua mistura com aditivos. A mistura da resina de PVC com os aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos do tipo batedeira, também denominados turbomisturadores ou misturadores de alta velocidade. Esses misturadores consistem basicamente em uma câmara cilíndrica em cujo fundo são instaladas pás de mistura, para as quais cada fabricante define uma geometria particular.

As pás de mistura são movimentadas por motores elétricos potentes, capazes de fazê-las girar em altas velocidades, necessárias para a efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes. A câmara cilíndrica tem em seu topo uma tampa dotada de aberturas pelas quais os aditivos podem ser inseridos conforme seqüência de mistura desejada. A Figura 6.7 mostra um esquema de misturador intensivo [7].

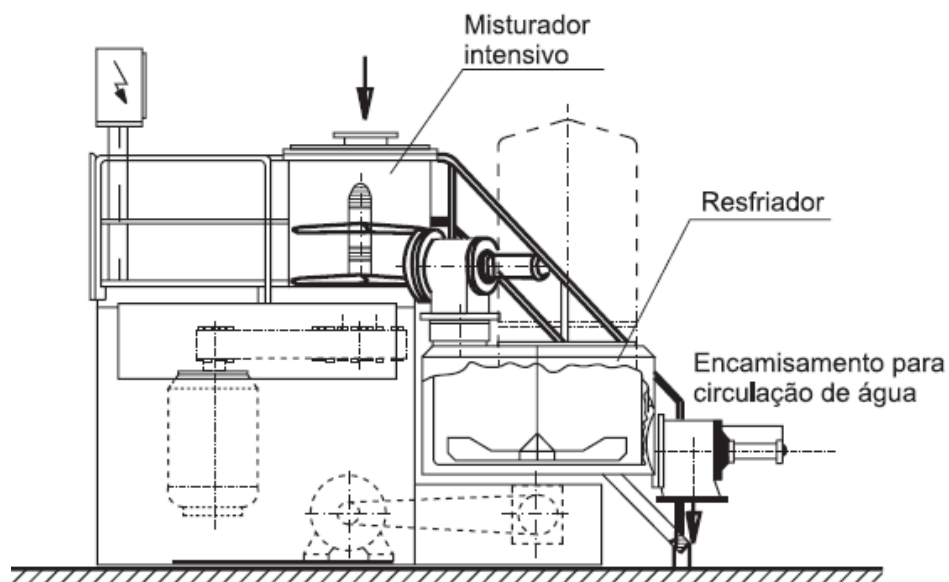


Figura 6.7– Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador vertical [7].

Sendo assim, primeiramente 100 pcr da resina de suspensão PVC NORVIC® SP 1000; 0,2 pcr de lubrificante externo (estearina) e 2,5 pcr de estabilizante térmico (Ba/Zn) foram adicionados na câmara cilíndrica do misturador intensivo, com resfriador vertical da MECANOPLAST modelo ML-09, em alta velocidade, até que a temperatura da massa atingisse entre 80° e 90°C. Nessa faixa de temperatura a resina tem sua porosidade completamente aberta, sendo receptiva à incorporação dos aditivos líquidos e plastificantes, que devem ser lentamente adicionados à mistura em velocidade reduzida. Desta forma, 40 pcr de plastificante (DOP) foi adicionado e a mistura prosseguiu até que a temperatura atingisse 110°C.

Por fim, o composto de PVC plastificado foi descarregado para o resfriador, onde foi resfriado a 40°C.

### **6.2.3 Preparação dos Nanocompósitos por Reômetro de Torque - CTI / Braskem Unidade de Vinílicos SP**

Uma vez a argila modificada organicamente e caracterizada, a próxima etapa foi incorporá-la a matriz polimérica para a preparação dos nanocompósitos de PVC / argila organofílica. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação no estado fundido, usando um reômetro de torque marca HAAKE modelo Rheomix 600 p com rotores do tipo Roller. A reometria de torque consiste em submeter a mistura, em uma câmara fechada, volume de 69 cm<sup>3</sup>, com rotores em movimento e dotada de aquecimento.

Placas de 2 mm e 3mm de espessura foram confeccionadas. As amostras foram retiradas do reômetro de torque e logo em seguida submetidas à compressão em uma prensa automática Luxor modelo LPB-R de 37 toneladas à 170°C, 5 minutos e 20 MPa e resfriamento a temperatura ambiente, para posterior avaliação da morfologia (DRX e MET) e avaliação de propriedades mecânicas. Além disso, um estudo de gelificação e fusão foi feito para o composto (ou seja, para apenas o PVC com aditivos e sem argilas), no reômetro de torque marca HAAKE, para se conhecer o comportamento de gelificação e fusão do composto formulado, uma vez que não se tem um padrão deste comportamento devido à versatilidade de formulações para esta resina de suspensão de PVC.

### **6.2.4 Preparação dos nanocompósitos por Extrusão (CTI – Braskem Unidade de Vinílicos SP)**

#### *6.2.4.1 Extrusora Mono-Rosca*

Os nanocompósitos foram preparados também por meio de uma extrusora mono-roscas. O Centro de Tecnologia e Inovação da Unidade de Vinílicos em São Paulo conta com uma extrusora mono-roscas granuladora Miotto, modelo EM 03/30, ver perfil de rosca na Figura 6.8 a seguir, e  $D=25\text{mm}$ . As condições utilizadas foram: rotação de 80 rpm e perfil de temperatura: 140 °C, 150 °C e 160 °C, condições estas para padrões flexíveis determinadas pela empresa.

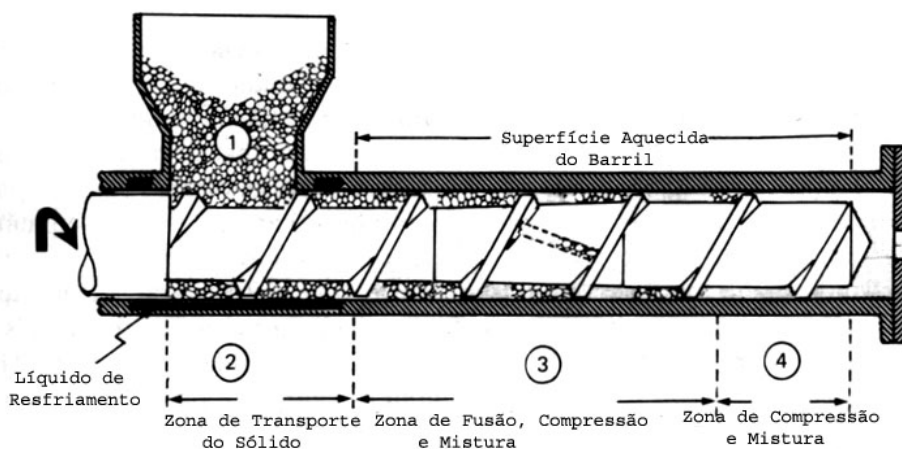


Figura 6.8 – Perfil de Rosca Única: 1, 2 e 3 – Controle de partículas sólidas; 3 – Zonas de Fusão, Compressão e Mistura; 4 – Zonas de Compressão e Mistura; 3 e 4 – Devolatilização (Se necessário).

Uma outra condição de processamento foi adotada com o intuito de melhorar o cisalhamento dentro da rosca: uma tela foi inserida na saída da rosca da extrusora. Com este procedimento, o material permanece mais tempo dentro da rosca aumentando-se o tempo de residência, e conseqüentemente a contra - pressão, melhorando então o cisalhamento. Este procedimento foi adotado para posterior avaliação da morfologia dos nanocompósitos (DRX e MET).

#### *6.2.4.2 Extrusora Perfil Brabender*

Os nanocompósitos foram preparados também por meio de uma extrusora perfil tipo Brabender Modelo 557-2804 acoplada no reômetro de torque, com taxa de compressão 4:1 e diâmetro 25 mm., também em função da quantidade limitada de material existente, para se avaliar inicialmente o comportamento morfológico sob estas condições.

Para passar o material nesta extrusora não foi possível utilizá-lo em pó, uma vez que é um material de difícil escoamento devido à quantidade de DOP (plastificante) ser mais elevada (40 pcr). Para isso, passou-se o pó na extrusora maior (mono-rosca com 25 mm de diâmetro) e o material foi obtido em pellets. Em seguida passou-se o material na extrusora do Haake para obter-se o perfil. Em seguida, levou-se à prensa a 170°C, 20 MPa e 5 minutos para formar placas de 2 mm de espessura para avaliação da esfoliação em raios X e MET.

#### **6.2.5 Preparação dos corpos de prova**

Os pellets produzidos na extrusora foram levados a uma calandra MECANOPLAST Modelo C400-I, a uma temperatura 160°C, 20 rpm por 2 minutos. Logo em seguida o perfil formado foi levado a uma prensa automática Luxor modelo LPB-R de 37 toneladas e submetidos à compressão a uma temperatura de 170°C a uma tensão de 20 MPa por 5 minutos para produção de placas de 3 mm de espessura e em seguida, levadas ao resfriamento a temperatura ambiente.

Os corpos de prova foram estampados utilizando um estampador pneumático Ceast utilizando as cunhas de corte com o formato normalizado para o tipo de ensaio desejado. Medidas de caracterização morfológica e propriedades físicas foram realizadas a partir de amostras confeccionadas pelo corte destas placas.

## 6.2.6 Caracterização do PVC

### 6.2.6.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC) da resina de PVC

Já que existe uma preocupação com a degradação do PVC, a determinação da massa molar e a distribuição de massas molares foi realizada para se obter informações sobre o peso molecular do PVC. O ensaio de cromatografia de permeação em gel foi realizado pelo CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimentos de Materiais) utilizando o cromatógrafo da Waters.

Inicialmente, a resina sem aditivos foi solubilizada em tetrahidrofurano, após 1 hora o polímero foi filtrado em um filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  e, em seguida, injetado no cromatógrafo, com as seguintes condições: volume de injeção de 100  $\mu\text{L}$ , vazão de 1 mL/min e temperatura das colunas de 40°C. Por este ensaio foram obtidos valores de massa molar e a curva de distribuição de massas molares.

## 6.2.7 Caracterização da Argila Montmorilonita

### 6.2.7.1 Difração de Raios X

As estruturas das argilas e dos nanocompósitos foram caracterizadas, inicialmente, por Difração de Raios X, através do cálculo da distância interplanar. Por monitorar a posição, a forma e a intensidade das reflexões basais a partir das camadas de silicato distribuídas, a estrutura do nanocompósito pode ser identificada (intercalada ou esfoliada). A penetração das cadeias poliméricas aumenta o espaço interlamelar, em comparação ao espaçamento da argila organofílica usada, levando a uma modificação do pico de difração para valores mais baixos de ângulos e espaçamento interlamelar sendo relacionado através da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.1)$$

onde  $n=1$ ,  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação de raios X usado no experimento,  $d$  o espaçamento entre os planos de rede difracional e  $\theta$  é o ângulo de difração medido [74].

A caracterização das argilas foi realizada pela identificação das fases presentes e do espaçamento interlamelar e pela determinação da temperatura de degradação dos íons orgânicos (para as argilas organofílicas) através do TGA, técnica esta a ser descrita posteriormente.

Para a determinação das fases presentes nas argilas foi utilizado um Difratorômetro de Raios X RIGAKU modelo Geigerflex operando no intervalo de  $2\theta=1,7^\circ$  a  $75^\circ$ , a uma velocidade de  $0,25^\circ/\text{min}$ , utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com filtro  $\text{K}\beta$  de Ni. Foi utilizada uma tensão de 40kV e corrente de 25mA. O mesmo equipamento foi utilizado para a identificação do espaçamento interlamelar, operando no intervalo de  $2\theta=1,7^\circ$  a  $10^\circ$ , a uma velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ .

#### 6.2.7.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X

Trata-se de uma técnica extremamente útil, principalmente, para determinação de constituição química em amostras cerâmicas e metálicas, mas também em polímeros. Um espectro de fluorescência de raios X permite detectar a presença de átomos que participam de moléculas de aditivos, catalisadores, cargas minerais, etc., permitindo sua determinação qualitativa e quantitativa, como análise de rotina [75].

Uma variedade de íons metálicos existentes nas argilas naturais, e os produtos de degradação destes constituintes podem acelerar (ou catalisar) várias reações e processos de formação de cor no polímero, comprometendo as propriedades finais dos nanocompósitos PVC / argila, por esta razão foi feita a análise química por fluorescência de raios X das argilas não – modificadas (Cloisite  $\text{Na}^+$  e Nanocor  $\text{Na}^+$ ). Os ensaios foram realizados pela empresa Saint-Gobain, com o intuito de se conhecer previamente os elementos químicos presentes na composição de cada argila. A análise química foi feita pelo



método da Pastilha Fundida, em equipamento PW 1400 Philips, utilizando curvas de calibração com padrões NIST, BCS e IPT.

#### *6.2.7.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma ferramenta poderosa na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estruturas de macromoléculas. A técnica de caracterização de materiais por FTIR baseia-se na medida da frequência e intensidade de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra [75].

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada neste trabalho para caracterização das argilas modificadas identificando a presença de grupos químicos para confirmar a organofiliação, através de absorções características dos respectivos grupamentos químicos. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Os espectros de absorção foram obtidos na faixa de número de onda compreendido entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram confeccionadas em forma de pastilhas de KBr prensadas medindo 2 mm de espessura para as argilas e em forma de filmes para as amostras poliméricas.

#### *6.2.7.4 Termogravimetria*

A Termogravimetria (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar nas massas das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. Os experimentos para se avaliar as variações de massa de

um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa da amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como, desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc; ou deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultando em processos que envolve ganho de massa, tais como: absorção, oxidação de liga ou metais e óleos etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TGA são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais [75].

Deste modo, a estabilidade térmica das argilas modificadas e não-modificadas e dos nanocompósitos foi determinada num analisador termogravimétrico TGA Hi-Res modelo 2950 da TA Instruments, em atmosfera de N<sub>2</sub>, com uma taxa de aquecimento de 20°C/ min e temperatura variando de 25° a 900°C.

## **6.2.8 Propriedades – Estabilidade Térmica**

### *6.2.8.1 Metrastat TestSystem – Determinação de degradação térmica do PVC, seus compostos e polímeros em geral.*

A estabilidade térmica via estufa Metrastat é um método instrumental que permite identificar o início da reação de degradação de polímeros através da fluorescência e não somente pela descoloração aparente do material (ver

Apêndice B). O Centro de Tecnologia e Inovação da Unidade de Vinílicos em São Paulo conta com uma estufa MetraStat Testsystem IR7-B para análise de estabilidade térmica de polímeros, equipada com sistema para aquisição de imagens: software para avaliação FluoScan, scanner com luz tipo D65 para avaliações em região visível, scanner com luz UV (Max. 365nm) para avaliação de fluorescência de amostras [76]. As Figuras 6.9 e 6.10 a seguir ilustram o equipamento.

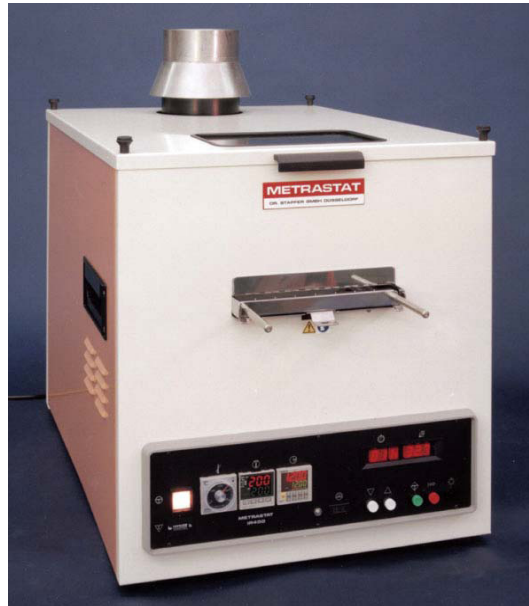


Figura 6.9 – Estufa MetraStrat [76].



Figura 6.10 – Sistema para aquisição de imagens: Scanner e Software [76].

O sistema FluoScan, Figura 6.9 anterior, permite avaliar dois tipos de amostras: gradualmente degradadas e seqüencialmente degradadas. As amostras gradualmente degradadas são amostras em tiras expostas ao calor ao longo de seu comprimento. Neste caso, as amostras devem ser ensaiadas na estufa Metrastat onde a temperatura é constante ao longo do tempo e estas são removidas vagorosamente, sob velocidade constante. As amostras seqüencialmente degradadas são uma série de sub-amostras individuais, onde cada uma pode ser avaliada separadamente. Como exemplos para uso deste tipo podem ser amostras expostas ao intemperismo e avaliadas de tempos em tempos ou amostras retiradas durante o ensaio de estabilidade térmica dinâmica (geralmente em calandras) [76].

A avaliação das amostras pode ser feita através de gráficos específicos para medida de cor, como CIE  $L^*a^*b^*$ , RGB, CMY, CIE, SYZ, CIE  $L^*C^*h$ , Yellowness Índex,  $\Delta E$ , Whitness índex e cada uma destas coordenadas individuais [76].

Dependendo da região de avaliação, visível ou UV, a interpretação através das coordenadas específicas para medida de cor pode representar diferentes resultados para as amostras. Como por exemplo, o  $\Delta E$  (CIE  $L^*a^*b^*$ ) representa, na região visível, a crescente descoloração do material durante a degradação. Na região UV, a coordenada CIE  $L^*$  (lightness) representa a quantidade de luz UV emitida, portanto, a região de maior emissão de fluorescência (maior lightness) corresponde ao início do processo de degradação do material [76], ver apêndice B, página 191.

Sendo assim, as amostras (pellets produzidos a partir da extrusão) foram calandradas a uma temperatura de 160°C e em seguida foram levadas à estufa Metrastat a uma temperatura de 190°C por 60 minutos. Este tipo de amostras são gradualmente degradadas e expostas ao calor ao longo de seu comprimento, velocidade e temperatura constante ao longo do tempo e removidas vagorosamente para em seguida avaliar as reações de degradação.

## 6.2.9 Propriedades – Retardância à Chamas

### 6.2.9.1 Limite de Índice de Oxigênio (LOI)

Este teste foi primeiro proposto em 1966 por Fenimore e Martin e é utilizado para indicar a flamabilidade relativa dos materiais. O valor de LOI é definido como a concentração mínima de oxigênio [O<sub>2</sub>] na mistura oxigênio / Nitrogênio [O<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>] capaz de manter a combustão com chama do material por 3 minutos ou consumi-la em um comprimento de 5 cm da amostra com esta disposta em posição vertical (o topo da amostra em teste é inflamado com fogo) [77]. O Limite de Índice de Oxigênio é (LOI) é expresso como:

$$\text{LOI} = 100 [\text{O}_2] / [\text{O}_2] + [\text{N}_2] \quad (6.2)$$

A Figura 6.11 ilustra o aparelho para medida de LOI.

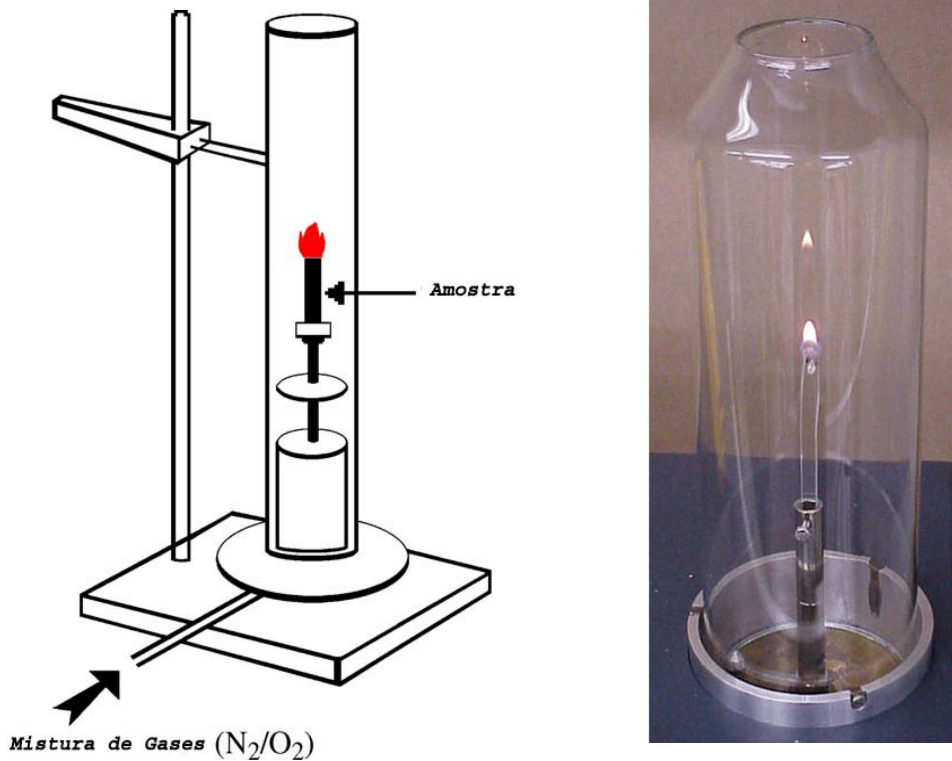


Figura 6.11 – Aparelho para medida de LOI [77].

A mistura de gases flui através da chaminé de vidro e é homogeneizada, depois de 30s de purgamento, o topo da amostra é acesa como uma vela. Como o ar contém 21% de oxigênio, materiais com um LOI abaixo de 21% são classificados como materiais combustíveis, já aqueles com LOI acima de 21% são classificados como auto-extingüíveis, pois sua combustão não pode ser mantida em temperatura ambiente sem uma contribuição de energia externa. Os materiais que apresentam maiores LOI são os que apresentam melhor propriedade de retardância de chamas [77].

Embora este teste seja considerado não muito sofisticado, hoje em dia, devido o desenvolvimento e padronização de métodos mais elaborados, é considerado um dos métodos mais importante no controle de qualidade na indústria de plásticos.

#### *6.2.9.2 Calorímetro de Cone*

O calorímetro de cone é considerado um equipamento de nova geração para o estudo do comportamento do calor liberado e comportamento de emissão de fumaça de materiais poliméricos.

O ensaio é padronizado pela norma ASTM E 1352 (82) e ISO 5660 (83). O princípio do calorímetro de cone é baseado na medida de queda de concentração de oxigênio em gases de combustão de uma amostra sujeita a um dado fluxo de calor (em geral de 10 kW/m<sup>2</sup> a 100 kW/m<sup>2</sup>). A amostra (100 x 100 x 3mm<sup>3</sup>) é colocada em uma célula de carga para avaliar a evolução da perda de massa durante o experimento. Um aquecedor elétrico cônico irradia uniformemente a amostra de cima e a combustão é provocada por uma faísca elétrica. A combustão dos gases produzida passa através de um cone aquecedor e são capturados por meio de um tubo exaustor com um ventilador e um toldo. O fluxo de gás, oxigênio, concentração de CO e CO<sub>2</sub> e densidade de fumaça são medidos no tubo exaustor [77].

Os parâmetros principais obtidos a partir do calorímetro de cone são divididos em três tipos. O primeiro, é o parâmetro de liberação de calor

incluindo taxa de calor liberado, calor liberado total e combustão efetiva do calor; o segundo é o parâmetro de emissão de fumaça incluindo a taxa de produção de fumaça, produção total de fumaça e área de extinção de fumaça; o último é o parâmetro de decomposição do fogo, incluindo taxa de perda de massa e perda de massa [38]. A Figura 6.12 ilustra o equipamento.

O ensaio foi realizado na Universidade de Maryland, Nordeste dos EUA, no Departamento de Proteção ao Fogo.

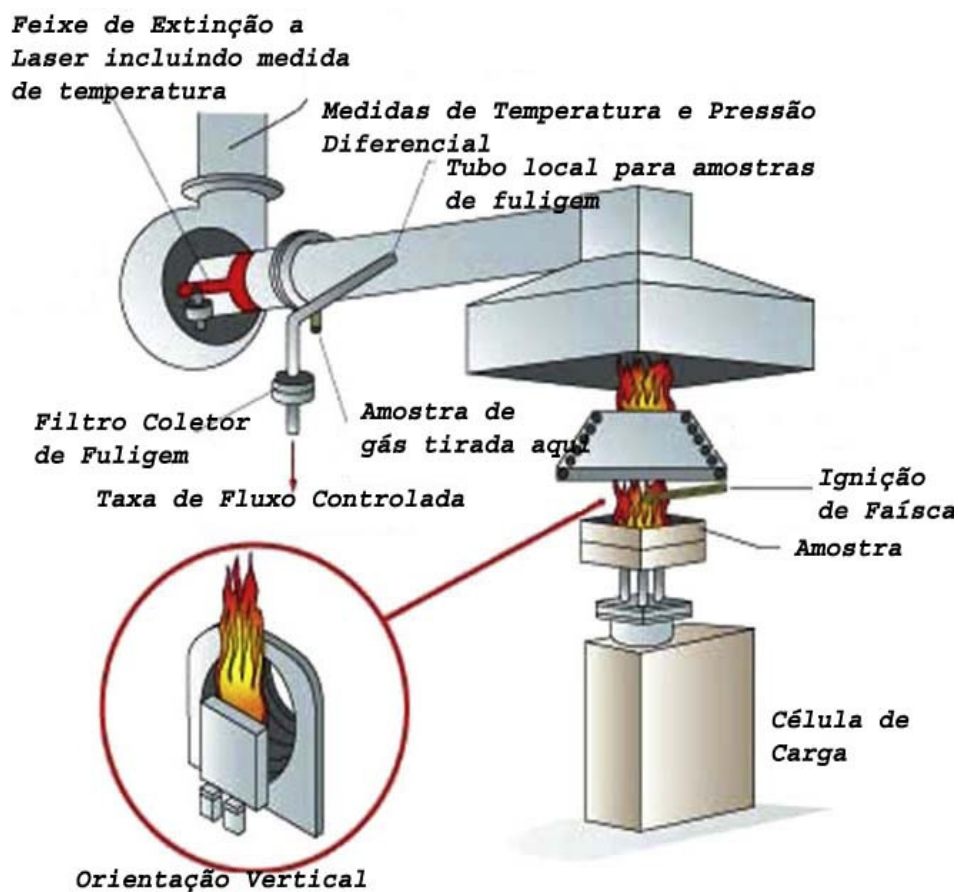


Figura 6.12 – Equipamento Calorímetro de Cone [77].

## 6.2.10 Propriedades Mecânicas

### 6.2.10.1 Ensaio de resistência mecânica sob tração

Uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, a uma velocidade de 500 mm /min, foi utilizada para os ensaios de tração. O ensaio foi conduzido na temperatura ambiente de  $23 \pm 2^\circ \text{C}$ , e umidade relativa de  $55 \pm 10\%$ , com célula de carga de 5 kN, com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Um extensômetro, com abertura de 25 mm, foi utilizado para obtenção dos valores do módulo e da deformação no escoamento.

O dessecador com os corpos de prova obtidos após moldagem por compressão foi acondicionado no ambiente de ensaio por pelo menos 48 horas antes da realização deste de acordo com a norma ASTM D 638 e D 6113. As dimensões dos corpos de prova foram classificadas como tipo IV com 11,5 mm de comprimento e 3 mm de espessura. E os corpos de prova para o ensaio do calorímetro de cone foram placas com dimensões 100 x 100 e 3 mm de espessura. As propriedades mecânicas determinadas foram: tensão no escoamento, deformação no escoamento, módulo de elasticidade, tensão na ruptura e deformação na ruptura. Esses valores foram obtidos a partir da média e desvio-padrão de dez corpos de prova ensaiados.

## **6.2.11 Caracterização dos Nanocompósitos**

### *6.2.11.1 Difração de Raios X*

A caracterização dos nanocompósitos PVC plastificado/ argila organofílica também foi realizada por difração de raios x visando identificar o tipo de estrutura formada no compósito.

### *6.2.11.2 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A caracterização da morfologia dos nanocompósitos de PVC plastificado/ argila organofílica foi realizada para visualizar a dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica e estimar seu tamanho e fator de forma.



Ela foi analisada pela observação de imagens obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), marca PHILIPS CM 120, operando a uma voltagem de aceleração de 120kV. Os corpos de prova foram removidos de uma parte das placas de 3mm confeccionadas e em seguida foram submetidos ao “trimming” (corte na forma de trapézio) por um ultramicrotomo.

Posteriormente, as amostras foram criogenicamente microtomadas (cryoultramicrotoming), ou seja, cortadas em seções ultrafinas, 25nm de espessura, com facas de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, em torno de - 50°C. Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontraram imersas em uma solução de DMSO:água (3:2). As imagens observadas no microscópio foram obtidas por meio de filmes digitais.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Avaliação das características físico-químicas do Poli (Cloro de Vinila)

#### 7.1.1 Cromatografia de permeação em gel de resina de PVC

Por este ensaio foram obtidos valores de massa molar e curva de distribuição de massas molares. Na indústria dos plásticos, o valor K é mais utilizado como indicativo da massa molar da resina de PVC, entretanto, no meio acadêmico / científico, a técnica de cromatografia de permeação em gel é a mais recomendada para estes fins. A Tabela 7.1 e a Figura 7.1 a seguir fornecem os resultados obtidos por GPC e as curvas de DPM para a resina de PVC, respectivamente.

Tabela 7.1 – Resultados obtidos por GPC para a resina de PVC.

$M_n$ (g/mol)	$M_p$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_z$ (g/mol)	$M_z/M_w$	Polidispersão
112235	143809	168008	250434	2.073211	1.50

$M_n$ : massa molar numérica;  $M_p$ : massa molar no pico da curva de distribuição de massas molares;  $M_w$ : massa molar ponderal média;  $M_z$ : massa molar z-média.

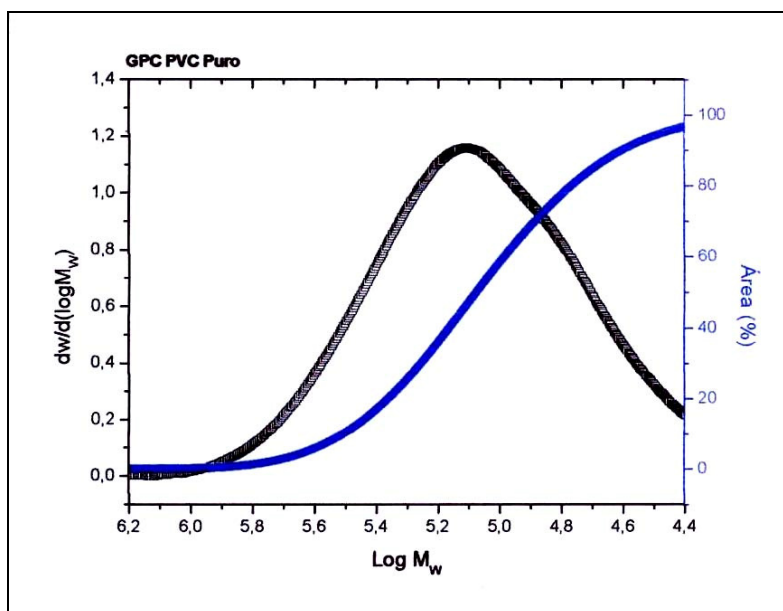


Figura 7.1 – Curvas DPM da resina de PVC.

## 7.2 Estudo de Gelificação e Fusão do Composto de PVC

Um estudo de gelificação e fusão foi feito para o composto em questão (ou seja, para apenas o PVC com aditivos e sem argilas) para se conhecer o comportamento de gelificação e fusão do composto formulado, uma vez que não se tem um padrão deste comportamento devido à versatilidade de formulações para esta resina de suspensão de PVC.

As resinas de PVC sofrem um processo de gelificação e fusão quando aquecidas durante seu processamento ou sua transformação em produto, através da extrusão, calandragem, moldagem por injeção, etc. Esta resina apresenta algumas peculiaridades que tornam seu mecanismo de fusão diferente da maioria dos termoplásticos. Antes de ocorrer a fusão completa da resina de PVC durante seu processamento, uma etapa conhecida como gelificação acontece e é fundamental para que a resina de PVC torne-se uma massa fundida processável [78].

As condições de operação bem como o ambiente termomecânico gerado durante o processamento tendem a modificar a estrutura de partículas granulares. A identidade de grãos, das partículas primárias bem como a região cristalina é destruída durante o processo de gelificação e fusão. O processo de gelificação deve ser descrito como uma desintegração de vários níveis morfológicos através da combinação de temperatura, pressão e tensão local acompanhado pelo desenvolvimento de um fundido mais ou menos homogêneo e com o resfriamento o desenvolvimento de uma cristalização secundária [78].

A relação entre os parâmetros de processamento e as propriedades do produto final tem sido estudada amplamente. A principal conclusão obtida é que o processo de gelificação é o principal elo entre as condições de processamento e as propriedades mecânicas do produto transformado. O grau de gelificação é um parâmetro muito importante já que pelo seu controle, este irá influenciar de maneira significativa as propriedades mecânicas do produto final [78].

O processo de gelificação também tem grande importância em relação à produtividade, pois se o tempo de gelificação é maior mais material em forma de pó existirá e permanecerá mais tempo na rosca da extrusora para escoar, daí aumenta-se a produtividade. Se o material fundir com antecedência, menos material em pó existirá na rosca da extrusora para escoar e conseqüentemente, a produtividade cairá [78].

O comportamento de gelificação e fusão de resinas e compostos de PVC podem ser estudados através da realização do ensaio de reometria de torque. O uso de um reômetro de toque permite observar as dependências do tempo, variação do torque e de temperatura, necessário para caracterizar o progresso de gelificação do PVC. À medida que o composto é alimentado ainda sólido na câmara do reômetro, ocorre um aumento significativo nos valores do torque, seguida de uma diminuição do mesmo até um valor mínimo devido à deformação dos grãos. Vale salientar que o comportamento morfológico durante o ensaio em um reômetro de torque é diferente do observado em uma extrusora, devido às condições impostas pelo reômetro de torque. No reômetro de torque ocorre primeiramente uma quebra de partículas exibindo um aglomerado de partículas primárias. Logo depois se observa que estas partículas se separam uma das outras, e o processo de interdifusão das cadeias poliméricas começa a ocorrer [78].

À medida que o composto é alimentado ainda sólido na câmara do reômetro, ocorre um aumento significativo nos valores de torque, seguida de uma diminuição do mesmo até um valor mínimo devido à deformação dos grãos. Em seguida inicia-se o processo de gelificação, a estrutura granular começa a ser parcialmente destruída ocorrendo a quebra dos grãos em partículas primárias, o que oferece uma resistência menor para os rotores do reômetro, reduzindo assim os valores do torque a um mínimo. Com a aplicação progressiva de cisalhamento sob calor as partículas sofrem um novo processo de densificação formando um estado de gel homogêneo. As forças de interação entre as partículas são fracas nesta situação, ou seja, a consolidação do composto na forma de um material coeso ainda não ocorreu e o modo de fluxo predominante é o fluxo particulado, apesar de haver um pequeno grau de

interdifusão de macro moléculas na superfície das partículas. Em seguida, a fusão do composto se inicia o que provoca um aumento do torque e logo depois ocorre a fusão completa do material. Prosseguindo com a aplicação do cisalhamento sob calor as partículas primárias em temperaturas entre 180°C e 210°C (dependendo do peso molecular da resina) sofrem um processo de fusão intra-granular sendo os limites entre as partículas primárias destruídas. A partir deste ponto, a viscosidade do fundido diminui, devido a um aumento na temperatura e também devido ao alto grau de homogeneização do composto fundido [78].

Desta maneira, para se iniciar o estudo de gelificação e fusão e avaliar a influência da temperatura no comportamento de gelificação e fusão do composto formulado pela empresa, foram escolhidas quatro temperaturas: 120°C, 130°C, 150°C e 160°C e fixou-se uma rotação de 40rpm em 16 minutos. A Figura 7.2 apresenta o resultado.

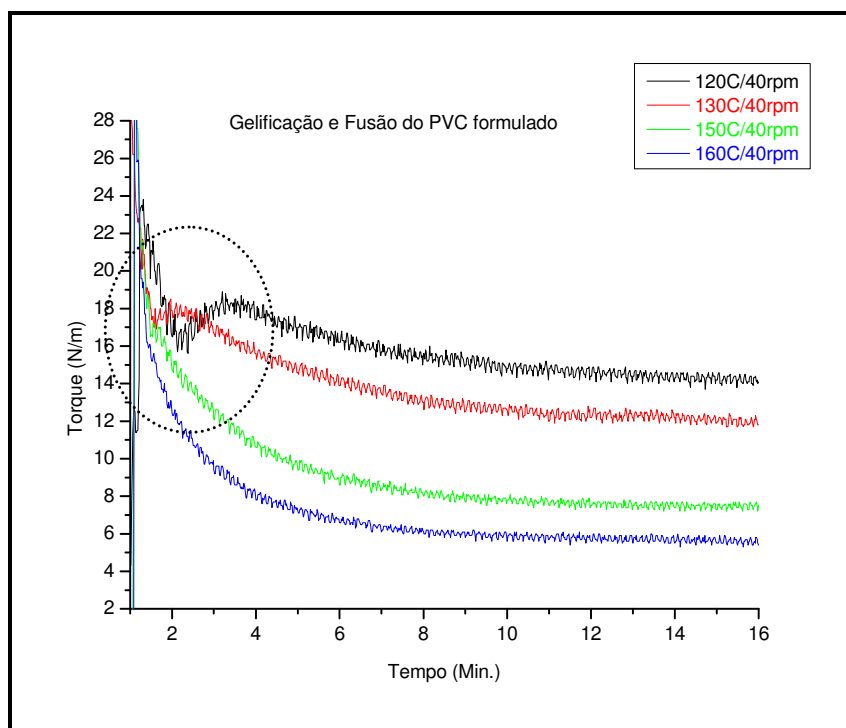


Figura 7.2 – Influência da temperatura no comportamento de gelificação e fusão do composto de PVC Plastificado.

Observa-se que acima de 130°C com 40rpm de rotação não se consegue ver o pico de gelificação, uma vez que o material fundiu a

temperaturas maiores ( $> 130^{\circ}\text{C}$ ) mais rapidamente. Sendo assim, a melhor temperatura escolhida para se estudar o comportamento de gelificação foi a  $120^{\circ}\text{C}$  (temperatura na qual foi possível ver o pico de gelificação) daí variamos apenas a rotação para 20, 30, 40 e 60 rpm e foi fixada a temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ . Nesta condição, observamos qual a melhor rotação para se observar o pico de gelificação antes de fundir o material. A Figura 7.3 apresenta este resultado.

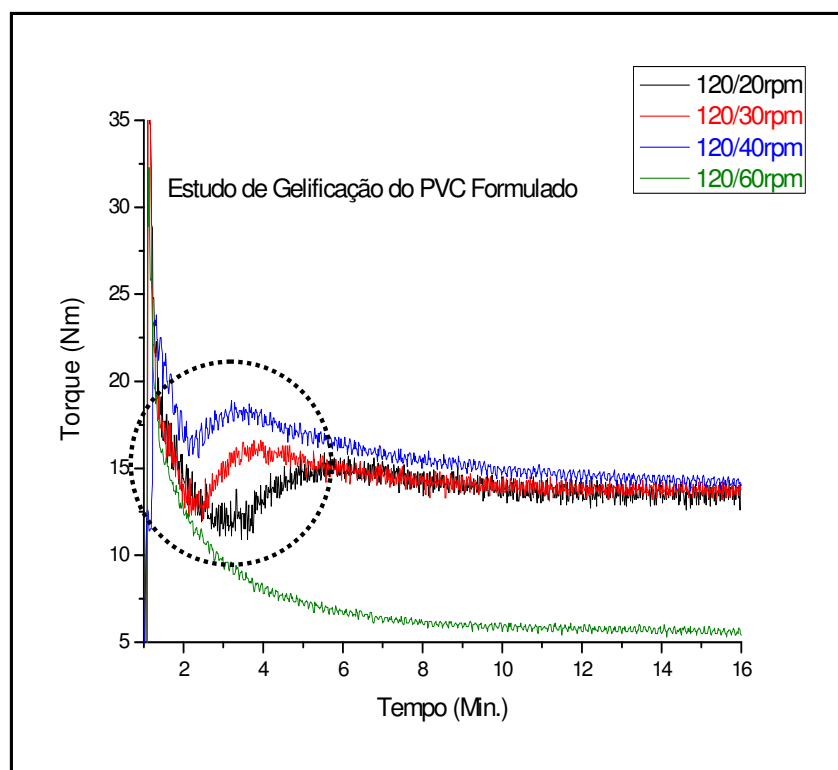


Figura 7.3 – Influência da rotação no comportamento de gelificação e fusão do composto de PVC Plastificado.

Foi visto então que a melhor condição para observar o comportamento de gelificação foi o composto submetido à temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$  com 30 rpm de rotação. Em 60 rpm não apareceu mais pico de gelificação, o material fundiu completamente. A partir daí, escolhemos então esta condição ( $120^{\circ}\text{C}$  com 30 rpm) para avaliarmos a influência das argilas não modificadas e modificadas na gelificação do composto formulado. A Figura 7.4 ilustra estes resultados.

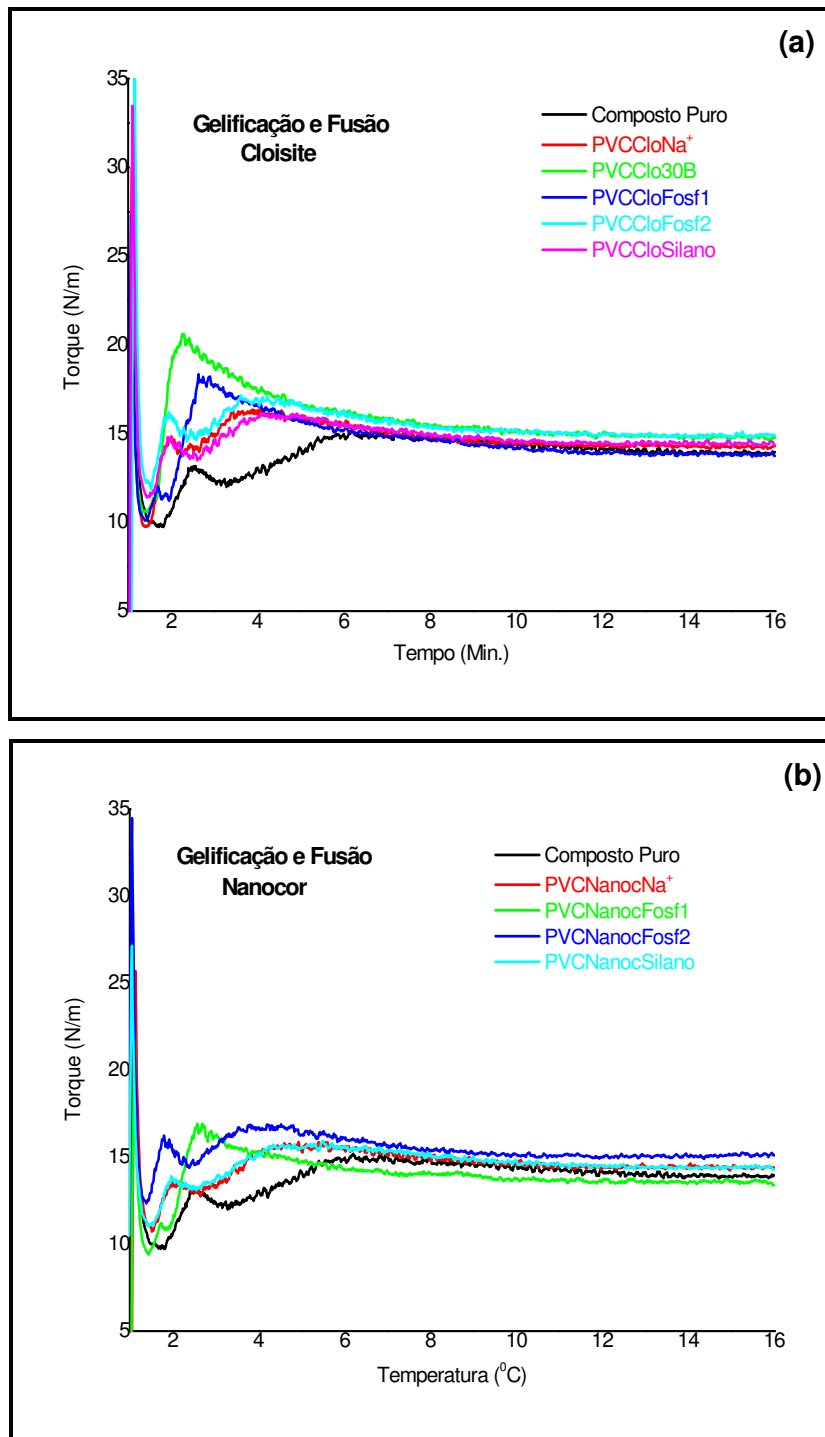


Figura 7.4 – Influência das argilas não-modificadas e modificadas com a nova série de modificadores orgânicos na gelificação do PVC Plastificado. (a) Cloisite e (b) Nanocor.

A presença de diferentes tipos e quantidades de aditivos em um composto de PVC influencia diretamente seu comportamento de gelificação e fusão. O mesmo pode-se dizer a respeito das condições de processamento, tais como temperaturas e níveis de cisalhamento.

Como foi visto na Figura 7.4 tanto as argilas modificadas como as argilas não-modificadas aceleraram o processo de gelificação do composto. As cargas podem, provavelmente, ter se comportado como lubrificantes internos, que por sua vez, interagem com as moléculas de PVC, trazendo um efeito de pseudoplastificação, ou seja, atenuando as forças de atração entre as cadeias do polímero. Por conta disso, o processo de gelificação foi facilitado. Não será aprofundada a discussão deste assunto por não se tratar do objetivo do trabalho.

## **7.3 Caracterização das Argilas**

### **7.3.1 Análise Química**

Apesar da análise química não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila, ela fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial e científica.

Além do quartzo, feldspato, micas, óxidos e hidróxido de ferro e alumínio, matéria orgânica e compostos químicos não cristalinos ou amorfos existentes nas argilas naturais e ainda produtos de degradação destes constituintes podem acelerar (ou catalisar) várias reações e processos de formação de cor no polímero, comprometendo as propriedades finais dos nanocompósitos polímero / argila. Por este motivo, houve uma preocupação em se conhecer os elementos constituintes das argilas a serem incorporadas ao polímero, através da análise por fluorescência de raios X e através da difração de raios X.

A Tabela 7.2 a seguir fornece os resultados para as argilas utilizadas no trabalho, sendo estas Cloisite Na<sup>+</sup> e Nanocor Na<sup>+</sup>.



Tabela 7.2 – Análise Química por Fluorescência de Raios X.

<b>Elementos Constituintes</b>	<b>CloisiteNa<sup>+</sup>(%)</b>	<b>NanocorNa<sup>+</sup>(%)</b>
SiO <sub>2</sub>	60,9	61,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,1	21,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	4,3
Na <sub>2</sub> O	4,2	3,5
MgO	2,2	2,4
ZrO <sub>2</sub>	0,04	0,05
CaO	0,2	0,3
K <sub>2</sub> O	0,06	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,2
PF	6,1	6,0
ZnO	-	-
SrO	-	-
MbO	-	-
C	-	-
SO <sub>3</sub>	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
MnO	-	-

Segundo Souza e Santos [9], a perda ao fogo (PF) é principalmente, devido à água adsorvida, água intercalada, água de coordenação, água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes e matéria orgânica.

O conteúdo de SiO<sub>2</sub> obtido através da análise química é devido a silicatos e à sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. O alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) existente numa argila está em sua maior parte combinado formando argilominerais, geralmente caulinita. O óxido de titânio TiO<sub>2</sub> ocorre em quase todas as argilas, sendo o rutilo, ilmenita e anatásio os minerais mais comuns. Os óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) são agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade das argilas. A presença

de cálcio, principalmente em argilas montmorilonitas, é, geralmente, na forma de cátion trocável. Se a análise química indicar teores de MgO não-trocável como cátion até 10%, deve-se sempre pensar em grande possibilidade da presença do argilomineral montmorilonítico ou do grupo sepiolita-paligorskita. Os álcalis encontrados nas argilas, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, são quase que totalmente devido a feldspatos, micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes e, portanto, indesejáveis para materiais refratários, porém fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca [9].

Argilas livres de óxido de ferro, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO, quando calcinadas, dão um produto de cor branca; com 1% de óxidos a argila torna-se amarela e a cor tende a intensificar com porcentagens maiores. Entretanto, deve-se notar que nem sempre há proporcionalidade entre a cor e a quantidade de óxido de ferro indicados pela análise química, devido ao fato de o ferro poder entrar em combinação com outros componentes da argila ou fazendo parte do reticulado cristalino [9]. Em um trabalho desenvolvido por Wilkie e colaboradores [79 citado por 80], estes investigaram se a presença do ferro influenciaria as propriedades térmicas dos nanocompósitos de PS / argila organofílica. Os autores investigaram se a presença do ferro poderia resultar em um radical que não é livre e, portanto, a estabilidade térmica aumentaria, prevenindo a degradação. O ferro, portanto, pode estar presente na argila como uma impureza ou como um substituinte para átomos de alumínio e silício que compreende a estrutura do material aluminossilicato. Quando o ferro está presente como uma impureza, este não pode estar bem disperso, mas pode estar aglomerado em regiões particulares da estrutura e, portanto, este pode apresentar um efeito de radical livre, acelerando as reações de degradação. Por outro lado, se o ferro é substituído dentro da estrutura da argila, este deve ser nanodisperso dentro do polímero. Logo, argila que contém ferro estrutural, neste estudo, apresentou uma estabilidade térmica maior para os nanocompósitos intercalados, medida por TGA ou colorimetria, sugerindo então que o ferro estrutural é operativo como radical não livre dentro da argila.

### 7.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios x é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Dentre as vantagens da técnica de difração de raios x para a caracterização das fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método. A Figura 7.5 mostra o difratograma das argilas montmorilonitas sódicas ainda não modificadas, a Cloisite Na<sup>+</sup> e a Nanocor Na<sup>+</sup>.

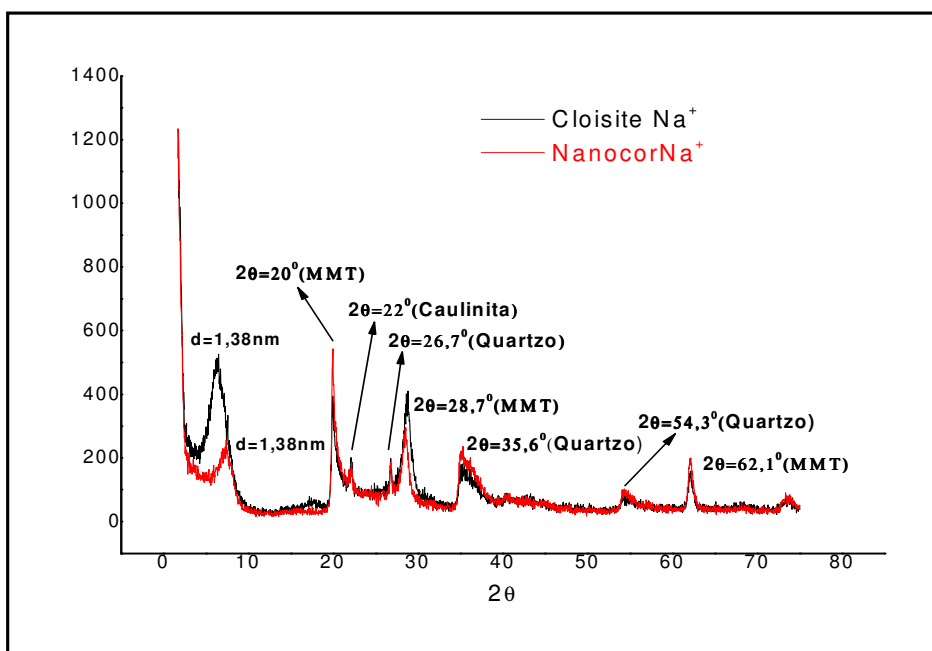


Figura 7.5 – Difratogramas das argilas montmorilonitas sódicas não-modificadas.

A Figura 7.5 confirma que a montmorilonita é o seu maior constituinte. O DRX mostrou que a caulinita e o quartzo estão presentes como minerais acessórios tanto para a argila Cloisite Na<sup>+</sup> como para a Nanocor Na<sup>+</sup>.

A intercalação das moléculas da nova série de modificadores orgânicos entre as lamelas dos argilominerais foi acompanhada por DRX, observando-se o aumento da distância interplanar. Neste momento, esta análise tem bastante importância no sentido de confirmar que realmente os novos modificadores orgânicos foram intercalados entre as lamelas das argilas, comprovando-se

assim a organofilização das duas argilas em questão. Foi feita uma varredura de  $1,7^\circ$  a  $10^\circ$  em  $2\theta$  para a determinação do grau de expansão das argilas (espaçamento interlamelar). Numa fase subsequente do trabalho, o grau de intercalação/esfoliação das argilas preparadas após a incorporação do polímero foi também observado por DRX em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As Figuras 7.6 e 7.7 apresentam os difratogramas das duas argilas modificadas com a nova série de modificadores orgânicos e o difratograma da argila Cloisite 30B, que contém o sal quaternário de amônio convencional em sua estrutura, para fins de comparação.

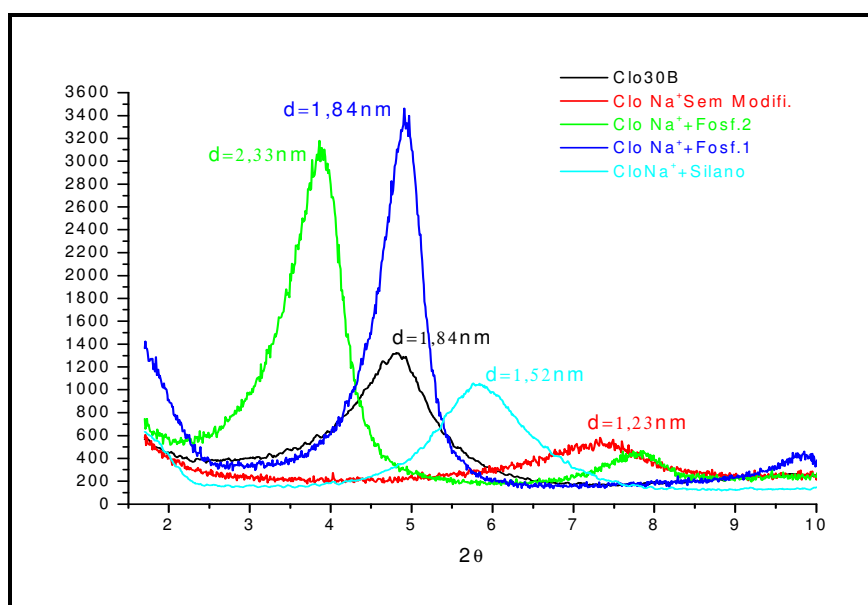


Figura 7.6 – Difratograma da Cloisite Na<sup>+</sup> modificada com os novos modificadores orgânicos.

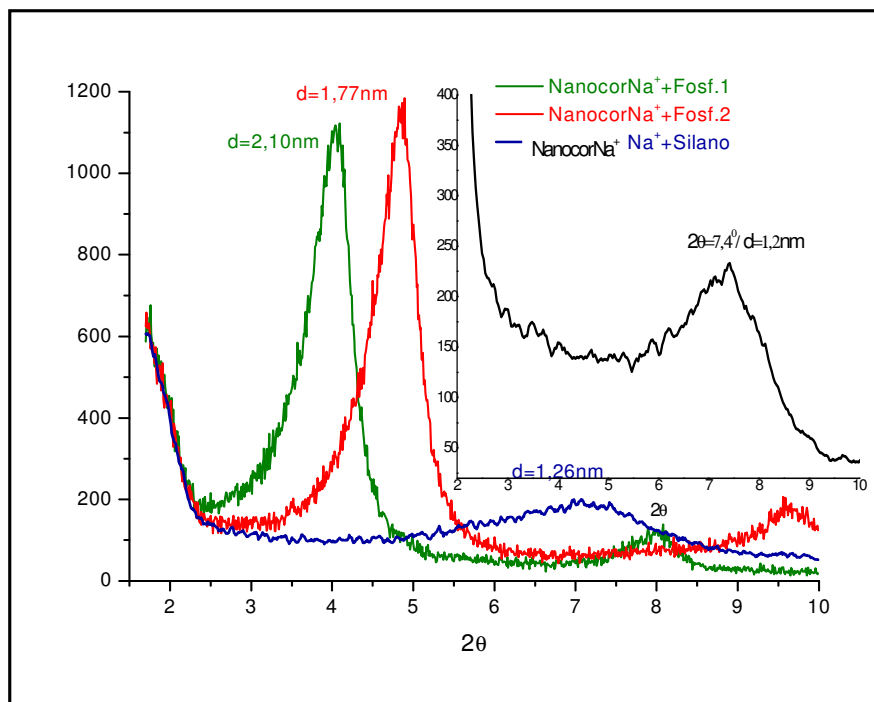


Figura 7.7 – Difratoograma da Nanocor Na<sup>+</sup> modificada com os novos modificadores orgânicos.

A Tabela 7.3 a seguir apresenta as distâncias interplanares calculadas através da Lei de Bragg das amostras.

Tabela 7.3 – Distâncias interplanares das argilas modificadas com os novos modificadores orgânicos.

Argilas	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001}(\text{Å})$
CloisiteNa <sup>+</sup>	7,2	12,3
Cloisite 30B	4,8	18,4
CloisiteNa <sup>+</sup> +Fosf.1	4,8	18,4
CloisiteNa <sup>+</sup> +Fosf.2	3,8	23,3
CloisiteNa <sup>+</sup> +Silano	5,7	15,2
NanocorNa <sup>+</sup>	7,4	11,9
NanocorNa <sup>+</sup> +Fosf.1	4,1	21,0
NanocorNa <sup>+</sup> +Fosf.2	4,9	17,7
NanocorNa <sup>+</sup> +Silano	7,0	12,6

Observa-se que nas Figuras 7.6 e 7.7 houve eficiência na modificação orgânica das argilas sódicas, uma vez que surgiram deslocamentos de picos para esquerda de todas as amostras organofilizadas em comparação às amostras sem modificação orgânica. Além disso, as distâncias interplanares alteradas mostram que houve expansão das camadas de argilas de 12,3Å para 23,3Å para as Cloisites e de 11,9Å para 21Å para as Nanocor's.

Podemos notar que a argila cloisite modificada com o Fosfônio 2 apresentou uma distância interplanar maior do que a dos outros modificadores. Isto pode ser atribuído à estrutura deste sal que apresenta grupos volumosos, três anéis benzênicos em sua estrutura o que o faz ocupar um espaço maior entre as lamelas da argila, enquanto que os outros modificadores não apresentam grupos volumosos em sua estrutura e sim grupos alquílicos.

Os sais de fosfônio ocupam mais espaço entre as lamelas da argila em comparação ao sais quaternários de amônio, certamente devido o íon de fósforo apresentar um tamanho maior que o íon de nitrogênio. Por esta razão, o átomo de fósforo apresenta tolerância estérica maior, o que favorece uma acomodação de mais grupos em sua estrutura.

A partir deste ponto de vista, poderia-se considerar a mesma explicação para a argila Nanocor modificada com os sais de fosfônio. Entretanto, verificamos, que o sal de fosfônio (que apresenta um maior número de grupos volumosos em sua estrutura) incorporado a argila Nanocor promoveu um aumento menor na distância interplanar com respeito aos outros modificadores que não apresentam grupos volumosos em sua estrutura. Podemos deduzir que isto se deve ao fato de a capacidade de troca de cátions da argila Nanocor ser maior (CTC=145meq/100g) que a CTC da argila Cloisite (CTC=92meq/100g), ou seja, há um aumento de densidade de carga nesta argila o que dificulta um pouco mais o acesso das cadeias alquílicas entre as lamelas da argila, comprometendo o processo de organofilização.

Com relação à incorporação do silano, foi observado que a distância interplanar depois da organofilização aumentou menos, tanto para a argila Cloisite Na<sup>+</sup> quanto para a argila Nanocor Na<sup>+</sup>. Existem trabalhos na literatura que explicam este comportamento com base em algumas teorias

desenvolvidas por autores, teorias estas que geraram muita discussão. Herrera e colaboradores [65, 81] sugeriram que as moléculas de silano poderiam apenas reagir nas extremidades das lamelas de argila onde existem elétrons desemparelhados ou defeitos estruturais, que são sítios ativos na reação de graftização entre o silano e a sílica, em vez de reagir no interior das lamelas de argila. Neste caso, a formação de compostos intercalados é altamente improvável, ver Figura 7.8.

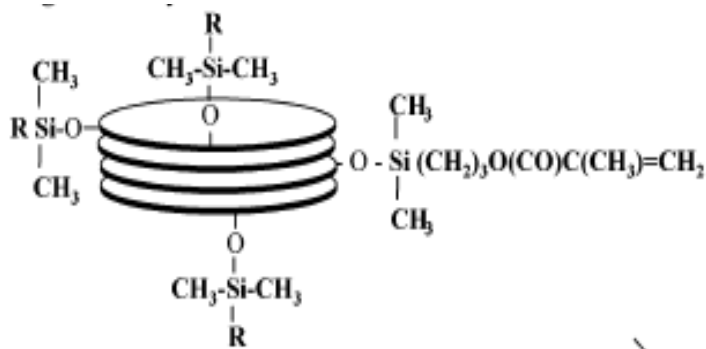


Figura 7.8 - Representação esquemática da reação de acoplamento da molécula de silano monofuncional nas lamelas de argila [65].

Para explicar melhor os resultados de intercalação obtidos por estes autores, estes assumiram que a reação de silanização produz polímeros siloxanos capazes de penetrar entre as lamelas de silicatos e assim, separar as lamelas de argila, provocando um aumento no espaçamento basal, ver Figura 7.9 e Figura 7.10.

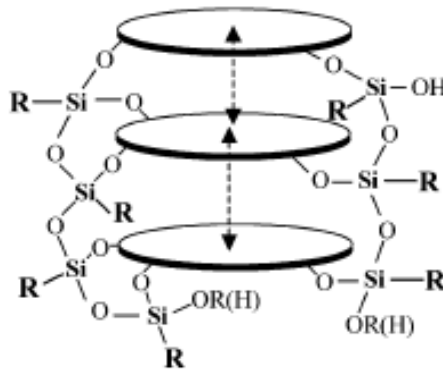


Figura 7.9 – Representação esquemática da reação de acoplamento da molécula de silano trifuncional nas lamelas de argila [65].

Porém, este modelo entra em confronto com o modelo proposto por Gerard e colaboradores [66]. Em seu estudo, análises de TGA e NMR comprovaram que não existe silano graftizado no interior das lamelas de argila. Além disso, a simulação dinâmica molecular demonstrou que nas argilas organofílicas, as cadeias alquílicas no interior das lamelas de argila ficam dispostas quase que paralelamente à superfície da argila enquanto que as cadeias alquílicas que estão fora das lamelas são essencialmente perpendiculares à superfície da argila. Isto significa que as extremidades das camadas de argila que contêm sítios reativos são protegidas pelas cadeias alquílicas havendo então pouca possibilidade de reação de condensação entre as moléculas de silano e as extremidades das lamelas de argila. Este estudo mostrou que a intercalação das moléculas de silano no interior das galerias da argila acontece antes da reação de condensação entre a molécula de silano e a folha tetraédrica (Si-O), ver Figura 7.10.

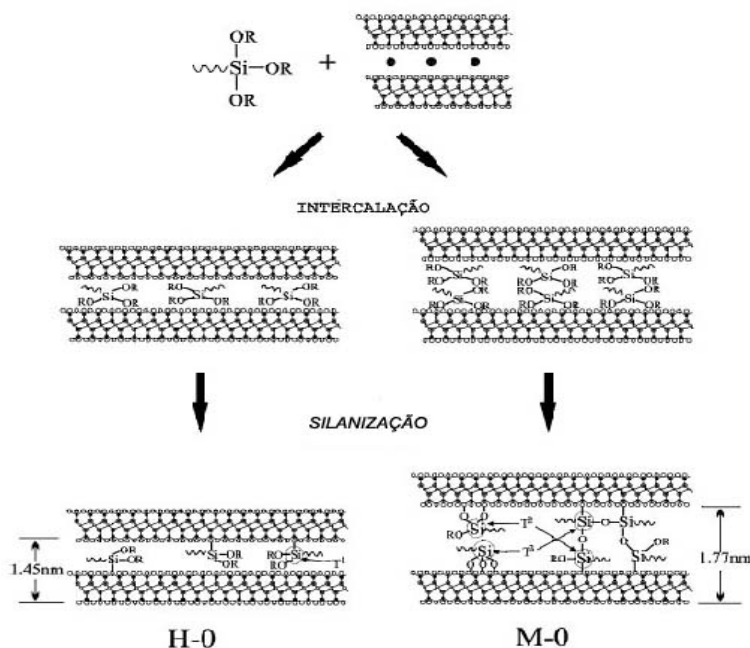


Figura 7.10 – Diagrama hipotético para intercalação e silanização de moléculas de silano dentro das lamelas de argila [66].



Portanto, é sugerido que a condensação não ocorre entre a molécula de silano nas extremidades da argila como proposto no modelo de Herrera comentado anteriormente.

O estudo surgiu como explicação do comportamento do silano entre as lamelas da argila e pode-se sugerir também como explicação para o que houve com o sistema em questão. Ryu e colaboradores [68] estudaram a influência do meio dispersante (solvente) na reação de graftização dos silanos entre as lamelas da argila e concluíram que a graftização dos silanos nas extremidades das lamelas de argila ou entre as lamelas da argila seguido de reação de condensação depende da energia superficial do solvente, ou meio dispersante. Os autores modificaram a argila com o agente silano 3-aminopropiltriéoxissilano) na presença de vários solventes, tais como, água, THF (tetrahidrofurano), tolueno e etileno glicol.

O valor da distância interplanar  $d$  é fortemente dependente da quantidade de silano intercalado. Foi visto que a MMT modificada com o agente silano em etileno glicol apresentou uma quantidade menor de silano intercalado, enquanto que a MMT modificada com o silano em meio aquoso apresentou maior valor de silano intercalado o que induz a uma distância interplanar  $d$  maior. A quantidade maior de silano intercalado também foi calculada através da análise de TGA. Burgentzlé e colaboradores [67 citado por 68] publicaram que a distância interplanar  $d$  das argilas também depende do componente dispersivo e polar da energia superficial do solvente.

Os solventes com baixa ou igual energia superficial comparada à energia superficial da MMT podem conferir mais facilmente molhabilidade à MMT e assim se tornar possível a interação do silano com os grupos hidroxilas localizados na superfície ou nas extremidades das lamelas de MMT. A energia superficial do solvente etileno glicol ( $47,4 \text{ mJ/m}^2$ ) é próxima da energia superficial da argila MMT ( $44 \text{ mJ/m}^2$ ). Contudo, a molhabilidade é menos favorecida para solventes com energias superficiais maiores (como água) e esta induz a adsorções superficiais relativamente menores [68].

O uso de solventes com alta energia superficial, tais como, a água, a interação entre o 3-aminopropiltriéoxissilano e às extremidades das lamelas da argila é menos significativa devido o fenômeno de pobre molhamento e desse modo faz com que o silano se difunda para o interior das lamelas da argila. Logo, a graftização do silano entre as lamelas da argila como observado por Gerard e colaboradores [66] é esperada. O mecanismo esperado de interação é mostrado na Figura 7.11.

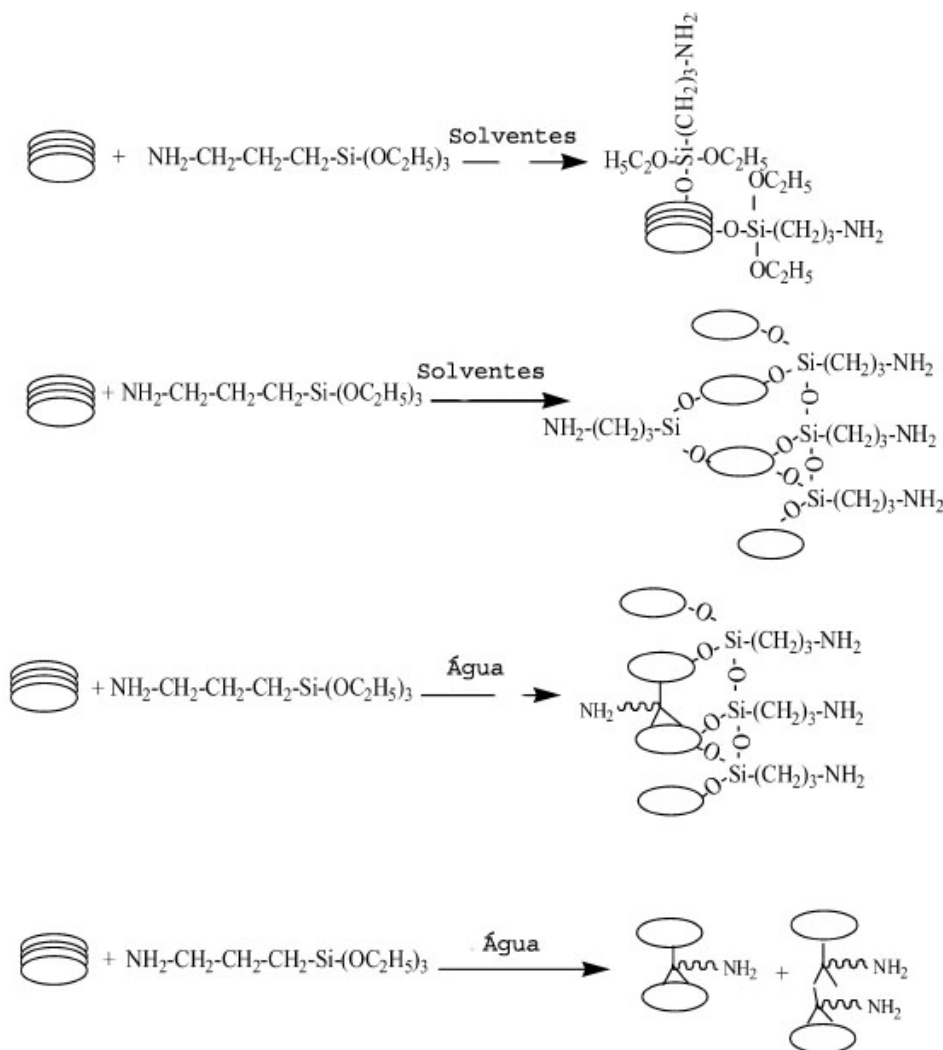


Figura 7.11 – Esquema de reação proposto do aminosilano na montmorilonita [68].

O estudo presente demonstrou que a interação do silano com os argilominerais é também influenciada pelo agente dispersante. Este pode

também exibir adsorção física na superfície da argila ou intercalação entre as lamelas da argila e a condensação entre as moléculas de silano com as camadas tetraédricas de Si-O da argila pode ocorrer. A graftização do silano nas extremidades das lamelas da argila ou entre elas depende da energia superficial do solvente.

### 7.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os teores quantitativos são variáveis importantes do processo de transformação de termoplásticos fundidos. Para se determinar a fração mássica real de argila e as frações reais de cátion orgânico na argila organofílica. A análise de TGA foi útil para a obtenção destas informações, tendo o cálculo sido corrigido para a fração mássica de argila em relação à sua perda de água estrutural. A fração orgânica total também foi calculada por TGA para auxiliar no cálculo das frações orgânicas e inorgânicas calculadas separadamente. As Tabelas 7.4 e 7.5 a seguir reportam os resultados.

Tabela 7.4 – Fração orgânica das argilas.

<b><i>Argilas Organofílicas</i></b>	<b><i>Fração Orgânica (%)</i></b>
Cloisite 30B	30,5
CloisiteFosf.1	30,7
CloisiteFosf.2	43,6
CloisiteSilano	16,4
NanocorFosf1	30,2
NanocorFosf2	33,9
NanocorSilano	13,8

Tabela 7.5 – Fração mássica dos nanocompósitos.

<b>Argilas Organofílicas</b>	<b>Fração Nominal (%)</b>	<b>Fração de Argila (%)</b>	<b>Fração de cátion orgânico (%)</b>	<b>Fração do Composto (%)</b>
Cloisite 30B	3	2	1	97
CloisiteFosf.1	3	2	1	97
CloisiteFosf.2	3	1,7	1,3	97
CloisiteSilano	3	2,5	1,5	97
NanocorFosf1	3	2,1	0,9	97
NanocorFosf2	3	2	1	97
NanocorSilano	3	2,6	0,4	97

Quando nanocompósitos de polímero / argila são preparados, temperaturas elevadas são requeridas para sua fabricação por intercalação no estado fundido. Se a temperatura de processamento é maior que a temperatura de decomposição térmica do modificador orgânico, a decomposição deste ocorrerá, alterando a interface entre o reforço e o polímero. A degradação térmica do modificador não apenas irá alterar a superfície do compatibilizante, mas também irá gerar produtos resultantes que possam ser determinantes na formação de estruturas esfoliadas ou nas características físicas do nanocompósito final. Tendo em vista este aspecto, análises de termogravimetria foram conduzidas para as argilas não-modificadas e modificadas. As Figuras 7.12 e 7.13 ilustram os resultados de TGA das argilas em questão.

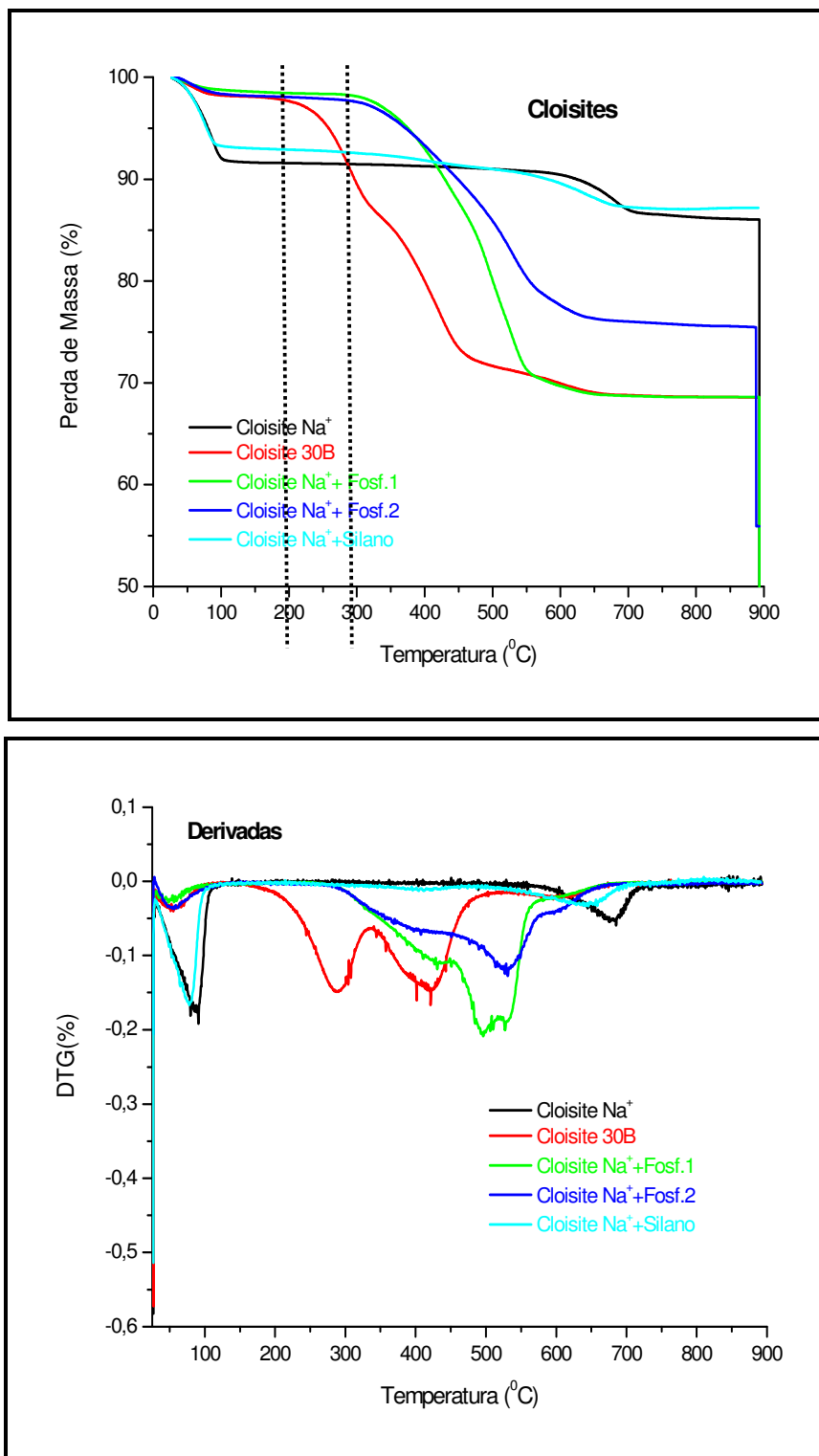


Figura 7.12 – TGA das Cloisites não-modificadas e modificadas e suas derivadas.

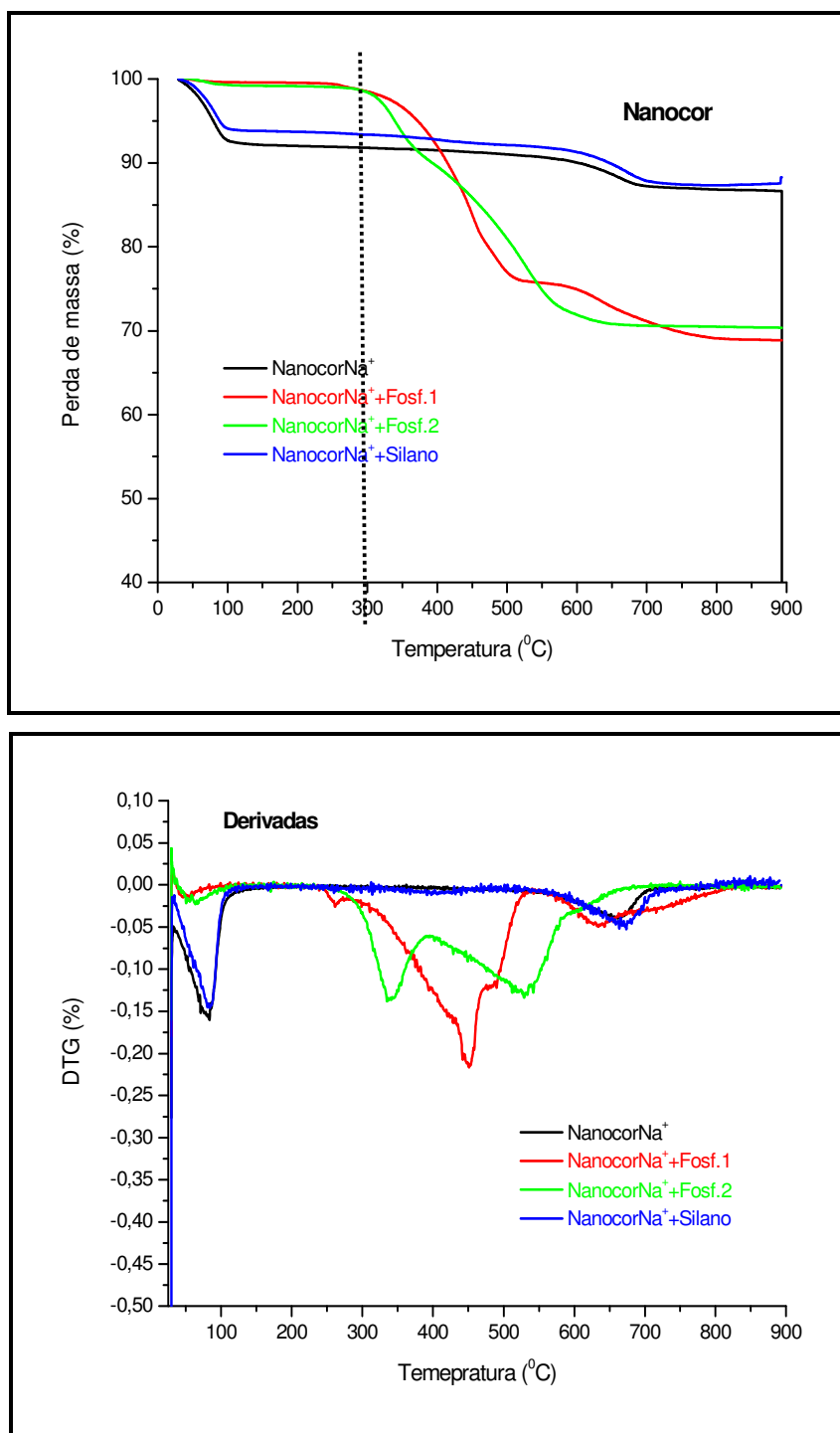


Figura 7.13 – TGA das Nanocor's não-modificadas e das modificadas e suas derivadas.

Pode-se observar também pelas análises de TGA que houve sucesso na organofilização das argilas Cloisite Na<sup>+</sup> e Nanocor Na<sup>+</sup>. As argilas não-

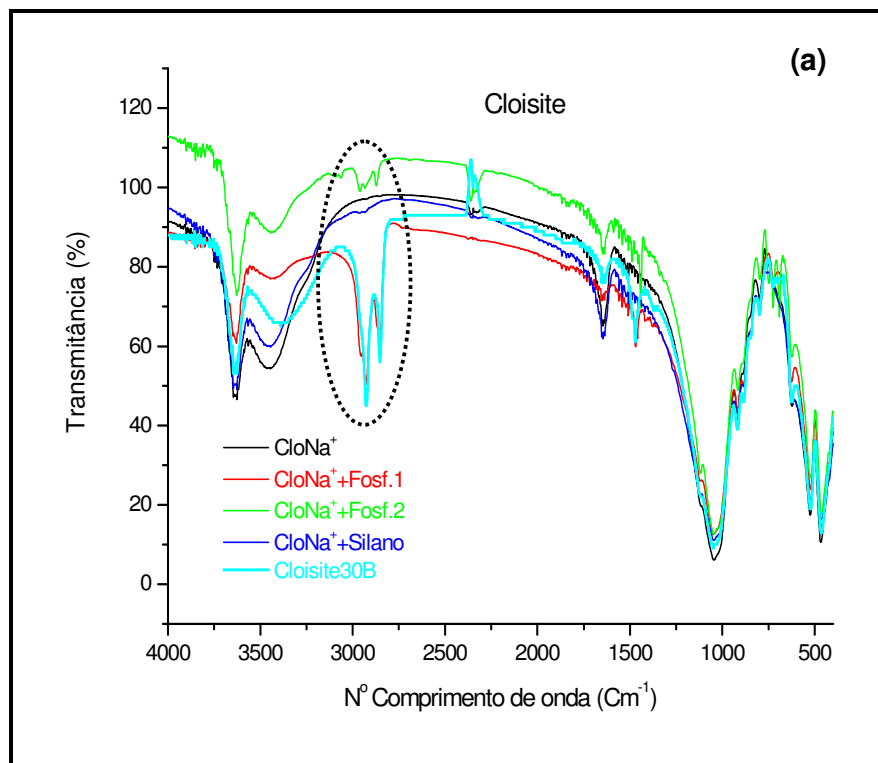
modificadas (Cloisite Na<sup>+</sup> e Nanocor Na<sup>+</sup>), convencionalmente, apresentam 2 transições: a) uma correspondente a perda de água adsorvida abaixo de 120°C, com aproximadamente 5% de perda de massa b) outra correspondente a desidroxilação do argilomineral, em temperaturas mais altas, entre 400°C à 575°C, com aproximadamente 9% de perda de massa. As argilas modificadas, convencionalmente, apresentam 4 transições: a) as duas acima comentadas; b) a outra correspondente a perda de substâncias orgânicas, entre 200°C e 500°C e entre 700°C e 900°C, onde ocorre a perda residual (resíduo orgânico carbonáceo). A decomposição dos sais de Fosfônio pode ser convenientemente considerada em 4 regiões similares aquelas observadas para os sais quaternários de amônio convencionais. A diferença é que a temperatura inicial de decomposição dos sais de Fosfônio (a partir de 300°C) é maior com relação à temperatura inicial de decomposição dos sais de amônio convencionais (a partir de 200°C) comprovando o aumento da estabilidade térmica dos compostos de Fosfônio.

Esta resistência térmica maior dos sais de Fosfônio com relação aos sais de amônio convencionais pode ser atribuída à configuração eletrônica do átomo de fósforo. O átomo de fósforo tem um tamanho maior, tem orbitais *d* acessíveis, mais polarizáveis e mais eletropositivos do que o nitrogênio. O átomo de fósforo está localizado logo abaixo do átomo de nitrogênio na tabela periódica, o nitrogênio só forma compostos estáveis com três ou quatro ligações covalentes, enquanto que o fósforo pode fazê-lo com três, quatro, cinco ou seis ligações covalentes. A existência dos compostos fosforados, destes últimos tipos, significa que o fósforo pode fazer uso de seus orbitais não ocupados (orbitais *d*) para acomodar os elétrons excedentes ou mais grupos alquilas ou arilas, esta característica do átomo de fósforo promove uma tolerância estérica maior pelo átomo de fósforo que torna os compostos de Fosfônio capazes de suportar uma grande faixa de reações durante a sua decomposição com relação aos sais convencionais [82]. O mecanismo de degradação térmica dos sais quaternários de amônio acontece em duas etapas enquanto que o mecanismo de degradação térmica da maioria dos sais de Fosfônio ocorre em mais de duas etapas, segundo Vaia e colaboradores [57],

dependendo do tipo de estrutura química do sal de Fosfônio, e isto lhes dá um caráter mais forte de resistência térmica.

### 7.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para se verificar as bandas características das argilas modificadas e bem como as possíveis reações químicas entre os elementos constituintes dos materiais, foi utilizada como técnica de caracterização também Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), além de ajudar a confirmar se houve sucesso ou não na organofilização das argilas, através das bandas características referentes à cada tipo de modificador orgânico presente na estrutura. A região analisada de absorção do infravermelho foi entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 7.14 ilustra este efeito.





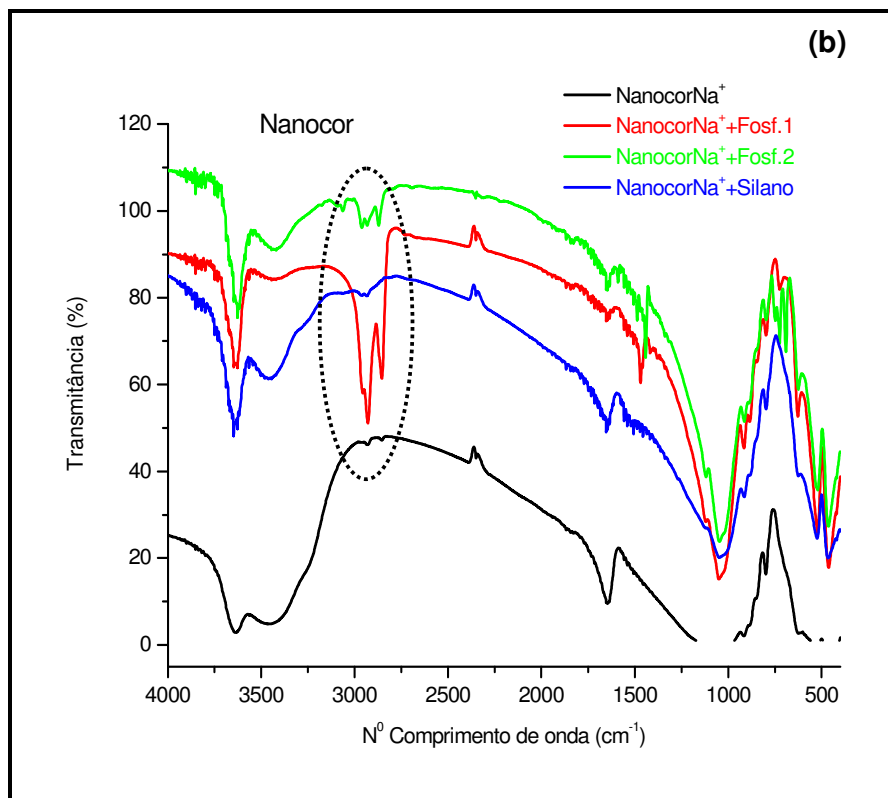


Figura 7.14 – Espectro FTIR obtido por transmitância das argilas não-modificadas e modificadas com a nova série de modificadores orgânicos. (a) Cloisite (b) Nanocor.

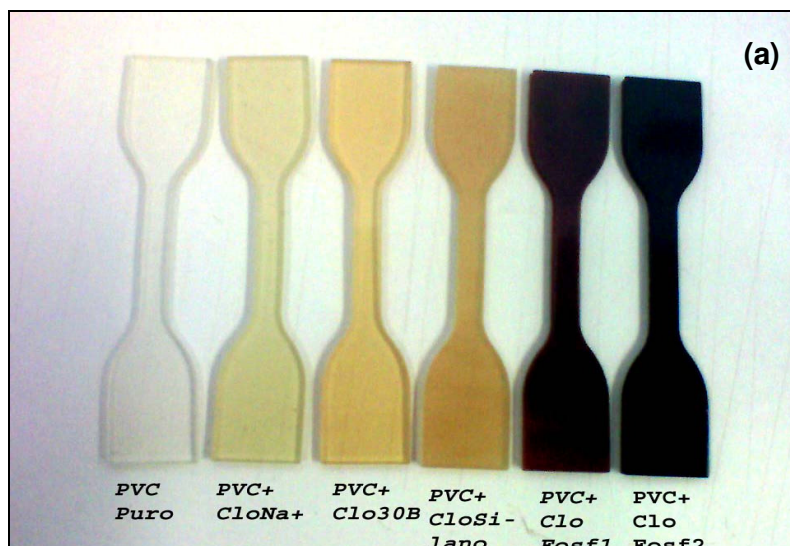
A Figura 7.14 exhibe o espectro de FT-IR das argilas puras (Cloisite  $\text{Na}^+$  e Nanocor  $\text{Na}^+$ ) e as regiões específicas do espectro de FT-IR dos sais de fosfônio e o silano incorporados nas argilas. O pico em  $3634\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo hidroxila ligado ao alumínio e magnésio  $\text{Al}(\text{Mg})\text{OH}$  ou  $\text{Al}(\text{Al})\text{OH}$ . Os picos em  $3400$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  são devidos à hidroxila e vibrações de água adsorvida. O pico máximo em  $1035\text{ cm}^{-1}$  é devido à ligação Si-O dos silicatos presentes na argila. As vibrações de  $\text{Al}(\text{Al})\text{OH}$  e  $\text{Mg}(\text{Mg})\text{OH}$  na argila montmorilonita ocorre em  $916$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Picos em  $2930$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  indicam grupos CH e  $\text{CH}_2$  confirmando a presença do silano na superfície da argila e a presença dos compostos de Fosfônio entre as lamelas das argilas, evidenciando então o sucesso na organofilização das argilas em questão. Todos os resultados corroboraram com a literatura [65, 66, 68, 82].

## 7.4 Propriedades Térmicas

### 7.4.1 Estabilidade Térmica

Uma das formas de se verificar a degradação dos produtos úteis é a verificação visual da peça através da mudança de cor. Sabe-se que a mudança de cor para tons escuros partindo do amarelo para marron escuro ou até mesmo preto são indicações de que a peça degradou profundamente. Pode-se perceber visualmente a alteração de cor das amostras desde estas puras até a incorporação dos modificadores orgânicos. A Figura 7.15 ilustra os corpos de prova dos nanocompósitos de PVC Plastificado/ argila Cloisite e Nanocor não-modificada e modificada com os novos modificadores orgânicos.

Os sais de fosfônio e sais quaternários de amônio não foram eficientes em termos de estabilização do polímero, uma vez que sua cor foi alterada para preto, independentemente do tipo de argila utilizado a Cloisite ou a Nanocor. Em contrapartida, os agentes silanos foram mais eficientes em termos de estabilização térmica do PVC por não ter havido carbonização dos corpos de prova em questão.



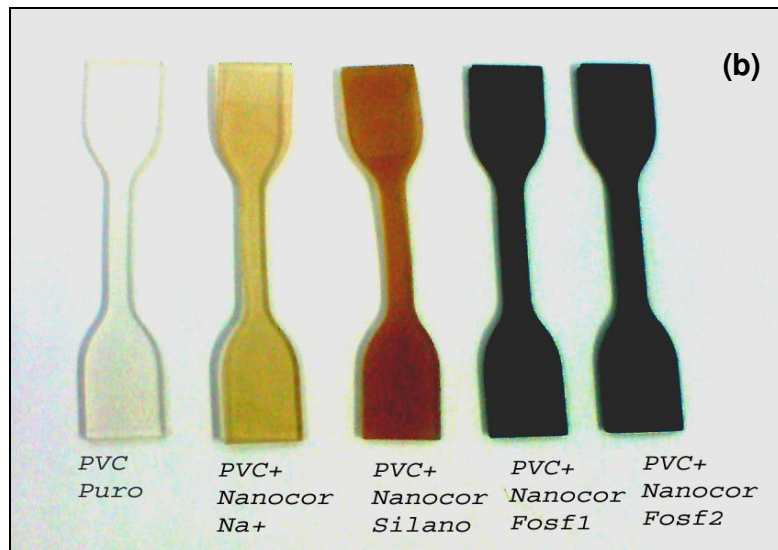


Figura 7.15 – Corpos de prova dos nanocompósitos de PVC Plastificado. (a) Cloisite e (b) Nanocor com e sem modificadores orgânicos.

#### 7.4.2 METRASTAT TESTSYSTEM – Determinação de degradação térmica de PVC.

O aspecto visual de cor não indica em que momento começou a degradar a peça, ou seja, desta forma não há como mensurar o início da degradação e/ou subsequente formação de ligações duplas ou cruzadas do PVC. Conforme foi detalhado anteriormente na página 71, a estabilidade térmica via estufa MetraStat é um método instrumental que permite identificar o início da reação de degradação de polímeros. A Figura 7.16 representa, na região do visível, a coordenada CIE L\* (lightness). A Figura 7.17 representa, na região UV, a coordenada CIE L\* (lightness). Esta coordenada representa a quantidade de luz UV emitida, portanto, a região de maior emissão de fluorescência (maior lightness) corresponde ao início do processo de degradação do material.

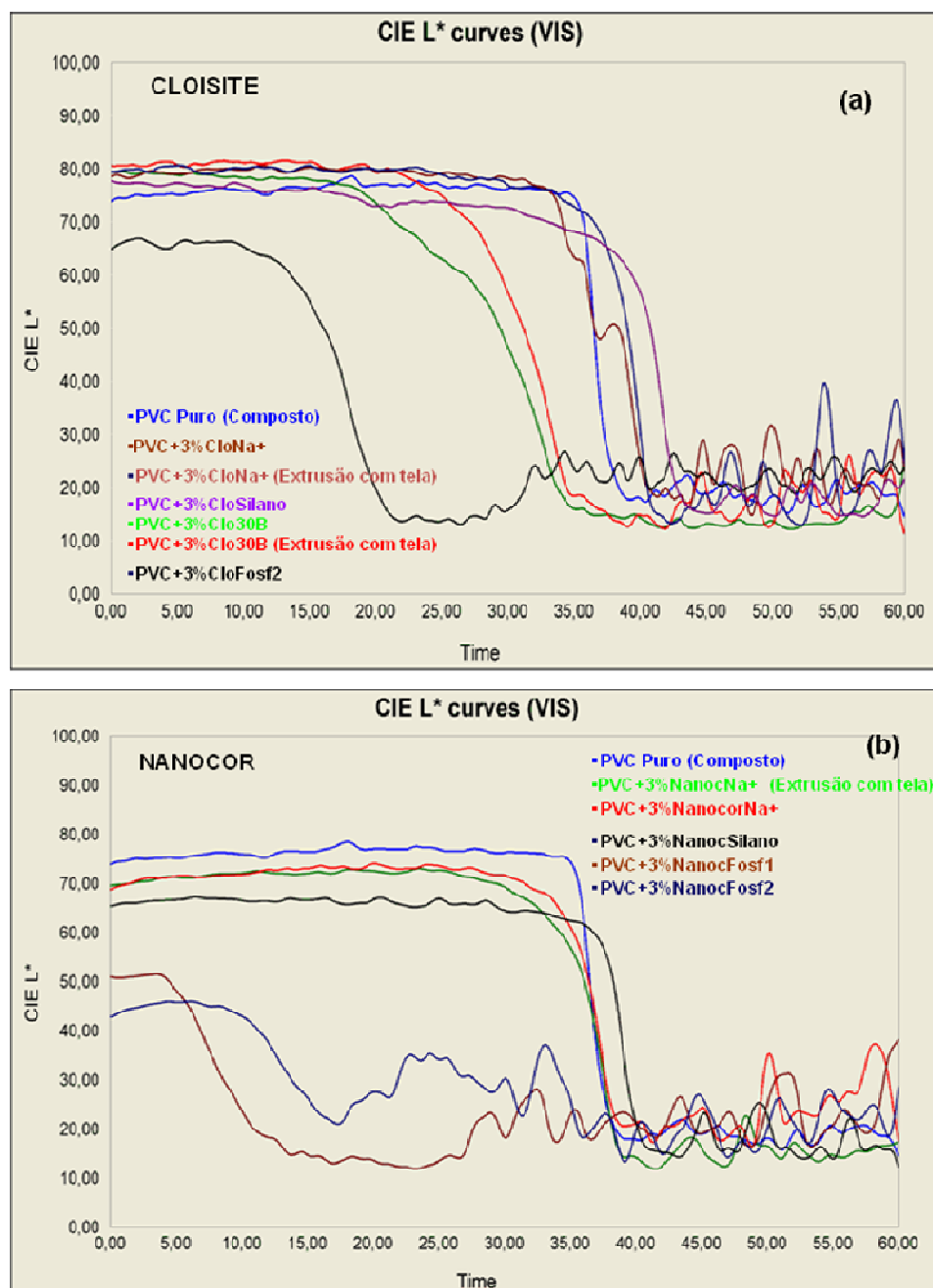
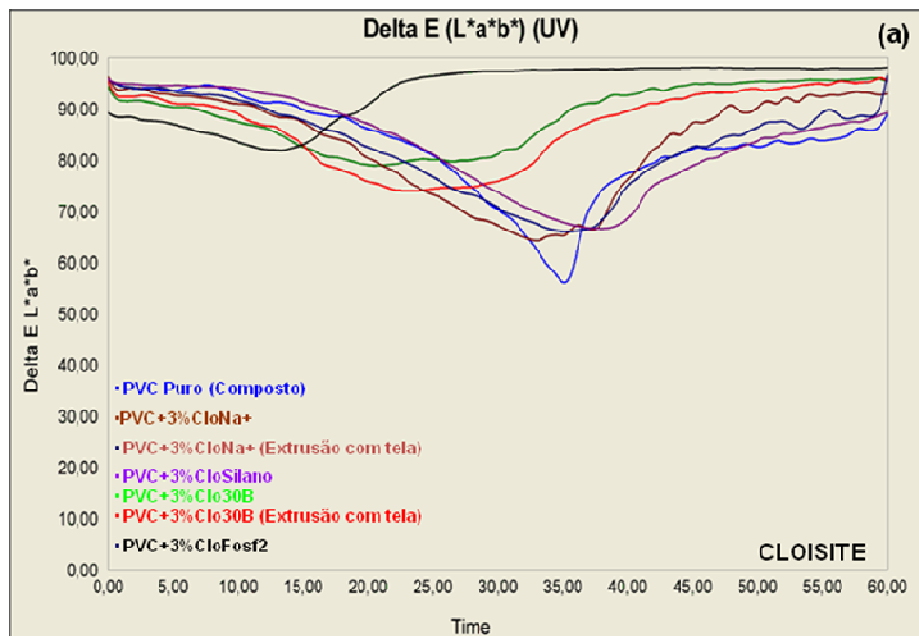


Figura 7.16 – Coordenada CIE L\* na região do visível – Início da reação de degradação. (a) Cloisite (b) Nanocor.

Na Figura 7.16 foi observado que para os nanocompósitos de argilas modificadas com Fosfônio 1 e Fosfônio 2 e a argila que contém sal de amônio convencional, o processo de degradação foi acelerado em comparação com o PVC puro e os nanocompósitos de PVC com argilas não-modificadas e modificadas com o silano, independente do tipo de argila utilizada Cloisite ou

Nanocor. Os compostos de fosfônio começaram a degradar em tempos menores, em torno de 15 minutos, já os nanocompósitos de argilas modificadas com o sal convencional de amônio presente na cloisite 30B começou a degradar em tempos maiores em torno de 20 minutos e o nanocompósito de argila modificada como silano e as argilas sem tratamento começaram a degradar em tempos maiores ainda em torno de 35 minutos.

Na Figura 7.17 foi observado que para os nanocompósitos de argilas modificadas com Fosfônio 1 e Fosfônio 2 e a argila que contém sal de amônio convencional, o processo de degradação foi acelerado em comparação com o PVC puro e os nanocompósitos de PVC com argilas não-modificadas e modificadas com o silano, independente do tipo de argila utilizada Cloisite ou Nanocor. Para os compostos de fosfônio o início da formação de ligações duplas ou cruzadas ocorreu em tempos menores, em torno de 15 minutos, já para os nanocompósitos de argilas modificadas com o sal convencional de amônio presente na Cloisite 30B, o início da formação de ligações duplas ou cruzadas ocorreu em tempos maiores em torno de 35 minutos.



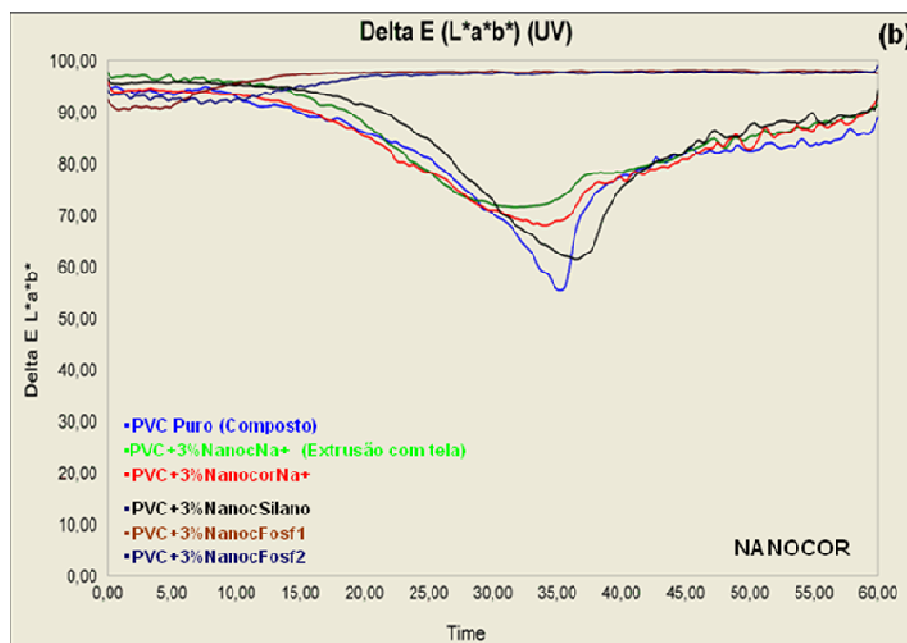
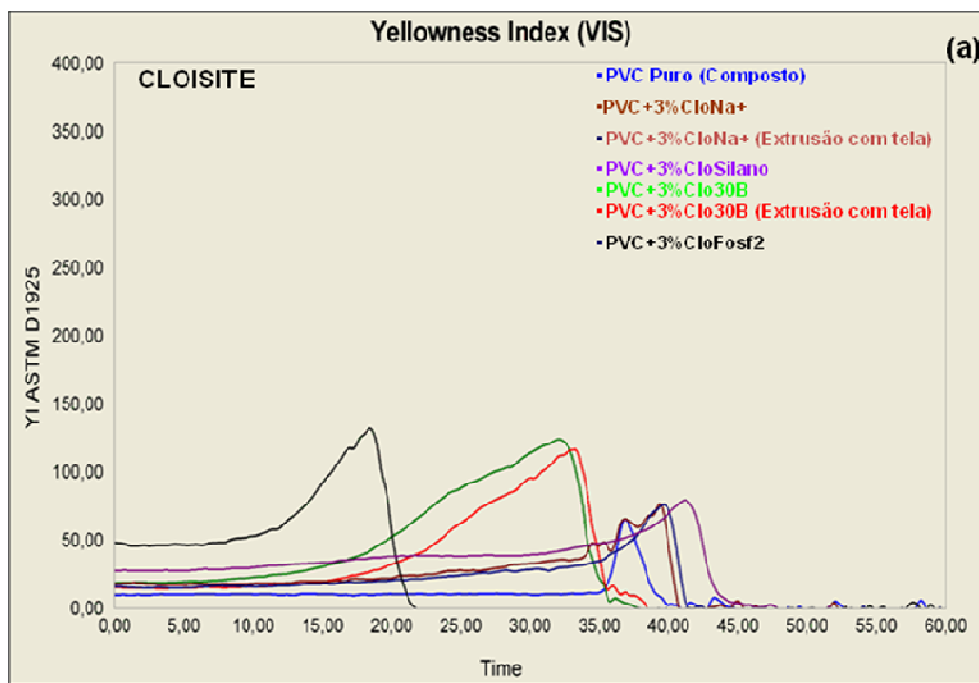


Figura 7.17 – Coordenada  $\Delta E$  na região UV – Início da reação de degradação. Formação de ligações duplas ou cruzadas. (a) Cloisite (b) Nanocor.

Esta técnica também nos fornece os Índices de Amarelecimento das amostras em questão. A Figura 7.18 ilustra este efeito.



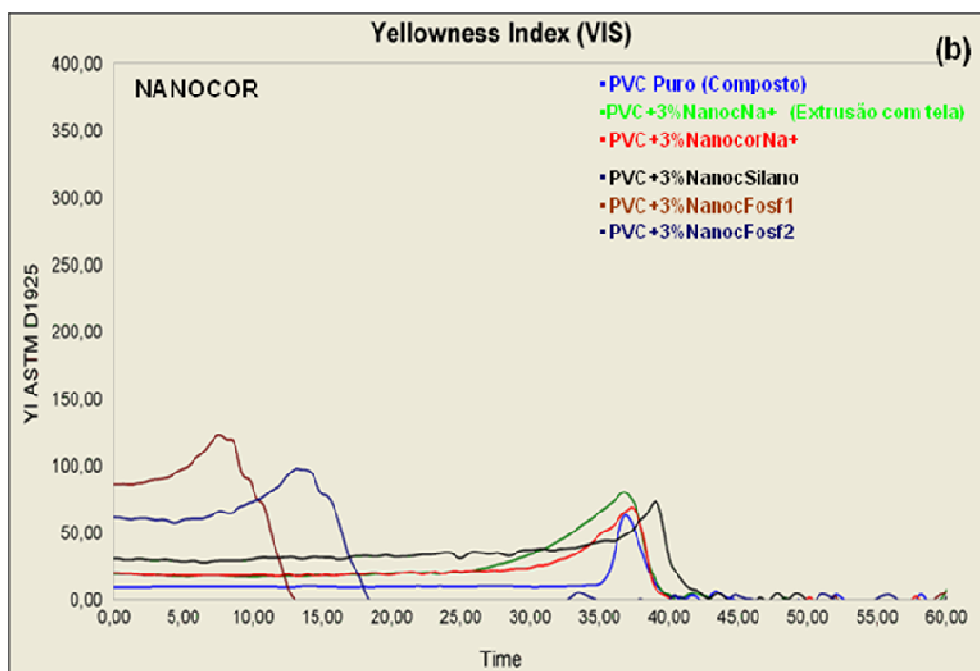


Figura 7.18 – Índices de Amarelecimento para os nanocompósitos de PVC Plastificado. (a) Cloisite (b) Nanocor.

O índice de amarelecimento foi medido para determinar mudanças no grau de amarelecimento dos materiais em estudo. Para os compostos de fosfônio, o índice de amarelecimento foi mais alto em torno de 150 e ocorreu em tempos menores, em torno de 25 minutos, já para os nanocompósitos de argilas modificadas com o sal convencional de amônio presente na cloisite 30B, o índice de amarelecimento foi em torno de 100 e ocorreu em tempos maiores em torno de 20 minutos e para o nanocompósito de argila modificada com o silano e as argilas sem tratamento o índice de amarelecimento foi mais baixo em torno de 70 e ocorreu em tempos maiores em torno de 40 minutos. Estes resultados corroboram com os resultados anteriores (Figuras 7.16 e 7.17), confirmando a instabilidade térmica dos materiais contendo em sua estrutura os sais quaternários de amônio convencionais e os sais de fosfônio, havendo redução do seu tempo de vida útil em comparação aos materiais que não foram submetidos a este tratamento prévio de superfícies.

Diante dos resultados apresentados com respeito à estabilidade térmica dos nanocompósitos de PVC plastificado, foi visto que apesar de os sais de fosfônio apresentarem estabilidade térmica maior que a dos sais convencionais

de amônio, estes não foram adequados ao PVC para a melhoria na sua estabilidade térmica. Em contrapartida, o agente silano foi mais eficiente e, portanto, adequado para a melhoria da estabilidade térmica do PVC plastificado já que não promoveu uma aceleração no processo de degradação do polímero não havendo, portanto, alteração de cor da peça.

Logo, este fato nos induz a alguns questionamentos: O que pode ter ocorrido? Por que os compostos de fosfônio aceleraram a desidrocloração do PVC e o agente de silano não provocou este efeito? E o estabilizante térmico não atuou protegendo o PVC?

Para se chegar a um entendimento, inicialmente é importante conhecer os processos de decomposição dos sais quaternários de amônio. O processo de degradação dos surfactantes baseados em cloretos de amônio (na forma natural e contidos entre as lamelas da argila) segue reações de substituição ou de eliminação. Na substituição, o ataque nucleofílico de uma parte do radical  $R_4N^+$  por um íon cloreto leva a formação de  $RCl$  e  $R_3N$  [83], ver Figura 7.19.

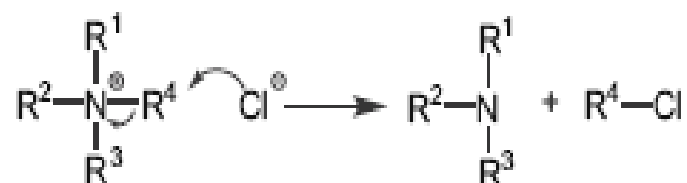


Figura 7.19 – Substituição Nucleofílica levando a decomposição de um surfactante amônio [83].

A reação de eliminação de Hoffman, por outro lado, é um processo no qual um sal quaternário de amônio é decomposto em uma olefina e em uma amina terciária em condições básicas (ex., óxido de prata e água) ver Figura 7.20.

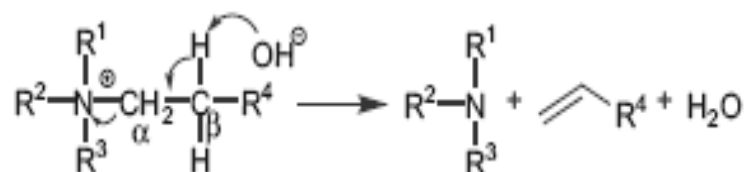


Figura 7.20 – Exemplo representativo de um tipo de reação de eliminação de Hoffmann [83].



Acredita-se que o mecanismo desta reação seja um tipo de reação de eliminação bimolecular, onde uma base, tal como hidróxido, abstrai um átomo de hidrogênio do carbono  $\beta$  do sal quaternário de amônio [83].

Os subprodutos da reação de decomposição do surfactante, como por exemplo, olefinas, amina terciária, traços de HCl e  $H^+$  podem atacar as cadeias do PVC mais vulneráveis à degradação, como o cloro alílico e defeitos estruturais ou ainda reagir com alguns sítios ativos na MMT, contribuindo para a formação de ligações duplas conjugadas (polienos) e a mudança de coloração da peça e conseqüentemente, catalisar a desidrocloração do PVC. Isto já foi comprovado por alguns autores na literatura [43, 44].

Logo, para tentar compreender o que pode ter acontecido com os materiais em questão, pode-se especular ou sugerir então que algum subproduto de decomposição dos compostos de fosfônio tenha reagido com algum componente do composto formulado, por exemplo, com o estabilizante térmico, desativando a sua função, e daí ter ocorrido reações químicas que contribuíram para a aceleração da desidrocloração do PVC. Ademais, os estabilizantes térmicos (no caso estabilizantes Ba/Zn) também podem liberar alguns subprodutos durante a sua decomposição que podem causar a desidrocloração do PVC. Segundo Jennings & Starnes [85 citado por 84], todos os estabilizantes térmicos atuam no PVC através de um ou mais dentre seis mecanismos básicos:

- Efeito Primário: Substituição do cloro lábil por um ligante estável.
- Efeitos Secundários: Neutralização do HCl; Adição a duplas ligações; Prevenção da oxidação; Complexação de produtos de degradação; e desativação de radicais livres.

Entretanto, um problema surge quando o cloreto metálico formado *in situ* durante o processo de estabilização é um ácido de Lewis muito forte, como por exemplo,  $CdCl_2$  ou  $ZnCl_2$ . Neste caso, estes compostos possuem forte efeito catalítico sobre o processo de desidrocloração, reduzindo fortemente a estabilidade térmica do composto de PVC, podendo mesmo levar o polímero à sua completa degradação. A Figura 7.21 mostra o efeito comparativo de

diversos cloretos metálicos na estabilidade térmica do PVC, em comparação ao PVC puro [84].

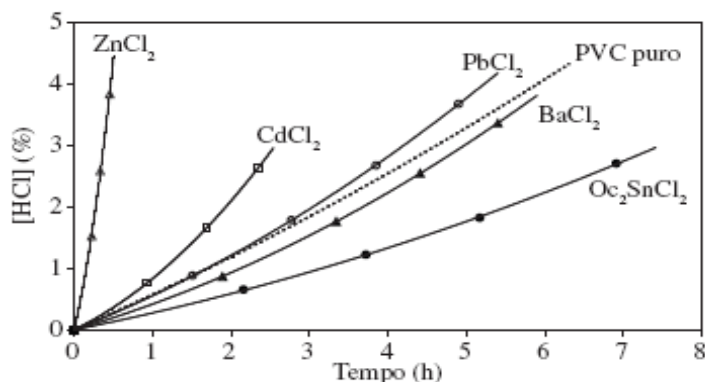


Figura 7.21 – Efeito de diferentes cloretos metálicos na estabilidade térmica do PVC [84].

Verifica-se na Figura 7.21 o forte efeito deletério que os cloretos de zinco e cádmio possuem na estabilidade térmica deste polímero. Um trabalho publicado por Sterky e colaboradores [86], examinou o efeito da degradação térmica de diferentes agentes intercalantes na desidrocloração do PVC. Todos os intecalantes catiônicos aceleraram a desidrocloração do PVC, ao contrário dos intercalantes não-iônicos que não afetaram a degradação térmica do PVC, embora tenham apresentado baixa dispersão na matriz polimérica. Testes de Congo Red, medida da capacidade do sistema estabilizante, mostraram que o HCl liberado pelo polímero reagiu com o estabilizante do sistema e provocou a aceleração da desidrocloração do PVC, comportamento no qual se assemelhou como o nosso sistema em questão discutido acima.

Para se investigar melhor o comportamento da baixa estabilidade térmica dos compostos de fosfônio, tivemos a preocupação de realizar alguns experimentos de FT-IR em forma de filmes, ver Figura 7.22.

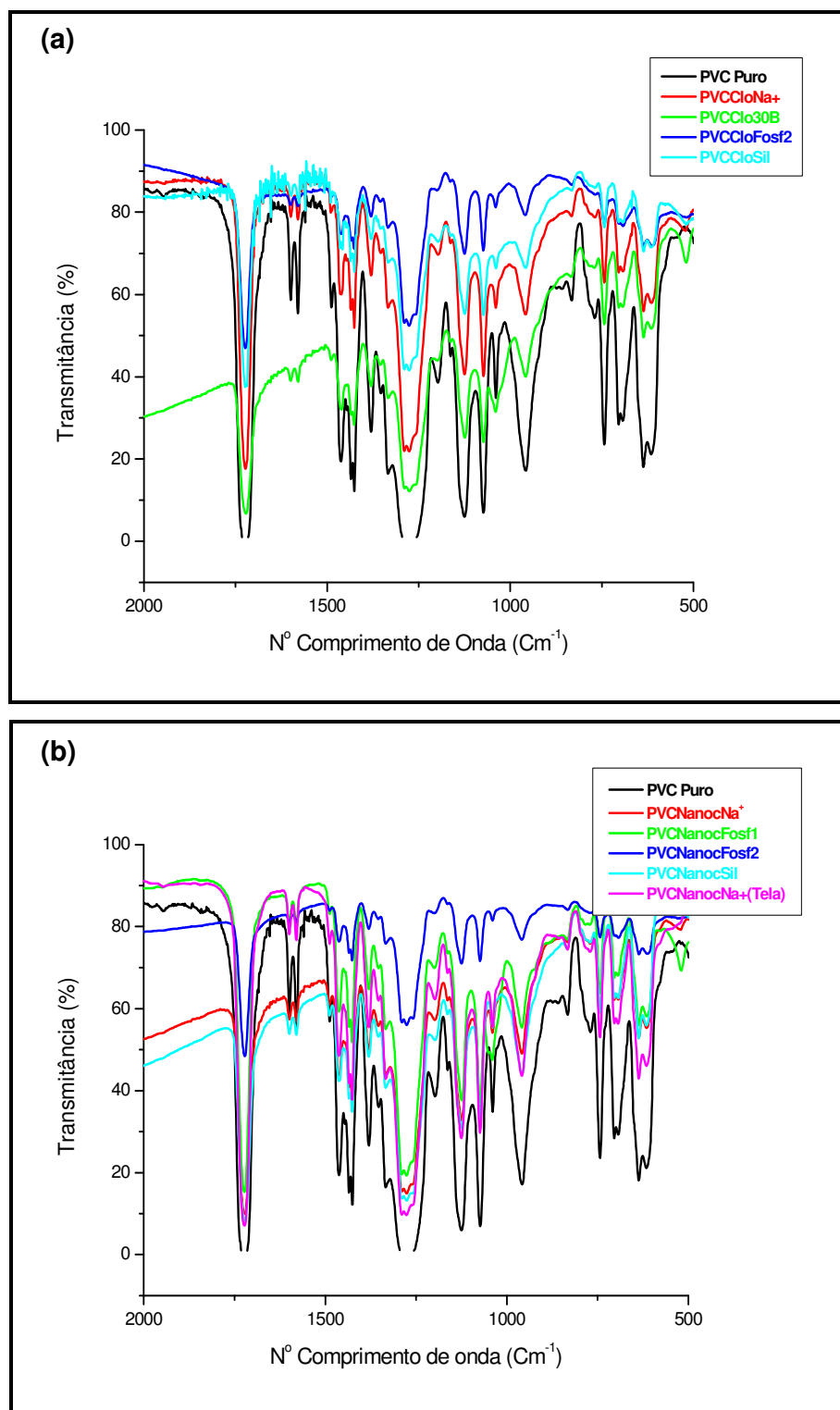


Figura 7.22 – Espectro FT-IR obtido por transmitância dos Nanocompósitos PVC Plastificado. (a) Cloisite e (b) Nanocor

Os espectros de FT-IR característicos do composto de PVC e PVC / argilas organofílicas a partir de 2000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  foram comparados na Figura 7.22. Uma banda de absorção em 1725  $\text{cm}^{-1}$  foi observada nos espectros refere-se à vibração do grupo carbonila e uma banda em 1667  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada à vibração C=C, indicando a formação de ligações duplas nos compósitos. As demais bandas em 1124  $\text{cm}^{-1}$  e 1073  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração de estiramento das ligações C-C, a banda em 1274  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento  $\text{CH}_2\text{Cl}$  e a banda 960  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-Cl [44].

Porém, foi visto que as análises de FT-IR foram limitadas em nos fornecer informações com relação às reações químicas envolvidas entre os elementos químicos que constituem o PVC aditivado e os compostos químicos existentes na estrutura da argila. Provavelmente, técnicas mais específicas para investigar o comportamento de degradação de compostos químicos, tais como, ressonância magnética (RMN), TGA acoplada ao FT-IR etc, seriam mais eficientes em nos fornecer informações adicionais sobre os tipos de reações químicas que aconteceram. Contudo, não foi possível realizar estes experimentos e aprofundar mais o estudo em reações químicas, pois estaríamos fugindo do objetivo do trabalho. Além de não ser possível também utilizar outras técnicas em função da limitação dos equipamentos devido a liberação do HCl em temperaturas elevadas que pode causar prejuízos aos equipamentos.

Uma outra possível explicação para a aceleração da desidrocloração do PVC pelos compostos de fosfônio e não pelo agente de silano pode ser sugerida com base em um estudo feito por Paul e colaboradores [83] que mostrou que a maioria das argilas organofílicas comerciais contém excesso de surfactante em sua estrutura e este excesso de surfactante, decorrente de uma lavagem insuficiente, pode ser responsável pela deterioração de algumas propriedades dos nanocompósitos. Quando organofiliza-se a argila MMT, pode haver excesso de surfactante entre as lamelas da argila e externamente à argila também, além de cátion NaCl que não foram trocados ou uma lavagem insuficiente para a retirada do excesso do surfactante. Este próprio surfactante

livre pode se decompor por substituição nucleofílica, ou melhor, a tendência por esse processo é maior, além de poder se decompor também pelo processo de eliminação de Hoffman descrito anteriormente e daí por diante os subprodutos das reações de decomposição dos surfactantes, como HCl e  $H^+$ , podem reagir com alguns componentes da fórmula e acelerar a desidrocloração do PVC. Todavia, esta hipótese seria descartada no nosso sistema uma vez que, depois das lavagens feitas durante o processo de organofilização das argilas, testes e cálculos com base na CTC das argilas foram feitos para se comprovar se não haveria algum excesso de surfactantes. Tais cálculos e testes com nitrato de prata revelaram que não houve excesso de surfactante na solução, uma vez que não houve a formação de precipitado na solução que indicasse excesso de surfactante.

### 7.4.3 Índice de Oxigênio

Como foi descrito anteriormente na página 77, a flamabilidade dos polímeros pode ser caracterizada por sua ignição, taxa de propagação de chama e liberação de calor. Dependendo da aplicação do material polimérico, um ou mais destes critérios necessitam ser medidos por testes de flamabilidade. Há numerosos testes de flamabilidade em escalas pequenas, médias ou grandes usados em laboratórios industriais ou acadêmicos, a medida do índice de oxigênio é um deles.

Como o ar contém 21 % de oxigênio, materiais com LOI abaixo de 21% são classificados como materiais combustíveis, já aqueles com LOI acima de 21% são classificados como auto-extingüíveis, pois sua combustão não pode ser mantida em temperatura ambiente sem uma contribuição de energia externa. Os materiais que apresentam maiores LOI são os que apresentam melhor propriedade de retardância de chamas [77].

Embora este teste seja considerado não muito sofisticado, hoje em dia, devido o desenvolvimento e padronização de métodos mais elaborados, é considerado um dos métodos mais importantes no controle de qualidade na indústria dos plásticos. A Tabela 7.6 ilustra o efeito da organofilização das

argilas Cloisite Na<sup>+</sup> e Nanocor Na<sup>+</sup> no LOI dos nanocompósitos de PVC / argilas organofílicas.

Tabela 7.6– Medida de Índice de oxigênio (LOI) dos nanocompósitos de PVC / argilas organofílicas.

<b>Medida de Índice de Oxigênio (LOI)</b>	
Amostras	Resultados (%)
Composto Puro	26
PVC/CloNa <sup>+</sup>	25
PVC/ CloNa <sup>+</sup> (Tela)	25
PVC/Clo30B	25,2
PVC/Clo30B (Tela)	25,2
PVC/CloFosf.1	25,2
PVC/CloFosf.2	25,2
PVC/CloSilano	24,8
PVC/ NanocNa <sup>+</sup>	24,8
PVC/NanocNa <sup>+</sup> (Tela)	24,8
PVC/NanocFosf.1	24,8
PVC/NanocFosf.2	24,8
PVC/NanocSilano	24,8

Pode-se observar que, em comparação ao polímero puro, a organofilização das argilas não influenciou de modo significativo nos LOI's dos nanocompósitos de PVC argilas / organofílicas, tendo os resultados muito próximos um ao outro e confirmando que são materiais auto-extingüíveis de acordo com a classificação já descrita acima na página 78.

#### 7.4.4 Calorímetro de Cone

Nos últimos anos, algumas limitações do teste de LOI's têm surgido com respeito à avaliação dos sistemas retardantes de chama contendo nanopartículas. Resultados dados por este teste provaram estar em

contradição com dados dos testes UL 94 e dados do calorímetro de cone. O teste da UL 94 é amplamente utilizado na indústria e no meio acadêmico, entretanto, as informações dadas por este teste são limitadas. Indubitavelmente, o teste de calorímetro de cone fornece características mais detalhadas com relação ao comportamento de fogo dos materiais. A taxa de liberação de calor (HRR) é o parâmetro mais usado para examinar as propriedades de fogo dos polímeros e significa que quanto mais baixa essa taxa de liberação de calor, melhor as propriedades de retardância à chamas nos polímeros.

Os ensaios foram realizados segundo os critérios da norma ASTM E 1354. Foi medida a taxa de liberação de calor (HRR), o pico de liberação de calor (pkHRR) e o tempo de ignição ( $t_{ign}$ ) para os sistemas estudados, porém, não foi possível realizar o ensaio para os sistemas contendo os sais de fosfônio em função da limitação da quantidade de material fornecida. A Figura 7.23 e as tabelas 7.7 e 7.8 apresentam os dados obtidos pelo calorímetro de cone, ou seja, as curvas da taxa de liberação de calor em função do tempo, o pico de liberação de calor (pk-HRR) e o tempo de ignição ( $t_{ign}$ ) dos nanocompósitos de PVC Plastificado com argilas Cloisite e Nanocor.

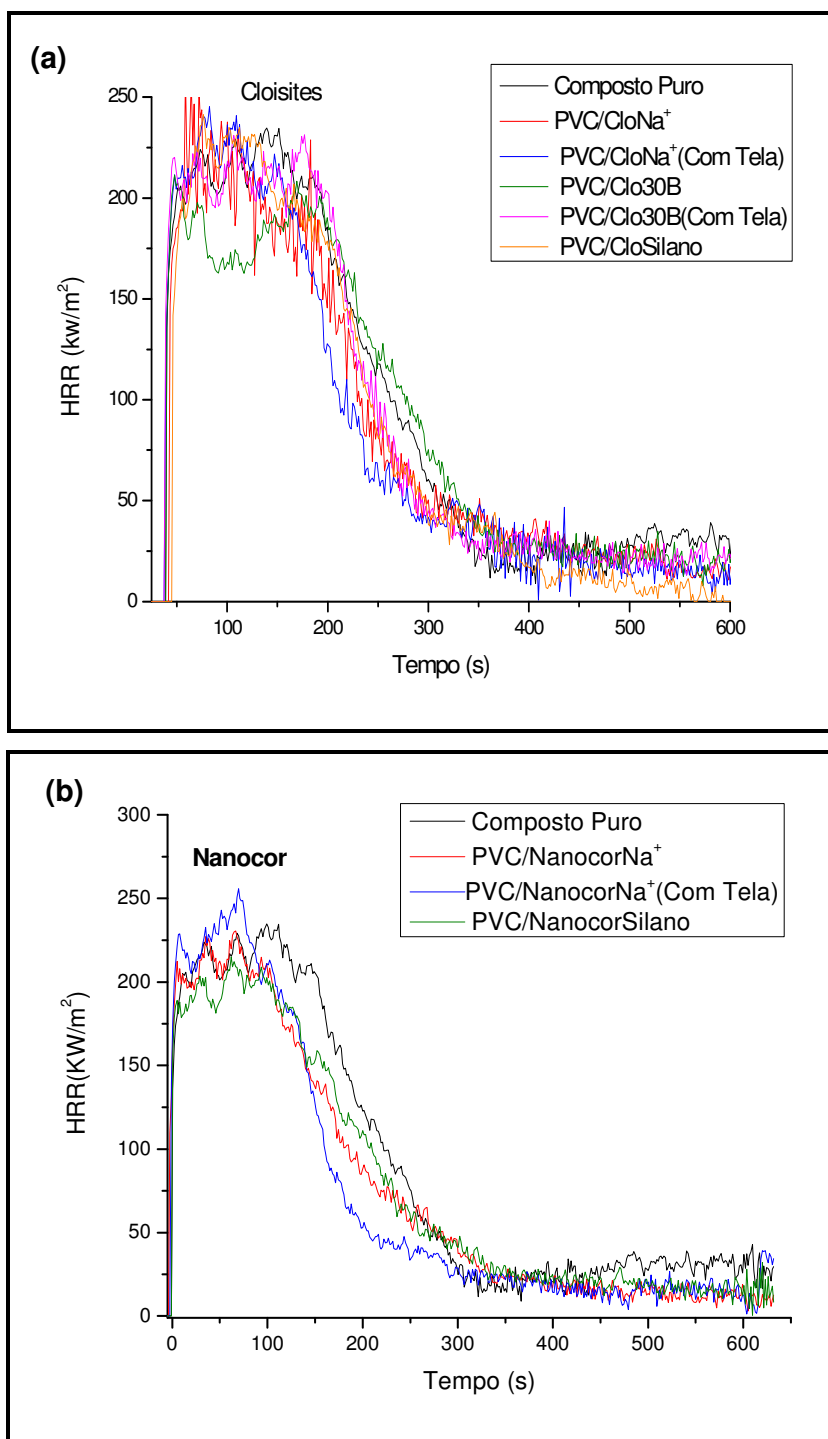


Figura 7.23 – Taxas de liberação de calor (HRR) dos nanocompósitos de PVC Flexível / argilas modificadas e não-modificadas: (a) Cloisites e (b) Nanocor



Tabela 7.7 – Valores do pico de liberação de calor (pk-HRR), tempo de ignição e porcentagem de redução do pk-HRR dos nanocompósitos PVC plastificado / argilas modificadas e não-modificadas Cloisite em relação ao polímero puro.

<b>Amostras</b>	<b>t<sub>ign</sub>(s)</b>	<b>Pico HRR (KW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Redução do pkHRR (%)</b>
Composto Puro	15	235	---
PVC/CloNa <sup>+</sup>	14	261	---
PVC/Clo Na <sup>+</sup> (Tela)	16,5	245	---
PVC/Clo30B	14	211	10,2
PVC/Clo30B (Tela)	14	231	1,7
PVC/CloSilano	13,5	241	---

Tabela 7.8 - Valores do pico de liberação de calor (pkHRR), tempo de ignição e porcentagem de redução do pk-HRR dos nanocompósitos PVC plastificado / argilas modificadas e não-modificadas Nanocor em relação ao polímero puro.

<b>Amostras</b>	<b>t<sub>ign</sub>(s)</b>	<b>Pico HRR (KW/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Redução do pkHRR (%)</b>
Composto Puro	15	235	---
PVC/Nanocor Na <sup>+</sup>	15	231	1,7
PVC/Nanocor Na <sup>+</sup> (Tela)	19,5	257	---
PVCNanocorSilano	14	215	8,5

Pelas curvas de HRR apresentadas acima, Figura 7.23, e os dados exibidos nas tabelas 7.7 e 7.8, a adição das argilas organofílicas Cloisite 30B e Nanocor tratada com Silano causou uma redução no pico pk-HRR de 10,2% e 8,5%, respectivamente, nos nanocompósitos de PVC plastificado. Isto significa que apenas para estes sistemas, o comportamento de retardância à chamas foi aperfeiçoado com relação ao polímero puro e com relação aos outros sistemas em questão. Com relação ao tempo de ignição dos nanocompósitos, a adição

das nanoargilas acelerou a ignição do PVC provavelmente devido ao efeito catalítico da decomposição dos modificadores orgânicos presentes na MMT na matriz polimérica, embora tenha acontecido um aperfeiçoamento nas propriedades de retardância à chamas dos sistemas em questão.

Por DRX e MET analisadas posteriormente, veremos que esses dois sistemas apresentaram morfologias predominantemente esfoliadas e não intercaladas, respectivamente. Na literatura é visto geralmente que a formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados fornece boas propriedades de retardância à chamas. Todavia, alguns outros estudos investigaram que simples estruturas intercaladas podem apresentar resultados similares ou até mesmo superiores aos nanocompósitos com estruturas esfoliadas.

Segundo Laoutid e colaboradores [77], é aceito que a incorporação de uma quantidade relativamente baixa de nanoargilas na matriz polimérica cria uma camada protetora durante a combustão. Sob aquecimento, a viscosidade do nanocompósito polímero / silicato fundido decresce com o aumento da temperatura e facilita a migração das nanocamadas da argila para a superfície. Além do mais, a transferência de calor promove a decomposição térmica do modificador orgânico e a criação de sítios ácidos fortemente catalíticos entre a superfície da argila, que pode catalisar a formação de um resíduo de cinzas estável. Portanto, o acúmulo da argila na superfície do material age como uma camada protetora que limita a transferência de calor dentro do material, a volatilização dos produtos de degradação combustíveis e a difusão do oxigênio dentro do material. Ademais, a migração da argila é aumentada pela formação de bolhas de gases, iniciada pela decomposição dos modificadores orgânicos e das cadeias poliméricas. A Figura 7.24 ilustra o comportamento de chama para o polímero puro e formação de cinzas como resíduos protetores para os nanocompósitos com as nanoargilas incorporadas.

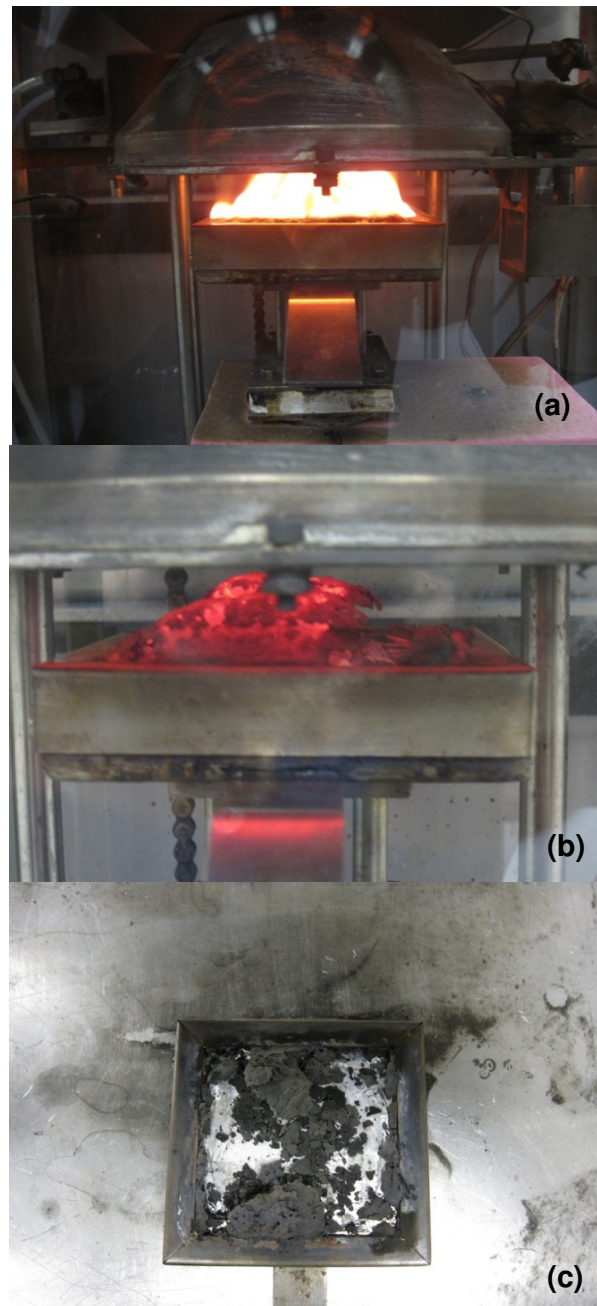


Figura 7.24 – (a) Comportamento de chama para o polímero puro; (b) Formação de cinzas como resíduos protetores para os nanocompósitos com nanoargilas incorporadas; (c) Resíduo final depois da queima dos nanocompósitos.

Embora o nanocompósito PVC Plastificado/ NanocorSilano não tenha exibido uma estrutura esfoliada e sim a estrutura de um microcompósito convencional, o pico HRR diminuiu 8,5% melhorando a propriedade de

retardância de chamas. Aparentemente, a formação da camada carbonácea que protege a matriz polimérica retardando a combustão não é função expressa da morfologia do nanocompósito, ou ainda, o silano presente na estrutura da argila Nanocor, cujas reações ácido-base favorecem à retardância de chamas e à supressão de fumaça [69], contribuiu também para este aperfeiçoamento na flamabilidade do sistema. Segundo Laoutid e colaboradores [77], a adição de baixos teores de compostos baseados em silicones (como, silicones, sílicas, organosilanos, silsesquioxanes e silicatos) aos polímeros tem provocado um aperfeiçoamento na retardância de chamas. Estes podem ser usados como cargas incorporadas ao polímeros, como copolímeros ou como a matriz polimérica principal.

## **7.5 Propriedades Mecânicas**

Os nanocompósitos de polímero / argila, contendo baixo teor de argila, freqüentemente exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades do polímero puro. Os aperfeiçoamentos incluem aumento no módulo elástico, o aumento da resistência à tração e resistência ao calor, redução de permeabilidade a gás e aumento da flamabilidade, além do aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis. A principal razão para este aumento de propriedades, segundo Okamoto e Dubbois [citado por 80] é a interação interfacial mais forte entre a matriz e a lamela de silicato comparado a sistemas convencionais reforçados com carga. As Figuras 7.25, 7.26 e 7.27 e a Tabela 7.9 exibem o módulo, a tensão na ruptura e a deformação dos nanocompósitos de PVC plastificado/ argilas organofílicas.

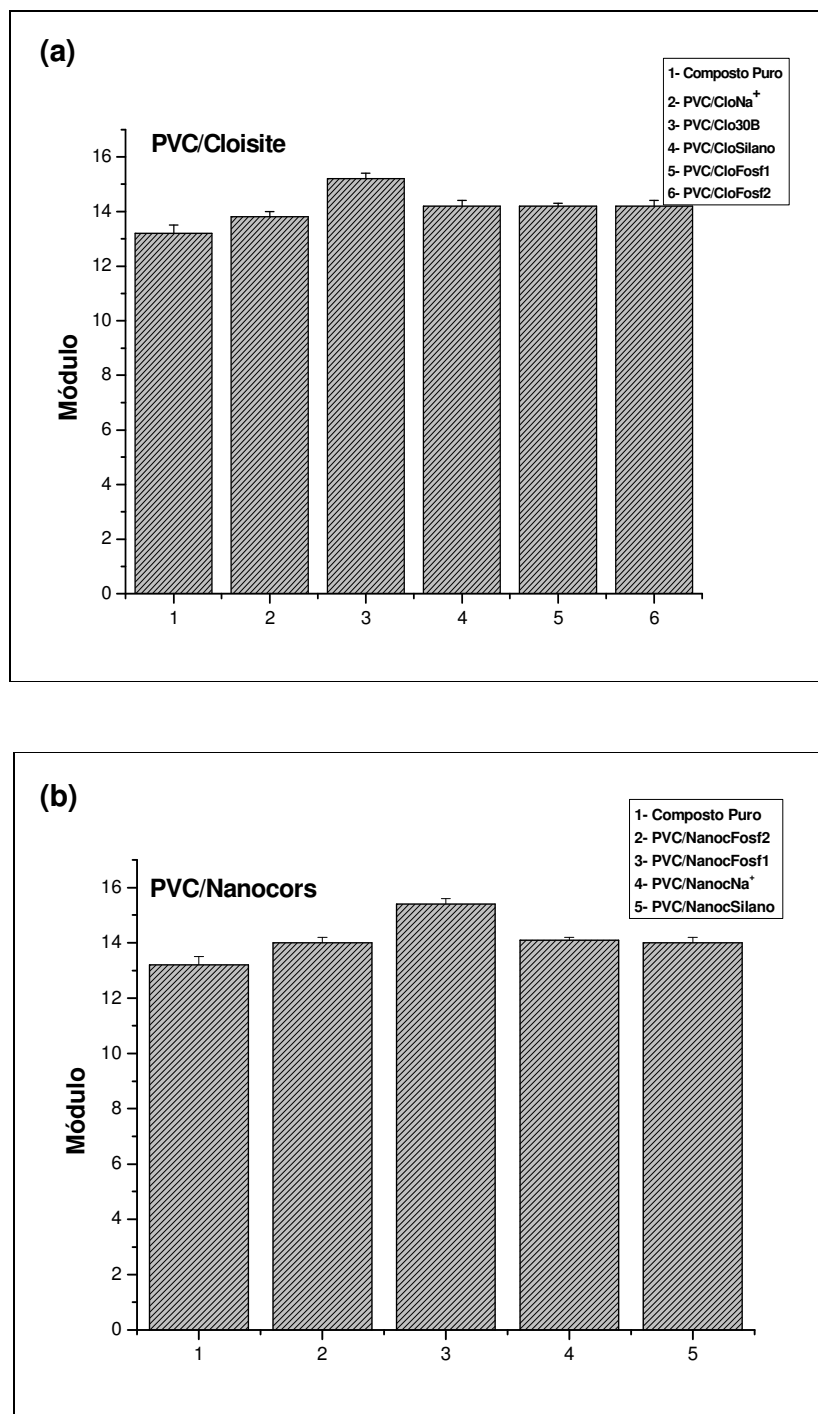


Figura 7.25 – Módulo sob Tração dos Nanocompósitos de PVC Plastificado/ argilas organofílicas. (a) Cloisite e (b) Nanocor.

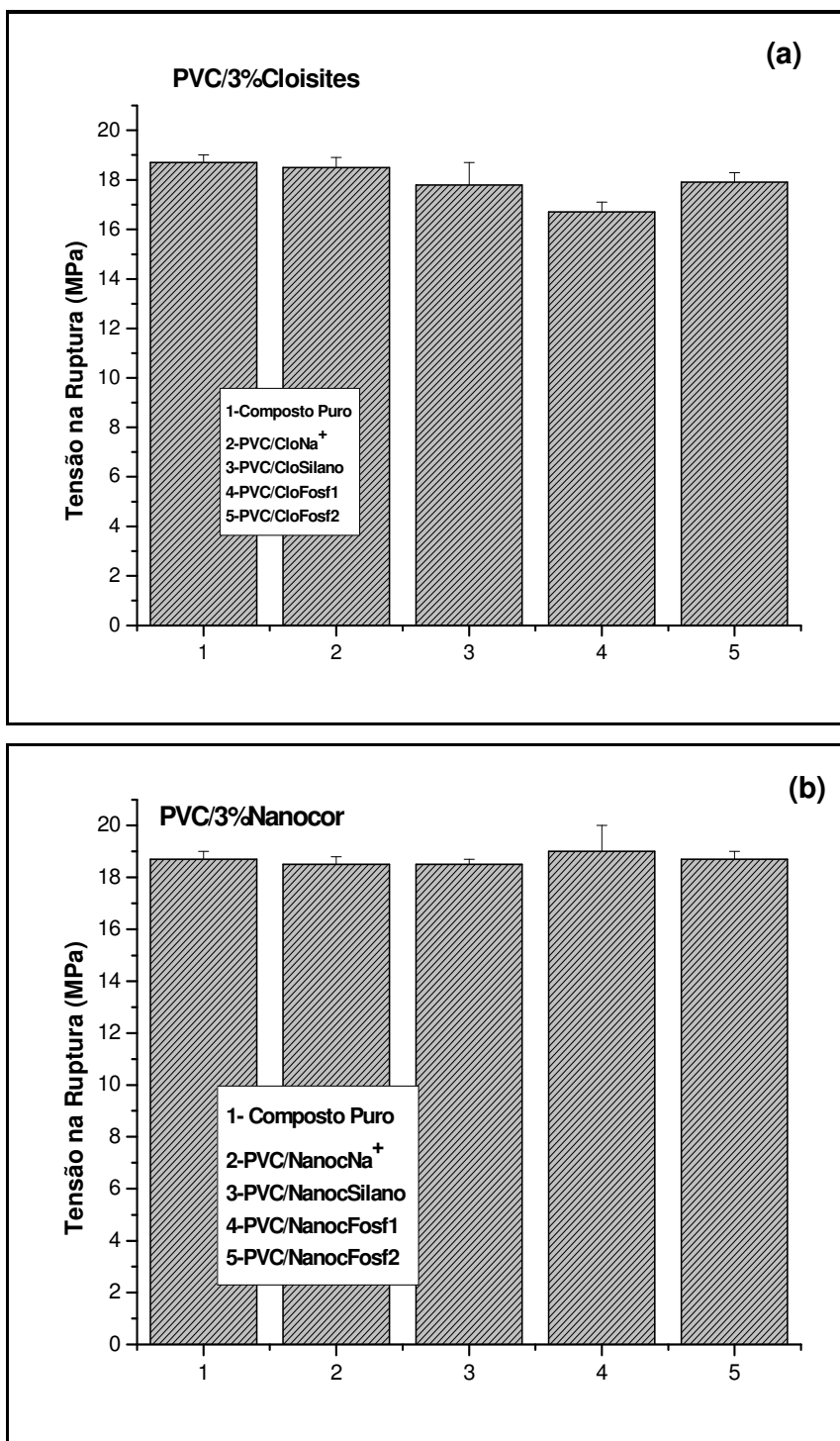


Figura 7.26 – Tensão na Ruptura dos Nanocompósitos de PVC Plastificado/ argilas organofílicas. (a) Cloisite e (b) Nanocor.

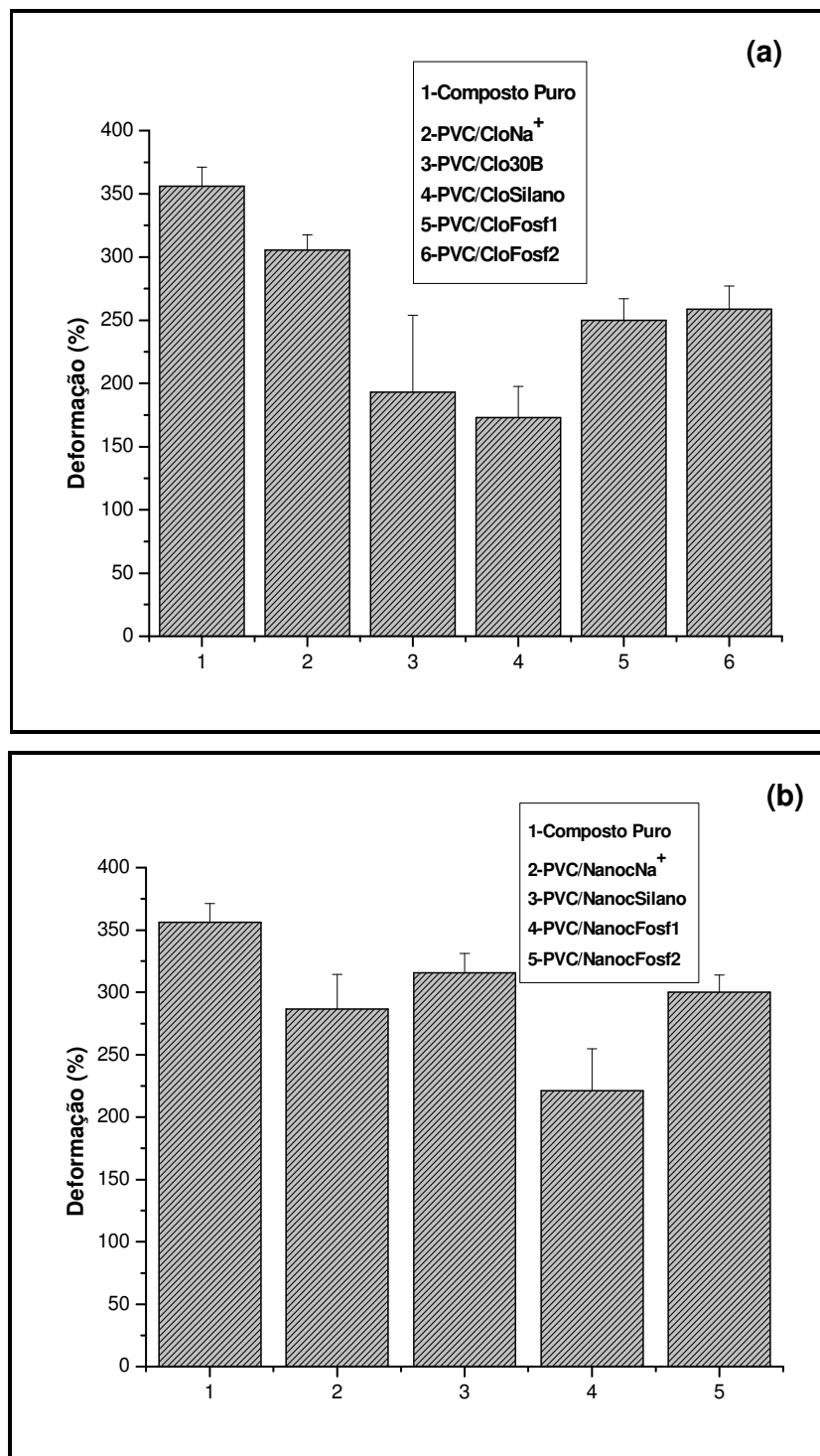


Figura 7.27 – Deformação dos Nanocompósitos de PVC plastificado/ argilas organofílicas. (a) Cloisite e (b) Nanocor.

Tabela 7.9 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PVC plastificado/ argilas organofílicas e composto puro.

<b>Amostras</b>	<b>Módulo sob Tração (MPa)</b>	<b>Tensão na Ruptura (MPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>
PVC Puro	13,2±0,3	18,7±0,3	356,2±15,04
PVC/CloNa <sup>+</sup>	13,8±0,2	18,5±0,4	305,4±12,3
PVC/Clo30B	15,2±0,2	17,8±0,9	193,03±60,7
PVC/CloFosf.1	14,2±0,2	17,9±0,4	258,7±18,3
PVC/CloFosf.2	14,2±0,1	17,9±0,4	258,7±18,3
PVC/CloSilano	14,2±0,1	16,7±0,4	172,8±24,8
PVC/ NanocNa <sup>+</sup>	14±0,2	18,5±0,3	286,5±27,8
PVC/NanocFosf.1	15,4±0,2	19±1,0	221±33,8
PVC/NanocFosf.2	14,1±0,1	18,7±0,3	300±14
PVC/NanocSilano	14±0,2	18,5±0,2	315,8±15,4

Como pode ser visto pelos histogramas e pela Tabela 7.9 o nanocompósito de PVC Plastificado/ argila Cloisite 30B e o nanocompósito de PVC Plastificado/ argila NanocorFosf1 foram os sistemas que apresentaram maiores módulos comparados ao módulo do composto puro, com um aumento de 15,2% e 16,7%, respectivamente. A deformação na ruptura desses dois sistemas apresentou uma maior redução em comparação aos outros sistemas, o que pode ser atribuído a rigidez maior dos sistemas, em função do módulo maior como visto acima, conseqüentemente uma perda na ductilidade é apresentada. Sendo assim, embora a decomposição dos modificadores orgânicos, sais de fosfônio e sal quaternário de amônio da Cloisite 30B, tenham causado descoloração nos nanocompósitos de PVC Plastificado / argilas organofílicas, como visto anteriormente nos índices de amarelecimento (Figura 7.18, página 114), tais decomposições não causaram prejuízos nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PVC Plastificado uma vez que os valores de módulo sob tração, tensão na ruptura e deformação se



mantiveram bastantes próximos um do outro com escalas de erro muito pequenas, comportamentos estes similares ao trabalho de Zhang e colaboradores [44]. Logo, de uma forma geral, deduzimos que a organofilização das argilas não promoveu alterações bastante significativas nas propriedades mecânicas com relação ao composto puro, tendo em vista a similaridade do comportamento dos sistemas.

### **7.6 Caracterização Morfológica dos Nanocompósitos de PVC Plastificado / Argila (MET e DRX) – Influência das técnicas de processamento**

A intercalação no estado fundido é uma das técnicas mais promissoras na preparação dos nanocompósitos polímero / argila organofílica. Diferentes técnicas de processamento podem ser usadas para a mistura, entretanto, a mais popular é a extrusão co-rotacional principalmente devido a sua grande flexibilidade de operação, por exemplo, o perfil de rosca pode ser facilmente modificado e adaptado a aplicação desejada, taxa de alimentação e velocidade de rosca poderiam ser independentemente variadas, os materiais poderiam ser alimentados ou removidos em diferentes posições ao longo da rosca, etc. Evidentemente todos estes aspectos têm uma importante influência na microestrutura (estado de esfoliação e intercalação) dos nanocompósitos polímero / argila organofílica [87].

Porém, para este estudo, os nanocompósitos foram produzidos por intercalação no estado fundido através de um reômetro de torque com diferentes rotações e temperaturas, através da extrusora perfil acoplada ao reômetro com rosca de alta compressão e razão L/D 4:1 e através da extrusora mono-rosca com diâmetro de 25mm, uma vez que a quantidade de argila organofílica produzida em laboratório foi limitada, não sendo suficiente para alimentar em extrusoras de maior porte como as de rosca dupla. Sendo assim, sob estas condições de processamento a estrutura morfológica dos nanocompósitos de PVC Plastificado / argilas organofílicas foi avaliada.

Quando as lamelas de silicato são esfoliadas e distribuídas aleatoriamente na matriz polimérica, os nanocompósitos exibem melhores

propriedades mecânicas, térmicas, propriedades de barreira a gases, além de outras. A taxa de cisalhamento aplicada durante a mistura no fundido pode afetar a esfoliação das camadas de silicato. Espera-se que a taxa de cisalhamento seja suficiente para superar a força eletrostática entre as camadas de silicato [88], portanto, neste trabalho uma tela foi inserida na saída da extrusora com o intuito de melhorar a tensão de cisalhamento, já que o tipo de rosca utilizada é mono-rosca com uma taxa de cisalhamento menor que da extrusora dupla rosca. Com este procedimento, além de filtrar impurezas dentro da extrusora, pelo aumento da compressão o material é mantido por mais tempo dentro da mesma, aumentando-se assim o tempo de residência e conseqüentemente, aperfeiçoando o cisalhamento, com o intuito então de se produzir nanocompósitos esfoliados de PVC plastificado / argilas organofílicas. Desta forma, a estrutura morfológica dos nanocompósitos de PVC plastificado / argila organofílica sob estas condições também foi examinada. Contudo, deve-se salientar que, além do tipo de misturador utilizado, outros fatores em conjunto podem afetar o grau de intercalação / esfoliação das camadas de silicato na matriz polimérica, por exemplo, a estrutura química do modificador orgânico, a estrutura dos silicatos, as interações entre polímero / argila, etc.

As Figuras 7.28, 7.29, 7.30, 7.31 e 7.32 exibem a morfologia dos nanocompósitos de PVC plastificado / Cloisite Na<sup>+</sup> não modificada e nanocompósitos de PVC plastificado / Cloisite 30B confeccionados por extrusora mono-rosca e extrusora perfil (Brabender) acoplada no reômetro de torque, com tela e sem tela.

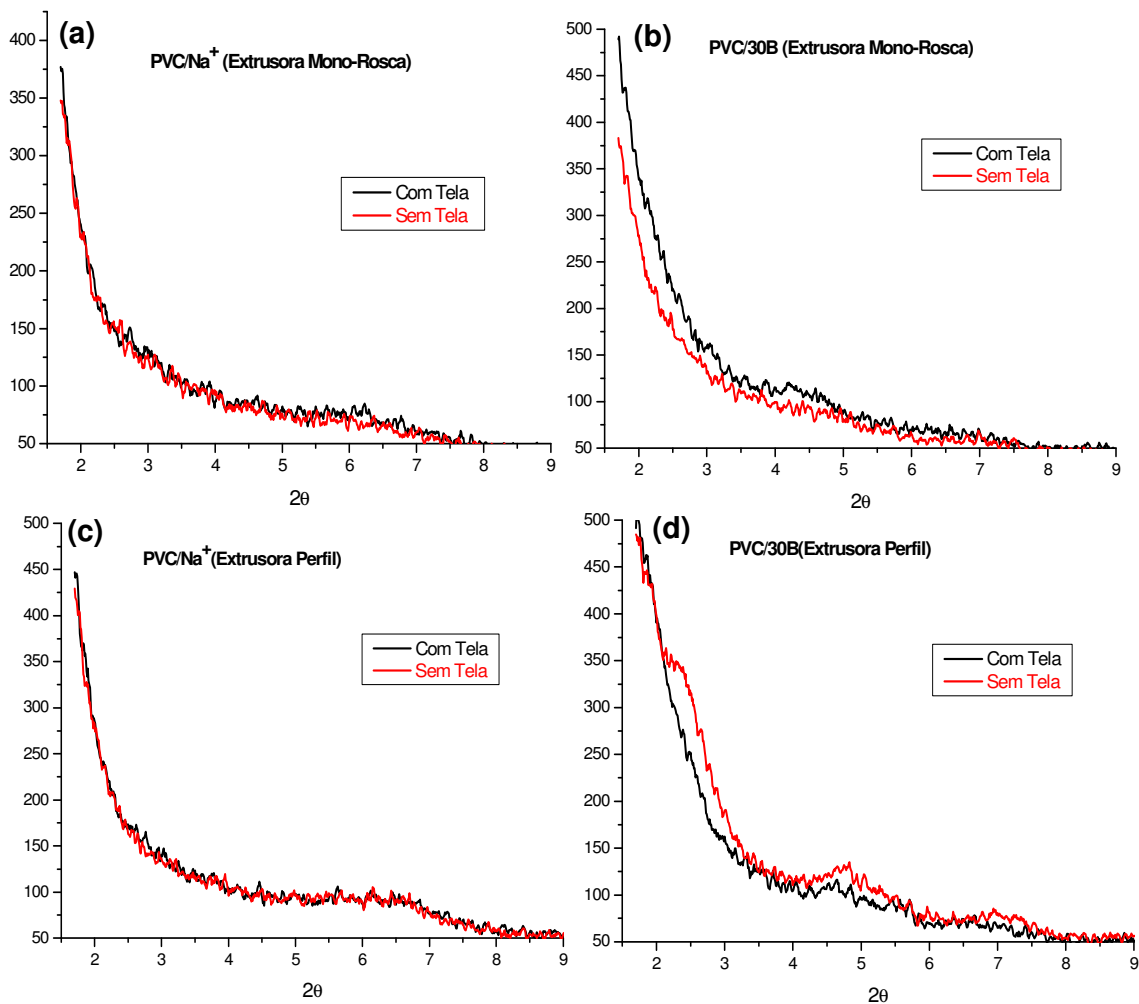


Figura 7.28 – Difrátogramas dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 30B, confeccionados por extrusora mono-rosca (a e b) e por extrusora perfil acoplada em reômetro de torque (c e d), com tela e sem tela.

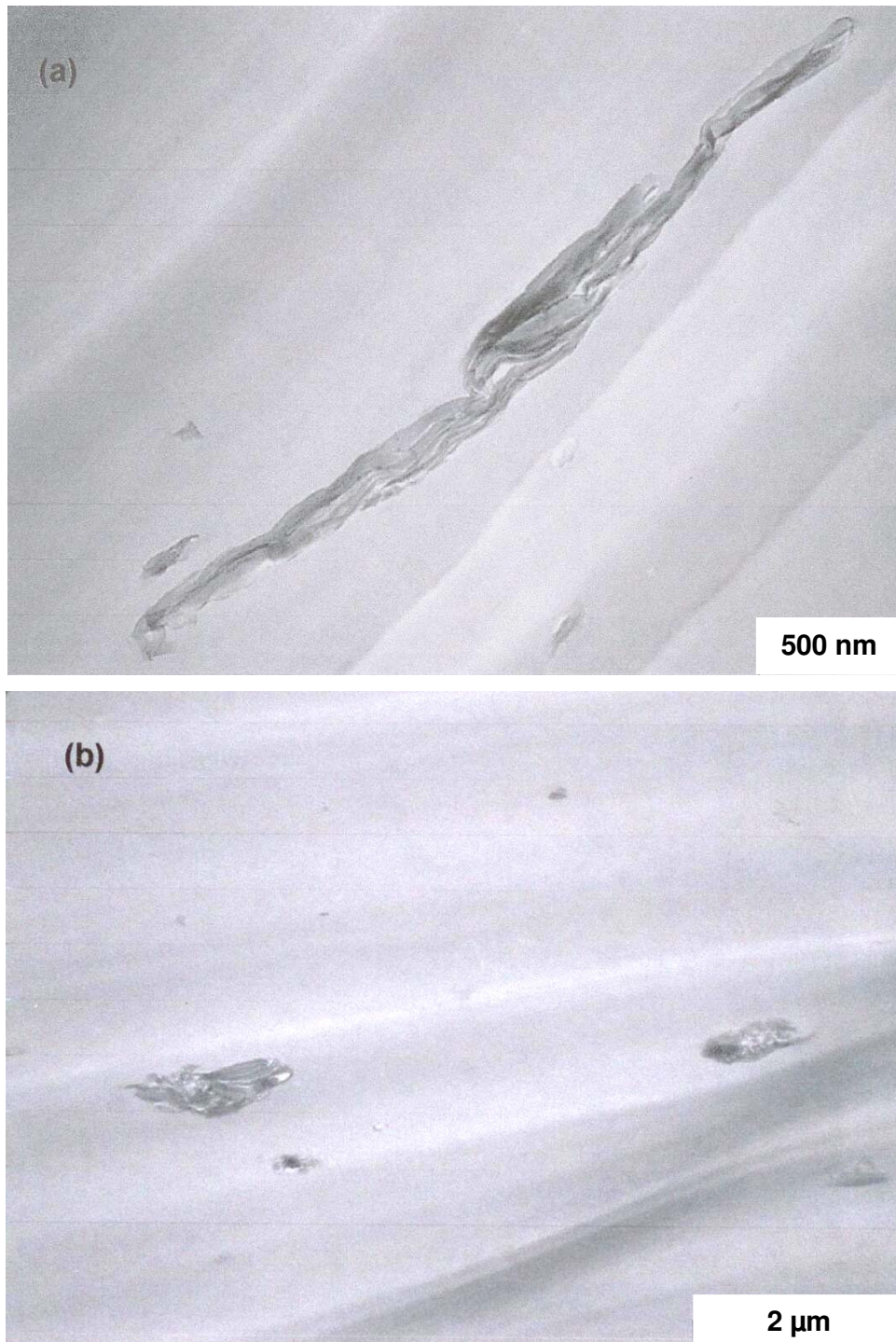


Figura 7.29 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na<sup>+</sup> confeccionados em extrusora mono-rosca, (a) Com Tela; (b) Sem Tela.

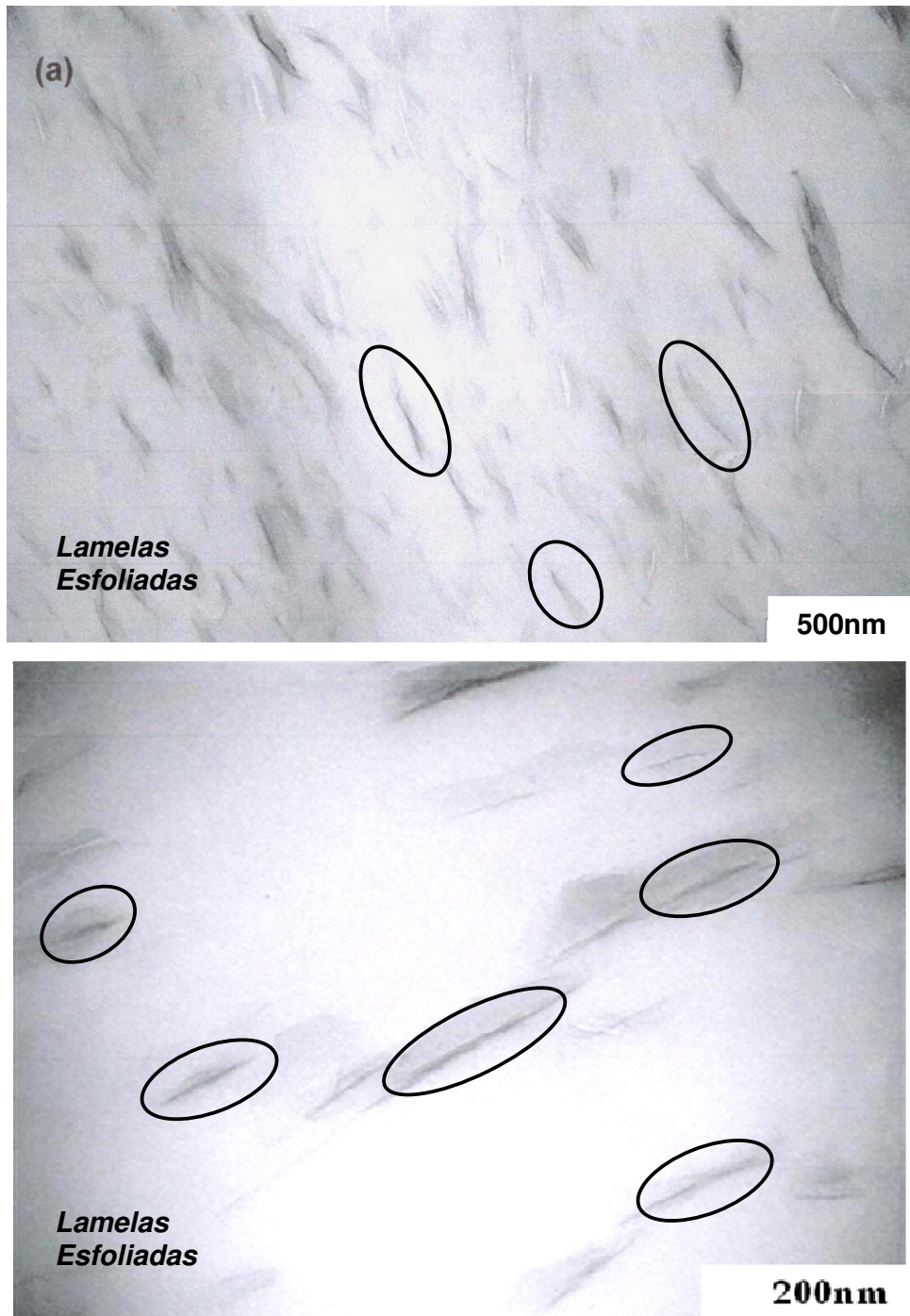


Figura 7.30 – Morfologia dos nanocompósitos PVC plastificado / Cloisite 30B confeccionados em extrusora mono-rosca. (a) Com Tela; (b) Sem Tela.

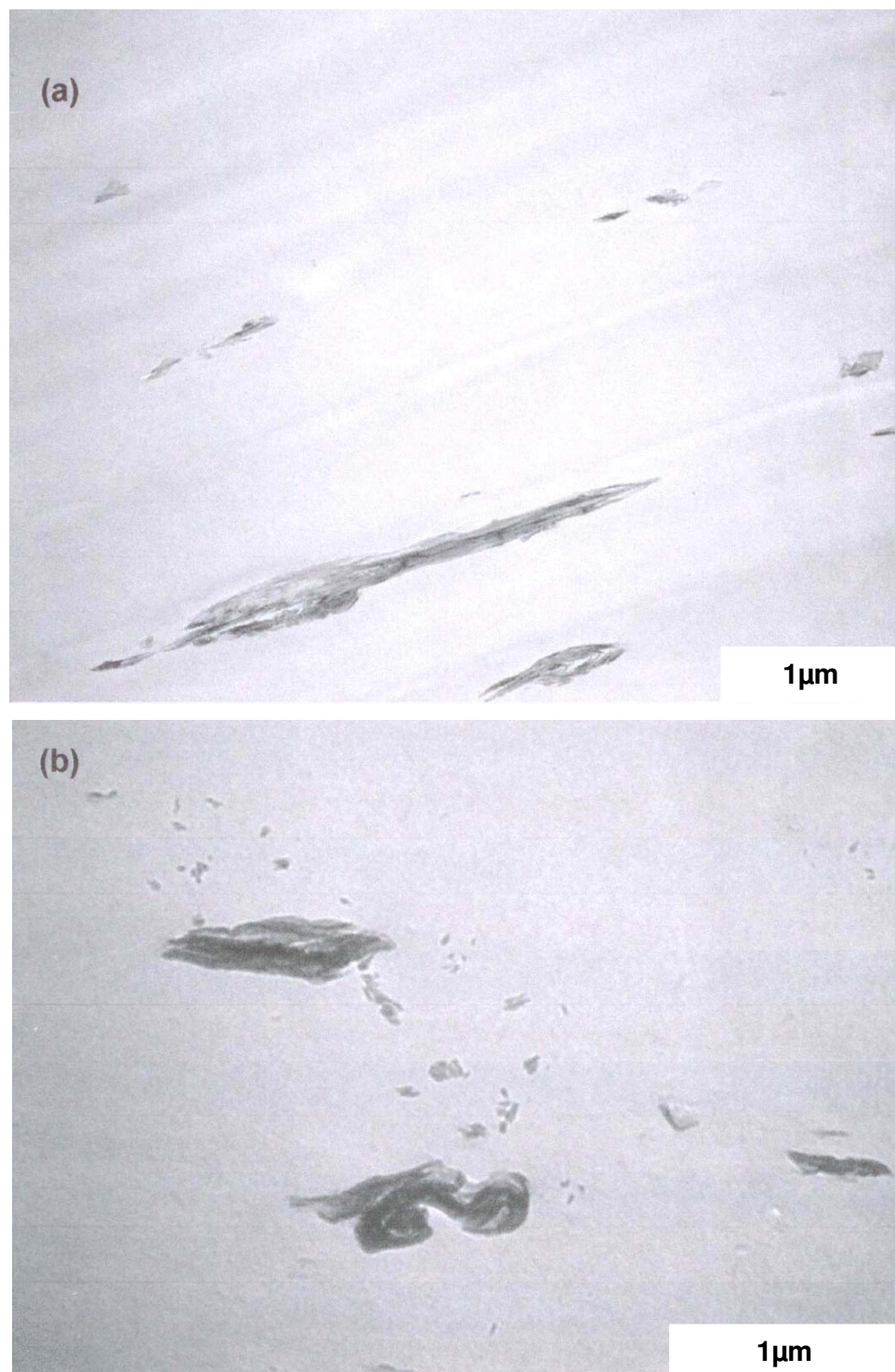


Figura 7.31 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite Na<sup>+</sup> confeccionados em extrusora perfil acoplada em reômetro. (a) Com Tela; (b) Sem Tela.

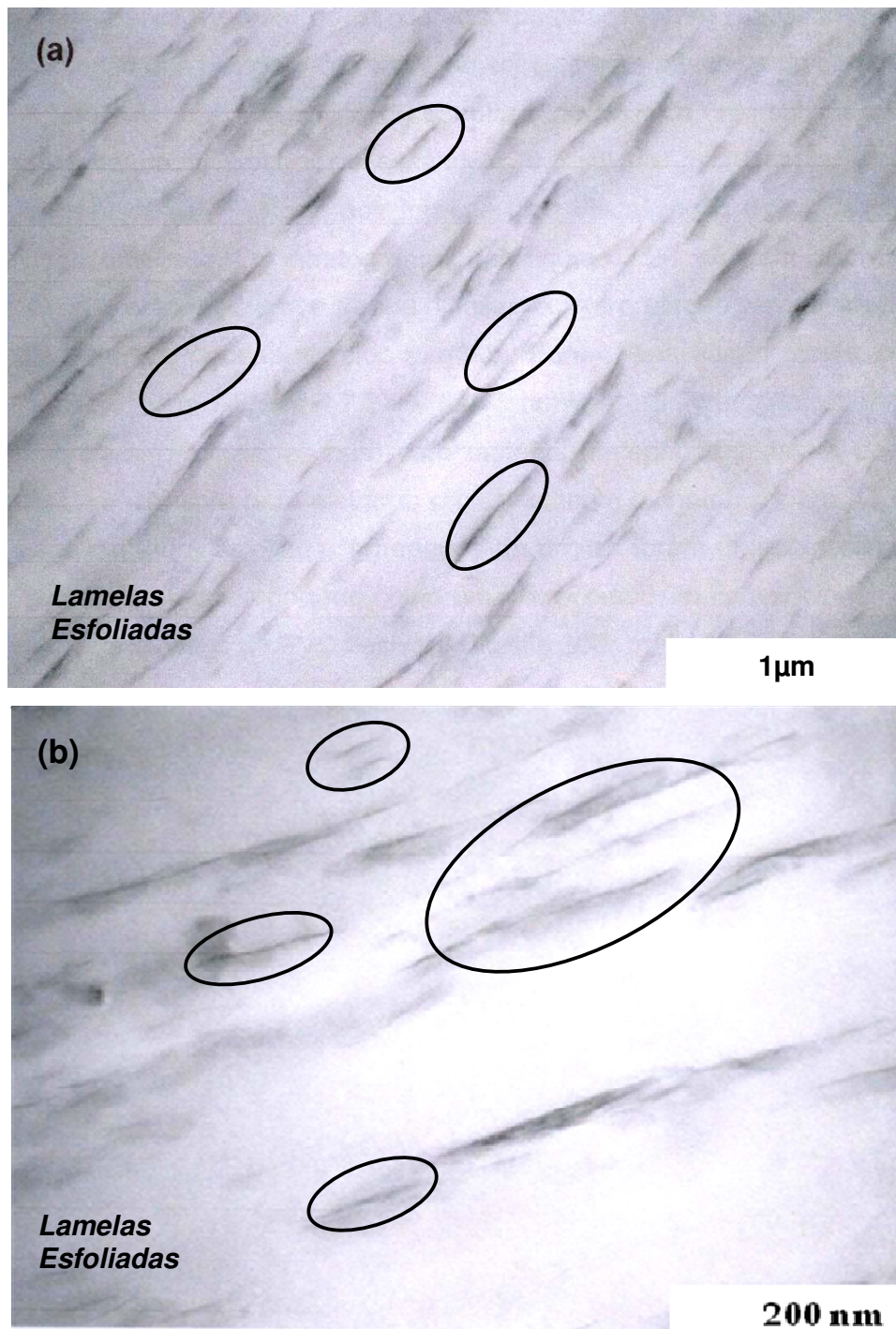


Figura 7.32 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite 30B confeccionados em extrusora perfil acoplada ao reômetro. (a) Com Tela; (b) Sem Tela.

Baixos teores de argila incorporada (3%) não torna possível a detecção dos planos pelo raio X, ou seja, apenas a técnica de difração de raios X não

estabelece qual tipo de estrutura morfológica (intercalada ou esfoliada) será formada, sendo necessário o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) que nos fornece uma visualização direta da estrutura do nanocompósito. Os difratogramas das Figuras 7.28 exibiram discretos ombros em sua estrutura, o que tornou difícil uma interpretação verdadeira de qual tipo de estrutura poderia ter sido formada. Porém, analisando as micrografias em questão, na Figura 7.29, não houve a formação de estruturas intercaladas/esfoliadas para este material, independentemente do auxílio da tela na extrusora para melhorar o cisalhamento e contribuir para a formação de uma estrutura esfoliada. Agregados de argilas foram detectados na estrutura, tendo esta, se comportado como um microcompósito convencional. Já para os nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite 30B, na Figura 7.30, observou-se que a estrutura formada foi predominantemente esfoliada, com as lamelas de argilas alinhadas na direção do fluxo, e que a inclusão da tela na extrusora não influenciou significativamente na formação deste tipo de estrutura, uma vez que o nanocompósito confeccionado sem o auxílio da tela também apresentou uma estrutura predominantemente esfoliada. O mesmo comportamento foi exibido pelos nanocompósitos confeccionados pela extrusora perfil acoplada ao reômetro, ver Figura 7.31, onde para os nanocompósitos de PVC plastificado / Cloisite Na<sup>+</sup> exibiram agregados de argilas em meio a matriz polimérica, apresentando uma estrutura similar a um microcompósito convencional. Já para os nanocompósitos de PVC plastificado / Cloisite 30B, Figura 7.32, observou-se que a estrutura formada foi predominantemente intercalada.

As razões para tais comportamentos podem ser discutidas por muitos fatores a serem considerados no preparo dos nanocompósitos com estruturas esfoliadas. Alguns aspectos dos nanocompósitos polímeros / silicatos, preparados por intercalação no estado fundido, a mobilidade das cadeias poliméricas intercaladas descritas pelo comportamento da transição vítrea e a cinética da intercalação do polímero, o efeito da estrutura química do modificador orgânico, tal como, o comprimento e o número dos grupos alquílicos e a polaridade do polímero. Inicialmente, as razões para tais comportamentos da esfoliação da argila Cloisite 30B na matriz polimérica



(Figuras 7.30 e 7.32) podem ser discutidas com base na equação termodinâmica da energia livre de Gibbs:

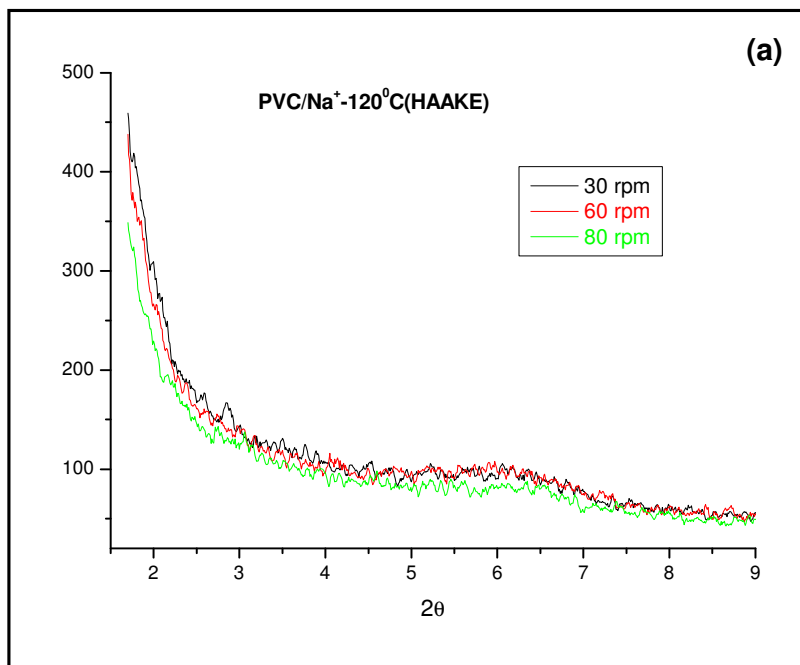
$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (7.1)$$

Se um processo pode acontecer espontaneamente, o  $\Delta G$  para o processo será menor que zero. O processo de formação dos nanocompósitos esfoliados de PVC / argila organofílica envolve a intercalação de cadeias moleculares de PVC dentro das camadas de argila e o estado emaranhado aleatório das cadeias de PVC se tornam mais ordenados por causa do confinamento das lamelas de argila. Portanto, o  $\Delta S$  para este processo é menor que zero. De acordo com a equação (1), para medir o  $\Delta G < 0$ , o  $\Delta H$  deve ser menor que zero. Os átomos de cloro da cadeia de PVC são altamente eletronegativos dotados de uma forte polaridade. Ao mesmo tempo, grandes quantidades de grupos polares hidroxilas, além do grupo funcional OH na estrutura do modificador orgânico e camadas de Si-O existem na superfície das camadas da argila organofílica e tornam a superfície polar também. Deste modo, a interação dipolo-dipolo entre as cadeias do PVC e as camadas de silicato pode agir como uma força de direção para as cadeias do PVC para intercalar dentro das lamelas de argila, este tipo de força de direção pode resultar num  $\Delta H < 0$ , em condições de processamento isotérmicas, fornecendo a probabilidade do  $\Delta G < 0$ , ou seja, da formação de nanocompósitos esfoliados de PVC / argila organofílica a serem preparados [42]. No caso dos nanocompósitos de PVC / argila Cloisite Na<sup>+</sup>, a ausência de modificadores orgânicos polares em sua estrutura não favoreceu uma difusão maior das moléculas polares do PVC entre as lamelas da argila, resultando em uma estrutura não esfoliada, apresentando agregados e se assemelhando a uma estrutura de microcompósito convencional. Enfim, baseado nos resultados acima pode-se supor que o grupo funcional hidroxila (OH) presente na estrutura da Cloisite 30B levou a uma melhor esfoliação da argila na matriz polimérica devido às interações químicas favoráveis entre os grupos hidroxilas do surfactante e os grupos polares da matriz polimérica. Este comportamento coincide com vários trabalhos na literatura [89, 90, 91, 92]. No caso da argila Cloisite Na<sup>+</sup>, não há

grupos funcionais em sua estrutura que possa causar alguma interação específica com os grupos polares da matriz polimérica de PVC.

Estas interações podem resultar num aumento de módulo e tensão na ruptura para os nanocompósitos de PVC plastificado / Cloisite 30B, como já comprovado neste trabalho na Figura 7.25 e na Tabela 7.9, página 131, discutido anteriormente.

Como foi dito anteriormente, os nanocompósitos também foram produzidos por intercalação no estado fundido através do misturador interno (reômetro de torque) com diferentes rotações para se avaliar a influência do tipo de misturador utilizado na morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado / argila Cloisite Na<sup>+</sup> e Cloisite 30B. As Figuras 7.33, 7.34, 7.35, 7.36 e 7.37 ilustram este comportamento.



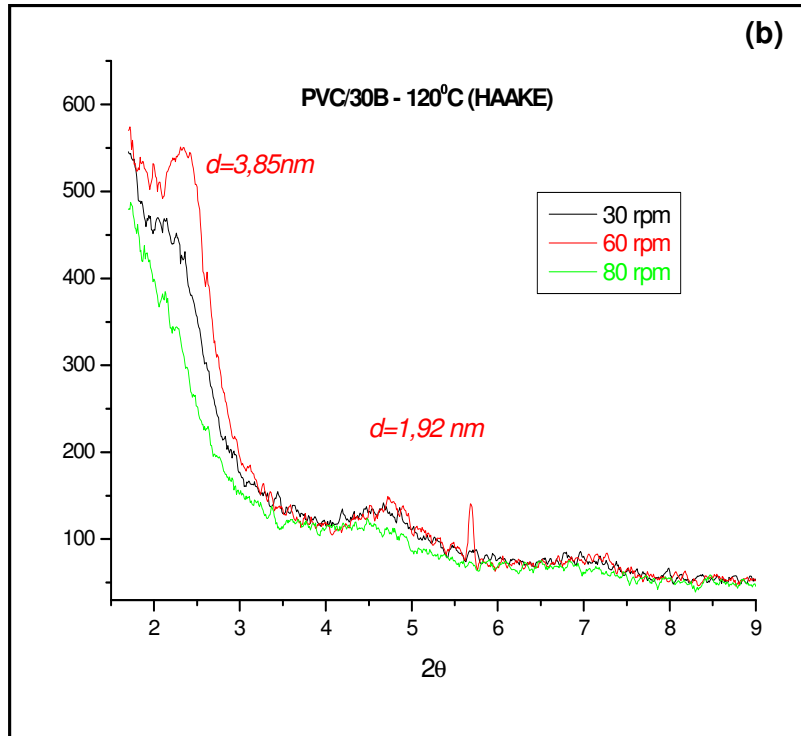


Figura 7.33 – Difratogramas dos nanocompósitos PVC plastificado / Cloisite  $\text{Na}^+$  (a) e Cloisite 30B (b) confeccionados em reômetro.

Pode-se observar na Figura 7.35, 7.36 e 7.37 que os nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite 30B produzidos em reômetro de torque apresentam uma estrutura predominantemente intercalada, com a presença de alguns aglomerados de argila, independentemente do tipo de rotação utilizada no reômetro de torque. Neste caso, as lamelas da argila estão dispostas aleatoriamente na matriz polimérica o que acontece o contrário para os nanocompósitos esfoliados produzidos na extrusora em que as lamelas da argila estão alinhadas na direção do fluxo (ver novamente Figuras 7.30 e 7.32 anteriormente). Já os nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite  $\text{Na}^+$  apresentaram vários aglomerados de argila, comportando-se como um microcompósito convencional, independentemente também do tipo de rotação utilizada.

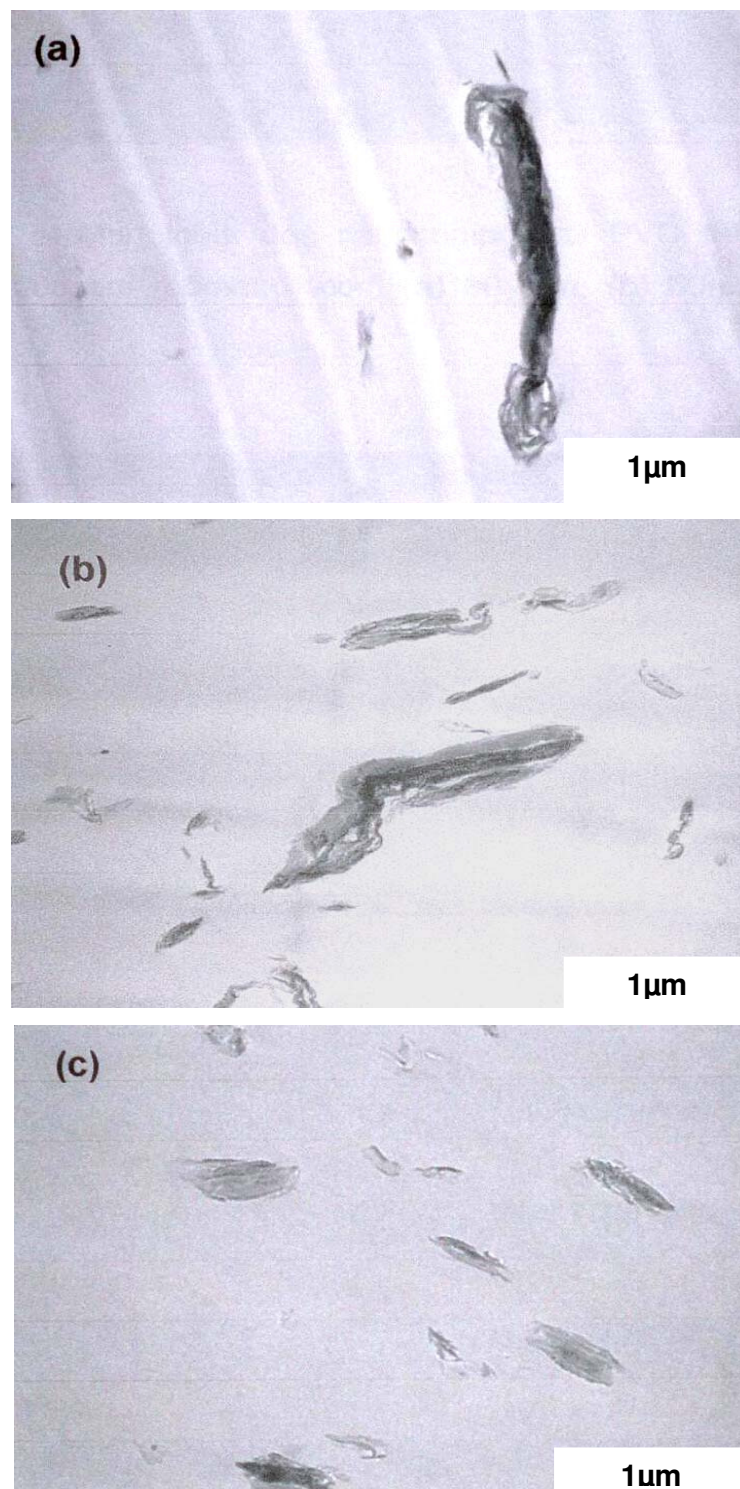


Figura 7.34 – Morfologia dos nanocompósitos PVC plastificado / Cloisite Na<sup>+</sup> confeccionados em reômetro, com (a) 30 rpm, (b) 60 rpm e (c) 80 rpm de rotações.

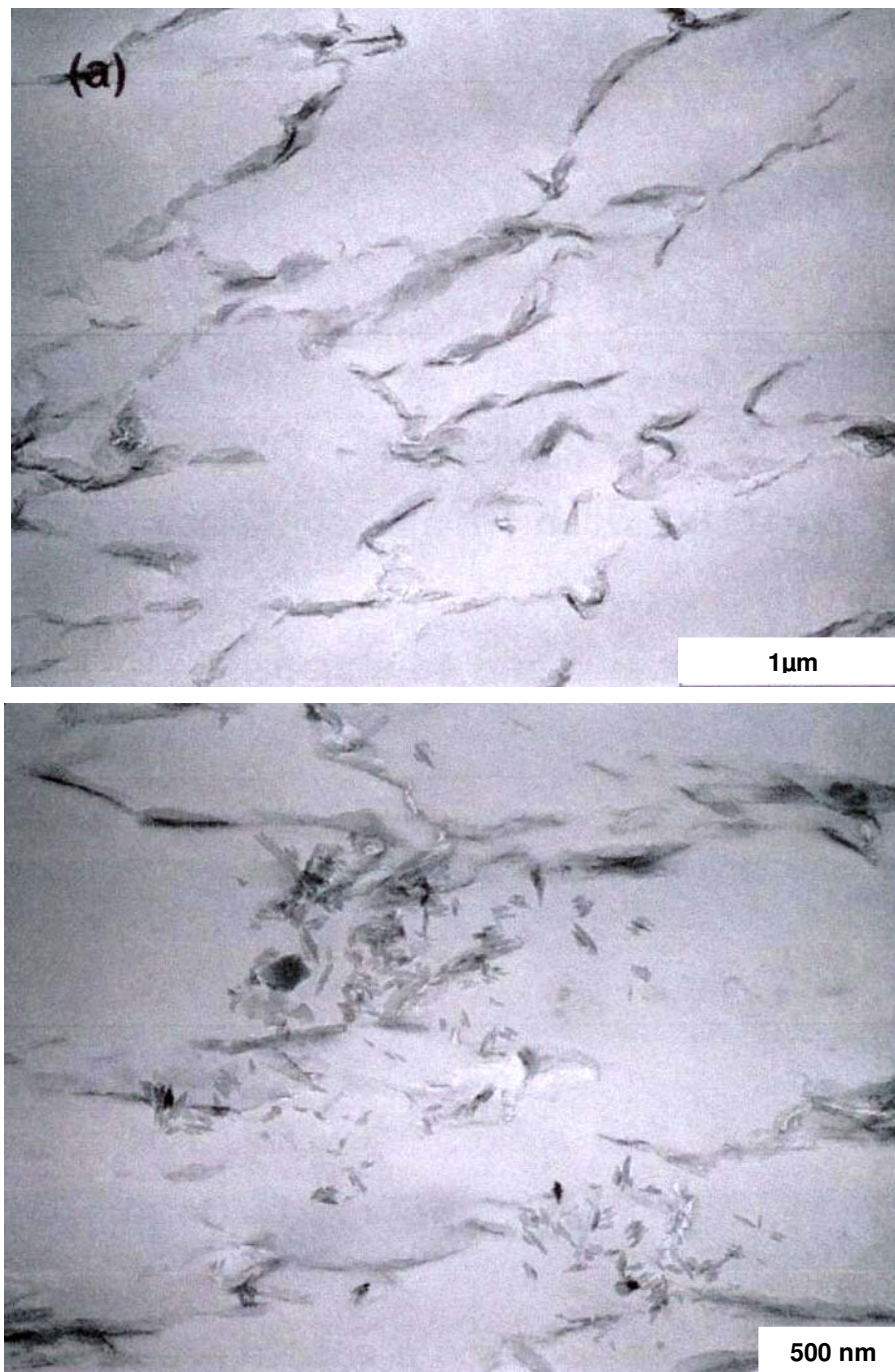


Figura 7.35 – Morfologia dos nanocompósitos PVC plastificado /Cloisite 30B confeccionados em reômetro. (a) 30 rpm.

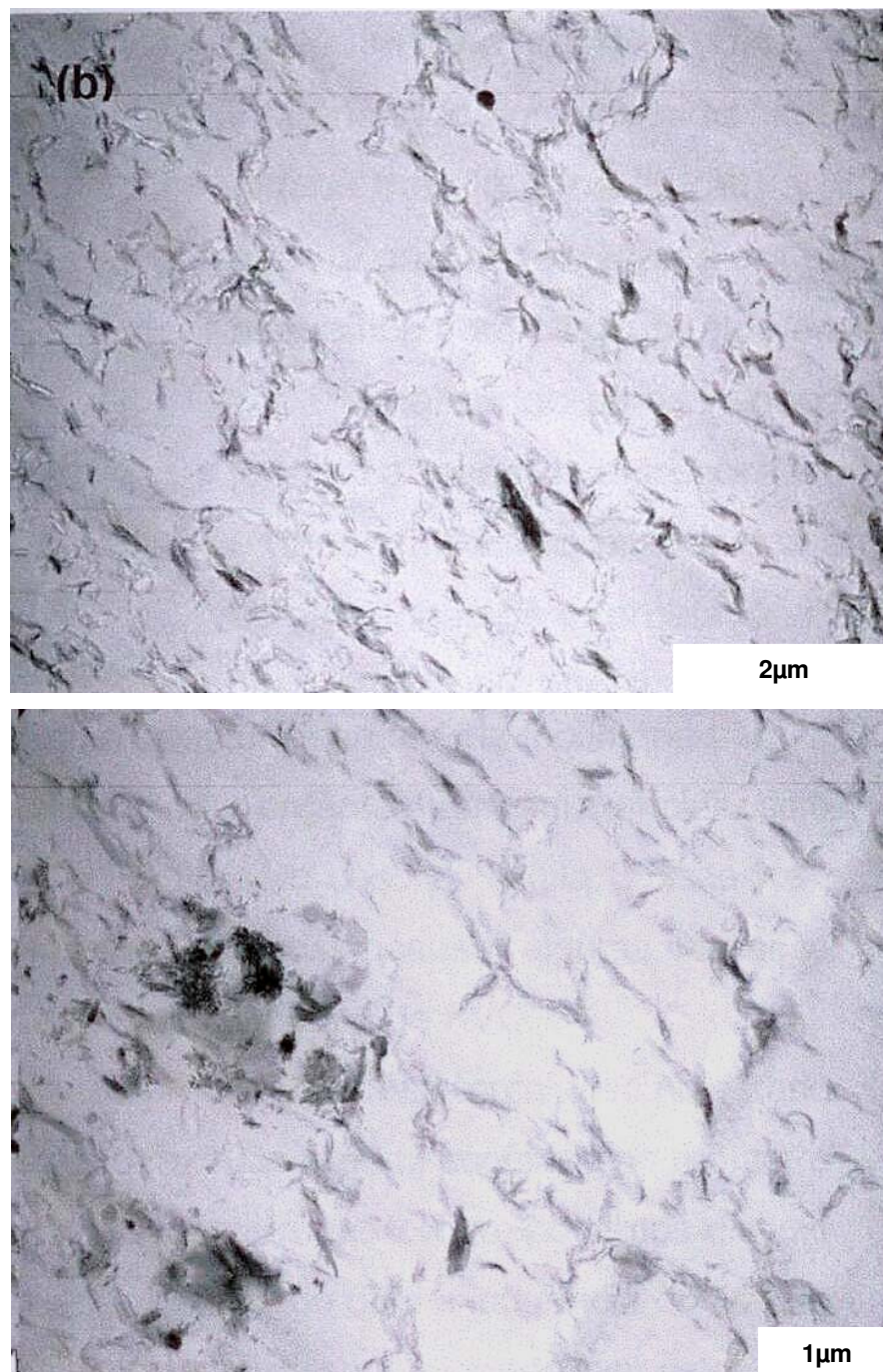


Figura 7.36 – Morfologia dos nanocompósitos PVC plastificado /Cloisite 30B confeccionados em reômetro: (b) 60 rpm.

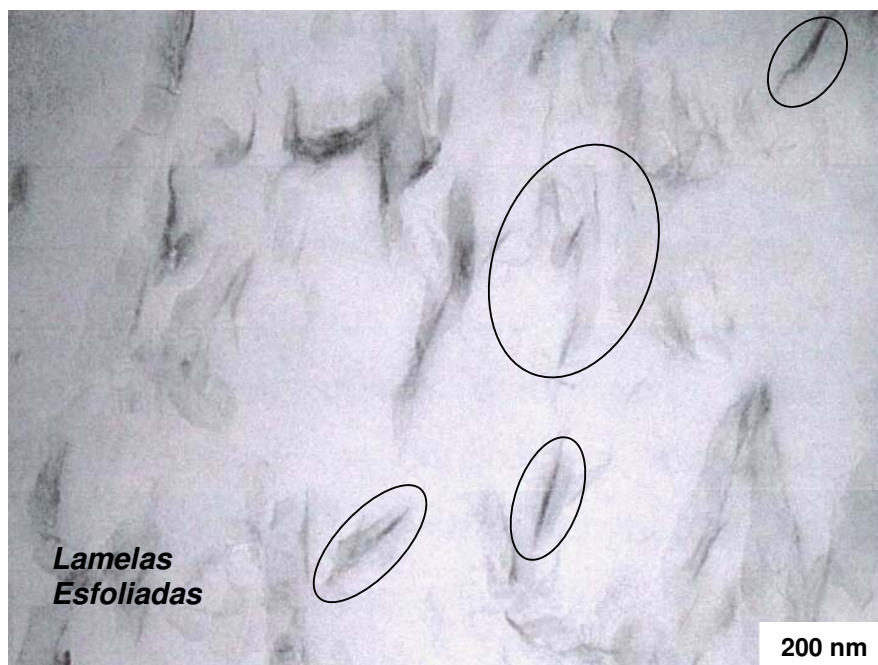
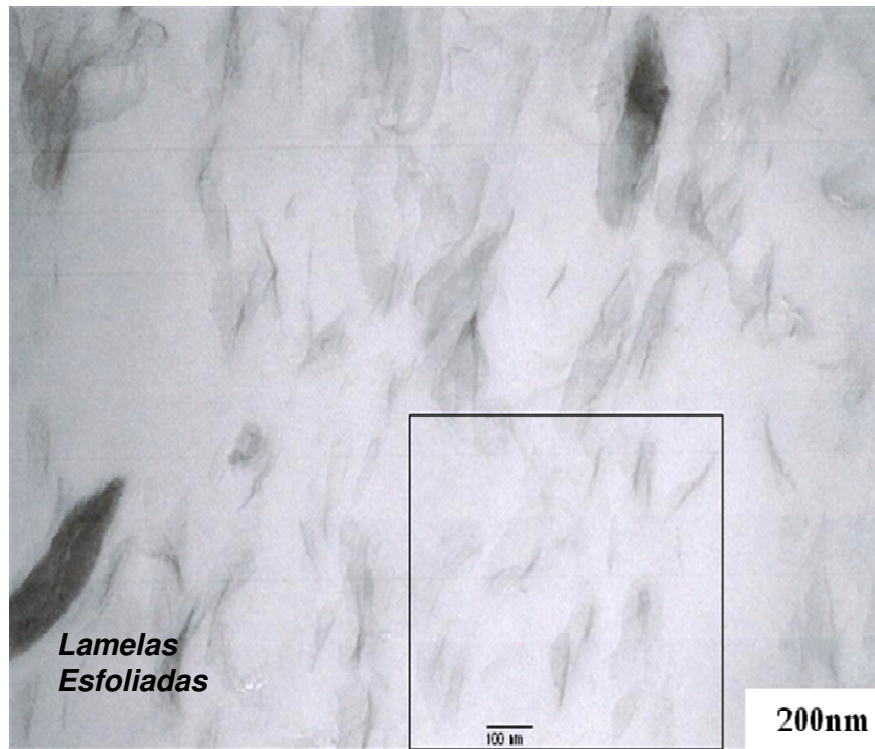


Figura 7.37– Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite 30B confeccionados em reômetro:(c) 80 rpm.

Baseando-se nas características importantes dos cátions e nos tipos de misturadores utilizados para a preparação dos nanocompósitos (extrusora e misturador interno), pode-se discutir então as diferenças de intensidade de intercalação / esfoliação entre os nanocompósitos. Podemos supor então que também para este sistema (Reômetro 80 rpm, ver Figura 7.37, o grupo funcional hidroxila (OH) presente na estrutura da Cloisite 30B levou a uma melhor esfoliação da argila na matriz polimérica devido às interações químicas favoráveis entre os grupos hidroxilas do surfactante e os grupos polares da matriz polimérica, embora as lamelas da argila tenham se distribuído de forma aleatória na matriz polimérica. Esta influência dos grupos hidroxilas do modificador orgânico também coincidiu com alguns trabalhos na literatura [89, 90, 91, 92]. No caso da argila Cloisite Na<sup>+</sup>, não há modificadores orgânicos que contenham grupos OH na sua estrutura que possam causar alguma interação específica com os grupos polares da matriz polimérica de PVC.

Analisando-se os nanocompósitos produzidos por intercalação no estado fundido através da extrusora mono-rosca, extrusora perfil acoplada no reômetro e nanocompósitos produzidos através do reômetro de torque, podemos discutir as diferenças de intercalação / esfoliação de acordo com a influência do tipo de misturador utilizado e a tensão de cisalhamento proporcionada por estes. De acordo com Homminga e colaboradores [93], a compreensão fundamental da formação da morfologia durante o processamento no estado fundido é importante. A principal diferença entre o processamento no estado fundido e outros métodos de preparação é que as tensões de cisalhamento agem nos sistemas. No trabalho de Homminga, a influência das tensões de cisalhamento no desenvolvimento da morfologia dos nanocompósitos é discutida. O principal aspecto é que a morfologia final é principalmente determinada pela compatibilidade química dos constituintes (polaridade do polímero, estrutura química da argila e do modificador orgânico) e não através da delaminação das camadas de silicato através das forças de cisalhamento aplicadas. O segundo maior aspecto do modelo é que as forças de cisalhamento são essenciais para acelerar a formação dos nanocompósitos devido ao colapso dos aglomerados tactóides. As forças de cisalhamento aumentam a taxa de delaminação da



argila organofílica através da quebra dos aglomerados de tactóides. O tempo de residência na extrusora é, portanto, também um parâmetro importante na preparação de nanocompósitos polímero / argila como processo para esfoliar completamente as camadas de argila ao mesmo tempo. Entretanto, elevadas temperaturas na extrusora foram mais importantes para este processo e não as forças de cisalhamento aplicadas [93].

Para exemplificar mais um caso em que a estrutura do modificador orgânico interfere na formação de nanocompósitos esfoliados, podemos tomar também como referência um outro estudo feito por Paul e colaboradores [citado por 94] que demonstraram que o grau de delaminação e dispersão dos nanocompósitos formados a partir da poliamida 6 no estado fundido foi afetado pelo tratamento químico da argila, tipo de extrusora e desenho da rosca. Aumentando o tempo de residência e selecionando uma história de processamento apropriada na extrusora geralmente a dispersão é melhorada. Porém, neste estudo, os autores chegaram à conclusão que a compatibilidade química entre a matriz polimérica e a química do tratamento de argila representam funções dominantes para a morfologia final dos nanocompósitos. A intensidade de cisalhamento na extrusora pode apenas quebrar as partículas tactóides ou o tamanho das lamelas empilhadas quando a compatibilidade química não é forte o suficiente. Por outro lado, quando o tratamento químico e a resina são compatíveis, quase nenhuma série de condições de processamento pode ser usada para formar nanocompósitos esfoliados. Quando o tratamento químico da argila e polímero são compatíveis, a otimização das condições de processamento determina a morfologia final dos nanocompósitos. Porém, as forças de cisalhamento são requeridas para iniciar o processo de dispersão pelo cisalhamento das partículas. O tempo de residência de alguns minutos em um ambiente de cisalhamento baixo ou médio é requerido para permitir que o polímero entre nas galerias de argila e delamine as camadas.

Continuando com a avaliação das diferenças de intercalação / esfoliação dos nanocompósitos, os difratogramas e as micrografias apresentadas a seguir exibem o tipo de estrutura formada pelos nanocompósitos de PVC / argila

organofílica Cloisite e Nanocor tratadas com a nova série de modificadores orgânicos mais estáveis termicamente, a exemplo dos sais de fosfônio e agentes de silano. As diferenças de intercalação / esfoliação serão discutidas a seguir. A Figura 7.38 exibe os difratogramas dos nanocompósitos de PVC plastificado / argilas Cloisite e Nanocor tratadas com a nova série de modificadores orgânicos. E as Figuras 7.39, 7.40 e 7.41 exibem suas respectivas morfologias.

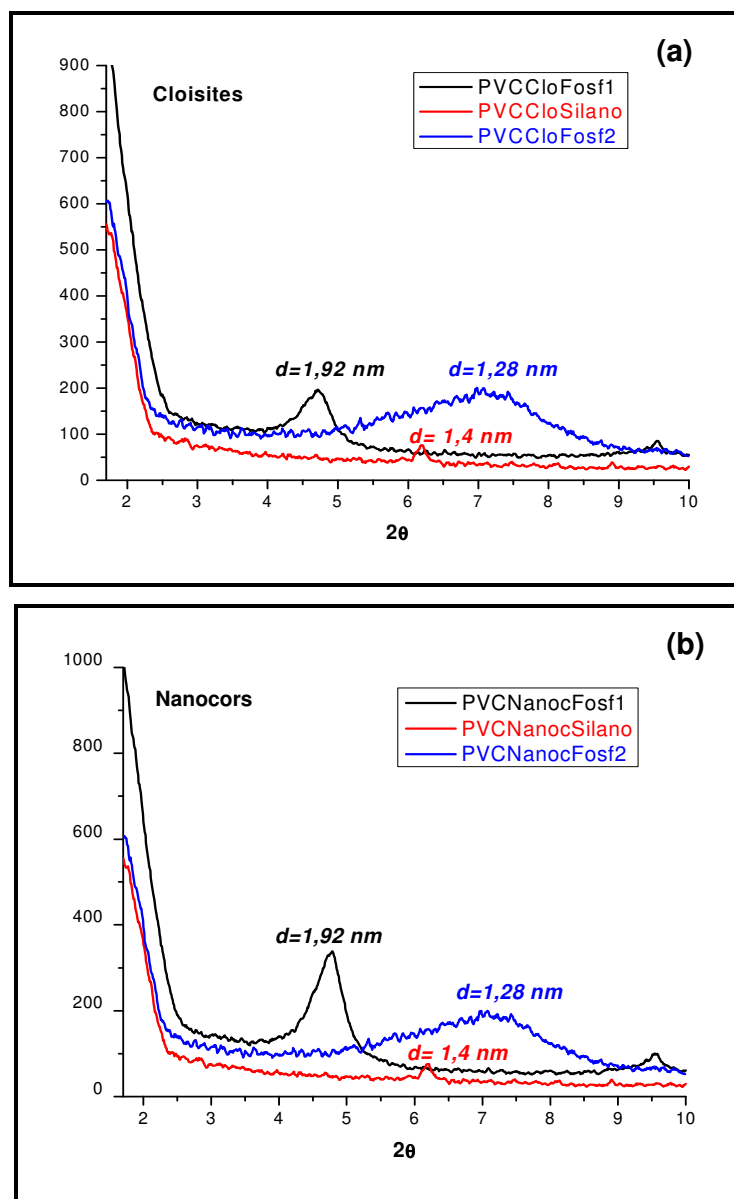


Figura 7.38- Difratogramas dos Nanocompósitos PVC Plastificado / Cloisite (a) e Nanocor (b) tratada com a nova série de modificadores orgânicos.

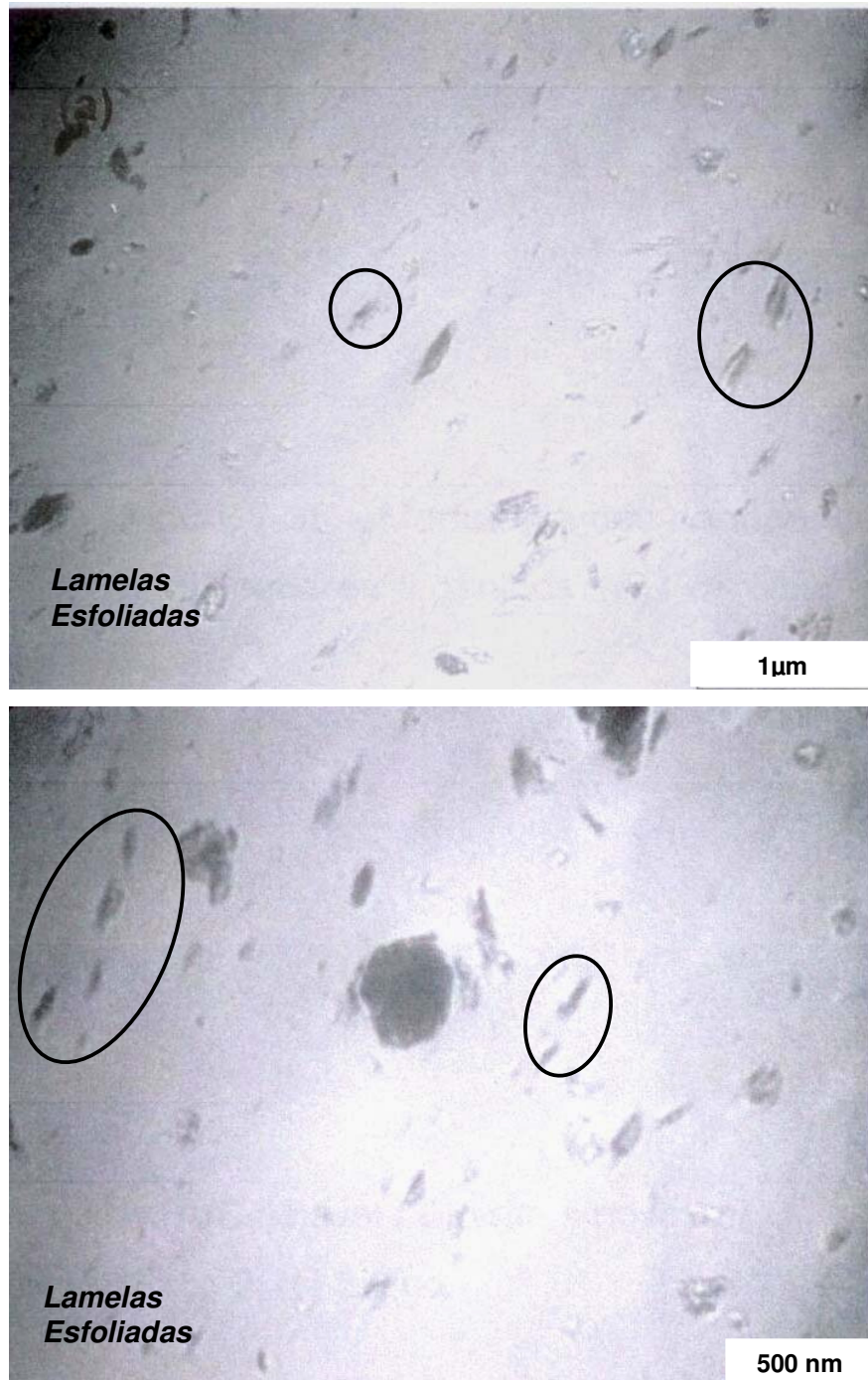


Figura 7.39 – Morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite e novos modificadores orgânicos: (a) Fosfônio 1.

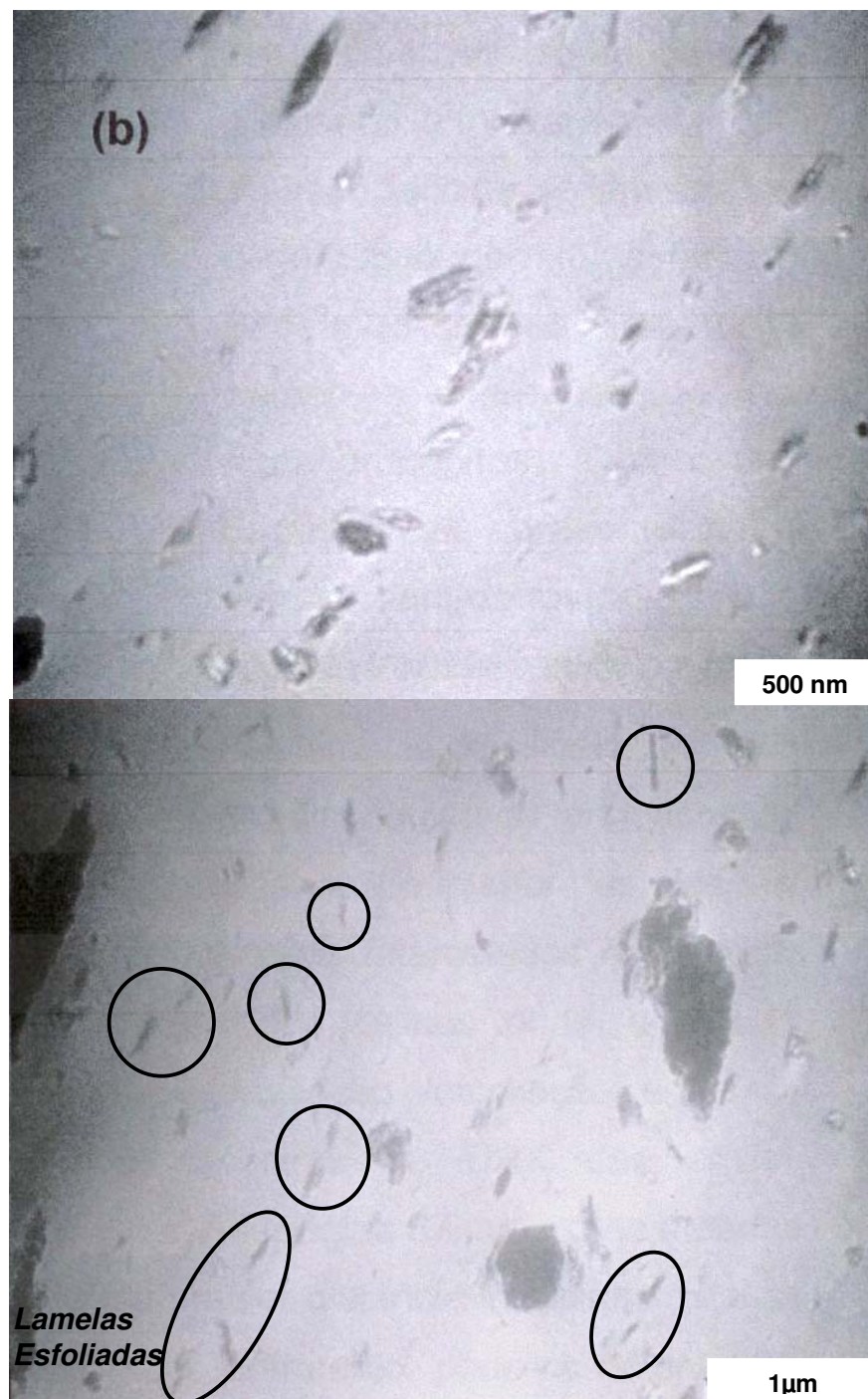


Figura 7.40 – Morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite e novos modificadores orgânicos: (b) Fosfônio 2.

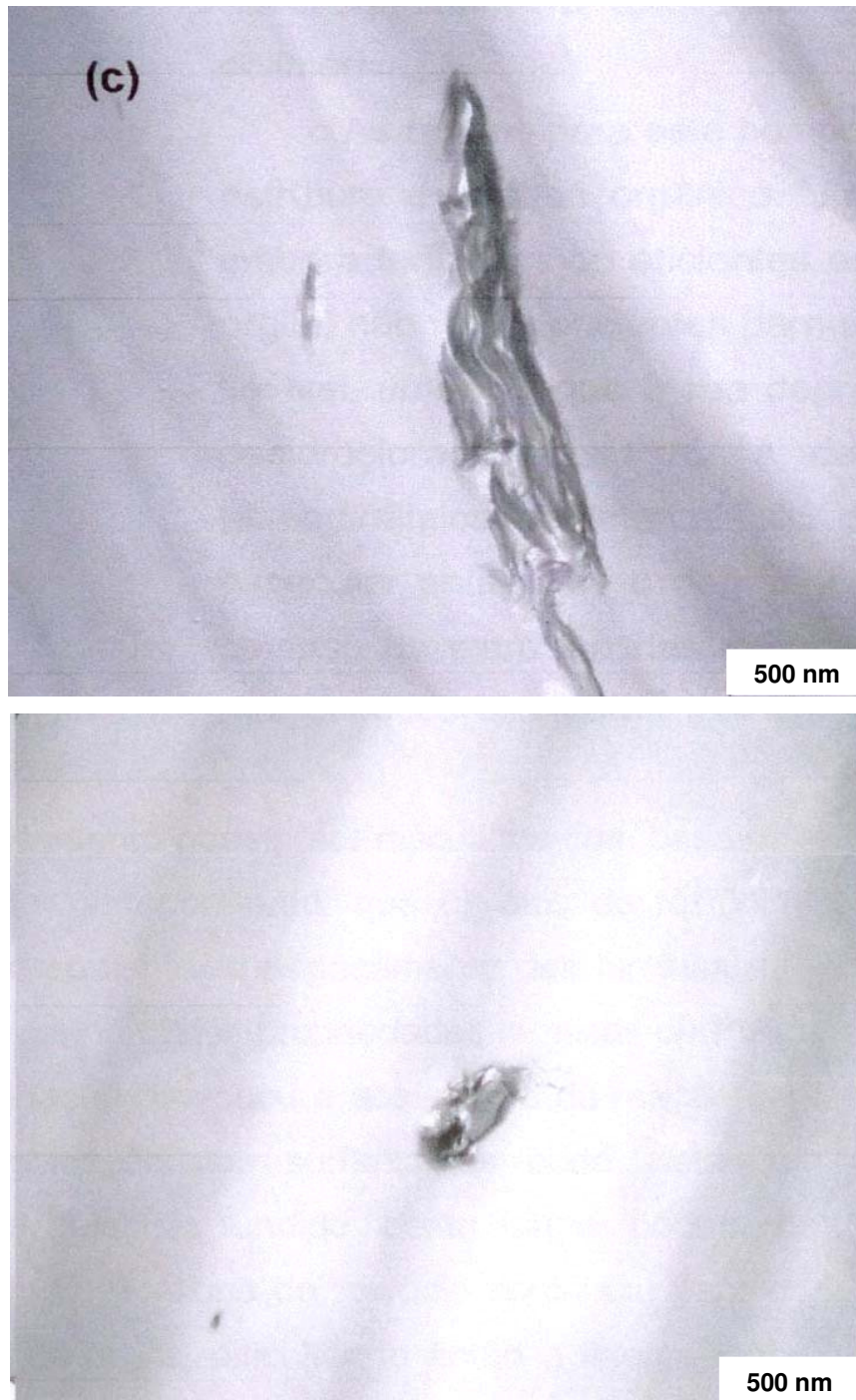


Figura 7.41 – Morfologia dos nanocompósitos de PVC Plastificado/ Cloisite e novos modificadores orgânicos:(c) Silano.

Os nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite Fosfônio 1 e PVC plastificado / Cloisite Fosfônio 2 exibiram estruturas parcialmente intercaladas com alguns agregados de argila. Já os nanocompósitos de PVC plastificado / Cloisite Silano não exibiu estrutura esfoliada, nem intercalada e sim uma estrutura com agregados de argila comportando-se como um microcompósito convencional. Vários trabalhos na literatura demonstram que um importante efeito do cátion orgânico é o de aumentar o espaçamento entre as lamelas do silicato, de modo a diminuir a interação eletrostática lamela-lamela (diminuição da força coesiva) e assim facilitar a difusão das cadeias poliméricas para o interior das galerias, de modo a permitir a formação de nanocompósitos intercalados / esfoliados. Baseando-se nas características importantes dos cátions pode-se discutir então as diferenças de intensidade de intercalação / esfoliação entre os nanocompósitos. Como verificado nos espectros de DRX das argilas organofílicas, apresentadas nas Figuras 7.3 e 7.4, página 89, as argilas tratadas com os sais de Fosfônio 1 e 2 apresentaram maior distância interplanar que as argilas tratadas com o Silano e Cloisite 30B. Entretanto, pode-se notar pelas micrografias que o aumento da distância interplanar nestas argilas não levou necessariamente a esfoliação das lamelas de silicato na matriz polimérica.

As razões para este comportamento podem ser discutidas com base na estrutura do cátion orgânico. Vimos anteriormente, que os sais de fosfônio embora tenham sido eficientes em aumentar o espaçamento das lamelas da argila, não foram eficientes para a melhoria da estabilidade térmica do PVC plastificado, uma vez que a sua degradação provocou a aceleração da reação de desidrocloração do PVC. A degradação dos surfactantes pode afetar a termodinâmica da intercalação do polímero fundido, desta forma, pode-se especular então que a degradação dos cátions de fosfônio contribuiu para o colapso da estrutura das lamelas da argila, dificultando então a intercalação das moléculas poliméricas entre as lamelas de argila e assim impedindo a formação de estruturas completamente esfoliadas. Stoeffler e colaboradores [94] estudaram a decomposição de vários agentes intercalantes e seu efeito nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos de PET. Três surfactantes

orgânicos, tais como, sais de fosfônio, piridíneo e imidazólio foram usados para preparar montmorilonitas organofílicas. Para os nanocompósitos de PET / argila organofílica tratada com fosfônio, as micrografias mostraram a presença de poucos microagregados residuais. Na escala nanométrica, a estrutura foi essencialmente composta de tactóides bem distribuídos e camadas de argila intercaladas na matriz polimérica, ou seja, comportamento similar ao sistema estudado em questão. No estudo de degradação dos compostos, os autores deste trabalho [94] concluíram que a baixa concentração dos produtos de decomposição (como tributílfosfine e/ou óxido de tributílfosfine) do sal de fosfônio não impediu o processo de dispersão das lamelas da argila, evitando então que estes produtos de degradação migrassem completamente para fora do espaçamento lamelar da argila. Já no caso do sal piridíneo, a sua degradação durante o processamento alterou a dispersão da argila através da expulsão das cadeias longas alquílicas resultando num colapso da estrutura interlamelar da argila. Ainda analisando as características da estrutura dos surfactantes, um outro motivo que podemos sugerir para o comportamento de intercalação / esfoliação dos sistemas preparados com os sais de fosfônio acima, é que os sais de fosfônio escolhidos para este estudo não apresentam em sua estrutura grupos funcionais polares que auxiliem no processo de esfoliação da argila comparado a estrutura da Cloisite 30B que apresenta um grupo polar OH ligado a sua estrutura ajudando a promover a esfoliação da argila na matriz polimérica devido as forças de interação dipolo-dipolo das moléculas polares do PVC e o grupo funcional da Cloisite 30B, conforme discutido anteriormente. Os sais de fosfônio escolhidos para este trabalho apresentam em suas estruturas cadeias alifáticas longas (Fosfônio 1) e três anéis benzênicos volumosos (Fosfônio 2) que ocupam espaços entre as lamelas da argila e podem também por este motivo, dificultar o acesso das cadeias poliméricas e a interação com a superfície dos silicatos. Paul e colaboradores [95 citado por 80], estudaram o efeito da estrutura dos compostos de alquilamônio no nível de esfoliação alcançado na matriz de nylon 6 durante o processo de intercalação no estado fundido. O estudo revelou que a maioria das mudanças na morfologia dos nanocompósitos, tanto quanto nas

propriedades mecânicas, resultam da alteração do comprimento da cadeia dos sais orgânicos ou do número dos grupos alquila ligados ao nitrogênio do modificador orgânico. Sendo assim, modificadores orgânicos que não apresentam cadeias com alquila permitem maior acesso à superfície dos silicatos, todavia, isto contribui para uma redução mínima das forças coesivas entre as placas vizinhas devido ao pequeno espaçamento basal da argila organofílica. A ausência de esfoliação neste nanocompósito com este tipo de argila organofílica requer algum nível de separação lamela-lamela. Em outro extremo, cadeias maiores de alquila amônio separam bastante as lamelas, porém estes números maiores de cadeias de alquila dificultam o acesso das cadeias poliméricas e a interação com a superfície do silicato, além de aumentar a quantidade de hidrocarbonetos que se misturam desfavoravelmente ao polímero. Os resultados mostram que os extremos levam a uma estrutura de nanocompósitos com baixo nível de esfoliação.

Observamos na Figura 7.41 que os nanocompósitos de PVC Plastificado / Cloisite Silano não exibiram estruturas esfoliadas, nem intercaladas e sim estruturas com agregados de argila comportando-se como um microcompósito convencional. Podemos discutir o comportamento do silano na intensidade de intercalação / esfoliação com base no modelo de Herrera, discutido anteriormente, página 91, onde o modelo sugere que as moléculas de silano apenas reagem nas extremidades das lamelas da argila onde existem defeitos estruturais que são sítios ativos na reação de graftização entre o silano e a sílica, em vez de reagir no interior das lamelas de argila, deste modo, a formação de nanocompósitos intercalados / esfoliados é altamente improvável.

As Figuras 7.42, 7.43 e 7.44 a seguir exibem as morfologias dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Argila Nanocor Na<sup>+</sup> modificadas com sais de Fosfônio (1 e 2) e agente silano.



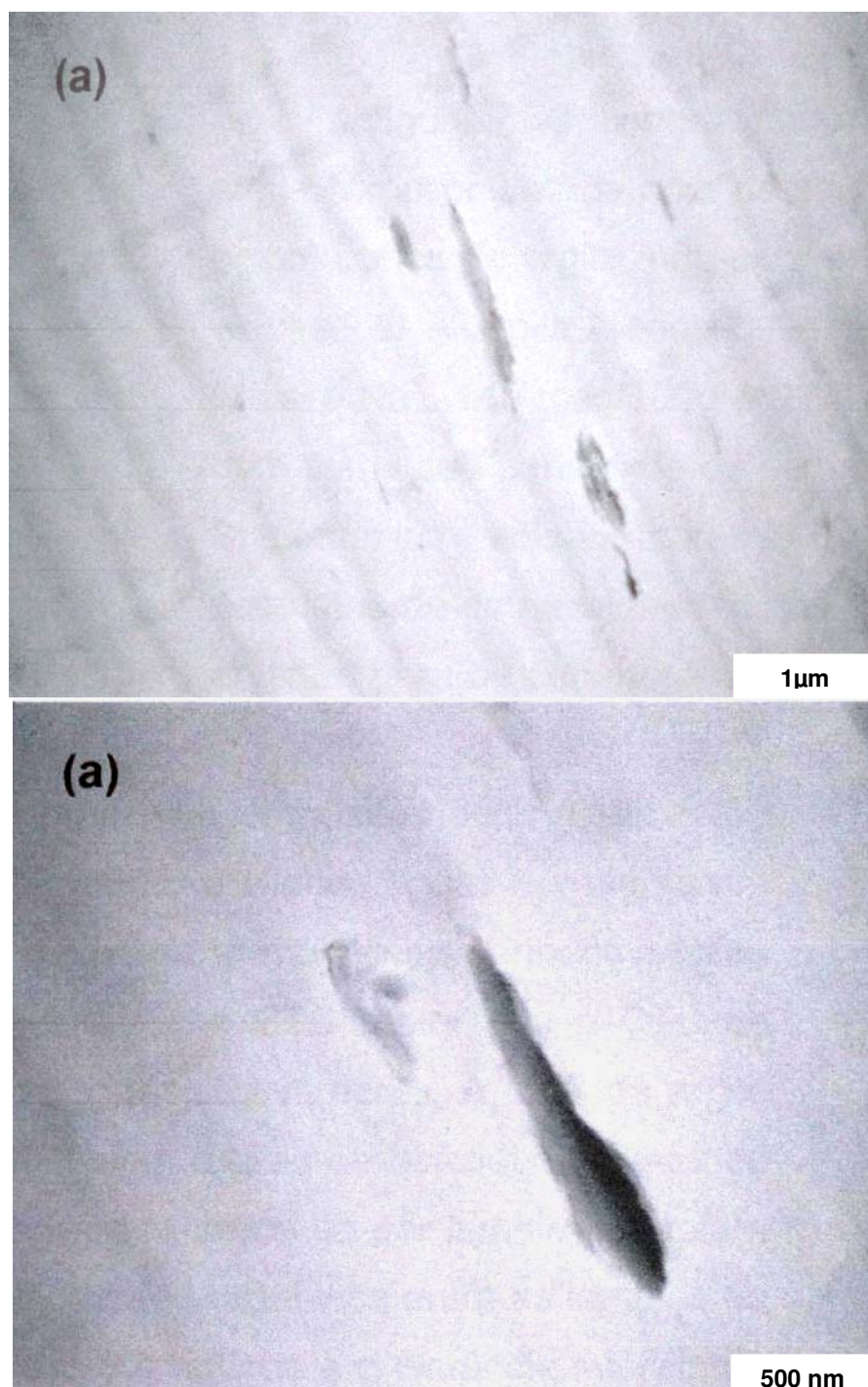


Figura 7.42 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Nanocor tratada com: (a) Fosfônio 1.

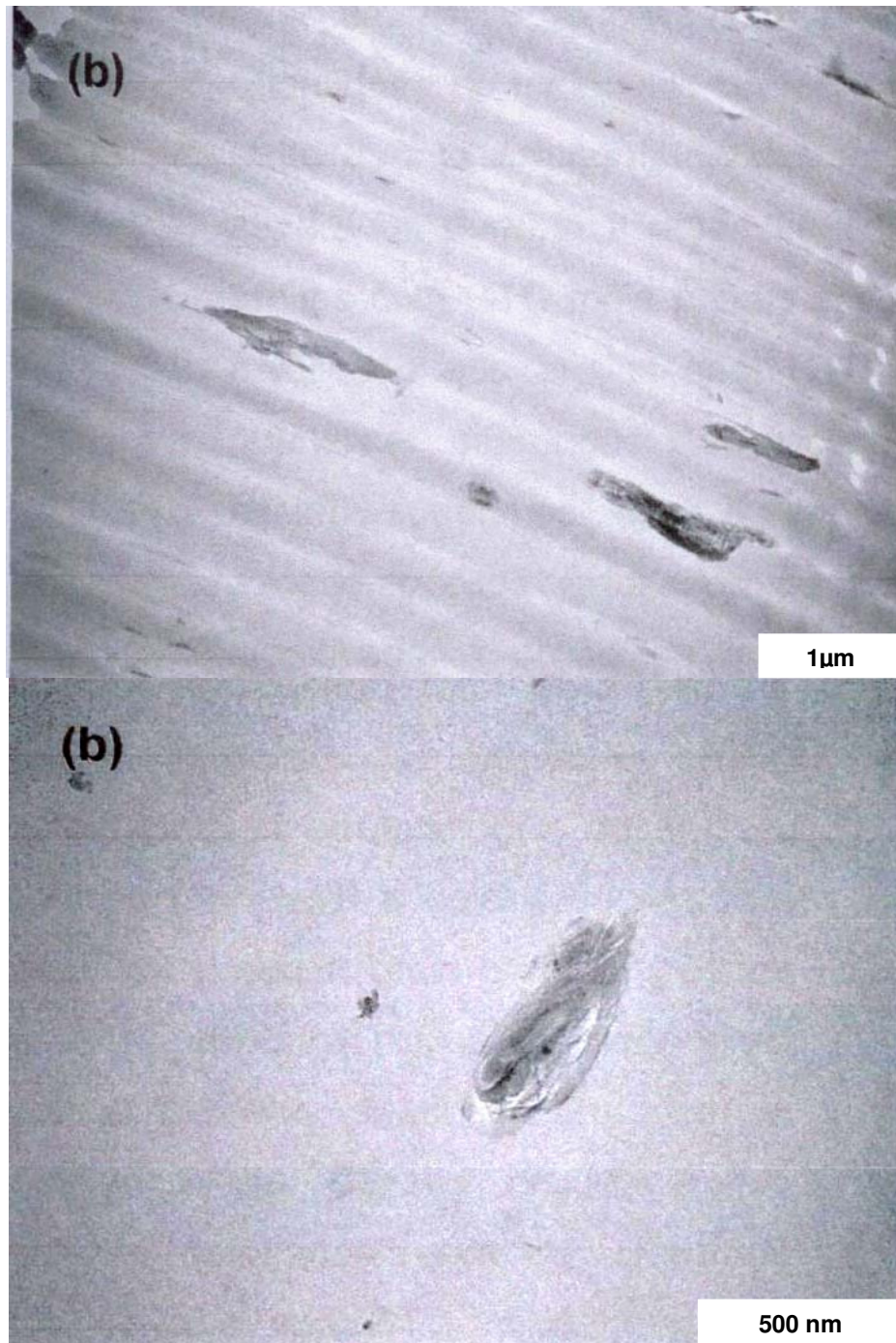


Figura 7.43 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Nanocor tratada com: (b) Fosfôno 2.

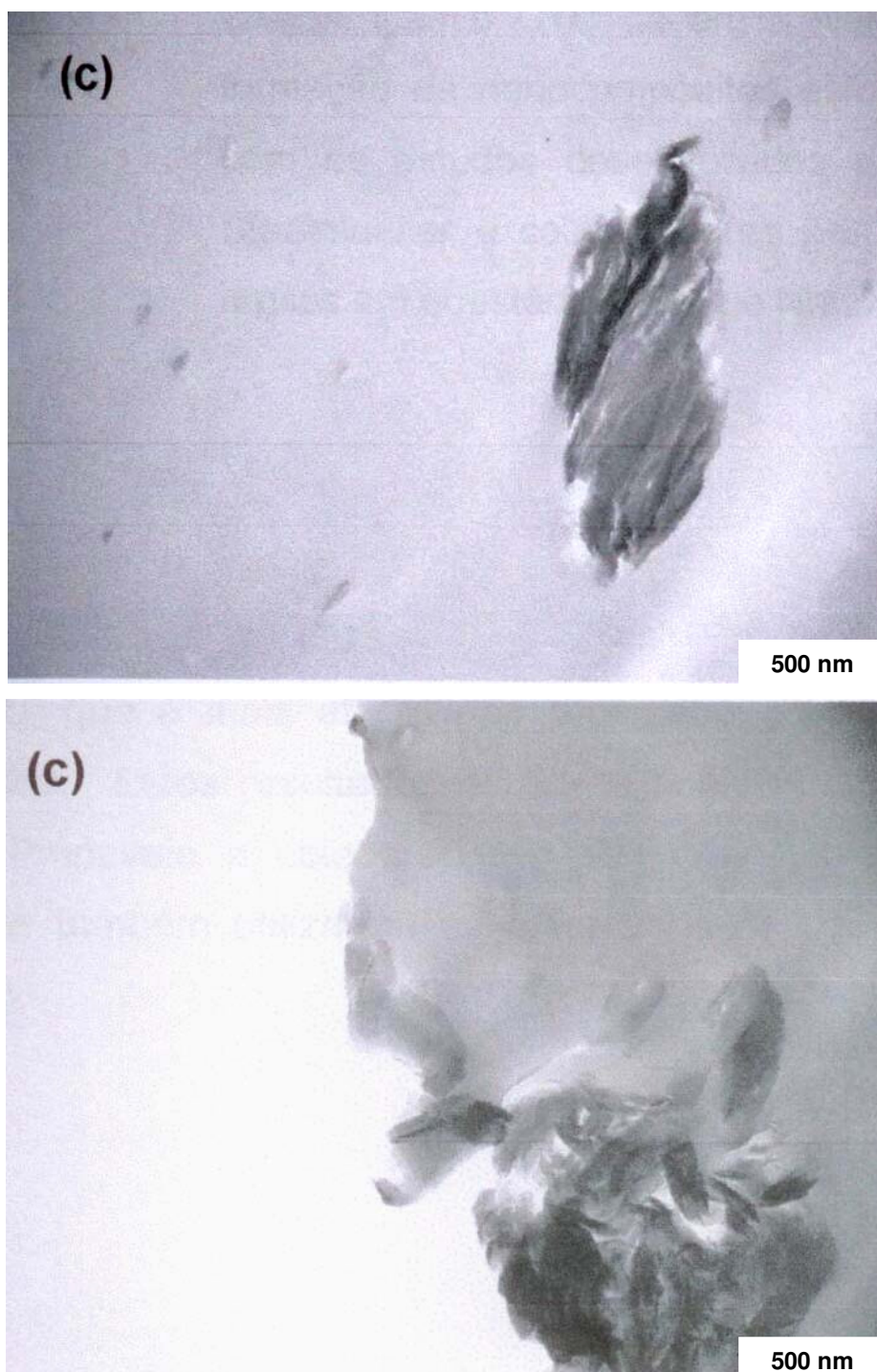


Figura 7.44 – Morfologia dos nanocompósitos PVC Plastificado / Nanocor tratada com: (c) silano.

As Figuras 7.42, 7.43 e 7.44 exibem as morfologias dos nanocompósitos de PVC Plastificado / Argila Nanocor tratada com os sais de fosfônio e silano. Todas apresentaram aglomerados de argila, não ocorrendo nenhuma formação de nanocompósitos esfoliados. A argila Nanocor Na<sup>+</sup> apresenta uma CTC maior que a CTC da Cloisite Na<sup>+</sup>, 145 meq/100g e 92 meq/100g respectivamente. A CTC da argila bem como sua densidade de carga influenciam o grau de esfoliação. Segundo Stadtmueller e colaboradores [96], a densidade de carga por lamela controla a geometria de empacotamento dos modificadores orgânicos entre as lamelas de argila, o grau da cobertura de superfície pelos cátions e a distância interplanar nas argilas organofílicas. Conseqüentemente, estes fatores afetam a quantidade de moléculas poliméricas adsorvidas dentro das lamelas de argila, tanto quanto a magnitude das forças eletrostáticas atrativas que devem ser superadas durante a delaminação. Segundo Pinnavaia e colaboradores [97] argilas com CTC mais baixas são capazes de produzir mais nanocompósitos esfoliados que argilas com CTC mais altas, embora novos métodos para quantificar diferenças na dispersão estejam sendo desenvolvidos. Sendo assim, sugerimos que a capacidade da argila Cloisite produzir mais nanocompósitos parcialmente intercalados/ esfoliados, com os diferentes modificadores orgânicos em estudo, se deve a sua CTC mais baixa em comparação a CTC da argila Nanocor que é mais alta e não promoveu a formação de nanocompósitos intercalados / esfoliados. Estes resultados estão de acordo com os estudos desenvolvidos por Pinnavaia e colaboradores [97] e por Stadtmueller e colaboradores [96] que também utilizaram as mesmas duas argilas em questão (Cloisite e Nanocor).



## 8 CONCLUSÕES

Análises de DRX e FT-IR comprovaram que houve eficiência na preparação de argilas organofílicas com a nova série de modificadores orgânicos mais estáveis termicamente (sais de fosfônio e agente silano), tanto para a argila Cloisite quanto para a argila Nanocor. Os DRX's exibiram um aumento no espaçamento interlamelar das argilas modificadas em relação às argilas não modificadas. O FT-IR exibiu os picos referentes às cadeias alifáticas (CH e CH<sub>2</sub>) que confirmam os grupos orgânicos na estrutura das argilas. E por fim, análises de TGA comprovaram que os sais de fosfônio são mais resistentes termicamente comparando-os aos sais de amônio convencionais e ao agente de silano.

O nanocompósito de PVC Plastificado/ argila Cloisite 30B e o nanocompósito de PVC / argila Nanocor Fosfônio 1 foram os sistemas que apresentaram maiores módulos comparados ao módulo do composto puro, com um aumento de 15,2% e 16,7%, respectivamente. A deformação na ruptura desses dois sistemas apresentou uma maior redução em comparação aos outros sistemas, o que pode ser atribuído a rigidez maior dos sistemas, em função do módulo maior como visto acima, conseqüentemente uma perda na ductilidade foi apresentada. Contudo, de uma forma geral, deduzimos que a organofilização das argilas não promoveu alterações bastante significativas nas propriedades mecânicas, tendo em vista a similaridade do comportamento dos sistemas.

Apesar da decomposição dos sais de fosfônio e sal de amônio ter provocado alteração na cor dos nanocompósitos de PVC Plastificado, esta não provocou prejuízos nas propriedades mecânicas destes materiais tendo em vista a similaridade do comportamento dos sistemas.

Em comparação ao polímero puro, a organofilização das argilas com a nova série de modificadores orgânicos mais estáveis termicamente (sais de fosfônio e agente silano) não influenciou de modo significativo nos LOI's dos nanocompósitos de PVC Plastificado/ argilas organofílicas, tendo os resultados muito próximos um ao outro e confirmando que são materiais auto-extingüíveis.

A adição das argilas organofílicas Cloisite 30B e Nanocor tratada com Silano causou uma redução no pico  $pk-HRR$  de 10,2% e 8,5%, respectivamente, nos nanocompósitos de PVC plastificado, significando uma melhoria na flamabilidade dos nanocompósitos em relação ao polímero puro e com respeito aos outros sistemas em questão.

A adição das nanoargilas acelerou a ignição do PVC provavelmente devido ao efeito catalítico da decomposição dos modificadores orgânicos presentes na MMT na matriz polimérica.

Embora a inclusão da tela na saída da extrusora seja um artifício importante para melhorar o cisalhamento na extrusora mono-rosca e desta forma, contribuir para a esfoliação das lamelas de argila, neste trabalho, a sua inclusão não influenciou significativamente na morfologia final dos nanocompósitos de PVC plastificado / argila organofílica Cloisite 30B. A morfologia final foi principalmente determinada pela compatibilidade química dos constituintes (polaridade do polímero, estrutura química da argila e do modificador orgânico) e não através da delaminação das camadas de silicato através das forças de cisalhamento aplicadas. As forças de cisalhamento auxiliam na quebra dos aglomerados de tactóide, mas não garantem a formação de nanocompósitos completamente esfoliados.

A estrutura química do modificador orgânico da Cloisite 30B, contendo um grupo funcional OH, contribuiu para uma melhor esfoliação da argila organofílica na matriz polimérica. Entretanto, embora estes compostos de amônio sejam eficientes em produzir nanocompósitos esfoliados para várias matrizes seu efeito catalítico na desidrocloração do PVC torna-os inadequados como intercalantes para nanocompósitos de PVC plastificado.

Embora os sais de fosfônio tenham sido eficientes em aumentar o espaçamento interlamelar das argilas e apresentarem estabilidade térmica maior que a dos sais convencionais de amônio, estes não foram eficientes para a melhoria das propriedades térmicas do PVC Plastificado, uma vez que a sua degradação provocou a aceleração da reação de desidrocloração do PVC, sendo, portanto, inadequados como agentes intercalantes para nanocompósitos de PVC plastificado. Em contrapartida, o agente silano foi

mais eficiente em termos de estabilização térmica do PVC já que não promoveu aceleração na desidrocloração do PVC, sendo, portanto, adequado como modificador orgânico mais estável termicamente para nanocompósitos de PVC plastificado.

Embora os sais de fosfônio tenham sido eficientes em aumentar o espaçamento interlamelar das argilas, estes não foram eficientes em produzir nanocompósitos de PVC plastificado esfoliados. Provavelmente, a degradação dos cátions de fosfônio contribuiu para o colapso da estrutura das lamelas da argila, dificultando então a intercalação das moléculas poliméricas entre as lamelas de argila. Ademais, comparando-se com a estrutura da Cloisite 30B, os sais de fosfônio não apresentam em sua estrutura grupos funcionais polares que auxiliem no processo de difusão das moléculas polares do polímero em direção às lamelas das argilas.

O agente silano, embora tenha sido eficiente em melhorar as propriedades térmicas dos nanocompósitos de PVC Plastificado, não foi capaz de produzir estruturas intercaladas / esfoliadas, provavelmente devido às moléculas de silano apenas terem reagido nas extremidades das lamelas da argila, onde há sítios ativos na reação de graftização entre o silano e a sílica, em vez de reagirem no interior das lamelas de argila onde permitiria um maior acesso das cadeias poliméricas entre as lamelas das argilas.

A argila Cloisite produziu mais nanocompósitos de PVC Plastificado parcialmente intercalados /esfoliados, com esta nova série de modificadores orgânicos em estudo, comparada à argila Nanocor, provavelmente devido a sua CTC mais baixa em comparação a CTC da argila Nanocor.





## 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Examinar a influência desta nova série de modificadores orgânicos em questão nas propriedades e morfologia de outras matrizes poliméricas.
- Variar a concentração dos novos modificadores orgânicos na argila para o tratamento de superfícies.
- Preparar argilas organofílicas nacionais e internacionais com outros modificadores orgânicos, a exemplo de modificadores não-iônicos, biomoléculas, sais de imidazólio, sais de antimônio, piridíneo, na tentativa de torná-los adequados aos nanocompósitos de PVC Plastificado.
- Investigar mais profundamente as reações químicas envolvidas entre os elementos químicos que constituem o PVC aditivado e os compostos químicos existentes na estrutura da argila.
- Fazer um estudo de degradação dos compostos químicos, conhecendo seus subprodutos das reações e avaliar sua influência nas propriedades e na preparação dos nanocompósitos de PVC plastificado.
- Estudar a influência das nanoargilas tratadas com a nova série de modificadores orgânicos no comportamento de gelificação e fusão do PVC plastificado.
- Verificar o efeito da incorporação das argilas organofílicas, preparadas com os novos modificadores orgânicos, na massa molar do PVC plastificado através da medida de viscosidade intrínseca.



## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YANG, F.; OU, Y.; YU, Z. Polyamide 6 /Silica Nanocomposites prepared by *in Situ* Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 69, p. 355-361, 1998.
- [2] PARK, C.I.; PARK, O.O.; LIM, J.G.; KIM, H.J. The fabrication of syndiotactic polystyrene / organophilic clay nanocomposites and their properties. **Elsevier Science, Polymer**, Vol. 42, p. 7465-7475, 2001.
- [3] LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T. J. On the nature of polyimide – clay hybrid composites. **Chemistry of Materials**, Vol. 6, p. 573 – 575, 1994.
- [4] WANG, Z.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Hybrid organic – inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and layered silicic acid (Magadiite). **Chemistry of Materials**, Vol. 8, p. 2200 – 204, 1996.
- [5] FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. **Elsevier Science, Polymer**, Vol. 42, p. 9929-9940, 2001.
- [6] LESZEZYNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J.R. Polymer / montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, Vol. 453, p. 75-96, 2007.
- [7] RODOLFO JR., A.; NUNES, L.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC/Braskem, Segunda edição, 2006.
- [8] PEREIRA, K.R.O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba.**

Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

[9] SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas: Fundamentos**. 2a. Ed. São Paulo: Edgar Blucher, Vol.1, 1989.

[10] BOESEL, L.F. **Nanocompósitos de Poli (Tereftalato de Etileno) e Argila**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

[11] VALERA, T.S.; CARASTAN, D.J. Nanocompósitos poliméricos com argilas. Curso ABPol, Maio de 2007, São Paulo, SP.

[12] KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Elsevier Science, Polymer**, Vol. 42, p. 1303-1310, 2001.

[13] MORGADO, A.F. SANTOS, P.S. Caracterização de uma argila esmectítica de Palmeira – SC, Parte II: Composição química e capacidade de troca de cátions. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 091, Florianópolis. **Anais**, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999.

[14] CHO, J.W.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compound. **Elsevier, Polymer**, Vol. 42, p. 1083 – 1094, 2000.

[15] DÍAZ, F.R.V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43, Florianópolis. **Anais**, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999.

[16] LABA, D. Rheological properties of cosmetics and toiletries. New York: Editora Marcel Dekker, 1993.

- [17] COUTINHO, D.L.A. **Desenvolvimento de nanocompósitos PP/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.
- [18] PANNIRSELVAM, M.; GUPTA, R.K.; BHATTACHARYA, S.N.; SHANKS, R.A. Polypropylene clay nanocomposites prepared with polyether intercalated clay. Anais 23<sup>rd</sup> Annual Meeting PPS-23, Maio 2007.
- [19] STOEFFLER, K.; LAFLEUR, P.G.; DENAULT, J. Proceedings, of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Polymer Nanocomposites Sci. and Technol, Quebec, Canada, September, 28-30, 2005.
- [20] KIM, N.H.; MALHOTRA, S.V.; XANTHOS, M. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 96, p. 29-35, 2006.
- [21] RAHMAN, M.; BRAZEL, C.S. Ionic Liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 91, p.3371-3382, 2006.
- [22] LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T.J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposite. **Chemistry of Materials**, Vol. 7, p. 2144-2150, 1995.
- [23] FRANCIS, N.; SCHIMIDT, D. Improved Lead-Free PVC Wire and Cables Insulation. <http://www.google.com.br>. Acesso em 2006.
- [24] KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. Elsevier Science, Current in Colloid & Interface Science, Vol. 6, p. 464-470, 2001.

[25] LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. *Chemistry of Materials*, Vol. 6, p. 2216-2219, 1994.

[26] RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, Vol. 28, p.1539-1641, 2003.

[27] KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERLUND, L.A. Synthesis of epoxy – clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Elsevier Science, Polymer**, Vol. 42, p. 4493 – 4499, 2001.

[28] VAIA, R.A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E.P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, Vol. 5, p. 1694, 1993.

[29] SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Interfacial effects on the reinforcement of properties polymer – organoclay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, Vol. 8, p. 1584 – 1587, 1996.

[30] REICHERT, P.; NITZ, H.; KLINKE, S.; BRANDSCH, R.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Poly(propylene) / organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. **Macromolecules of Materials Engineering**, Vol. 275, p. 8 – 17, 2000.

[31] FORNES, T.D.; YOON, P.J.; HUNTER, D.L.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. **Elsevier Science, Polymer**, Vol. 43, p. 5915-5933, 2002.

[32] ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behaviors of nylon 6 and nylon 6 / montmorillonite nanocomposite. **Elsevier Science, Materials Letters**, 2003.

[33] BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. **Plastics Additives and Compounding**, p. 22-28, 2002.

[34] GONG, F.; FENG, M.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; YANG, M. Thermal properties of poly (vinyl chloride) / montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Vol 84, p. 289-294, 2004.

[35] WANG, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC clay nanocomposites. **Polymer Testing**, Vol 22, p. 453-461, 2003.

[36] STARNES, W.; PIKE, R.; COLE, J.; DOYAL, A.; KIMLIN, E.; LEE, J.; QUINLAN, R.; ZHANG, J. Cone calorimetric study of copper-promoted smoke suppression and fire retardance of poly (vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, Vol 82, p. 15-24, 2003.

[37] PIKE, R. STARNES, W.; JENG, P.; BRYANT, W.; KOURTESIS, P.; ADAMS, C.; BUNGE, S.; KANG, Y.; KIM, A.; KIM, J.; O'BRIEN, C. Low-Valent metals as reductive cross-linking agents: A new strategy for smoke suppression of poly (vinyl chloride). **Macromolecules**, Vol 30, p. 6957-6965, 1997.

[38] LI, B.; Influence of polymer additives on thermal decomposition and smoke emission of poly (vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, Vol 82, p. 467-476, 2003.

[39] PEPRNICEK, T.; DUCHET, J.; KOVAROVA, L.; MALAC, J.; GERARD, J.F.; SIMONIK, J. Poly(vinyl chloride)/ clay nanocomposites: X ray diffraction, thermal and rheological behavior. **Polymer Degradation and Stability X**, p.1-6, 2005.



[40] DU, J.; WANG, D.; WILKIE, C.; WANG, J. An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly (vinyl)-clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 79, p. 319-324, 2003.

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

[42] REN, J.; HUANG, Y.; LIU, Y.; TANG, X. Preparation, characterization and properties of poly (vinyl chloride)/ compatibilizer / organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation. **Polymer Testing**, Vol. 24, p. 316-323, 2005.

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

[44] WAN, C.; ZHANG, Y. Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intecalated PVC-montmorillonite composites. **Polymer Testing**, Vol. 23, p. 299-306, 2004.

[45] LIANG, Z.; WAN, C.; ZHANG, Y.; WEI, P.; YIN, J. PVC/Montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifier. **Journal of Applied polymer Science**, Vol. 92, 567-575, 2004.

[46] KALEDOVA, A.; KOVAROVA, L. MALAC, Z.; VACULIK, J. HERNICIRIK, J.; SIMONIK, J. Poly(vinyl chloride)-clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. **Polymer Degradation of Stability**, Vol. 91, p. 3322-3329, 2006.

[47] WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of epoxy resin on morphology and physical properties of PVC/organophilic montmorillonite

nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 89, p. 2184-2191, 2003.

[48] GILMAN, J.W.; AWAD, W.H.; DAVIS, R.D.; SHIELDS, J.; HARRIS, R.H.; DAVIS, C.; MORGAN, A.B.; SUTTO, T.E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P.C.; DELONG H.C. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites from Thermally Stable Trialkylimidazolium-Treated Montmorillonite. **Chemistry of Materials**, Vol. 14, p.3776, 2002.

[49] MORGAN, A.B.; HARRIS, J.D. Exfoliated polystyrene clay-nanocomposites synthesized by solvent blending with sonication. **Polymer**, Vol. 45, p. 8695, 2004.

[50] AWAD, W.H.; GILMAN, J.W.; NYDEN, M.; HARRIS, R.H.; SUTTO, T.E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P.C.; DELONG, H.C.; FOX, D.M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. **Thermochimica Acta**, Vol. 409, p. 3, 2004.

[51] NGO, H.; LECOMPTE, K.; HARGENS, L.; MCEWEN, A.B. Thermal Properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochimica Acta**, Vol. 357, p. 97, 2000.

[52] LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J.R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. **Thermochimica Acta**, Vol. 453, p.75-96, 2007.

[53] BEGG, C.G.; GRIMMETT, M.R.; WETHEY, P.D. Thermally induced rearrangement of 1-substituted imidazoles. **Australian Journal of Chemistry**, Vol. 26, p. 2435, 1973.

[54] CHAN, B.K.M.; CHANG, N.H.; GRIMMETT, M.R. Synthesis Thermolysis of imidazole Quaternary Salts. **Australian Journal of Chemistry**, Vol. 30, p. 2005, 1977.

[55] KOST, A.N.; GRANDBERG, I.I. **Advanced Heterocyclical of Chemistry**. Steric Effects in 1-Phenyl 5-Substituted Pyrazoles. Vol. 6, p.417, 1966.

[56] AWAD, W.H.; GILMAN, J.W.; NYDENA, M.; HARRIS, R.H.; SUTTO, T.E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P.C.; DELONG, H.C.; FOX, D.M. Thermal Degradation Studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. **Thermochimica Acta**, Vol. 409, p.3, 2004.

[57] XIE, W.; PAN, W.P.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L.S.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. **Chemistry of materials**, Vol. 14, p. 4837-4845, 2002.

[58] VILLEMIN, D.; DIDI, M.A.; MAKHOUKHI, B. Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization. **Materials Letters X**, p.xx, 2008.

[59] HEDLEY, C.B.; YUAN, G.; THENG, B.K.G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. **Applied Clay Science**, Vol. 35, p.180-188, 2007.

[60] OSWALD, A.A.; MOUNTAINSIDE, N.J. United States Patent N° 3929849 (1975). Tetraalkyl phosphonium aluminosilicates. Assigned to Exxon Research & Engineering Co., Linden, N.J.

[61] OSWALD, A.A.; MOUNTAINSIDE, N.J. United States Patent N° 4053493 (1977). Layered tetraalkyl phosphonium clays. Assigned to Exxon Research & Engineering Co., Linden, N.J.

[62] WIECZOREK, M.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T. Influence of modification by N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxy silane on physicochemical properties of bentonite. **Journal of physics and chemistry of solids** **65**, p.447-452, 2004.

[63] CONLEY, R.F.; ALTHOFF, A.C. Surface acidity in kaolinites. **Journal of Colloids and Interface Science**, Vol. 37, p. 186-195, 1971.

[64] SHANMUGHARAJ, A.M.; RHEE, K.Y.; RYU, S.H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 298, p.854-859, 2006.

[65] HERRERA, N.N.; LETOFFE, J.M.; PUTAUX, J.L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of water-based polymer /clay nanocomposites. **Langmuir**, Vol. 20, p. 1564, 2004.

[66] HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GERARD, J.F. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid Interface Science**, Vol. 288, p. 171, 2005.

[67] BURGENTZLÉ, D.; DUCHET, J.; GÉRARD, J.F.; JUPIN, A.; FILLON, B. Solvent-based nanocomposites coatings: I. Dispersion organophilic montmorillonite in organic solvents. **Journal of Colloid Interface Science**, Vol. 278, p.26, 2004.

[68] SHANMUGHARAJ, A.M.; RHEE, K.Y.; RYU, S.H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. **Journal of Colloid Interface Science**, Vol. 298, p. 854-859, 2006.

[69] ZHAO, Y.; WANG, K.; ZHU, F.; XUE, P.; JIA, M. Properties of poly (vinyl chloride) / wood flour / montmorillonite composites: Effects of coupling agents

and layered silicate. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 91, p.2874-2883, 2006.

[70] <http://www.inbra.com.br>, acesso em 2006.

[71] <http://www.baerlocher.com>, acesso em 2008.

[72] <http://www.cyttec.com>, acesso em 2007.

[73] WILKIES, C.E.; SUMMERS, J.W.; DANIELS, C.A. PVC Handbook, 2005.

[74] ALEXANDRE, M.; DUBBOIS, P. Polymer layered silicate nanocomposite: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, Vol. 28, p.1-63, 2000.

[75] KAWANO, Y.; NETO, R.B.; MATOS, J.R.; MACHADO, L.B. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. Raios X. Análise Térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO, Jr., S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros, Ed. Artliber Ltda., São Carlos, p. 17, 41 e 209.

[76] [www.metrastat.com](http://www.metrastat.com), acesso em 2008.

[77] LAOUTID, F.; BONNAUD, L.; CUESTA, J.; DUBOIS, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From Fundamentals to nanocomposites. **Materials Science Engineering R**, p. xx, 2008.

[78] ALVES, J.P.D.; RODOLFO, A. Jr. Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão. **Revista Polímeros – Ciência e Tecnologia**, Vol. 16, nº2, p. 165-173, 2006.

[79] WILKIE, C.A.; MORGAN, A.B.; UHL, F.M.; ZHU, J. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability. **Chemical of Materials** **13**, p. 4649-4654, 2001.

[80] SOUZA, M.A. Obtenção de nanocompósitos de PA<sub>6</sub> / argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes. Dissertação de Mestrado – Departamento de Enga. de Materiais, UFSCar, 2005.

[81] WANG, K.; WANG, L.; WU, J.; CHEN, L.; HE, C. Preparation of highly exfoliated epoxy / clay nanocomposites by “ slurry compound”. Process and Mechanisms. **Langmuir** **21**, p. 3613-3618, 2005.

[82] ALLINGER, N.L.; CAVA, P.M.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. Química Orgânica. Editora Guanabara, 2<sup>a</sup>. Edição, 1978.

[83] CUI, L.; KHRAMOV, D.M.; BIELAWSKI, C.W.; HUNTER, D.L.; YOON, P.J.; PAUL, D.R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. **Polymer** **49**, p. 3751-3761, 2008.

[84] RODOLFO, A.JR.; MEI, L.H. Mecanismo de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol 17, n° 3, p. 263-275, 2007.

[85] JENNINGS, T.C. & STARNES Jr.; W.H. PVC stabilizers and lubrificantes, in PVC handbook, C.E. WILKIES, J.W. Summers & C.A. Daniels (ed.) Hanser Gardner Publishers, Cincinmat (2005).

[86] STERKY, K.; HJERTBERG, T.; JACOBESSEN, H. Effect of montmorillonite treatment on the thermal stability of poly (vinyl chloride) nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability** **94**, p. 1564-1570, 2009.

[87] LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, B. Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene / organoclay nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, p. 2100-2109, 2007.

[88] KIM, S.W.; Jo, W.H.; LEE, M.S.; Ko, M.B.; Jho, J.Y. Effects of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6 / organoclay nanocomposite. **Polymer Journal**, Vol. 34, No. 3, p. 103-111, 2002.

[89] PAUL, D.; CHAVARRIA, F. Morphology and properties of thermoplastics polyurethane nanocomposite: Effect of organoclay structure. **Polymer 47**, p. 7760-7773, 2006.

[90] PAUL, D.; HUNTER, D.L.; SHAH, R.K. Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers: Effect of surfactant on morphology and properties. **Polymer 46**, p. 2646-2662, 2005.

[91] DAN, C.H.; LEE, M.H.; KIM, Y.D.; MIN, B.H.; KIM, J.H. Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane / clay nanocomposites. **Polymer 47**, p. 6718-6730, 2006.

[92] PEETERBROECK, S.; ALEXANDRE, M.; JÉRÔME, R.; DUBBOIS, Ph. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) / clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability 90**, p.288-294, 2005.

[93] HOMMINGA, D.; GODERIS, B.; HOFFMAN, S.; REYNAERS, H.; GRONINCKX, G. Influence of shear flow on the preparation of polymer layered silicate nanocomposites. **Polymer 46**, p. 9941-9954, 2005.

[94] STOEFFLER, K.; LAFLEUR, P.G.; DENAULT, J. Thermal decomposition of various alkylonium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposite's properties. **Polymer and Stability 93**, p. 1332-1350, 2008.

[95] FORNES, T.D.; HUNTER, D.L.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites from alkyl ammonium modified clay: The role of alkyl tails exfoliation. **Macromolecules** **37**, p. 1793-1798, 2004.

[96] STADTMUELLER, L.M.; RATINAC, K.R.; RINGER, S.P. The effects of intragallery on the structure of PMMA-clay nanocomposites. **Polymer** **46**, p. 9574-9584, 2005.

[97] LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T.J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. **Chemistry of Materials** **7**, p. 2144-2150, 1995.





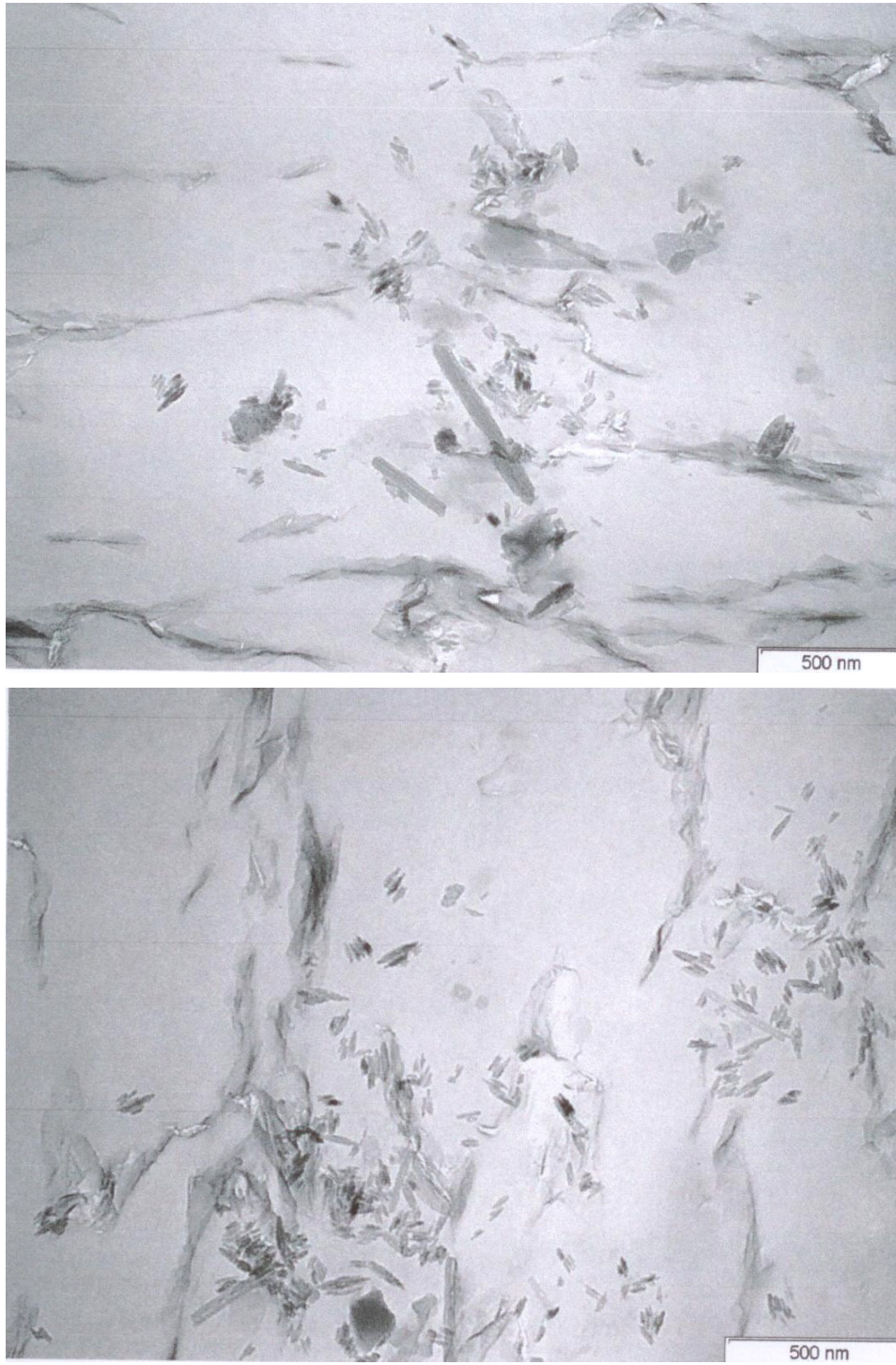
**APÊNDICE A**

Figura 7.45 – PVC / 3% Cloisite30B (Haake-30 rpm).

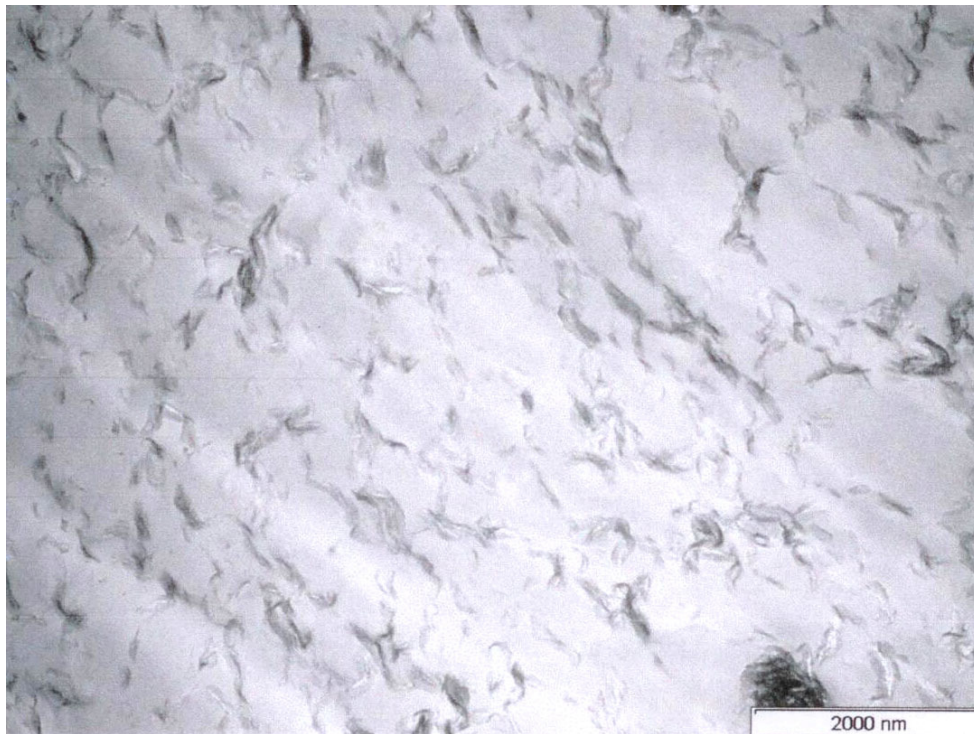
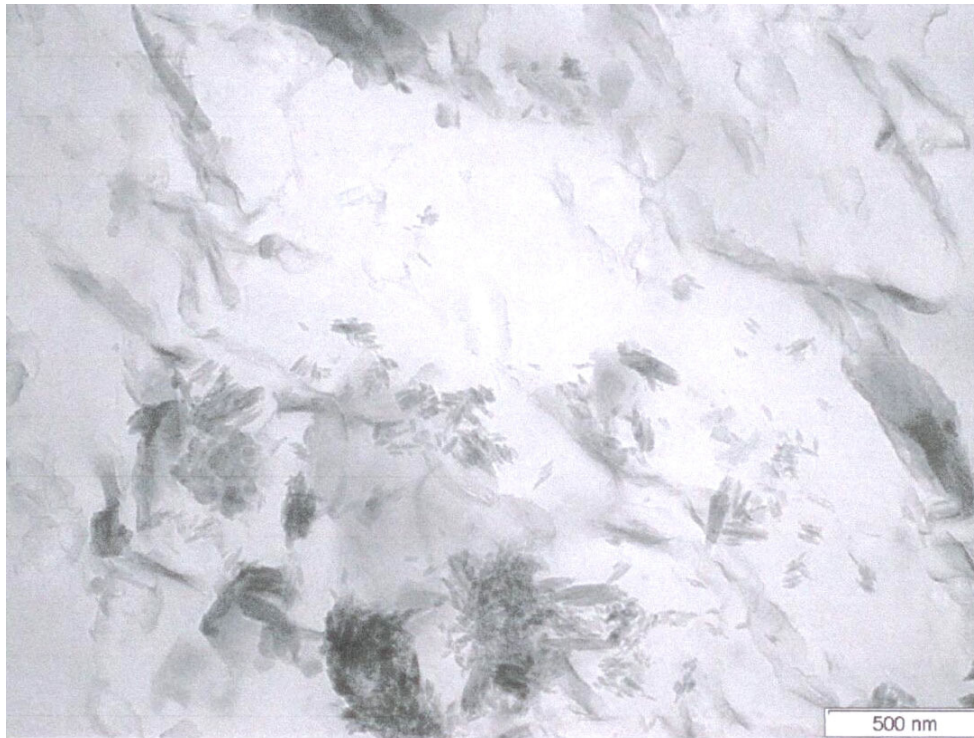


Figura 7.46 – PVC / 3% Cloisite30B (Haake – 60 rpm).

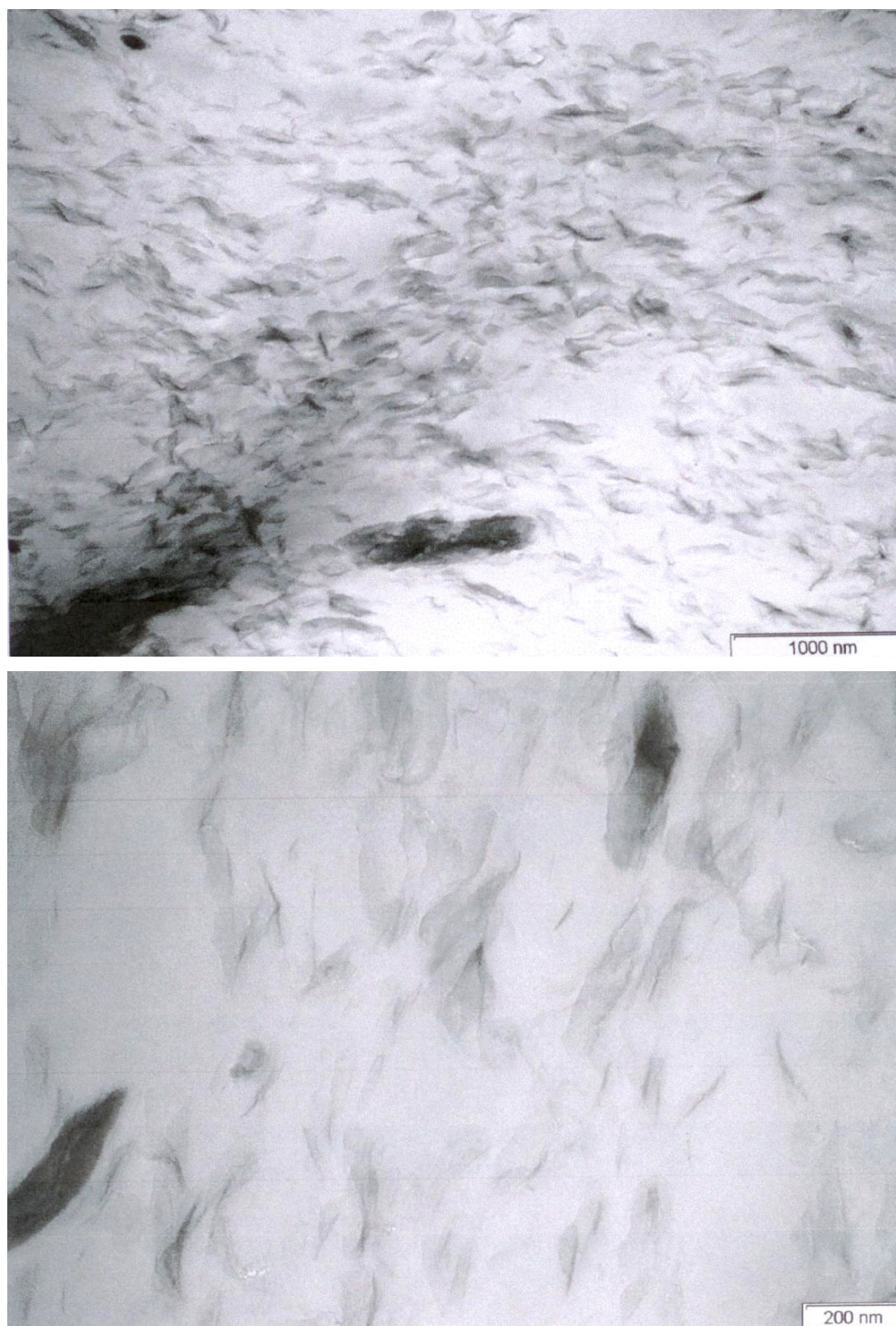


Figura 7.47 – PVC / 3% Cloisite 30B (Haake – 80 rpm)

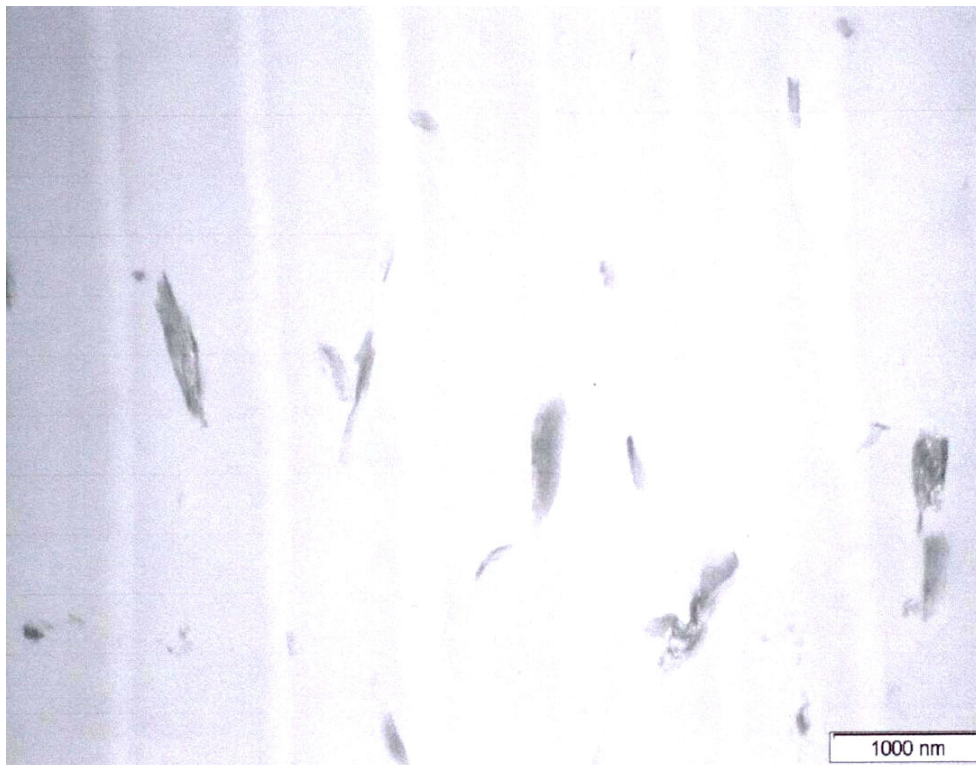


Figura 7.48 – PVC / 3% CloisiteNa<sup>+</sup> (Haake 30 rpm)

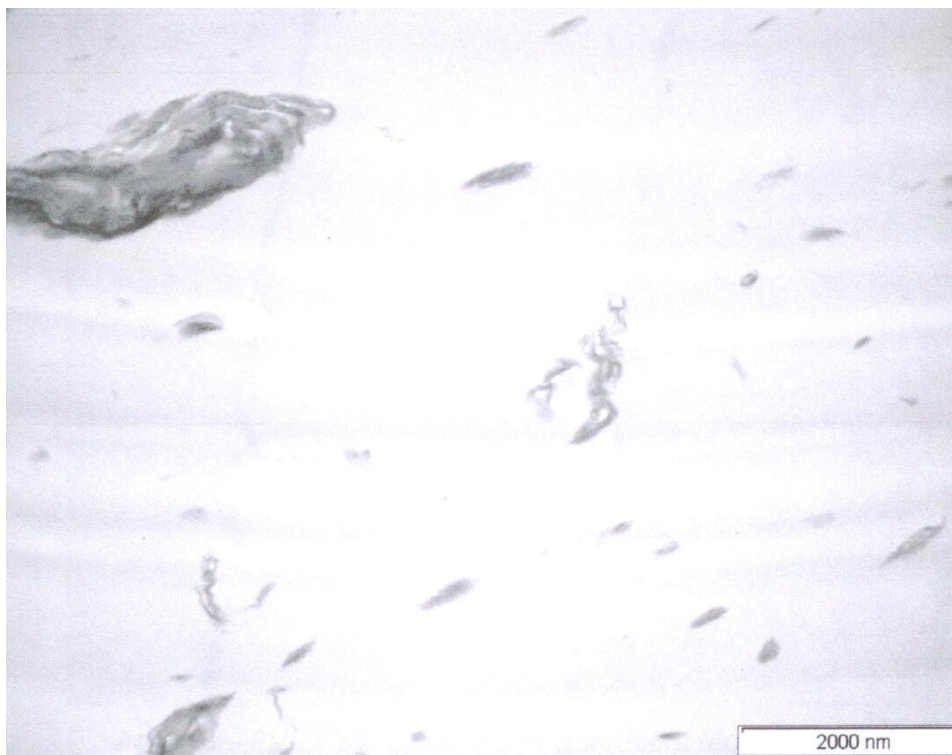


Figura 7.49 – PVC / 3% CloisiteNa<sup>+</sup> (Haake – 60 rpm)

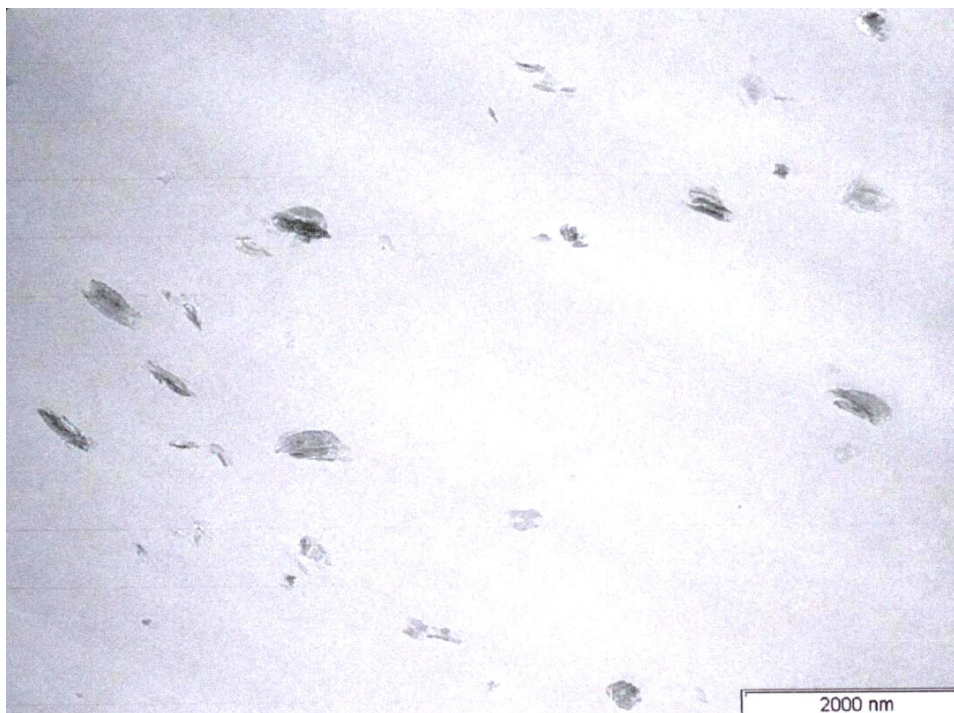


Figura 7.50 – PVC / 3% Cloisite Na<sup>+</sup> (Haake – 80 rpm)



Figura 7.51 – PVC / 3% Cloisite 30B (Extrusora Mono-Rosca)

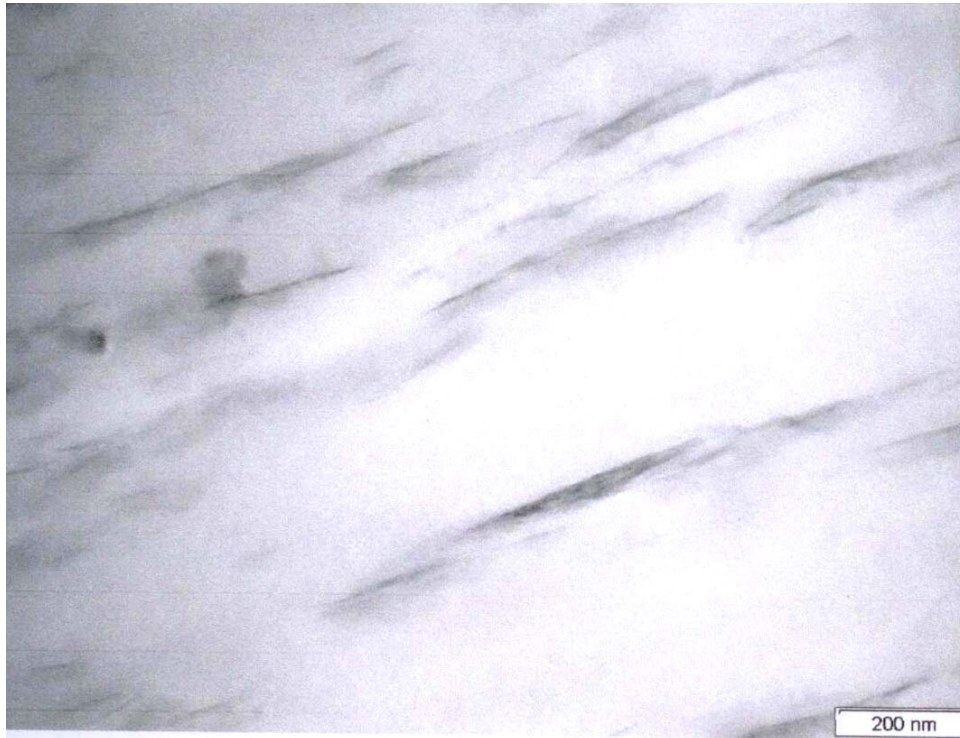


Figura 7.52 – PVC / 3% Cloisite30B (Extrusora Perfil – Sem Tela)

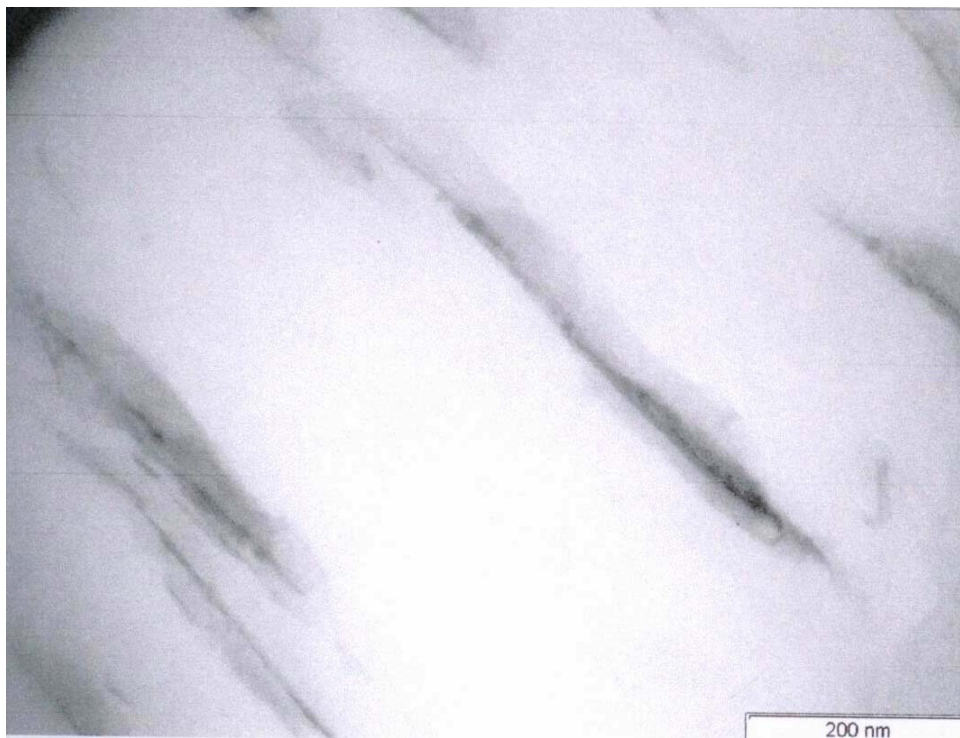


Figura 7.53 – PVC / 3% Cloisite30B (Extrusora Perfil – Com Tela)

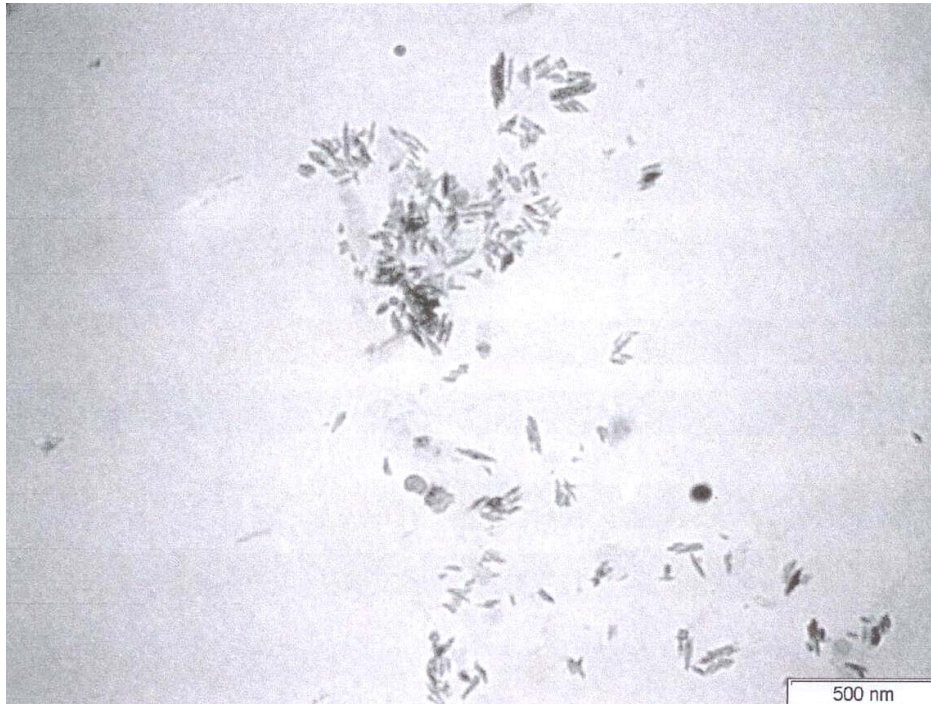


Figura 7.54 – PVC / 3% CloisiteNa<sup>+</sup> (Extrusora Perfil – Sem Tela)



Figura 7.55 – PVC / 3% NanocorNa<sup>+</sup> (Extrusora Mono-Rosca – Com Tela)



## APÊNDICE B



Figura 7.56 – Perfil Visível e UV das amostras (tratadas com argila Cloisite) coletadas em scanner.

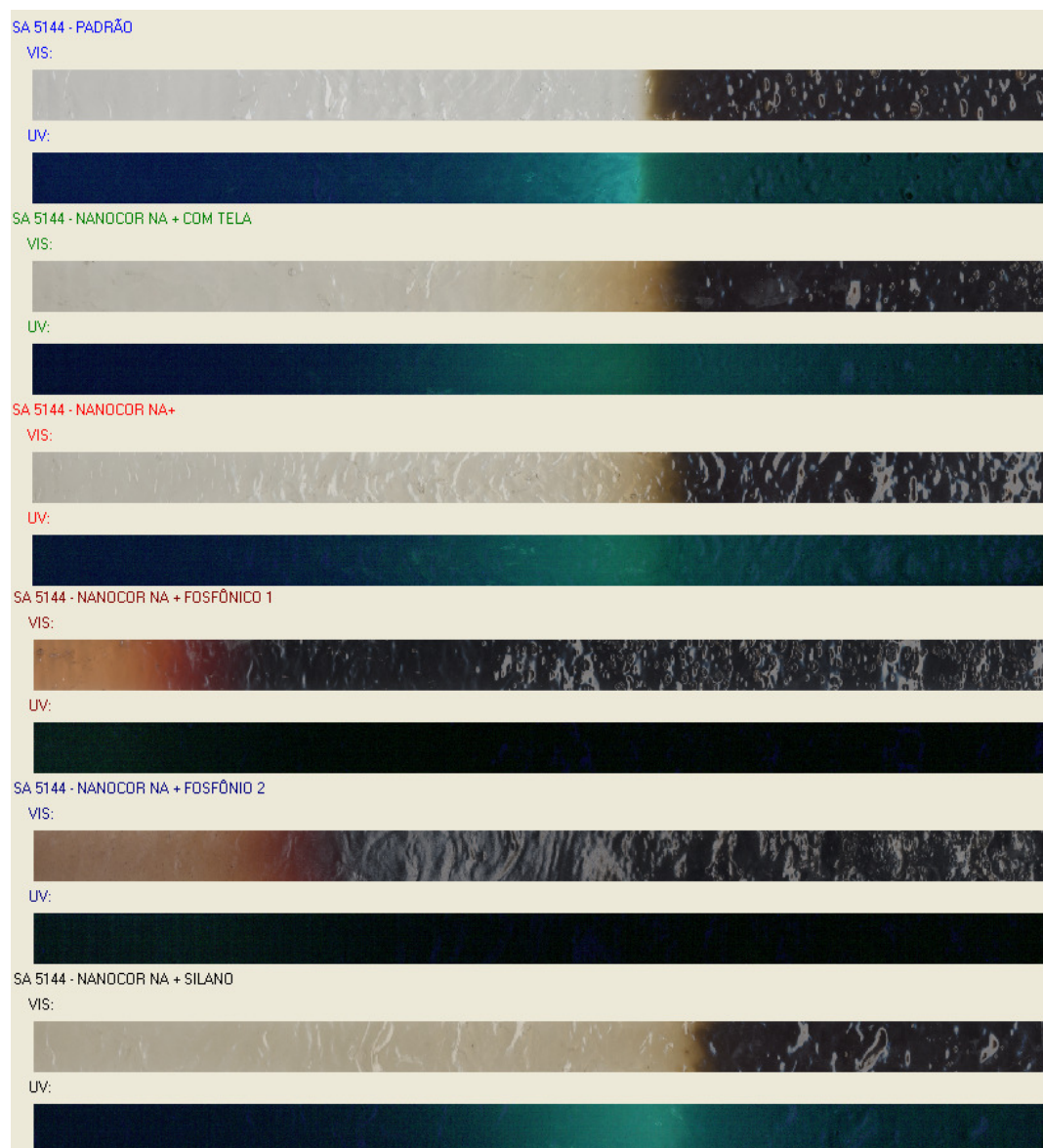


Figura 7.57 – Perfil visível e UV das amostras (tratadas com argila Nanocor) coletadas em scanner.

### APÊNDICE C

Tabela 7.10 – Dados complementares do Calorímetro de Cone para os Nanocompósitos de PVC Plastificado / Argilas organofílicas Cloisites.

<b>Amostras</b>	<b>t<sub>queima</sub> (s)</b>	<b>m<sub>inicial</sub> (g)</b>	<b>m<sub>final</sub> (g)</b>	<b>Pico – avg HRR (KW/m<sup>2</sup>)</b>
Composto Puro	630	111,6	72,02	211
PVC/CloNa <sup>+</sup>	611	119,8	82,5	203
PVC/Clo Na <sup>+</sup> (Tela)	605	104,5	70,1	212
PVC/Clo30B	630	111,2	73,1	179
PVC/Clo30B (Tela)	633	103,1	66,1	206
PVC/CloSilano	426	110,6	72	207

<b>Amostras</b>	<b>EHC (MJ/Kg)</b>	<b>SEA (m<sup>2</sup>/kg)</b>	<b>MLR (g/sm<sup>2</sup>)</b>	<b>THR (MJ/m<sup>2</sup>)</b>
Composto Puro	14,2	189,63	21,8	56,2
PVC/CloNa <sup>+</sup>	13,2	165,6	21,9	49,3
PVC/Clo Na <sup>+</sup> (Tela)	13,8	199,5	22,3	47,5
PVC/Clo30B	13,7	165,3	21,8	52,3
PVC/Clo30B (Tela)	14,4	192,3	23,7	53,1
PVC/CloSilano	12	187	23,3	46,4

Tabela 7.11 – Dados complementares do Calorímetro de Cone para os Nanocompósitos de PVC Plastificado / Argilas organofílicas Nanocors.

<b>Amostras</b>	<b>t<sub>queima</sub> (s)</b>	<b>m<sub>inicial</sub> (g)</b>	<b>m<sub>final</sub> (g)</b>	<b>Pico – avg HRR (KW/m<sup>2</sup>)</b>
Composto Puro	630	111,6	72,02	211
PVC/Nanocor Na <sup>+</sup>	590	112,8	75,2	202
PVC/Nanocor Na <sup>+</sup> (Tela)	605	105	70,3	215
PVC/NanocorSilano	618	105,4	76,5	192

<b>Amostras</b>	<b>EHC (MJ/Kg)</b>	<b>SEA (m<sup>2</sup>/kg)</b>	<b>MLR (g/sm<sup>2</sup>)</b>	<b>THR (MJ/m<sup>2</sup>)</b>
Composto Puro	14,2	189,63	21,8	56,2
PVC/Nanocor Na <sup>+</sup>	12,5	200,1	22,5	47,1
PVC/Nanocor Na <sup>+</sup> (Tela)	12,9	195	23,2	44,9
PVC/NanocorSilano	16,8	252	20,1	48,4

HRR – Heat Release Rate (Taxa de Perda de Calor)

EHC – Effective Heat Combustion (Calor Efetivo de Combustão)

SEA – Specific Extinction Area (Área Específica de Extinção)

MLR – Mass Loss Rate (Taxa de Perda de Massa)

THR – Total Heat Release (Liberação Total de Calor)