

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

**“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(CLORETO DE VINILA)-PLASTISOL COM NANOARGILA “**

Paola Pedroza Serpa De Biasi Bettio

São Carlos

2011

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

**“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLI(CLORETO DE VINILA)-PLASTISOL COM ARGILA “**

Paola Pedroza Serpa De Biasi Bettio

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

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ ANTONIO PESSAN

São Carlos

2011

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

B565oc

Bettio, Paola Pedroza Serpa de Biasi.

Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) : plastisol com argila / Paola Pedroza Serpa de Biasi Bettio. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
183 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. PVC. 4. Plastisol. 5. Nanoargila. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

A minha mãe Arabela (*in memorian*), que tenho certeza que está sempre ao meu lado

Ao meu pai, meu guia, meu maior incentivador

A minha irmã, luz da minha vida, minha melhor amiga

As minhas avós Irene (*in memorian*) e Maria (*in memorian*)

A minha tia Alva Coeli

Ao meu namorado José

Pelo amor, paciência e dedicação

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira Química pela UNICAMP (2002).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

PAOLA PEDROZA SERPA DE BIASI BETTIO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03 DE MARÇO DE 2011.

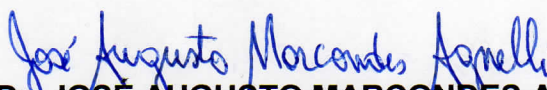
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

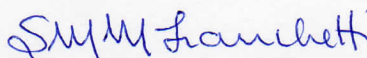
ORIENTADOR

PPG-CEM/DEMa/UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI

PPG-CEM/DEMa/UFSCar



Prof.ª Dr.ª SANDRA MARA MARTINS FRANCHETTI

Departamento de Bioquímica e Microbiologia /UNESP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, apoio e confiança durante realização deste trabalho.

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de engenharia de Materiais (DEMa), em particular, ao PPG-CEM, pela possibilidade de realização do trabalho.

A Braskem pela possibilidade de realização do trabalho.

A equipe de Engenharia de Processo e Engenharia de Produto da Braskem -PVC especialidades, em especial Jair Zampieri Lizardo e Wagner Ormanji, pelo apoio e orientação na condução do trabalho.

A equipe do CTI (Centro de tecnologia e Inovação) da Braskem pela utilização das instalações e equipamentos, e em especial Erika Caroline Sanches, pelo suporte técnico.

A equipe do LCQ (Laboratório de Controle de Qualidade) Braskem -PVC especialidades pela utilização das instalações e equipamentos e em especial ao Luciano José da Silva pelo suporte técnico.

RESUMO

Este projeto teve como objetivo estudar a influência de nanopartículas de argila no plastisol de poli(cloreto de vinila) microsuspensão. Foram utilizados dois tipos diferentes de nanoargila, montmorilonita sódica e montmorilonita organicamente modificada com sal quaternário de amônio, contemplando a avaliação tanto do método de esfoliação da argila, quanto da influência da concentração utilizada. A nanoargila, nas concentrações de 2, 4, ou 6 pcr, foi previamente inchada em plastificante, sob ação de cisalhamento e temperatura em misturador tipo kaule. Três tipos de plastificantes foram utilizados, Diisobutil Ftalato, Diisononil Ftalato e éster poliglicólico. Experimentos sem o esfoliamento prévio da argila, também foram realizados, para verificação de sua influência. O plastisol foi obtido com a mistura da nanoargila com o PVC, plastificante DINP e demais aditivos, em misturador planetário. O foco do estudo foi verificar além da influência da nanocarga nas melhorias das propriedades reológicas, a influência na melhoria das propriedades mecânicas, ampliando assim, o potencial de aplicação desta resina. Como a resina obtida tem como principal aplicação o atendimento do mercado de espalmados, as análises de caracterização escolhidas foram voltadas para esta aplicação específica. A análise dos dados foi feita com auxílio de método estatístico, tendo sido possível afirmar que tanto o tipo de argila, quanto sua concentração foram determinantes para elevação da viscosidade da pasta, não tendo sido comprovada eficácia no inchamento prévio da argila. Também foi possível afirmar que o tipo e a concentração de argila afetaram significativamente a opacidade do espalmado. Em relação a estabilidade térmica estática, confirmou-se sua redução nos nanocompósitos contendo argila organicamente modificada. Já em relação aos resultados das propriedades mecânicas, foi possível constatar que o aumento do teor de argila resultou em redução das propriedades estudadas com exceção do módulo de Young.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES OF POLY (VINYL CHLORIDE)-PLASTISOL WITH CLAY

ABSTRACT

This project aims to study the effect of adding nanoparticles in the plastisol of poly(vinyl chloride) microsuspension. The influence of two different types of nanoclay, sodium montmorillonite and organophilic montmorillonite modified with quaternary ammonium salt was evaluated, considering both the method of exfoliation of the clay and the influence of concentration. The nanoclay at a concentration of 2.5, 5 or 10 phr, was previously exfoliated in plasticizer, under the action of shear and temperature in kaule mixer. Three plasticizers were used, Diisobutyl phthalate, Diisononyl phthalate and ester polyglycolic. Experiments without the prior exfoliating clay, were also performed for validation of its influence. The plastisol was obtained by mixing the nanoclay with PVC, diisononyl phthalate plasticizer and other additives in planetary mixer.

The focus of the study will be not only to investigate the influence of nanoparticles on the improvement of rheological properties, but the influence on the mechanical properties, expanding the application of this resin. As the resin obtained will be attending the main application market, the analysis will focus on characterization for this particular application. Data analysis was performed with the aid of statistical method. It was possible to affirm that type of clay and also its concentration have influence on the viscosity. The prior exfoliation of the clay was not proved to be effective. It was possible to affirm that type and concentration also have significant influence on the opacity of the spread coating. In relation to thermal stability, it was possible to observe reduction in the nanocomposites containing organophilic modified nanoclay. In relation to the mechanical properties, it was possible to affirm that only the concentration of the clay was significant to the result, as its increase resulted in a decrease of these properties, with the exception of the Young modulus.

PUBLICAÇÕES

Revistas Nacionais:

- BETTIO, P. P. S. B.; PESSAN, L.A. Preparação e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Poli(cloreto de vinila) – Plastisol com Nano-Argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Volume 22, nº 4, p. 1-7, 2012.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SIMBOLOGIA	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
3.1 POLI (CLORETO DE VINILA)	5
3.1.1 Origem do PVC.....	6
3.1.2 Mercado Brasileiro de PVC.....	7
3.1.3 Síntese do PVC	8
3.1.4 Morfologia das partículas de PVC	10
3.1.5 Aditivos para o PVC.....	14
3.1.5.1 Plastificante	15
3.1.5.1.1 Mecanismos de plastificação	17
3.1.5.2 Estabilizantes	19
3.1.5.3 Agentes de expansão [3].....	20
3.2 PLASTISOL.....	21
3.2.1 Reologia do plastisol.....	22
3.2.2 Principais aplicações do Plastisol [3]	24
3.3 ARGILA [9].....	25
3.3.1 Montmorilonitas sódicas [9]	27
3.3.2 Argilas organofílicas [9]	28
3.4 NANOCOMPÓSITOS.....	29
3.4.1 Métodos de preparação [12].....	30

3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	34
3.5.1	Difração de Raio-X – DRX [15]	34
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET [15]	35
3.6	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	36
3.6.1	Fluido Ideal.....	37
3.6.2	Fluido perfeito	37
3.6.3	Fluido real	38
3.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS	41
3.7.1	Deformação elástica.....	42
3.7.2	Deformação plástica.....	43
3.7.3	Ensaio de tração.....	44
3.7.4	Fatores que influenciam as propriedades mecânicas	45
3.7.4.1	Efeito de diferentes tratamentos da argila, na morfologia e propriedades mecânicas	46
3.8	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	47
3.9	ESTABILIDADE TÉRMICA [5,17]	49
3.9.1	Estabilidade térmica de nanocompósitos de PVC.....	52
3.10	DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS - DOE [21].....	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	MATERIAIS	57
4.1.1	Métodos	59
4.1.2	Caracterização	62
4.1.2.1	Caracterização reológica	63
4.1.2.1.1	Viscosidade Brookfield	63
4.1.2.1.2	Viscosidade Severs	64
4.1.2.1.3	Reometria de placas paralelas	64
4.1.2.2	Ensaio de espalmagem.....	65
4.1.2.3	Taxa de expansão do plastisol.....	65
4.1.2.4	Resistência a tração.....	66
4.1.2.5	Determinação da resistência a abrasão.....	67
4.1.2.6	Estabilidade Térmica Estática - Metrastat.....	68
4.1.2.7	Opacidade.....	69

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1	ENSAIO DE INCHAMENTO FOSTER	71
5.2	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.....	72
5.2.1	Reometria de placas paralelas	72
5.2.1.1	Análise das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.....	72
5.2.1.2	Análise de regressão.....	82
5.2.2	Viscosidades Brookfield e Severs.....	84
5.2.2.1	Análise Gráfica – Viscosidade Brookfield	86
5.2.2.2	Análise Estatística – Viscosidade Brookfield	88
5.2.2.3	Viscosidade Severs – Analise Gráfica.....	93
5.2.2.4	Análise Estatística – Viscosidade Severs.....	95
5.3	TAXA DE EXPANSÃO.....	99
5.3.1	Estrutura celular.....	99
5.3.2	Análise gráfica e estatística	120
5.4	OPACIDADE.....	130
5.5	ABRASÃO.....	134
5.6	ESTABILIDADE TÉRMICA ESTÁTICA.....	136
5.7	RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	145
5.7.1	Análise Gráfica	145
5.7.2	Análise estatística da carga máxima no pico e carga máxima na ruptura.....	147
5.7.3	Análise estatística da Tensão no pico máximo e Tensão na Ruptura	151
5.7.4	Análise estatística para Deformação no pico máximo e Deformação na Ruptura.....	154
5.7.5	Análise estatística para Alongamento no pico máximo e Alongamento na Ruptura.....	157
5.7.6	Análise estatística para o Módulo de Young.....	160
6	CONCLUSÃO.....	163
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	167

8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	169
	APÊNDICE A.....	173
	APÊNCIDE B.....	181

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Principais aditivos utilizados na formulação de PVC e seus principais efeitos.....	15
Tabela 4.1 Lista de materiais utilizados nos experimentos.....	59
Tabela 4.2 Fatores e níveis a serem utilizados no DOE.....	60
Tabela 4.3 Experimentos do DOE	61
Tabela 4.4 Formulação dos experimentos.....	62
Tabela 4.5 Números de haste para viscosímetro <i>Brookfield</i> em função da viscosidade.....	63
Tabela 5.1 Resultado do inchamento Foster	71
Tabela 5.2 Valores da estatística p dos efeitos principais para percentual de envelhecimento do plastisol.....	78
Tabela 5.3 Valores da estatística p do efeito das interações para percentual de envelhecimento do plastisol.....	80
Tabela 5.4 Fatores estudados nas diferentes formulações de PVC-argila com os respectivos resultados de viscosidade <i>Brookfield</i> e <i>Severs</i>	85
Tabela 5.5 Valores da estatística p para os efeitos principais	122
Tabela 5.6 Valores da estatística p para os efeitos das interações	122
Tabela 5.7 Valores da estatística p para os efeitos principais e das interações	131
Tabela 5.8 Valores da estatística p para os efeitos principais e interações....	134
Tabela 5.9 Valores da estatística p para os efeitos principais e interações....	142
Tabela 5.10 Valores da estatística p para os efeitos principais.....	147
Tabela 5.11 Valores da estatística p para os efeitos das interações.....	149
Tabela 5.12 Valores da estatística p para os efeitos principais.....	151
Tabela 5.13 Valores da estatística p para os efeitos das interações.....	152
Tabela 5.14 Valores da estatística p para os efeitos principais.....	154
Tabela 5.15 Valores da estatística p para os efeitos das interações.....	155
Tabela 5.16 Valores da estatística p para os efeitos principais.....	157
Tabela 5.17 Valores da estatística p para os efeitos das interações.....	158

Tabela 5.18 Valores da estatística p para os efeitos principais e efeito das interações	160
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Ilustração da estrutura do polímero PVC	6
Figura 3.2 Segmentação do mercado brasileiro de PVC	7
Figura 3.3 Micrografia de partículas de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em suspensão	11
Figura 3.4 Processo de obtenção de composto <i>dry blend</i>	12
Figura 3.5 Micrografia de resina de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em emulsão	13
Figura 3.6 Micrografia de resina de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em microsuspensão	13
Figura 3.7: Processo de obtenção de composto plastisol.....	14
Figura 3.8: Estrutura lamelar da montmorilonita.....	27
Figura 3.9 Ilustração dos comportamentos de fluidos newtonianos, pseudoplásticos e dilatantes.....	40
Figura 3.10 Ilustração dos comportamentos tixotrópicos e reopéticos	41
Figura 3.11 Mecanismo simplificado de desidrocloração do PVC	49
Figura 5.1 Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento. Amostras com 2 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 2 horas.	73
Figura 5.2 Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento. Amostras com 2 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 168 horas.	73
Figura 5.3 Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento. Amostras com 4 partes de argila e composição sem nanocarga, envelhecidas 2 horas.	74
Figura 5.4 Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento. Amostras com 4 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 168 horas.	75
Figura 5.5 Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento. Amostras com 6 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 2 horas.	76
Figura 5.6 Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento. Amostras com 6 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 168 horas.	76
Figura 5.7 Influência do efeito principal meio esfoliante no percentual de envelhecimento do plastisol.....	78

Figura 5.8 Influência do efeito principal tipo de argila no percentual de envelhecimento do plastisol	79
Figura 5.9 Influência do efeito principal teor de argila no percentual de envelhecimento do plastisol	79
Figura 5.10 Influência da interação meio esfoliante com tipo de argila no envelhecimento do plastisol	80
Figura 5.11 Influência da interação meio esfoliante com quantidade de argila no envelhecimento do plastisol	81
Figura 5.12 Influência da interação tipo com quantidade de argila no envelhecimento do plastisol	81
Figura 5.13 Valor de n em função do efeito principal meio esfoliante	83
Figura 5.14 Valor de n em função da interação do tipo de argila com a quantidade de argila.....	84
Figura 5.15 Viscosidade <i>Brookfield</i> após 2 horas para as amostras preparadas.	86
Figura 5.16 Fluxograma das faixas de viscosidade <i>Brookfield</i> em função dos experimentos.....	87
Figura 5.17 Viscosidade <i>Brookfield</i> após 2 horas em função do meio esfoliante utilizado.....	89
Figura 5.18 Viscosidade <i>Brookfield</i> após 2 horas em função do meio esfoliante utilizado e do tipo de argila utilizada	90
Figura 5.19 Viscosidade <i>Brookfield</i> após 2 horas em função do meio esfoliante utilizado e do teor de argila utilizado.....	90
Figura 5.20 Viscosidade <i>Brookfield</i> após 2 horas em função do tipo de argila utilizada.....	91
Figura 5.21 Viscosidade <i>Brookfield</i> após 2 horas em função do teor de argila utilizado.....	91
Figura 5.22 Viscosidade <i>Brookfield</i> após 2 horas em função do tipo e teor de argila utilizados	92
Figura 5.23 Viscosidade <i>Severs</i> após 2 horas para amostras preparadas	93
Figura 5.24 Fluxograma das faixas de viscosidade <i>Severs</i> em função dos experimentos.....	94

Figura 5.25 Viscosidade <i>Severs</i> após 2 horas em função do meio esfoliante..	95
Figura 5.26 Viscosidade <i>Severs</i> após 2 horas em função do meio esfoliante e tipo de argila	96
Figura 5.27 Viscosidade <i>Severs</i> após 2 horas em função do meio esfoliante e concentração de argila	96
Figura 5.28 Viscosidade <i>Severs</i> após 2 horas em função do tipo de argila	97
Figura 5.29 Viscosidade <i>Severs</i> após 2 horas em função do teor de argila	98
Figura 5.30 Viscosidade <i>Severs</i> após 2 horas em função do tipo e teor de argila utilizados.....	98
Figura 5.31 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 180°C - 2,5 min.	99
Figura 5.32 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 200°C – 1,5 min.....	100
Figura 5.33 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 200°C – 2,0 min.....	100
Figura 5.34 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 210°C – 1,0 min.....	101
Figura 5.35 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 230°C – 0,5 min.....	101
Figura 5.36 Micrografia da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 180°C – 2,5 min.	102
Figura 5.37 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 1,5 min.	103
Figura 5.38 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 2,0 min.	103
Figura 5.39 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 210°C – 1,0 min.	104
Figura 5.40 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 230°C – 0,5 min.	104
Figura 5.41 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 180°C – 2,5 min.	105

Figura 5.42 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 1,5 min.....	106
Figura 5.43 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 2 min.....	106
Figura 5.44 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 210°C – 1,0 min.....	107
Figura 5.45 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 230°C – 0,5 min.....	107
Figura 5.46 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 180°C – 2,5 min.....	108
Figura 5.47 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 1,5 min.....	109
Figura 5.48 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 2,0 min.....	109
Figura 5.49 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 210°C – 1,0 min.....	110
Figura 5.50 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 230°C – 0,5 min.....	110
Figura 5.51 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 180°C – 2,5 min.....	111
Figura 5.52 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 200°C – 1,5 min.....	112
Figura 5.53 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 200°C – 2,0 min.....	112
Figura 5.54 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 210°C – 1,0 min.....	113
Figura 5.55 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 230°C – 0,5 min.....	113
Figura 5.56 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 180°C – 2,5 min.....	114
Figura 5.57 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 200°C – 1,5 min.....	115

Figura 5.58 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 200°C – 2,0 min	115
Figura 5.59 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 210°C – 1,0 min	116
Figura 5.60 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 230°C – 0,5 min	116
Figura 5.61 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 180°C – 2,5 min	117
Figura 5.62 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 200°C – 1,5 min	118
Figura 5.63 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 200°C – 2,0 min	118
Figura 5.64 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 210°C – 1,0 min	119
Figura 5.65 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na ⁺ para condição experimental 230°C – 0,5 min	119
Figura 5.66 Taxa de expansão em função dos experimentos	120
Figura 5.67 Taxa de expansão em função da condição do experimento	121
Figura 5.68 Efeito principal meio esfoliante para cada uma das condições experimentais de expansão	123
Figura 5.69 Efeito principal tipo de argila para cada uma das condições experimentais de expansão	124
Figura 5.70 Efeito principal quantidade de argila para cada uma das condições experimentais de expansão	125
Figura 5.71 Efeito da interação meio esfoliante com tipo de argila para cada uma das condições experimentais de expansão	126
Figura 5.72 Efeito da interação meio esfoliante com quantidade de argila para cada uma das condições experimentais de expansão	127
Figura 5.73 Efeito da interação tipo de argila com quantidade de argila para cada uma das condições experimentais para expansão	128
Figura 5.74 Índices de opacidade média para os materiais desenvolvidos	130

Figura 5.75 Efeito principal tipo de argila na opacidade do espalmado camada top	131
Figura 5.76 Efeito principal meio esfoliante e teor de argila na opacidade do espalmado camada top	132
Figura 5.77 Efeito da interação tipo de argila <i>versus</i> quantidade de argila na opacidade do espalmado camada top	132
Figura 5.78 Efeito da interação meio esfoliante <i>versus</i> tipo de argila e da interação meio esfoliante <i>versus</i> teor de argila na opacidade do espalmado camada top	133
Figura 5.79 Índices médios de abrasão para os materiais desenvolvidos	134
Figura 5.80 Gráficos dos efeitos e interações na abrasão	136
Figura 5.81 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 2 partes de argila	137
Figura 5.82 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 4 partes de argila	138
Figura 5.83 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 6 partes de argila	138
Figura 5.84 Curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 2 partes de argila	140
Figura 5.85 curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 4 partes de argila	141
Figura 5.86 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 6 partes de argila	141
Figura 5.87 Efeitos principais em função da estabilidade térmica dos espalmados camada base top.	143
Figura 5.88 Efeitos das interações em função da estabilidade térmica dos espalmados camada base top.	144
Figura 5.89 Curvas de tensão (MPa) <i>versus</i> deformação (%) dos experimentos com 2 partes de argila.....	145
Figura 5.90 Curvas de tensão (MPa) <i>versus</i> deformação (%) dos experimentos com 4 partes de argila.....	146

Figura 5.91 Curvas de tensão (MPa) <i>versus</i> deformação (%) dos experimentos com 6 partes de argila	146
Figura 5.92 Efeitos principais em função da carga máxima no pico e da carga máxima na ruptura dos espalmados camada base top.	148
Figura 5.93 Efeitos das interações em função da carga máxima no pico e da carga máxima na ruptura dos espalmados camada base top.	150
Figura 5.94 Efeitos principais em função da tensão no pico máximo e tensão na ruptura dos espalmados camada base top.....	152
Figura 5.95 Efeitos das interações em função da tensão no pico máximo e tensão na ruptura dos espalmados camada base top.	153
Figura 5.96 Efeitos principais em função da deformação no pico máximo e deformação na ruptura dos espalmados camada base top.	155
Figura 5.97 Efeitos das interações em função da deformação no pico máximo e deformação na ruptura dos espalmados camada base top.	156
Figura 5.98 Efeitos principais em função do alongamento no pico máximo e alongamento na ruptura dos espalmados camada base top.	158
Figura 5.99 Efeitos das interações em função do alongamento no pico máximo e alongamento na ruptura dos espalmados camada base top.	159
Figura 5.100 Efeitos principais e das interações em função do módulo de Young dos espalmados camada base top.....	161
Figura A.1 Gráfico com as curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 2 partes de argila.....	175
Figura A.2 Gráfico com as curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 2 partes de argila.....	176
Figura A.3 Imagens das amostras dos experimentos com 2 partes de argila em luz visível e luz ultravioleta	177
Figura A.4 Gráfico com as curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 4 partes de argila.....	177
Figura A.5 Gráfico com as curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 4 partes de argila.....	177
Figura A.6 Imagens das amostras dos experimentos com 4 partes de argila em luz visível e luz ultravioleta	178

Figura A.7 Gráfico com as curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 6 partes de argila	179
Figura A.8 Gráfico com as curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 6 partes de argila	179
Figura A.9 Imagens das amostras dos experimentos com 6 partes de argila em luz visível e luz ultravioleta.....	180

SIMBOLOGIA

ϵ - deformação de engenharia

τ - tensão de cisalhamento

v - velocidade da luz em um meio

μ - permeabilidade do meio

μ_0 - permeabilidade do meio

μ_r - permeabilidade magnética relativa

ϵ - permissividade do meio

ϵ_0 - permissividade do vácuo

ϵ_r - constante dielétrica

γ - taxa de cisalhamento

η - viscosidade

λ - comprimento de onda

A - área

B - espessura do filme gelificado

A_0 - área da seção reta original antes de qualquer carga aplicada

AZDC – azodicarbonamida

C - espessura do filme expandido

d_{hkl} - distância interplanar do conjunto de planos (hkl)

E - módulo de elasticidade ou módulo de Young (GPa)

F - carga instantânea aplicada perpendicularmente a seção reta expressa em unidades Newton (N)

F_x - força aplicada paralelamente a superfície

K - índice de consistência do fluido.

l_0 - comprimento original antes de qualquer carga aplicada

l_i - comprimento instantâneo

meq – miliequivalente

MMT – montmorilonita

MVC - monômero cloreto de vinila

n - ordem de difração

n - potência da equação de Ostwald-de-Waele

Na⁺-MMT - montmorilonita sódica

nm – nanômetro

°C - graus Celsius

OMMT - montmorilonita organicamente modificada

PCR - parte por cem partes de resina

PVC - poli (cloreto de vinila)

TE - taxa de expansão

UV – ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

O Poli(Cloreto de Vinila), PVC, é um termoplástico com inúmeras aplicações, apresentando-se desde o estado rígido até o flexível. Dados mostram que o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil é elevado, uma vez que o consumo per capita, encontra-se abaixo do praticado em outros países do mundo. O PVC é largamente utilizado devido a sua diversidade de propriedades, tais como as propriedades mecânicas, propriedades físicas, resistência à abrasão, alta compatibilidade com aditivos, além de apresentar baixo custo, sendo comumente utilizado em aplicações de longo ciclo de vida. Entretanto, o PVC possui limitações inerentes, como por exemplo, a baixa estabilidade térmica, baixa resistência à fratura e produção de fumaça escura durante sua combustão, limitando assim, seu uso em determinadas aplicações.

Recentemente, vem sendo cada vez mais estudado o uso de nanopartículas para modificação de propriedades de polímeros, inclusive há um número expressivo de estudos do PVC modificado com nanopartículas, possibilitando uma superação das limitações existentes de aplicação, gerando novos produtos com propriedades que visam expandir o atendimento ao cliente, com produtos com propriedades diferenciadas, de alta performance e qualidade. Estes estudos constituem área de elevado interesse tecnológico, justamente devido ao fato do poli(cloreto de vinila) apresentar baixo custo, facilidade de processamento, reciclabilidade e amplas faixas de aplicações.

Em relação às aplicações de seu estado flexível, pode-se citar as indústrias de espalmados, brinquedos, massa automobilística, entre outras. Para estas aplicações, o PVC de emulsão e de microsuspensão, é utilizado na forma de plastisol, que é obtido por meio da dispersão de PVC, obtido pelos processos de microsuspensão ou emulsão, em um plastificante. Em relação

especificamente a aplicação para confecção de espalmados, o plastisol ideal deve preferencialmente apresentar elevada viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento, permitindo eficiente transferência de energia no processo de mistura e baixa viscosidade sob altas taxas de cisalhamento, permitindo espalhamento uniforme sob o substrato durante a aplicação. O mercado vem demandando resinas cada vez com maior valor de viscosidade inicial, devido ao processo de aplicação que vem sendo utilizado. Por outro lado, pouco vem sendo relatado a respeito de influência da adição de nanoargilas no PVC plastisol, sendo grandes as possibilidades de estudo. Uma das possibilidades vislumbradas foi a incorporação de nanopartículas, como um aditivo, no processo de preparo do plastisol, objetivado o atendimento desta elevação de viscosidade e melhoria da pseudoplasticidade, por parte do mercado. Outro potencial ganho seria o incremento das propriedades mecânicas, possibilitando ampliação de sua utilização, uma vez que atualmente a resina em questão é utilizada na camada base expandida do espalmado, uma vez que não possui boas propriedades mecânicas, não sendo utilizada assim na camada *TOP*.

Além das possíveis vantagens técnicas existentes no fato de se utilizar o processo de incorporação da argila diretamente no plastisol, devido sua facilidade de preparação e baixo custo, tem-se a justificativa de mercado, uma vez que se estará agregando valor e competitividade para cadeia produtiva do PVC.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consistiu em se obter um nanocompósito de PVC plastisol-nanoargila com melhores propriedades reológicas para aplicação em espalmados, além da obtenção de um material com resistência mecânica igual ou superior ao espalmado atualmente utilizado para confecção de couro sintético comercial.

Para a aplicação em espalmados, é desejado que o plastisol seja pseudoplástico. Em relação às propriedades de expansão, as células formadas deverão ser fechadas, pequenas e uniformes, além de apresentar excelente resiliência. Já em relação à sua resistência mecânica, deverá apresentar desempenho no mínimo igual ao já praticado.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Poli (Cloro de Vinila)

O Poli (Cloro de Vinila), conhecido como PVC, é um polímero termoplástico de grande aplicação comercial, com capacidade mundial de produção estimada em 40 milhões de toneladas por ano. [1]

É um plástico extremamente versátil, apresentando-se desde a forma rígida até a flexível. Dentre as suas aplicações pode-se citar: tubos para construção civil, couro sintético, pisos, brinquedos, massa automobilística, *blister*, entre outros. Pode-se dizer que a versatilidade do PVC reside em dois pontos principais. O primeiro ponto está relacionado com a morfologia de suas partículas, sendo receptiva aos aditivos que são incorporados durante o processamento da resina, proporcionando perfeita interação entre o polímero e os aditivos. O segundo ponto está relacionado com a necessidade de criação de formulação de composto específica para cada produto a ser processado, a depender das características de desempenho, processabilidade e propriedades desejados. [2]

Considerando-se a sua estrutura molecular, 57% do PVC é constituído de cloro proveniente da eletrólise de cloreto de sódio em meio aquoso e 43% constituído de eteno, produzido a partir do petróleo, gás natural ou etanol.[3]

A unidade básica de repetição do polímero de PVC é $[-CH_2-CHCl-]$ e sua estrutura básica é apresentada na figura 3.1.

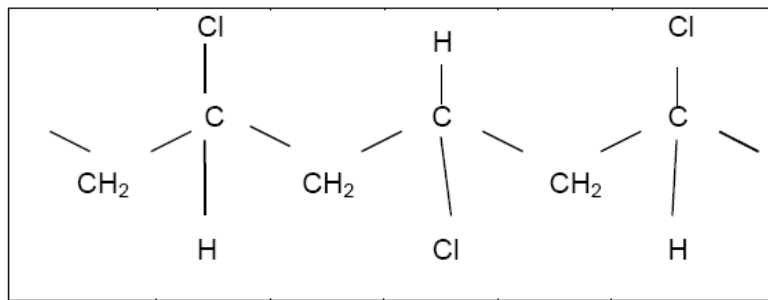


Figura 3.1 Ilustração da estrutura do polímero PVC

A presença do átomo de cloro no PVC torna-o um polímero com excelente resistência à propagação de chama. Além disso, a presença de cloro em sua estrutura molecular torna a molécula polar, aumentando a sua afinidade com uma grande quantidade de produtos químicos, facilitando o preparo de suas formulações e conseqüentemente, as suas aplicações.

3.1.1 Origem do PVC

O primeiro registro da polimerização do monômero cloreto de vinila, MVC, originando o PVC, foi em 1872, quando E.Baumann relatou a mudança do MVC na presença de luz solar, originando um sólido branco, cujas propriedades relatadas coincidem com as do PVC. Data de 1912 o relato do primeiro procedimento para produção comercial de PVC, por Fritz Klatte funcionário da empresa *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*. De 1912 a 1926 foram frustradas as tentativas da respectiva empresa de construir equipamentos capazes de realizar o processamento do PVC. Este fato levou a suspensão da manutenção das patentes, abrindo assim caminho para que outras empresas tentassem produzir o PVC. Foi em 1926 que W.Semon, então pesquisador da *B.F.Goodrich*, descobriu que a mistura do PVC com plastificantes viabilizava seu processamento. A primeira produção comercial ocorreu nos Estados unidos na década de 20. No Brasil a produção comercial teve início em 1954 em uma associação da *B.F.Goodrich* com as Indústrias

Químicas Matarazzo. Essa planta, após passar por uma série de modernizações, passou a fazer parte das unidades industriais da Braskem em 2002, tendo sua operação encerrada no início de 2010. [3]

3.1.2 Mercado Brasileiro de PVC

A segmentação do mercado brasileiro de resinas de PVC por aplicação é mostrado na figura 3.2.

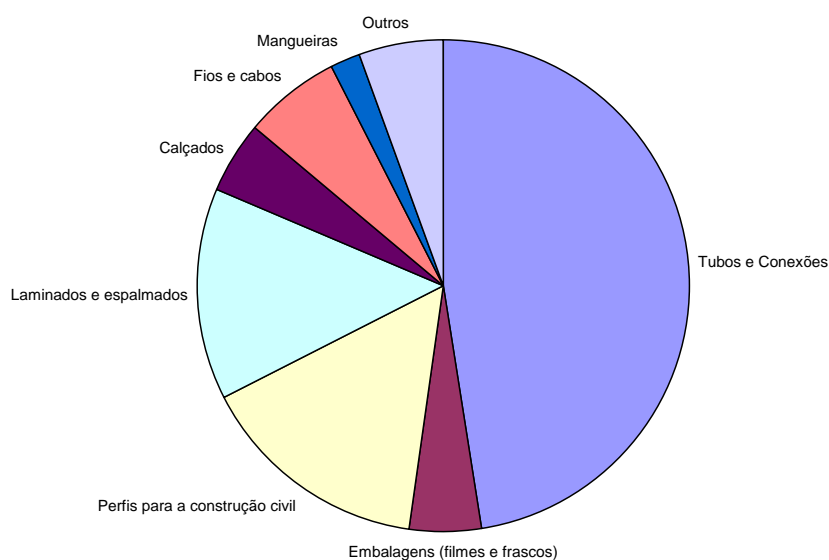


Figura 3.2 Segmentação do mercado brasileiro de PVC

Fonte Instituto do PVC - 2009

3.1.3 Síntese do PVC

Em relação a sua síntese, o PVC pode ser obtido por meio de cinco processos de polimerização: suspensão, emulsão, microsuspensão, em massa e solução.

Os processos de obtenção do PVC via polimerização em massa e solução, não possuem representatividade do mercado de produção mundial. No processo de polimerização em massa, o MVC é polimerizado em presença de peróxido de benzoila em um cilindro rotativo que contém bolas de aço, por um período de 17 horas a 58°C. Como não utiliza qualquer solvente como meio de remoção de calor, o controle reacional torna-se mais complexo, em contrapartida, a resina obtida por este processo possui um elevado grau de pureza. [3]

Em relação ao processo de polimerização em solução, o solvente, monômero e iniciador, são continuamente adicionados com vazão controlada em função da viscosidade desejada. [3]

O processo de suspensão é o responsável por aproximadamente 80% da produção mundial do PVC. Neste processo, o monômero cloreto de vinila, MVC, é disperso em meio aquoso, juntamente com iniciadores solúveis no monômero e dispersantes. A polimerização ocorre pelo mecanismo de polimerização via radicais livres. [3]

No processo de emulsão, o MVC é disperso em meio aquoso na presença de agentes emulsificantes e iniciador solúvel na água. O produto final é um látex estável que possui tamanho de partícula característico entre 0,05 a 5 µm. Inicialmente, o surfactante está na forma de micelas, composta de 50 a 100 moléculas de surfactante, com a parte hidrofóbica orientada para seu interior e a parte hidrofóbica para fora. As micelas são formadas quando a concentração de surfactante atinge a concentração crítica de micela. Se o monômero é adicionado em uma dispersão micelar, a maioria do monômero

permanecerá em forma de grandes gotas, entretanto, parte dissolverá nas micelas. Como as micelas possuem diâmetro muito menor do que as gotas de monômero possuem maior área superficial e conseqüentemente, quando os radicais livres forem gerados na fase aquosa, a micela capturará a maior parte deles. Após início da conversão, o sistema será constituído por: (1) partículas de polímero estabilizadas, ao invés de micelas e (2) monômero que ainda está presente na forma de gotas, que será continuamente difundido. Assim, cada radical efetivo converterá a micela em uma partícula de polímero que crescerá a uma taxa constante, tanto em área como em volume. Cada incremento de área necessitará de cobertura de surfactante que será obtido de micelas não reagidas. Sendo assim, o desaparecimento das micelas ocorrerá por duas razões: fornecimento de surfactante para partículas em crescimento e conversão em partículas de polímero. Em um determinado tempo, todo surfactante terá recoberto superfícies de partícula, não restando mais nenhuma micela. Neste momento, número de partículas não mais se alterará. Freqüentemente de 90 a 95 % do MVC carregado no reator é polimerizado em cada batelada. Devido suas características morfológicas especiais tais como: comportamento de fluxo pseudoplástico; elevada taxa de expansão química; boa estabilidade térmica e excelente estrutura celular, possui como principal aplicação a produção de plastisol.

No processo de microsuspensão, assim como no de suspensão, o MVC é disperso em meio aquoso, na presença de agentes emulsificantes e iniciadores solúveis no monômero, fazendo com que a polimerização ocorra dentro das pequenas partículas emulsificadas do MVC. Sua principal diferença em relação ao processo de suspensão está no fato das partículas do monômero serem muito menores. Estas pequenas partículas são formadas por meio de elevado cisalhamento, obtido pela passagem do material por uma homogeneizadora, antes de seguir para o reator, onde será aquecido, sob agitação, até que a temperatura de reação seja atingida. A distribuição característica de tamanho de partícula do látex está na faixa de 0,1 a 3 μm . Devido a certa limitação de distribuição de tamanho de partícula, para elevação da viscosidade do plastisol obtido, utiliza-se um recurso denominado

semeadura. Com este processo, tem-se obtido uma elevação de viscosidade *Brookfield* de cerca de cinco vezes. Devido suas características morfológicas especiais tais como: baixa viscosidade; elevada taxa de expansão (química); reduzido envelhecimento do plastisol; boa estabilidade térmica e fácil desaeração, tem como aplicações recomendáveis: moldagem rotacional (bolas, bonecas, peças técnicas); revestimento por imersão (cabo de ferramentas metálicas, frascos de vidro) e moldagem por imersão (luvas sem suporte, produtos cirúrgicos, peças técnicas).

3.1.4 Morfologia das partículas de PVC

A morfologia das partículas de PVC, ou seja, a estrutura física de suas partículas é definida durante a polimerização, sendo assim é diferenciada de acordo com o processo de síntese utilizado. O conhecimento da morfologia das partículas da resina é de extrema importância, pois influencia fortemente na processabilidade e nas propriedades físicas do produto acabado.

A resina obtida pelo processo de suspensão apresenta partículas com diâmetro na ordem de 50 a 200 μm , com estrutura interna bastante complexa, formada por aglomerados de pequenas partículas com diâmetro em torno de 1 μm , denominadas partículas primárias. O volume existente entre essas partículas primárias é responsável pela porosidade da resina. A existência desta porosidade torna possível a incorporação de aditivos, pois os mesmos ocupam este espaço livre entre as partículas primárias. A figura 3.3 ilustra uma micrografia de partículas de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em suspensão, observadas no microscópio eletrônico de varredura.

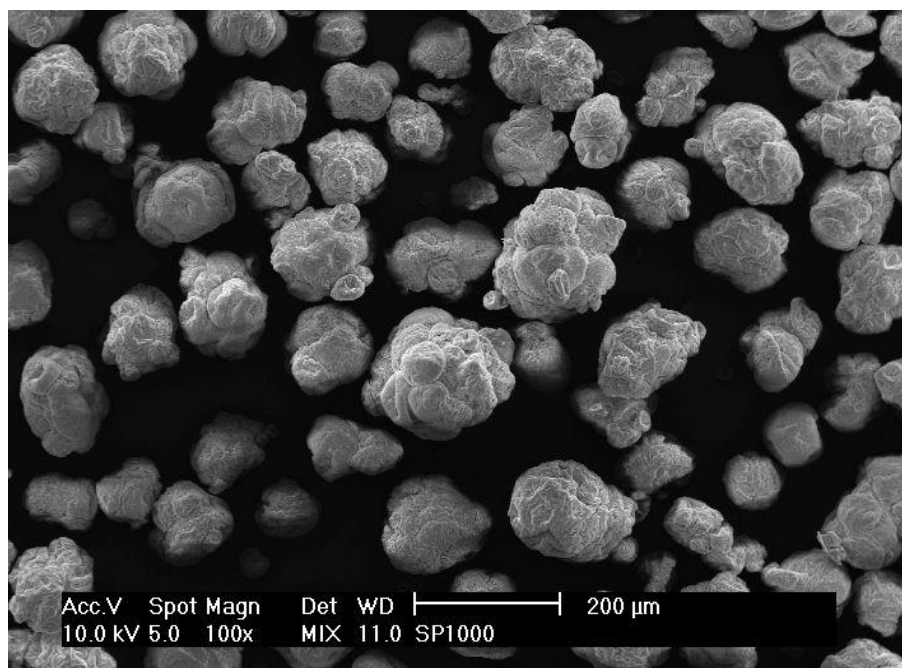


Figura 3.3 Micrografia de partículas de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em suspensão

A característica de absorção de plastificante está extremamente ligada a porosidade da resina e sua absorção efetiva garantirá elevada interação com as moléculas do PVC durante o processamento. Essa característica resultará em uma mistura final que se apresenta na forma de pó seco de fluxo livre. Alguns processos de transformação utilizam o composto na forma de *dry blend* para alimentação dos equipamentos. A figura 3.4 apresenta um exemplo de composto *dry blend*.



Figura 3.4 Processo de obtenção de composto *dry blend*

As partículas das resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização por microsuspensão e emulsão apresentam morfologia bastante diferente daquelas obtidas no processo de suspensão. Nestes casos, são formadas na polimerização pequenas partículas esféricas com diâmetro na ordem de 0,1 a 1 μm . Essas partículas têm como característica a ausência de porosidade. Durante o processo de secagem essas partículas tendem a se aglomerar em estruturas na ordem de 40 a 50 μm , sendo posteriormente reduzidos na etapa de moagem existente no final da secagem. As figuras 3.5 e 3.6 ilustram micrografias de partículas de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em emulsão e microsuspensão, respectivamente.

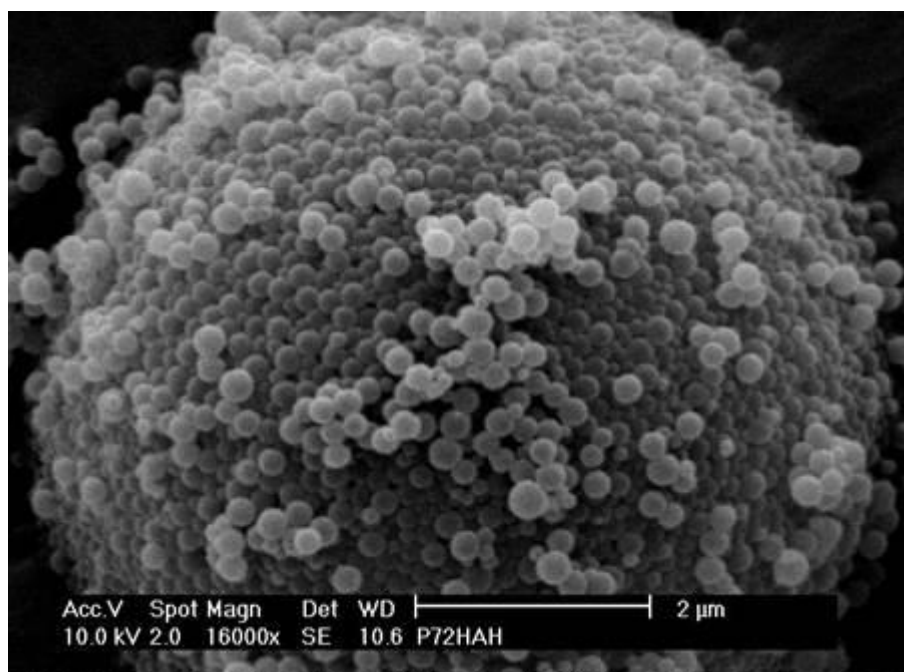


Figura 3.5 Micrografia de resina de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em emulsão

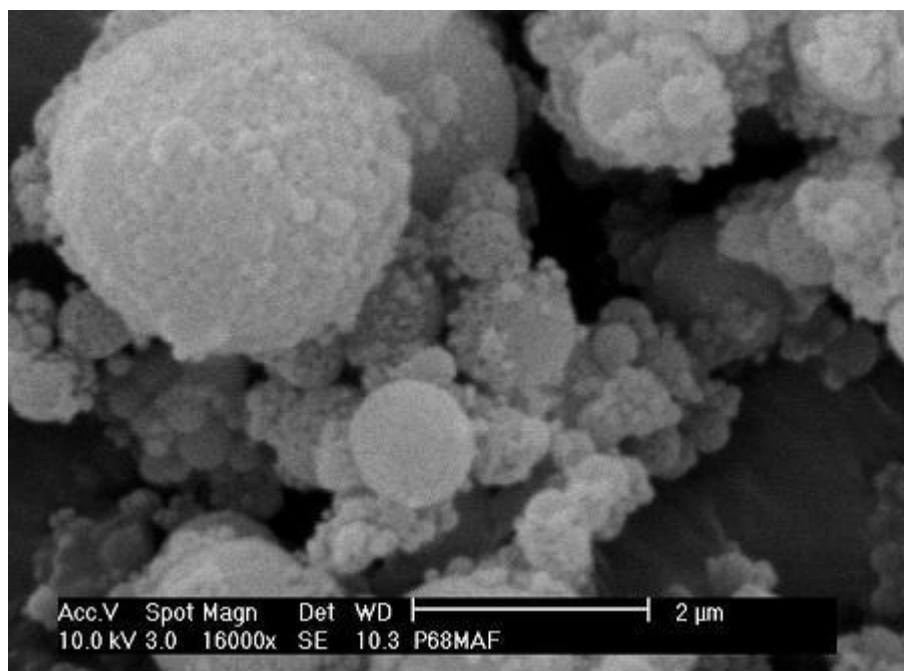


Figura 3.6 Micrografia de resina de PVC obtidas a partir do processo de polimerização em microsuspensão

O fato das partículas das resinas obtidas pelo processo de polimerização em emulsão e microsuspensão não possuírem porosidade, resultam em um produto após mistura com plastificante, em forma de pasta, mais ou menos

fluida, de acordo com sua viscosidade. A figura 3.7 apresenta um exemplo de preparo de composto plastisol.



Figura 3.7: Processo de obtenção de composto plastisol

3.1.5 Aditivos para o PVC

Para processar a resina de PVC é necessária a incorporação de determinados químicos, conhecidos como aditivos, formando o composto de PVC. Após escolha da resina adequada para o processo de transformação e características do produto final, escolhe-se os aditivos com suas respectivas quantidades para conferir características específicas no produto final, como por exemplo, rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, propriedades reológicas, entre outras. A Tabela 3.1 apresenta os principais aditivos utilizados nas formulações de PVC com seus respectivos efeitos. [3]

Tabela 3.1 Principais aditivos utilizados na formulação de PVC e seus principais efeitos

Fonte: Tecnologia do PVC

Aditivo	Usado em resinas de		Efeito na formulação
	Micro-suspensão ou emulsão	Suspensão	
Agentes de expansão			Formação de estrutura celular, com conseqüente redução de densidade.
Antibloqueios			Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC.
Antiestáticos			Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
Antifogging (tensioativos)			Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrentes da condensação de umidade ou vapor.
Biocidas			Redução da tendência de formação de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis.
Cargas			Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes (slip)			Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC.
Desmoldantes			Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes.
Espessantes			Aumento da viscosidade do plastisol.
Estabilizantes			Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Lubrificantes			Lubrificação interna e/ou externa, com conseqüente redução da fricção durante o processamento.
Modificadores de fluxo			Alteração do comportamento de fluxo durante o processamento.
Modificadores de impacto			Aumento da resistência ao impacto.
Pigmentos			Modificação da aparência.
Plastificantes			Modificação da dureza e da flexibilidade.
Redutores de viscosidade			Redução de viscosidade de pastas.
Retardantes de chama			Modificação das características de inflamabilidade.
Solventes			Formação de soluções com o PVC.

Os aditivos incorporados são quantificados em partes por cem partes de resina (ppr), ou seja, quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa de resina.

3.1.5.1 Plastificante

O plastificante é uma substância ou material, que ao ser incorporado em plásticos ou elastômeros, promove aumento de flexibilidade, processabilidade ou alongamento. Deverá reduzir a viscosidade do fundido, abaixar temperatura de transição vítrea e diminuir seu módulo de elasticidade. [4]

Em relação as suas propriedades requeridas, pode-se ressaltar:

- 1) Compatibilidade com o polímero, podendo ser divididos em primários, que agrupam aqueles que possuem elevada compatibilidade, promovendo rápida gelificação, podendo ser utilizados em grandes quantidades e os secundários, que possuem baixa compatibilidade, sendo utilizados geralmente em conjunto com os primários, tendo o objetivo de conferir determinadas características especiais;
- 2) Elevado poder de solvatação;
- 3) Baixa volatilidade;
- 4) Baixa inflamabilidade;
- 5) Elevada estabilidade térmica e aos raios ultravioleta;
- 6) Baixa toxicidade;
- 7) Ausência de cor e odor.

Em relação aos tipos de plastificantes mais comumente utilizados nos compostos de PVC, pode-se citar: ftalatos, fosfatados, trimelitados, diéster aliáticosbenzoatos, óleos epoxidados, entre outros. Especificamente no Brasil, os mais utilizados são: DOP (dioctil ftalato), TXIB (3,3,5-trimetilpentano-1,4-diol-diisobutirato), BBP (benzil butil ftalato), DIBP (diisobutil ftalato), DIDA(diisodecil adipato), DIDP(diisodecil ftalato), o DINP (diisononil ftalato), DOA (dioctil adipato), DOZ (dioctil azelato), DOS (dioctil sebacato), DUP (diundecil ftalato), ESO (óleo de soja epoxidado) e TOTM (triisooctil trimelitato). Os ftalatos são os mais utilizados, sendo o mais comum o do tipo C8, como por exemplo, o DOP (dioctil ftalato). São utilizados na maioria das aplicações que não requerem aplicação especial. O DIDP possui baixa volatilidade e melhora resistência à extração pela água, porém possui menor poder de solvatação que os C8. Os ftalatos C4, como o DIBP (diisobutil ftalato), apesar de boa processabilidade e rápida gelificação, possui volatilidade muito elevada o que limita seu uso. Os trimelitados apresentam baixa volatilidade e alta resistência à extração pela água. Os adipatos conferem boas propriedades a baixas temperaturas, porém apresentam alta volatilidade e baixa resistência à extração pela água. Os azelatos e sebacatos apresentam boas propriedades a

baixas temperaturas e boa permanência, porém tem custo elevado. Os fosfatados são importantes por conferirem propriedades antichama, sendo alguns exemplos o TCP (tricresil fosfato) e o *TOP* (tri-2-etilhexil fosfato). Os diésteres alifáticos são geralmente utilizados juntamente com os ftalatos para melhoria do desempenho a baixas temperaturas. Os óleos epoxidados, possuem em sua molécula o grupo químico epóxi, sendo considerados plastificantes secundários, tendo como maior contribuição o aumento da estabilidade térmica, podendo, porém em altas concentrações apresentar problema de migração. [3]

Em relação ao seu uso em sistemas que formarão plastisol, a escolha do plastificante a ser utilizado, deverá levar em consideração a viscosidade da pasta e suas características reológicas, incluindo as propriedades de fusão e gelificação. A viscosidade inicial do plastisol é determinada fortemente pela viscosidade do plastificante e sua afinidade com a resina. Em geral, plastificantes com elevado poder de solvatação, irão formar pastas com viscosidade elevada. Ftalatos fornecem pastas com viscosidade média, com baixas a médias temperaturas de gelificação. Plastificantes com elevado poder de solvatação, usualmente tendem a promover dilatância, que poderá ser pronunciada a baixas taxas de cisalhamento. O DCP (dicapril ftalato) possui excelente vantagem sobre o ponto de vista da reologia do plastisol e da estabilidade da viscosidade ao longo do tempo (envelhecimento da pasta). [4]

3.1.5.1.1 Mecanismos de plastificação

Duas teorias são citadas para explicar como ocorrem os mecanismos de plastificação: [4]

- 1) Teoria da lubrificação: desenvolvida inicialmente por Kirkpatrick e outros. Neste caso, o plastificante age como um lubrificante interno, reduzindo o atrito entre as cadeias poliméricas, facilitando assim, a deformação.

2) Teoria do gel: desenvolvida a partir de um trabalho desenvolvido por Doolittle. Nesta teoria, a resistência a deformação do polímero amorfo, deve-se a formação de estruturas tridimensionais, com ligações cruzadas originadas de centros ativos ao longo na cadeia polimérica. Num sistema plastificado, parte dos centros ativos estará solvatado pelo plastificante, não estando disponíveis para formação destas ligações cruzadas, flexibilizando assim o polímero.

Neste ponto, é importante distinguir a diferença de ação do plastificante, dependendo do tipo de resina utilizada. As resinas obtidas a partir do processo de suspensão são porosas e possuem partículas em torno de 50 a 250 μm . Já as resinas de emulsão e microsuspensão, são partículas não porosas, que possuem tamanho de partícula entre 1 a 10 μm . A mistura do plastificante com resina tipo suspensão formará os chamados, *dry blends*, que são compostos secos, pois o plastificante irá penetrar nos poros das partículas. A mistura do plastificante com as resinas de emulsão e microsuspensão, formará o chamado plastisol, uma vez que devido a sua baixa porosidade, não absorverão o plastisol, permanecendo o mesmo em sua superfície, formando assim uma pasta.

Porém, independentemente da distinção relatada acima, o mecanismo de plastificação, ocorrerá em cinco etapas: [3]

- 1) Etapa de adsorção: nesta etapa o plastificante é adsorvido à superfície das partículas de PVC, incluindo o preenchimento dos espaços existentes entre as partículas;
- 2) Etapa de absorção: nesta etapa o plastificante é difundido pelos poros da partícula do PVC. Ocorrerá apenas no caso das resinas suspensão. Será formado o *dry blend*;
- 3) Etapa de gelificação: nesta etapa ocorre a solvatação das cadeias de PVC pelo plastificante, por difusão intermolecular, devido presença de temperatura (geralmente de 120-150°C);

- 4) Etapa de fusão: nesta etapa, geralmente em temperaturas superiores a da gelificação, forma-se uma massa homogênea, onde não é mais possível observar as partículas de PVC;
- 5) Etapa de endurecimento: ocorre após resfriamento. Etapa onde observa-se aumento da resistência mecânica e química.

3.1.5.2 Estabilizantes

O PVC, tanto durante o seu processamento, quanto o próprio produto final, está sujeito a reações de degradação, resultantes de sua exposição ao calor, aos raios ultravioleta e infravermelho ou a agentes oxidantes. Para evitar essas reações que causam perda de suas propriedades são adicionados em sua formulação, estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes ao ultravioleta.

O mecanismo de degradação do PVC ocorre pelo mecanismo de desidrocloração, onde cloreto de hidrogênio (HCl) é liberado, acompanhado de formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas em sua cadeia, catalisadas pelo próprio HCl gerado no processo. Esse fenômeno pode ser constatado visualmente pela mudança de cor para tom amarelado até atingir o marrom, resultante do conjunto de duplas ligações conjugadas. [3]

Para que a reação de degradação se inicie é necessário um ponto de instabilidade na cadeia podendo ser defeito decorrente da reação de polimerização do monômero, como por exemplo, ramificações, ligações duplas ou fim de cadeia, ou defeitos decorrentes da presença de oxigênio proveniente de reações oxidativas durante polimerização. [3]

Uma das formas de se determinar a estabilidade térmica do PVC é verificar o tempo necessário para que se atinja certo nível de degradação para uma dada temperatura. O PVC obtido pelo processo de emulsão possui normalmente menor estabilidade térmica do que o PVC produzido pelo processo de suspensão, uma vez que possui certo grau de impureza, como a presença de emulsificante.

Alguns estabilizantes térmicos atuam nos íons cloretos liberados, estabilizando-os impedindo a propagação da reação, ou seja, o estabilizante não previne o início da degradação, mas controla a formação do HCl, evitando que a degradação atinja um nível que prejudique o desempenho do produto.

Os estabilizantes térmicos são divididos em duas categorias, os estabilizantes metálicos e os estabilizantes orgânicos. Dentre os compostos metálicos, destacam-se os a base de cálcio e zinco. O zinco possui grande efeito de captura dos íons cloreto, porém neste processo, forma o cloreto de zinco que possui ação catalítica da reação de desidrocloração. O cálcio tem a função de regenerar o zinco, a partir de uma reação de dupla troca, estabilizando assim o cloro na forma de cloreto de cálcio. [3]

3.1.5.3 Agentes de expansão [3]

Existem diversas formas de se introduzir bolhas no produto, destacando-se:

- 1) Agentes químicos de expansão são compostos que se decompõe a altas temperaturas, durante o processamento do PVC, liberando gases por decomposição ou por meio de reações químicas;
- 2) Difusão de gases sob pressão com expansão do material a altas temperaturas após a descompressão;
- 3) Uso de dióxido de carbono sólido que se volatiliza a altas temperaturas;
- 4) Geração de bolhas no plastisol por meio de agitação mecânica, com posterior congelamento do estado agitado;
- 5) Incorporação de microesferas.

O agente de expansão mais comumente utilizado nas formulações de PVC é a azodicarbonamida, AZDC. A AZDC, no caso de formulações de plastisóis, é adicionada na forma pré-dispersa em plastificante provendo assim uma melhor homogeneização com o PVC, evitando expansão irregular no

produto final. A mesma sofre decomposição em temperaturas entre 150 a 230°C, liberando primordialmente nitrogênio e monóxido de carbono. Essa temperatura pode ser reduzida por meio de adição de *kickers* (catalisadores), que são compostos geralmente derivados de chumbo, cádmio, zinco ou magnésio. Esses ativadores normalmente, além do efeito sobre a temperatura, aumentam a quantidade de gases liberados. Outra variável importante é a distribuição de tamanho de partícula da AZDC, pois quanto menor o tamanho de partícula melhor será a distribuição dos gases gerados em meio ao material, resultando em melhor aspecto do produto acabado. O teor de AZDC normalmente utilizado varia de 0,2 a 1 pcr, dependendo da formulação e do tipo de processamento. A taxa de expansão e a qualidade das células formadas não dependerão somente da AZDC, mas também dos demais aditivos e das condições que o produto será processado.

3.2 Plastisol

O plastisol é obtido por meio da dispersão de finas partículas (15 – 20 µm) de PVC, obtidas pelos processos de microsuspensão ou emulsão, em um plastificante. No preparo da pasta, também podem ser adicionados cargas, estabilizantes, entre outros componentes para obtenção das características específicas para determinada aplicação. Duas grandes características do plastisol são que a dispersão das partículas do PVC no plastificante formará um sistema estável e relativamente fluido, e que ao se aquecer, a pasta será convertida irreversivelmente em uma solução muito viscosa de polímero em plastificante, que ao ser resfriada, resultará em PVC plastificado. As propriedades do material após ocorrida a gelificação, irão determinar a natureza e quantidade do plastificante a ser utilizado e se será possível ou não a utilização de carga. [6]

3.2.1 Reologia do plastisol

A viscosidade do plastisol é uma função do poder de solvatação do plastificante, da viscosidade do plastificante, área e características superficiais da resina e distribuição de tamanho de partícula. Controlar a reologia do plastisol é extremamente importante e deverá levar em consideração os seguintes itens: 1) a pasta deverá ter propriedade reológica adequada para a aplicação específica, que no caso dos espalmados significa apresentar comportamento pseudoplástico, apresentando elevada viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento e baixa viscosidade sob elevadas taxas de cisalhamento; (2) as propriedades reológicas deverão ser estáveis por um determinado período de estocagem e ser mantidas durante o processamento até o momento que as alterações sejam requeridas; (3) o processo de gelificação deverá ocorrer na taxa adequada e preferencialmente ser controlável. [7]

O látex de PVC obtido no processo de microsuspensão ou emulsão é seco geralmente em um secador do tipo *spray drier*. Sendo assim, cada partícula seca obtida pode ser caracterizada como sendo um agregado de partículas primárias originárias da gota do látex. Estes agregados, no entanto, são relativamente frágeis, podendo ser quebrados em partículas primárias. Considerando-se o efeito da distribuição do tamanho de partícula nas propriedades do plastisol, faz-se necessário, observar que duas regiões de tamanho de partícula poderão estar presentes. Uma delas correspondente a família primária, com diâmetros característicos de 1 μm ou menos, e outra de partículas secundárias com dimensão característica de 2 – 50 μm .

Diferentes distribuições de tamanho de partícula resultam em faixas de viscosidade e comportamento reológico característicos. Pode-se dividir as resinas de PVC para pastas em três diferentes categorias: Resinas de alta viscosidade, que geralmente apresentam uma predominância de partículas

primárias, com tamanho de partículas muito pequeno, na ordem de $\leq 0,5 \mu\text{m}$, resinas de média viscosidade, que caracteristicamente apresentarão uma região polidispersa de partículas primárias da ordem de $0,8-1,5 \mu\text{m}$, e resinas de baixa viscosidade que tenderão a apresentar distribuição bimodal composta de partículas primárias e secundárias.

Sendo assim, pode-se concluir que as partículas primárias têm papel fundamental nas características de viscosidade da pasta, porém, diferenças significativas poderão ser obtidas variando-se tamanho e proporção de partículas secundárias.

A reologia do plastisol é bastante complexa e a viscosidade ideal será função da aplicação para qual o mesmo será destinado. Em linhas gerais, a baixas taxas de cisalhamento, geralmente o plastisol apresenta um comportamento pseudoplástico, ou seja, há uma redução da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento. A taxas intermediárias, o plastisol apresentará tipicamente um comportamento dilatante, podendo apresentar novamente comportamento pseudoplástico a taxas mais elevadas de cisalhamento. Pode-se supor que este comportamento ocorra devido uma queda de interações no plastisol, resultante da aplicação progressiva de cisalhamento. [8]

A avaliação da viscosidade em pastas de PVC é medida por viscosímetros e reômetros, que ao aplicarem uma determinada taxa de cisalhamento, registram o valor da tensão de cisalhamento.

Dois tipos de equipamento são comumente utilizados: o viscosímetro rotacional *Brookfield*, para baixas taxas de cisalhamento e o viscosímetro capilar *Severs*, para medir viscosidade a elevadas taxas de cisalhamento. [3,7]

O viscosímetro *Brookfield*, é composto por uma haste capaz de rotacionar a velocidades controladas, com monitoramento do torque necessário para a realização do movimento. Há diferentes tipos de hastes e as mesmas são escolhidas em função da faixa de viscosidade que se está medindo. O ensaio consiste da avaliação do torque necessário para realizar o movimento a velocidades crescentes. Ao final, os valores de torque são convertidos em tensão de cisalhamento e a velocidade, em taxa de cisalhamento.

O viscosímetro *Severs*, consiste em um tubo dotado de um orifício, cujas dimensões são conhecidas. O plastisol é então adicionado a este tubo e forçado a passar pelo orifício por meio de aplicação de pressão. À medida que se varia a pressão aplicada, varia a quantidade de plastisol que passará pelo orifício. Os valores de pressão são utilizados para calcular a tensão de cisalhamento e a vazão de saída do plastisol, para estimar a taxa de cisalhamento [3].

Outra importante característica do plastisol é o aumento da sua viscosidade em função do tempo, fenômeno este, denominado de envelhecimento. A explicação para este fenômeno pode ser dada por alguns mecanismos. O primeiro atribui o envelhecimento ao inchamento das partículas devido à dissolução, porém isto não ocorre à temperatura ambiente, exceto para baixa massa molar. O segundo mecanismo, está associado a porosidade dos aglomerados, que podem ser preenchidos com plastificante ao longo do tempo, reduzindo assim sua concentração efetiva. O terceiro mecanismo é a desaglomeração das partículas secundárias. Em geral, o envelhecimento é significativo logo após o preparo da pasta, reduzindo significativamente após duas semanas de armazenamento.

3.2.2 Principais aplicações do Plastisol [3]

Dentre as principais processos de pastas de PVC estão: espalmagem, moldagem rotacional, imersão, massa automobilística e expansão mecânica.

Em relação a espalmagem, o plastisol é depositado sobre um substrato, geralmente um papel ou tecido. Em seguida, o material é levado a um forno, onde ocorre a fusão do plastisol.

Para esta aplicação específica, o plastisol deve apresentar comportamento pseudoplástico, apresentando elevada viscosidade sob baixas taxas de cisalhamento e baixa viscosidade sob elevadas taxas de

cisalhamento. Este comportamento faz-se necessário para assegurar espalhamento uniforme e eficiente transferência de energia durante a mistura.

Para a camada *top* do espalmado são utilizadas geralmente resinas de microsuspensão com valor K variando de 73 a 78, sendo o valor K uma medida indireta do peso molecular da resina utilizado para resinas de PVC. Para correção da dilatância da resina utilizada na camada *top*, poderá ser utilizada resina de microsuspensão de média viscosidade ou até mesmo, resina de emulsão de altíssima viscosidade. Já para a camada base expandida, utiliza-se resina de microsuspensão de média viscosidade ou resina de emulsão de altíssima viscosidade. O que irá determinar qual será utilizada, será a característica do produto acabado, de acordo com a plastificação desejada. Por exemplo, para espalmado mais flexível, utiliza-se mais plastificante e conseqüentemente será necessário utilizar uma resina com viscosidade mais elevada.

Para a expansão do plastisol, utiliza-se a expansão química, no qual expansores químicos, tais como a azodicarbonamida, são adicionados na formulação do plastisol. Exemplos de produtos obtidos com este processo são: pisos, couros sintéticos, papéis de parede, entre outros.

Os principais testes para caracterização de espalmados são: gramatura, tensão de ruptura, resistência a fadiga, adesão ao substrato, resistência a abrasão, permeabilidade à água e ao ar, teor de voláteis.

3.3 Argila [9]

Argilas são materiais naturais, terrosos, de fina granulação, que na maioria das vezes, quando umedecidos com água, adquirem plasticidade. São formadas por pequenas partículas cristalinas de determinados minerais, denominados argilominerais. Estes argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, podendo conter elementos alcalinos e alcalinos terrosos. As argilas podem ser compostas por um ou mais

argilominerais, podendo ainda, conter outros tipos de materiais e minerais. Em relação a sua granulometria, é comum a referência ao termo fração de argila, como sendo a fração que contém as partículas com diâmetro inferior a 2 μm . Como a tendência dos argilominerais é se concentrar em frações inferiores a 2 μm , e a dos não-argilominerais de possuírem diâmetro superior, essa fração é uma maneira de separar esta duas classes de materiais que constituem as argilas.

Uma característica importante a ser ressaltada nas argilas, é sua grande área específica, resultante das pequenas dimensões de suas partículas. Sua dimensão característica é a sua espessura, variando de 1 a 100 nm. Dentre os principais argilominerais pode-se citar: montmorilonita, saponita, hectorita, caulinita, micas, cloritas.

O termo unidade estrutural é utilizado para descrever todo o conjunto estrutural do argilomineral, sendo que uma unidade estrutural poderá conter uma ou mais unidades de fórmula química. Os diferentes minerais da argila são compostos por diferentes combinações entre os tetraedros da sílica e os octaedros dos hidróxidos. Quando os octaedros compartilham o oxigênio com dois tetraedros de sílica, origina-se uma unidade estrutural chamada de 2:1, com cátions hidratados interlamelares, como no caso da montmorilonita. A ilustração da estrutura lamelar pode ser observado na figura 3.8.

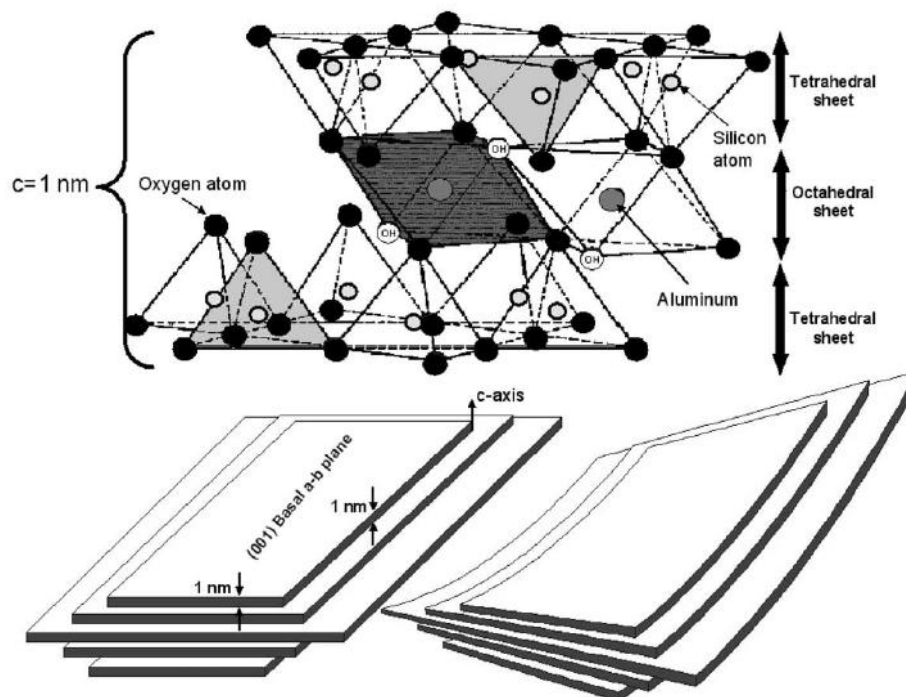


Figura 3.8: Estrutura lamelar da montmorilonita

A montmorilonita (MMT), hectorita e saponita vêm sendo utilizadas como materiais reforçantes para polímeros devido à alta razão de aspecto e a possibilidade da esfoliação das camadas de silicato na matriz polimérica. A montmorilonita pertence ao grupo das esmectitas trioctaédricas.

3.3.1 Montmorilonitas sódicas [9]

As argilas montmorilonitas naturais possuem carga superficial negativa devido ao desbalanceamento de sua estrutura cristalina. Para realizar o balanceamento de cargas, possuem cátions fixados como cargas positivas. Dentre os principais cátions pode-se citar: Na^+ , Mg_2^+ , Ca_2^+ , K^+ , dentre outros. Dentre tais argilas, pode-se destacar a bentonita, que apresenta uma característica especial de aumentar várias vezes o seu volume inicial quando

umedecida. Esta característica deve-se ao fato do seu argilomineral constituinte ser a montmorilonita sódica. O íon sódio tenderá a se mover da superfície da argila na presença de água, ocasionando a entrada de água entre as camadas, conferindo assim um elevado poder de expansão ao argilomineral. Sendo assim, quando se deseja obter tais propriedades, é possível submeter montmorilonitas mono ou policatiônicas, a um processo de troca iônica, para que as mesmas se transformem em montmorilonita sódica, adquirindo as propriedades de adsorção de várias camadas de água, quando em meio aquoso. Essa adsorção promove a esfoliação das camadas, aumentando significativamente a distância interplanar. Com o distanciamento das camadas interplanares, a interação entre os íons sódio e as camadas estruturais torna-se fraca, possibilitando a dispersão das camadas unitárias pelo meio líquido.

3.3.2 Argilas organofílicas [9]

Podem ser definidas como sendo argilas que são recobertas externamente por substâncias orgânicas. Dentre as argilas utilizadas para formação de argilas organofílicas, as esmectitas, foram as mais utilizadas, dentre elas especialmente a montmorilonita sódica. Uma das razões por esta preferência está nas suas pequenas dimensões, elevada área superficial e excelente propriedade de expansão, fazendo com que as reações de intercalação ocorram de maneira extremamente rápida e as trocas sejam favorecidas. Como exemplo, pode-se citar a troca do íon cátion da montmorilonita sódica, por cátions amínicos, como o sal quartenário de amônio, formando um composto hidrofóbico. Como aplicação, pode-se citar seu uso na formação de nanocompósitos poliméricos. Realizar modificação da superfície da nanocarga é importante para a preparação do nanocompósito, uma vez que para ser incorporada na matriz polimérica, a argila deverá estar na forma

esfoliada, estando dispersa na escala nanométrica, reduzindo a formação de agregados e aumentando a interação com a matriz polimérica.

Neste caso específico, o papel dos cátions alquil amonio é reduzir a energia superficial da argila, melhorando a interface com o polímero. Adicionalmente, estes cátions podem introduzir grupos funcionais que poderão reagir com o polímero ou funcionar como sítio ativo na polimerização do monômero, aumentando assim, a interação entre a argila e o polímero.

3.4 Nanocompósitos

Nanocompósitos são compostos onde pelo menos um dos constituintes tem uma ou mais dimensões de tamanho nanométrico. [10]

No caso de matriz polimérica, a dispersão das partículas nanométricas, pode resultar em três tipos principais de compósitos: [11]

- a. **Convencional:** Não há intercalação com a matriz polimérica, não havendo a separação das lamelas
- b. **Intercalado:** Intercalação com a matriz polimérica é limitada
- c. **Esfoliado:** Intercalação com a matriz polimérica é extensiva

As propriedades do nanocompósito obtido dependerão da razão de aspecto da carga, área superficial da carga e interação da carga com o polímero. Como exemplo, pode-se comparar características das argilas e nanopartículas minerais esféricas. No caso das argilas, as mesmas possuem elevada razão de aspecto, contribuindo para o efeito de reforço, em contrapartida, não favoreceram a ductibilidade. Já no caso das nanopartículas minerais esféricas, sua elevada área superficial favorecerá a interação com a matriz polimérica, aumentando resistência e ductibilidade.

3.4.1 Métodos de preparação [12]

Existem três diferentes métodos de síntese de nanocompósitos poliméricos: polimerização *in situ*, em solução e preparação no estado fundido ou *melt blending*.

No processo via polimerização *in situ*, a nano carga é solubilizada em solução de monômero. Como exemplo, pode-se citar a utilização argila organofílica, que em determinados casos é possível obtenção de esfoliação das camadas de argila. Neste processo, acredita-se que a força motriz para esfoliação é a própria polimerização. Como a argila possui elevada energia de superfície, tende a atrair o monômero para o interior das camadas, até que o equilíbrio seja atingido. A reação de polimerização ocorrerá no interior das camadas de argila de polaridade mais baixas, desfazendo o equilíbrio e conseqüentemente favorecendo que mais monômero seja difundido pelas camadas, contribuindo com a esfoliação.

No processo via solução, tanto o polímero quanto a argila organofílica são dissolvidos em solvente orgânico polar. O aumento de entropia devido à dessorção de moléculas do solvente permite a difusão das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, compensado pela perda de entropia conformacional. O nanocompósito é formado após a evaporação do solvente.

No processo no estado fundido, um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com a argila em temperaturas elevadas. A cadeia polimérica é então intercalada entre as camadas de silicato da argila, podendo eventualmente, obter-se a esfoliação dessas camadas. Neste processo, a força motriz pode ser atribuída à contribuição entálpica das interações argila-polímero. Embora ocorra uma perda de entropia associada ao confinamento do polímero fundido durante a formação do nanocompósito, a intercalação ocorrerá porque há um ganho de entropia associado com a separação das lamelas, resultando em um delta entrópico de aproximadamente zero. Assim, a

formação do nanocompósito via preparação no estado fundido dependerá primordialmente da energia superficial tanto do polímero, quanto da argila organofílica. O resultado do grau de intercalação e/ou esfoliação do polímero, dependerá fortemente do grupo funcional da argila e das interações polares entre a argila orgnofílica e a matriz polimérica. A estrutura lamelar deve ser otimizada para maximizar o grau de liberdade conformacional das cadeias funcionais e para maximizar os sites funcionais na superfície da argila. Polímeros contendo grupos polares, capazes de interações como, por exemplo, pontes de hidrogênio, favoreceram a intercalação. Quanto maior a polaridade ou hidrofiliçidade do polímero, menor deverá ser o grupo funcional da argila, com o intuito de minimizar interações não favoráveis entre as cadeias alifáticas e o polímero.

No caso da produção de nanocompósitos de PVC plastisol com adição de nanoargilas, B. YALCIN e colaboradores [13] estudaram a importância do plastificante na esfoliação da nanoargila. A argila estudada foi a Cloisite 30B em quantidade que variaram de 2 a 10%. O plastificante utilizado foi o DOP em quantidades que variaram de 30 a 70 partes por cem partes de resina. Neste estudo verificou-se a influência da temperatura e do cisalhamento no procedimento de esfoliamento prévio da argila. As análises de microscopia eletrônica de transmissão indicaram que todos os nanocompósitos apresentaram variação na espessura dos tactóides distribuídos pela matriz polimérica de 10 -200 nm. Também foi verificado pela difração de raios-X a altos ângulos, que as camadas estavam intercaladas pelo polímero. Análises de AFM foram realizadas em diversos estágios do cisalhamento, indicando que no início existiam camadas empilhadas de aglomerado e com o cisalhamento estes aglomerados foram sendo desfeitos em pequenas unidades, fazendo com que o PVC ficasse intercalado entre as galerias. Foi constatado que o plastificante e o estabilizante exerceram um papel importante em relação ao aumento da distância entre camadas da argila, assim como na prevenção da degradação e na alteração da viscosidade do meio, o que influencia na dispersão da argila. O plastificante aumentou o espaço basal das camadas, tendo isso sido evidenciado pela difração de raios-X a altos ângulos.

Entretanto, relatou-se que excesso de plastificante, afeta a dispersão da carga, devido redução da viscosidade do meio, reduzindo assim a eficiência da força de transmissão nas partículas, proveniente do cisalhamento. Em relação a quantidade de argila, verificou-se que o aumento do seu percentual, promoveu uma redução do espaço basal. Os melhores resultados foram verificados com 50 partes por cem de resina de DOP e 2% de nanoargila.

A. RODOLFO [2] e colaboradores estudaram os efeitos do processamento e do método de incorporação da argila em nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada. A resina de PVC utilizada no estudo foi do tipo suspensão de valor K 65. Os plastificantes utilizados foram o DIDP e óleo de soja epoxidado, primário e secundário respectivamente, e o estabilizante foi á base de Ca/Zn. A aplicação foco foi a indústria de fios e cabos, e para tal, foi adicionado também a formulação carbonato de cálcio e lubrificante. A argila utilizada foi a Cloisite 30B com teor de 5%. Os fatores estudados foram a realização da pré-esfoliação a quente e a granulação. Todos os compostos foram misturados com auxílio de um misturador intensivo. Inicialmente procedeu-se com a mistura a 80°C da resina, carbonato de cálcio, lubrificante e estabilizante. Posteriormente, foram adicionados os plastificantes e a argila. A descarga foi realizada a 110°C e resfriada a aproximadamente 35-40°C. Um dos efeitos estudados foi a pré-esfoliação da argila nos plastificantes. Neste caso, a argila foi adicionada aos plastificantes na temperatura de aproximadamente 100°C sob cisalhamento. O outro efeito foi a granulação do composto obtido na forma de pó. O processamento foi realizado em extrusora com perfil de temperatura de 149-145-150°C e 80 rpm. Os corpos de prova foram obtidos através da plastificação dos compostos em calandra *Mecanoplast*. Em relação a análise morfológica, observou-se que independentemente do processo de produção, foi possível obter estrutura intercalada/parcialmente esfoliada ainda com presença de tactóides. O autor relata que o espaçamento interlamelar obtido foi da mesma ordem de grandeza relatado por outros autores quando utilizado como plastificante o DOP. É relatado também, que termodinamicamente é mais provável que o aumento do espaçamento interlamelar tenha ocorrido pela intercalação do plastificante e

não pela intercalação do polímero. Em relação às propriedades mecânicas, foi constatado que a incorporação da argila acarreta em melhorias nas propriedades mecânicas. Análises estatísticas foram realizadas para comprovar os efeitos do processo de incorporação da argila e do processamento. Os mesmos indicaram que o efeito do processo de incorporação não é estatisticamente significativo. Já o efeito do processamento foi verificado como sendo estatisticamente significativo principalmente para tensão de ruptura e alongamento na ruptura. Em relação a estabilidade térmica, o ensaio constatou que a incorporação da argila organicamente modificada, contribuiu negativamente para o resultado dos compostos. A explicação encontra-se na presença do sal quaternário do amônio no processo de desidrocloração. Análise estatística dos tempos de degradação foi realizada, comprovando que nem o processo de incorporação da argila, nem o processamento tem influência no resultado.

Recentemente, a Solvay (BE), depositou uma patente, US 60/534.200, em diversos países, inclusive no Brasil (PI 0417613-8 A) [14], relatando a obtenção de um composto obtido pela mistura física de látex de PVC microsuspensão com nanoargila. Neste invento, a argila utilizada não foi modificada previamente. O composto obtido é adequado para o processamento em extrusão e fabricação de plastisol. Os nanocompósitos foram obtidos pela mistura física de uma solução aquosa de argila e látex de PVC obtido pelo processo de microsuspensão ou emulsão. A mistura foi então seca, utilizando secagem por atomização. Posteriormente, o compósito obtido na secagem foi utilizado tanto para preparo de plastisol, quanto para preparo de placas. Experimentos foram realizados alternando-se a concentração de argila (0,5 – 6%), tipo de argila (montmorilonita ou sintética), uso ou não de agente compatibilizante (pirofosfato tetrassódico), peso molecular do PVC e processo de síntese do PVC (emulsão ou microsuspensão). Para análise morfológica, foram utilizadas microscopia óptica, microscopia eletrônica e difração de raios-X. Foram também realizados ensaios de resistência ao impacto e tração, para os compostos de PVC via microsuspensão e análise reológica do plastisol, para o caso que se utilizou resina emulsão. Em relação à análise morfológica,

resultados comprovaram alto grau de esfoliamento. Foi comparado com uma amostra onde a argila foi adicionada ao polímero seco, que mostra que não há esfoliamento quando este procedimento é adotado. Observou-se também que há um aumento do módulo elástico e resistência ao impacto com o uso das nanopartículas. Resultados obtidos mostram que a adição de nanopartículas aumentou significativamente a viscosidade do plastisol, apresentando um comportamento pseudoplástico. Resultado semelhante foi obtido com ambos os tipos de argila, com ou sem compatibilizante.

3.5 Técnicas de caracterização de nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos constituídos por polímero-nanoargila vêm sendo caracterizados principalmente pelas técnicas de difração de Raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, MET. A difração de Raio-X é muito útil para caracterização de nanocompósitos poliméricos, onde os picos de baixo ângulo permitem precisar os espaçamentos das camadas de silicato e monitorar a intercalação entre as cadeias poliméricas. Já o MET, fornece informação qualitativa da estrutura interna e distribuição das fases.

3.5.1 Difração de Raio-X – DRX [15]

Quando um feixe de raios X incide sobre um material, diversos fenômenos podem ocorrer a depender da interação radiação-material. Dentre estes fenômenos, está o fenômeno da difração, onde parte do feixe que incide, emerge do cristal com o mesmo comprimento de onda, porém com direção diferente, fazendo um ângulo de 2θ com o feixe transmitido. O ângulo θ é chamado de ângulo de Bragg e o ângulo 2θ de ângulo de espalhamento ou

ângulo de difração. A lei de Bragg estabelece a relação geométrica específica que tem que ser obedecida para que o detector consiga registrar um feixe de raios-X difratado pelo cristal. A condição necessária, porém não suficiente, é descrita pela seguinte equação:

$$n.\lambda = 2.d_{hkl} \text{Sen}(\theta) \quad (3.1)$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda e d_{hkl} é a distância interplanar do conjunto de planos (hkl).

Sendo assim, um feixe de raios X só será difratado para ângulo de incidência que satisfaça a Lei de Bragg. Ao se utilizar um difratômetro, utilizam-se os conceitos da difração de Raios-X e da lei de Bragg. Nesta técnica, é conhecido o comprimento de onda do feixe incidente e com a utilização de um instrumento adequado, denominado goniômetro, o ângulo de Bragg é medido, sendo possível deduzir-se a distância interplanar. A informação obtida está na forma de um difratograma, sendo possível obter informações estruturais da amostra analisada e identificar as fases presentes na mesma.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET [15]

Utilizando-se a microscopia eletrônica de transmissão, é possível obter informações tanto do nível superficial quanto do nível atômico, como por exemplo: morfologia e informações cristalográficas. É possível se incorporar EDS ou WDS (energia dispersiva de raios-X e espectroscopia de dispersão de comprimentos de onda de raios-X), ao MET, possibilitando assim, determinar a composição química da amostra. Sendo assim, possibilita verificação simultânea de aspectos microestruturais e informações químicas e cristalográficas. O microscópio eletrônico emprega feixes de elétrons de alta energia para obtenção das imagens. Estes feixes atravessam uma amostra ultrafina do material, fornecendo uma imagem plana (apenas duas dimensões). As interações do feixe com os átomos da amostra geram uma imagem visível, que são captadas por um sistema computadorizado para armazenamento. Os

elétrons desviados por certas estruturas da amostra, não contribuirão para a formação da imagem, aparecendo escuras, sendo chamadas de eletrondensas. Os componentes celulares que desviam uma pequena percentagem de elétrons aparecerão em diversas tonalidades de cinza. O emprego de substâncias que contêm átomos pesados, como ósmio, chumbo e urânio, permite obter um contraste entre as estruturas celulares, contribuindo para uma melhor imagem.

3.6 Propriedades Reológicas

Viscosidade pode ser definida como sendo a propriedade de escoamento de um fluido, ou seja, o atrito das camadas internas dentro do fluido que impõe resistência a fluir. Já a reologia pode ser definida como o estudo do comportamento do fluido em função das deformações e das pressões.

Matematicamente, a viscosidade sob cisalhamento pode ser definida como:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.2)$$

Onde η é a viscosidade expressa em [mPa], τ é a tensão de cisalhamento expressa em [Pa] e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento expressa em [s⁻¹].

A tensão de cisalhamento pode ser definida como a quantidade de força aplicada em uma determinada área do fluido em contato com um plano estacionário. Matematicamente pode ser definida como:

$$\tau = \frac{F_x}{A} \quad (3.3)$$

Onde F_x corresponde a força aplicada paralelamente a superfície expressa em [N] e A corresponde a área expressa em [m²].

A taxa de cisalhamento pode ser definida como o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância. Matematicamente tem-se:

$$\dot{\gamma} = \frac{dU_x}{dy} \quad (3.4)$$

A relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento define o comportamento de fluxo do material.

3.6.1 Fluido Ideal

Fluido é definido como ideal quando o fluxo é invíscido, ou seja, quando não existem tensões de cisalhamento atuando no movimento do fluido. De acordo com a lei de Newton, para um fluido em movimento, esta condição é obtida quando não exibirem variações de grandeza na direção perpendicular ao componente de velocidade considerada, ou seja:

$$\frac{dV_x}{dy} = 0 \quad (3.5)$$

3.6.2 Fluido perfeito

O fluido é definido como perfeito, quando o mesmo for incompressível e se sua viscosidade for nula. Um fluido perfeito indica ausência de tensões de cisalhamento entre as camadas, sendo assim, as camadas adjacentes podem se mover com velocidades diferentes sem serem afetadas mutuamente por forças de atrito interno. No caso destes fluidos, existe a condição de deslizamento entre o fluido e a fronteira sólida, sendo a única ação da fronteira a orientação do escoamento, sem exercer nenhuma ação viscosa.

3.6.3 Fluido real

No caso dos fluidos reais, os efeitos viscosos são inerentes ao seu escoamento. Os fluidos reais não apresentam uma velocidade de deslizamento finita em relação a uma superfície sólida ou sobre uma camada adjacente. A viscosidade do fluido real, que determinará o grau de atrito entre as camadas e entre o fluido e a parede sólida, acarretando em uma gradiente de velocidade entre as camadas. Próximo a parede sólida estacionária, a velocidade de um fluido real cresce gradualmente do valor zero na fronteira, a uma velocidade limite, onde os efeitos viscosos não são mais relevantes. Os fluidos reais podem ser divididos em fluidos newtonianos e fluidos não-newtonianos. Quando a viscosidade é uma constante do material, denominamos o fluido de newtoniano e a curva de tensão de cisalhamento – taxa de cisalhamento pode ser definida como:

(3.6)

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Quando o fluido possui viscosidade que varia em função do gradiente de velocidade, o mesmo é denominado de fluido não-newtoniano. Nestes casos, quando são independentes do tempo podem ser classificados em dois tipos, pseudoplásticos e dilatantes, e quando são dependentes do tempo podem ser classificados como tixotrópicos ou reopéxicos. Se a viscosidade diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento, tem-se o fluido denominado pseudoplástico. No caso da viscosidade se elevar com o aumento da taxa de cisalhamento tem-se o denominado fluido dilatante. Matematicamente, os fluidos pseudoplásticos e dilatantes podem ser definidos com o modelo de Ostwald-de-Waele como:

(3.7)

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

com $n < 1$ para o caso dos pseudoplásticos e com $n > 1$ para o caso dos fluidos dilatantes, onde K pode ser definido como o índice de consistência do fluido.

Os fluidos plásticos são aqueles que apresentam uma tensão crítica de cisalhamento, ou seja, tensão mínima necessária para conduzir um material a se escoar. Nestes casos, o escoamento do material só iniciará quando a tensão crítica de cisalhamento for ultrapassada. Após começar a fluir pode apresentar comportamento newtoniano, pseudoplástico ou dilatante. No caso do fluido ser plástico newtoniano, pode ser descrito matematicamente pela equação de Plástico de Bingham, onde:

(3.8)

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$$

No caso dos plásticos com comportamento pseudoplástico ou dilatante, podem ser representados matematicamente pelo modelo de Herschel-Bulkley, onde:

(3.9)

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$$

Na figura 3.9 é possível comparar as diversas curvas de tensão de cisalhamento – taxa de cisalhamento e das curvas de viscosidade - taxa de cisalhamento para fluidos newtonianos, pseudoplásticos e dilatantes.

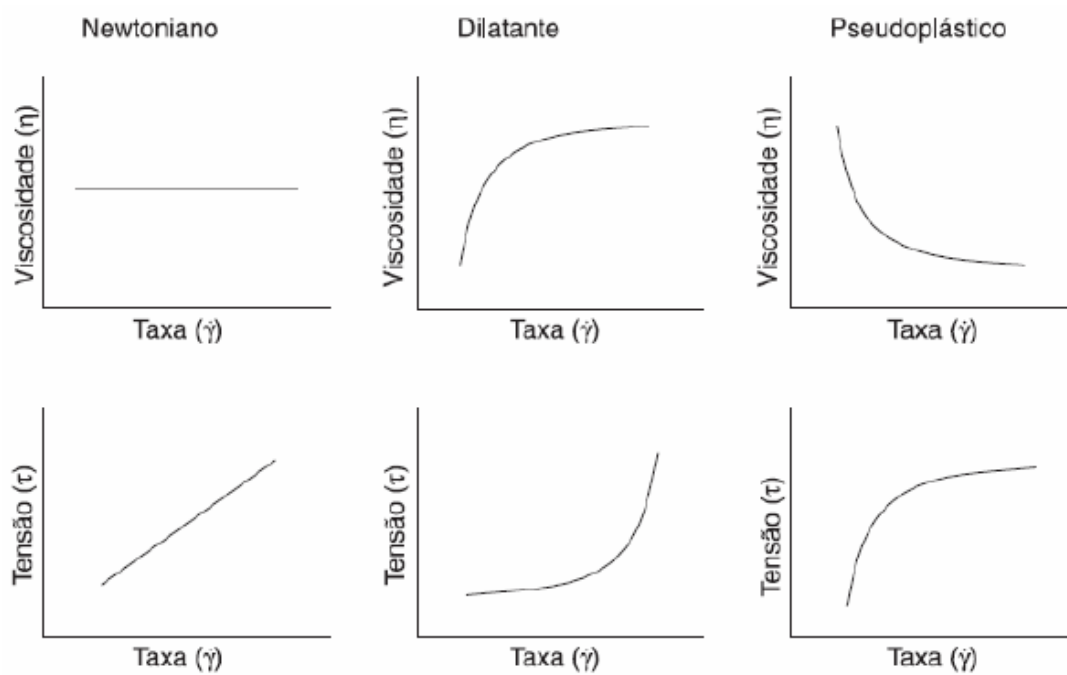


Figura 3.9 Ilustração dos comportamentos de fluidos newtonianos, pseudoplásticos e dilatantes.

Em relação ao fluido tixotrópico, o mesmo é caracterizado pela propriedade de ao ser submetido a uma vazão constante, diminuir a sua viscosidade ao longo do tempo, tendendo a um valor limite. Este efeito é reversível, porém ou se traçar uma curva primeiro com um gradiente de velocidade crescente e depois com gradiente de velocidade decrescente, obtêm-se duas ramificações de curva não coincidentes. Este conjunto é denominado de curvas de histerese. O fenômeno de tixotropia pode ser explicar pelo fato que os esforços de cisalhamento provocam a destruição da estrutura previamente existente, sendo que esta estrutura se reconstrói após determinado tempo de repouso. Em relação aos fluidos reopéxicos o mesmo é caracterizado pela propriedade de ao ser submetido a uma vazão constante, aumentar a sua viscosidade ao longo do tempo.

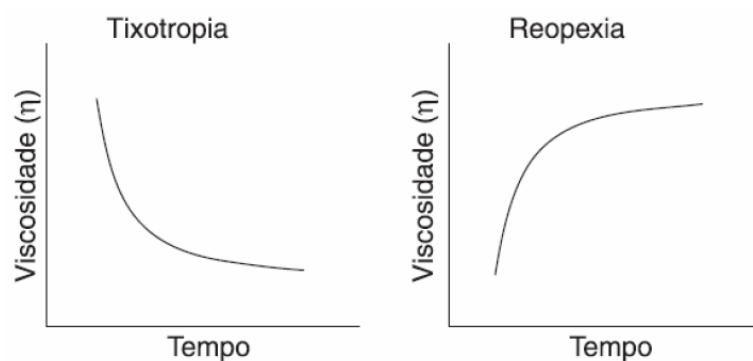


Figura 3.10 Ilustração dos comportamentos tixotrópicos e reopéxicos

O conhecimento das propriedades reológicas de um material é essencial para seu processamento, controle de qualidade e para sua aplicabilidade. De um modo geral, as propriedades reológicas do plastisol, dependerão: a) da viscosidade do fluido dispersante, b) da concentração da fase dispersa, c) do tamanho e forma das partículas dispersas e d) das forças de interação entre as partículas.

A análise reológica adequada permite fornecer informações sobre o comportamento do fluido tanto em repouso, quanto também em um amplo intervalo de tensão aplicada e de velocidade de fluxo. A caracterização mais comum é através de curvas de fluxo, em que se representa a tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento, sendo que a relação de ambas as variáveis definem a viscosidade.

3.7 Propriedades Mecânicas

Uma das características analisadas ao se escolher um material para determinada aplicação são as suas propriedades mecânicas. No caso dos polímeros, são baseadas principalmente no comportamento tensão-deformação e propriedades relacionadas. O comportamento mecânico poderá ser estudado através do ensaio de tensão-deformação, se a carga aplicada for estática ou se varia lentamente ao longo do tempo, e se for aplicada uniformemente sobre a superfície do material estudado. Essa carga

normalmente pode ser aplicada das seguintes formas distintas: tração, compressão, flexão e cisalhamento. No caso dos polímeros, suas características mecânicas são muito sensíveis a taxa de deformação aplicada, temperatura e natureza química do ambiente. Os comportamentos típicos de tensão deformação são: polímero frágil que irá sofrer fratura durante a deformação elástica, polímero que irá inicialmente se deformar plasticamente para em seguida, por escoamento, entrar na região plástica e o polímero que caracteristicamente se deformará elasticamente, sendo este grupo denominado elastômeros.

3.7.1 Deformação elástica

O grau ao qual uma estrutura irá se deformar dependerá da tensão a ela imposta. Quando a tensão e deformação são proporcionais entre si, são descritas por uma relação denominada lei de *Hooke* definida por:

(3.10)

$$\sigma = E \varepsilon$$

sendo a constante de proporcionalidade E (GPa) o módulo de elasticidade ou módulo de *Young*.

O processo de deformação onde tensão e deformação são proporcionais é denominado deformação elástica. O gráfico tensão-deformação resultará em uma reta, onde o coeficiente angular corresponderá ao módulo de *Young*, podendo ser considerado como uma resistência do material a se deformar elasticamente. Quanto maior for este módulo, mais rígido será o material ou menor será a sua deformação elástica, para uma dada tensão. Este tipo de deformação, não é permanente, ou seja, ao se retirar a tensão aplicada, o material retornará a sua forma original. Em alguns casos, a porção elástica inicial da curva, não será linear. Nestes casos, utiliza-se em substituição ao módulo de *Young*, o módulo tangencial ou módulo secante, sendo o primeiro a inclinação da curva tensão-deformação em um nível de tensão específico e o

segundo a inclinação de uma secante tirada desde a origem até um ponto específico sobre a curva. O mecanismo de deformação elástica em polímeros semicristalinos, em resposta a uma tensão de tração, é o alongamento de suas moléculas da cadeia na direção da tensão aplicada e o estiramento das fortes ligações covalentes presentes na cadeia. Em alguns casos, também poderá ocorrer ligeiro deslocamento das moléculas adjacentes, o qual sofre resistência das ligações de van der Waals, que são relativamente fracas. Além disso, como possuem regiões tanto cristalinas, quanto amorfas, podem ser considerados como materiais compósitos e assim, o módulo de elasticidade pode ser tomado como uma combinação dos módulos da fase cristalina e da fase amorfa.

3.7.2 Deformação plástica

A deformação plástica ocorre quando o material é deformado além do limite da deformação elástica, sendo caracterizada por uma deformação permanente e não recuperável. Nesta região de deformação a lei de *Hooke* não é mais válida, sendo que a transição da deformação elástica para plástica normalmente ocorre de forma gradual, sendo caracterizada pelo aparecimento de uma curvatura. O ponto onde a deformação plástica tem início é denominado ponto limite de escoamento. O mecanismo desta deformação para o caso de polímeros semicristalinos pode ser descrito pelas interações existentes entre regiões lamelares e amorfas intermediárias, em resposta a aplicação de uma carga de tração. Durante o estágio inicial de deformação, as cadeias da região amorfa deslizam umas sobre as outras se alinhando na direção do carregamento, fazendo com que as fita lamelares deslizem umas sobre as outras à medida que as cadeias de ligação dentro das regiões amorfas se estendem. No segundo estágio, ocorre a inclinação das lamelas de forma que as dobras fiquem todas alinhadas com o eixo de tração. Em seguida, os segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas, permanecendo

ligados uns aos outros pelas cadeias de ligação. No estágio final, os blocos e cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo da força de tração. Desta forma, um polímero semicristalino submetido a uma força de tração, resultará em uma estrutura altamente orientada. Em muitos casos, se a força de tração for interrompida e a amostra for submetida a uma temperatura próxima a sua temperatura de fusão, o material irá reverter a sua condição do estado não deformado. A extensão da recuperação dependerá da temperatura de recozimento e também do grau de alongamento.

3.7.3 Ensaio de tração

Neste tipo de ensaio, a amostra é deformada até que ocorra sua fratura, mediante aplicação de uma carga de tração gradativamente crescente. A aplicação da carga é imposta uniaxialmente ao longo do eixo mais longo do corpo de prova. Durante o ensaio, a deformação para o caso dos polímeros semi-cristalinos, ficará restrita à região central que é mais estreita, possuindo uma seção uniforme ao longo do seu comprimento. O corpo de prova é preso à máquina de teste, através de suas extremidades, com auxílio de garras de fixação. Esta máquina é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, medindo simultaneamente a carga instantânea aplicada e o alongamento resultante, com auxílio de um extensômetro. Como as características de carga-deformação são dependentes do tamanho das amostras, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com os respectivos parâmetros de tensão de engenharia (MPa) e deformação de engenharia (%), definidos respectivamente como:

(3.11)

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Onde F é carga instantânea aplicada perpendicularmente a seção reta, expressa em unidades Newton (N) e A_0 é área da seção reta original antes de qualquer carga aplicada, expressa em m^2 .

(3.12)

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} \times 100$$

Onde ϵ é a deformação de engenharia, l_i é o comprimento instantâneo e l_0 o comprimento original antes de qualquer carga aplicada.

A tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação de engenharia é denominada limite de resistência a tração, correspondendo a tensão máxima que pode ser suportada por um material que está sobre tração. Este momento é caracterizado pelo início da formação do pescoço, sendo que toda a deformação subsequente ficará contida nesta região, inclusive a ocorrência da fratura. Dentro deste pescoço, as cadeias se tornam orientadas, levando a um aumento de resistência localizada. Neste ponto, existirá uma resistência a continuidade da deformação e ao alongamento de seção útil. O fenômeno de orientação da cadeia acompanhará a extensão de todo o pescoço. A medida do grau de deformação plástica que foi suportado quando da fratura é denominado ductibilidade. Pode ser expressa quantitativamente tanto como alongamento percentual, como redução de área percentual. Já a tensão aplicada quando da ocorrência da ruptura, é denominada tensão de ruptura.

3.7.4 Fatores que influenciam as propriedades mecânicas

Aumento da temperatura ou redução da taxa de deformação influenciam fortemente nas propriedades mecânicas, acarretando em uma diminuição do módulo de tração, redução do limite de resistência a tração e melhoria da ductibilidade. Excesso de entrelaçamentos na cadeia polimérica ou elevado grau de ligações intermoleculares, inibem o movimento relativo das cadeias, levando assim a um aumento da resistência. O módulo aumenta na medida em

que se aumenta tanto a força de ligação secundária, quanto o alinhamento das cadeias. Em relação ao peso molecular, o módulo de tração não aparenta sofrer influência, porém em relação ao limite de resistência a tração, há um aumento do mesmo, ao se aumentar o peso molecular médio. Esta relação pode ser explicada pelo aumento do número de entrelaçamentos na cadeia com aumento do peso molecular médio. Em relação ao grau de cristalinidade, uma vez que afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares, possui grande influência, aumentando a resistência e a fragilidade com seu aumento. Isso pode ser explicado uma vez que nas regiões cristalinas, as cadeias moleculares se encontram densamente compactadas em arranjos ordenados com existência de grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeias. Essas ligações secundárias estão muito menos presentes em regiões amorfas, devido ao desalinhamento das cadeias.

3.7.4.1 Efeito de diferentes tratamentos da argila, na morfologia e propriedades mecânicas

C.WAN e colaboradores [16] estudaram o efeito de diferentes tratamentos da argila, na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos PVC/argila. O estudo foi realizado utilizando-se três tipos de argila: Na⁺-MMT e duas OMMT, um delas modificada com trimetiloctadecil amônio e outra com dimetildiocadecil amônio. O processo utilizado para obtenção do nanocompósito foi a mistura no estado fundido. Neste estudo, foi constatado que os nanocompósitos com OMMT apresentaram intercalação e esfoliação, enquanto os nanocompósitos com Na⁺-MMT apresentaram intercalação. Uma das explicações para que não tenha sido observada esfoliação no caso na montmorilonita sódica, é que a Na⁺-MMT possui elevada energia e elevada área superficial, fazendo com que haja tendência de permanecerem agregadas. A intercalação torna-se possível uma vez que interações dipolo-dipolo entre cadeias de polímero e camadas de sílica

poderão atuar como força motriz para a intercalação. No caso do processo de mistura no estado fundido, a temperatura e cisalhamento poderão contribuir. Em resumo, pode-se dizer que a polaridade superficial da camada de MMT, cadeias alquílicas e interações entre PVC e MMT, são fatores importantes na morfologia dos nanocompósitos de PVC/MMT. Em relação as propriedades mecânicas, de 0,5 a 5% de carga, independente de qual MMT foi utilizada, apresentam melhores resultados. Para aumento das propriedades mecânicas é favorável alguma intercalação, ao invés de esfoliação completa. No caso do PVC/Na⁺-MMT, com concentrações inferiores a 5%, foi observado perda de transparência, com boas propriedades mecânicas. Para os dois nanocompósitos PVC/OMMT, mesmo com concentrações inferiores a 5%, apresentam perda de estabilidade térmica. O módulo elástico apresentou-se maior do que o do PVC para todos os nanocompósitos, assim como a temperatura de transição vítrea.

3.8 Propriedades Ópticas

Diversos efeitos podem ocorrer quando uma radiação luminosa atravessa de um meio para outro. Parte do feixe poderá ser transmitido através deste meio, parte poderá ser absorvido e parte poderá ser refletido na interface dos dois meios. Materiais capazes de transmitir a luz com as parcelas de absorção e reflexão relativamente pequenas são transparentes. Os materiais através dos quais a luz é transmitida de uma maneira difusa, são denominados translúcidos e os materiais que são impenetráveis à transmissão da luz visível são denominados opacos. A luz que é transmitida para o interior de materiais transparentes reduz de velocidade, sendo desviada na superfície do material. Esse fenômeno é conhecido por refração. O índice de refração, n , é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio. O índice de refração afeta não somente a trajetória ótica da luz, como

influencia a fração da luz incidente que é refletida na superfície do material. A velocidade da luz em um meio, v , pode ser definida como:

(3.13)

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}$$

onde ϵ é a permissividade e μ é a permeabilidade do meio. Substituindo-se a equação acima na equação do índice de refração tem-se:

(3.14)

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r}$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica e μ_r é permeabilidade magnética relativa. Considerando-se a permeabilidade magnética igual a 1 devido a maioria das substâncias ser ligeiramente magnética, tem-se que:

(3.15)

$$n = \sqrt{\epsilon_r}$$

Sendo assim, para os materiais transparentes, existe uma relação entre o índice de refração e a constante dielétrica. O retardo da radiação eletromagnética em um meio resulta da polarização eletrônica, sendo assim, o tamanho dos átomos ou íons constituintes possuirá influencia sobre a magnitude deste efeito, pois quanto maior o átomo ou íon, maior será a polarização e conseqüentemente e maior será o índice de refração.

Materiais em que o índice de refração é anisotrópico têm normalmente aparência translúcida. Tanto a reflexão, quanto a refração ocorrem no contorno dos grãos, o que causa desvio do feixe incidente, resultado de uma ligeira diferença no índice de refração entre grãos adjacentes que não possuem mesma orientação cristalográfica. Em materiais em que uma fase está finamente dispersa no interior da outra, a dispersão do feixe ocorrerá nos contornos entre as fases quando existir diferença no índice de refração entre elas, sendo quanto maior o espalhamento, quanto maior a diferença do índice. No caso de polímeros “intrínsecos”, a grau de opacidade será influenciado principalmente pelo grau de cristalinidade. O espalhamento de luz ocorrerá nas fronteiras entre as regiões amorfas e cristalinas. Para amostras altamente

cristalinas, o espalhamento da luz é intenso, o que leva a uma translucidez ou até mesmo a uma opacidade. No caso de polímeros amorfos sem aditivos, os mesmos são completamente transparentes.

3.9 Estabilidade térmica [5,17]

A exposição do PVC sem estabilizante térmico a determinadas temperaturas, incluindo as temperaturas normalmente utilizadas para o seu processamento, ou a determinados níveis de radiação ultravioleta ou até mesmo a radiação gama, pode acarretar em degradação por desidrocloração. Neste processo, são formadas duplas ligações conjugadas em sequencias poliênicas que causam níveis elevados de descoloração, acarretando em liberação de cloreto de hidrogênio e formação de ligações cruzadas.

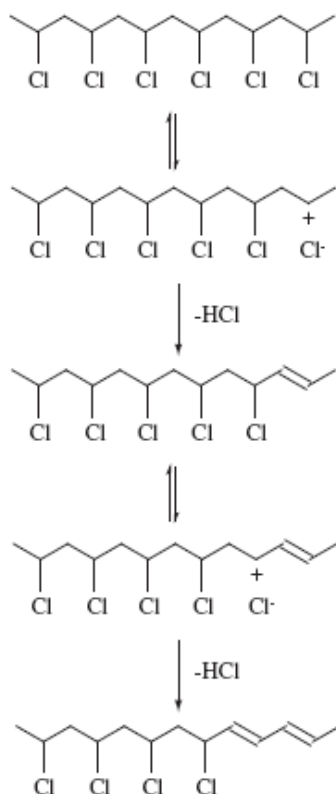


Figura 3.11 Mecanismo simplificado de desidrocloração do PVC

O mecanismo de desidrocloração do PVC, apresentado na figura 3.11, envolve uma seqüência de reações entre os átomos de cloro e os átomos de hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, formando-se uma dupla ligação entre os átomos de carbono nas posições em que os átomos de hidrogênio e cloro estavam ligados. Forma-se assim uma estrutura de cloro alílico, dando prosseguimento ao processo de degradação, uma vez que a desidrocloração é autocatalítica podendo conduzir rapidamente a queima do material. As sequências poliênicas acarretam em coloração desde a amarelada até a marrom escura, quanto maior for o número de duplas ligações conjugadas. A estabilidade térmica do PVC pode ser descrita em função do tempo necessário para que uma das consequências da degradação térmica atinja determinado nível para uma dada temperatura. A susceptibilidade à degradação térmica variará de acordo com o processo de síntese. Polimerização via emulsão ou microsuspensão normalmente possuem menor estabilidade térmica se comparado a um PVC obtido pelo processo em suspensão ou massa, uma vez que possuem maior percentual de impurezas por apresentarem traços dos agentes emulsificantes. A desidrocloração térmica do PVC inicia a aproximadamente 100°C, que é uma temperatura considerada baixa, e podendo ser rapidamente degradado na faixa de temperatura de processamento, que varia normalmente entre 140 e 220 °C. A baixa estabilidade térmica do PVC pode ser explicada pela sua estrutura irregular, que ativa a ligação carbono-cloro, gerando cloro instável. Esta estrutura irregular pode ser descrita como sendo, por exemplo, resíduo de catalisador, finais de cadeia insaturados, insaturação interna, ramificações. Estes defeitos estruturais também podem ser decorrentes de processos de oxidação, na forma de grupos carbonila e peróxidos. Experimentos indicam que cloros adjacentes a duplas ligações e cloro ligados a carbonos terciários são as estruturas mais instáveis e a principal razão da baixa estabilidade térmica do PVC. A estabilidade térmica tende a aumentar com o aumento do valor K do PVC, uma vez que menor será o número de finais de cadeia, que são pontos mais vulneráveis a entrada do átomo do oxigênio que pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos peróxidos, carbonila ou carboxilas que

são grupos ativadores da reação de iniciação de desidrocloração. Atualmente, diversos pesquisadores acreditam que são quatro as principais estruturas responsáveis pela contribuição significativa ao processo de degradação do PVC: (1) cloreto alílico interno, (2) ramificação curta ou tipo 2,4-dicloro-n-butil, (3) ramificação longa e (4) 1,3-di(2-cloroetil). Jennings & Stames [23], citam que a iniciação da degradação pelo cloreto alílico e cloro ligado a carbono terciário, ocorrem de maneira iônica ou como denominam, de maneira quase iônica, sendo esta denominação adequada tanto do ponto de vista dos efeitos da estrutura sobre a taxa de reação, quanto da falha de outros mecanismos em representar este fenômeno. Este processo envolve a perda do cloreto de hidrogênio em uma só etapa, através de um estado de transição de quatro centros com separação de cargas de forma a permitir a cisão da ligação carbono-cloro. A catálise pela presença do cloreto de hidrogênio também adere ao mecanismo acima citado, assim como o mecanismo de crescimento das seqüências poliênicas. A propagação do mecanismo de crescimento da cadeia poliênica ocorre pela própria geração de cloreto de hidrogênio. Cadeias longas são normalmente formadas logo no início da desidrocloração por um processo rápido denominado de “abertura em zíper”, onde o cloreto de hidrogênio formado age imediatamente como catalisador da desidrocloração da unidade repetitiva imediatamente vizinha a cadeia. Dois mecanismos são relevantes para o processo de propagação, sendo um deles o de crescimento de uma seqüência poliênica específica, já formada a primeira insaturação e o outro relacionado com a criação de novas seqüências poliênicas a partir de radicais livres. A terminação ocorrerá quando ocorrer um processo que cesse o crescimento de dada seqüência poliênica. Um dos possíveis mecanismos de terminação é denominado de condensação de Diels-Alder, que acarreta na formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.

3.9.1 Estabilidade térmica de nanocompósitos de PVC

T. PEPRNICEK e colaboradores [18,19] estudaram as características morfológicas e a estabilidade térmica de nanocompósitos de PVC plastisol e nanoargila. Foram estudadas as argilas Cloisite Na⁺, Cloisite 30B e Cloisite 93A. A resina utilizada foi do tipo microsuspensão de valor K 85. O plastificante foi o DOP e o estabilizante o Lankromark LZB 968. Inicialmente, a argila na quantidade de 5%, foi adicionada ao plastificante, sendo estudadas a influência exclusivamente do cisalhamento e do cisalhamento juntamente com temperatura. Foi observado alteração na coloração após confecção dos corpos de prova, tendo sido atribuída apenas pela adição da argila, não indicando degradação térmica. Análise de Raios-X indicou que para todas as argilas estudadas, quando se aliou temperatura com cisalhamento, obteve-se melhor dispersão da argila na matriz polimérica, indicando esfoliação. O cisalhamento mostrou-se necessário para quebra dos agregados. Por outro lado, a temperatura favorece a difusão e inchaço da argila no plastisol. Sendo assim, combinar o cisalhamento com a temperatura levou a um melhor resultado. Interações físico-químicas entre o PVC e a argila organicamente modificada não aparentaram afetar a dispersão. Análise de MET indicou que as argilas organicamente modificadas, apresentaram melhor nível de intercalação e/ou esfoliação. A análise termogravimétrica revelou que a estabilidade térmica depende fortemente das interações do PVC com a argila, tendo demonstrado comportamentos diferentes em função do tratamento da argila. Entretanto, foi relatado que não foram observadas diferenças significativas em função aos métodos de preparação dos nanocompostos. Tanto para os casos que se utilizou a argila sódica, quanto para os casos que se utilizou a organicamente modificada, foi observado pico de fraca degradação. A explicação dada para o caso da sódica foi devido a fraca interação entre a argila e o plastisol e talvez devido a liberação de água intermolecular, devido ao não tratamento

superficial. Em relação a argila organicamente modificada, a explicação encontra-se na degradação térmica do sal de amônio. A análise de degradação térmica foi determinada em um forno em temperatura constante de 175°C. Amostras foram retiradas após períodos pré-determinados, tendo sido analisadas quanto a variação de cor. Foi verificado que temperatura tem enorme influência na degradação e varia de acordo com a argila utilizada. As variações do PVC sem argila e com a sódica apresentaram resultados muito similares, tendo sido detectadas as primeiras alterações de coloração após aproximadamente 30 minutos. Já em relação as argilas organicamente modificadas, apresentaram as primeiras alterações, com aproximadamente 10 minutos, tendo sido a Cloisite 93A com pior resultado muito possivelmente porque é organicamente modificada com um sal ternário de amônio, enquanto a 30B é com um sal quaternário de amônio.

A.MARCILA e colaboradores [20] estudaram as interações do PVC com o plastificante durante a degradação térmica de plastisol. Foram avaliadas diversos tipos de resinas, emulsão e microsuspensão, e diversos tipos de plastificantes. Análise de termogravimetria demonstrou que não havia diferença significativa entre as resinas, mas que a interação entre a resina e o plastificante altera significativamente o resultado. As curvas do plastisol foram plotadas justamente com as curvas do plastificante e da resina quando decompostas separadamente. Foi verificado, que quando o plastificante está sozinho ou no plastisol, a evaporação inicial ocorre na mesma temperatura. Após certo tempo, a perda de massa no plastisol sofre um significativo adiamento. O início da decomposição da resina, não pode ser muito bem definida devido a presença do plastificante, entretanto, foi relatado que a decomposição principal ocorre a temperaturas mais baixas comparadas a resina se decompondo separadamente. Esse comportamento é observado para todos os casos, onde o efeito é mais ou menos pronunciado, dependendo do plastificante e da resina. Quando o plastificante é analisado sozinho, o processo pode ser descrito como um simples processo de evaporação. Entretanto, quando o plastificante está no plastisol, a presença da resina, envolvendo o processo de gelificação e fusão, posterga início da perda de

massa e a taxa correspondente decresce com o processo. Os resultados também mostram que o perfil de degradação da resina também se altera consideravelmente, uma vez que a presença do plastificante leva ao estreitamento da derivada primeira das curvas de TG com adiantamento do seu pico máximo. Uma possível explicação para estes resultados, é que quando o PVC está sozinho, está na forma de pó e o tamanho das partículas pode representar um papel fundamental na sua decomposição. Por outro lado, quando está na forma de plastisol, nos estágios iniciais do aquecimento, as partículas perdem sua identidade e o processo passa a ocorrer em um filme. Nesta forma, a transferência de calor é melhor do que na forma de pó e o efeito autocatalítico do HCl ocorre em uma maior extensão. Além disso, interações entre resina e plastificante durante os processos de gelificação e fusão, podem modificar a estabilidade térmica. Dependendo do tipo e concentração do plastificante, do tipo de resina e da taxa de aquecimento, poderá ficar mais ou menos evidente a presença de dois picos, referentes a decomposição em diferentes temperaturas. Isso pode ocorrer pela presença de duas frações de resina, uma mais suscetível as interações com o plastificante e outra menos. Em relação aos efeitos do plastificante, interações da resina com o plastificante, são mais fortes para os mais compatíveis. A decomposição da resina sempre ocorrerá a temperaturas mais baixas se comparadas a resina sozinha. Os plastificantes mais compatíveis são os mais voláteis e conseqüentemente deveriam desaparecer quando a resina iniciasse sua decomposição. Entretanto, estes são os que mais afetam o processo de decomposição, resultando nas maiores diferenças entre resinas sozinhas e plastisol. Minsker e outros observaram que diferentes plastificantes induzem efeitos de instabilidade como conseqüência da solvatação das cadeias do PVC, que fica mais evidente com o aumento da compatibilidade. Em relação ao tipo de resina, resultados demonstram comportamento similar. Resinas com menor peso molecular apresentaram menor temperatura para plastificação, uma vez que a difusão do plastificante é mais rápida e mais uniforme.

3.10 Delineamento de experimentos - DOE [21]

Os delineamentos de experimento são testes conduzidos de maneira planejada, onde as entradas, também chamadas de fatores ou variáveis controladas, são modificadas de maneira ordenada para avaliação do seu impacto na variável de resposta.

O DOE apresenta como principais objetivos:

1. Determinar quais os fatores apresentam maior influência na variável resposta;
2. Determinar como ajustar os fatores de forma que a variável resposta apresente o resultado esperado;
3. Determinar como ajustar os fatores de forma que a variável resposta apresente a menor variação possível;
4. Determinar como ajustar os fatores de forma que os efeitos na variável resposta das variáveis não controladas sejam minimizados;

Aleatorização dos experimentos é importante para que os tratamentos sejam atribuídos a grupos experimentais tão homogêneos quanto possível, de modo que se avalie melhor a influência de um dado fator. Além disso, evita que fatores externos, sobre os quais não se tem controle, influenciem na variável resposta.

A análise dos resultados obtidos é feita com o cálculo dos efeitos principais e suas interações, verificando se os mesmos são estatisticamente significantes ou não. A análise dos efeitos pode ser realizada de três formas: diagrama de pareto, papel de probabilidade normal e análise de variância. O diagrama de pareto consiste em se ordenar os efeitos do maior para o menor, em módulos, e construir um gráfico cujas barras são proporcionais a magnitude dos mesmos. A análise visual gráfica está sempre sujeita a erros, uma vez que depende única e exclusivamente da interpretação visual do observador. O

papel de probabilidade normal baseia-se na idéia que caso não haja nenhum efeito estatisticamente significativo, então os efeitos deverão se distribuir aleatoriamente em torno de um valor "0". Quando isso não ocorre, ou seja, há pontos distribuídos fora da curva, conclui-se que há efeitos significativos. Em relação a análise de variância, este estudo permite identificar se existem interações entre os valores testados e quais os valores são estatisticamente significativos. Esta análise é realizada pelo meio da análise do valor de p , denominado de p -valor ou valor da estatística p , utilizado para sintetizar o resultado do teste de hipótese. Esta variável é definida como sendo a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema quanto a observada em uma amostra, assumindo como verdadeira a hipótese nula. Definem-se duas hipóteses, uma denominada de nula, intitulada H_0 , e outra denominada de alternativa, intitulada de H_a . Por convenção, define-se hipótese alternativa como sendo a hipótese formulada pelo pesquisador e a nula o seu complemento. A princípio a nula é considerada como verdadeira. Ao confrontar a hipótese nula com os dados de uma amostra, verifica-se sua plausibilidade em termos probabilísticos, levando a uma análise que poderá rejeitar ou não H_0 . Como são analisados dados de uma amostra, há a probabilidade de se cometer um erro, sendo esta probabilidade denominada de nível de significância, α . Se o p -valor for menor que α , rejeitamos a hipótese nula e aceitamos a alternativa. Se o p -valor for maior que α , aceitamos a hipótese nula rejeitando a alternativa, pois não há evidências de diferenças significativas entre os resultados, ao nível de significância escolhido.

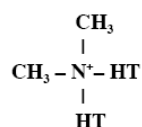
É preciso ter cautela ao se interpretar o p -valor, pois é um valor muito influenciado pelo tamanho da amostra. Por este motivo que apesar do valor usual praticado para o valor de significância ser de 0,05, ou seja, nível de confiança de 95% optou-se por utilizar nas análises realizadas neste trabalho, um valor de significância ser de 0,1, ou seja, nível de confiança de 90%, por se tratar de uma amostra pequena.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram utilizadas no estudo dois tipos diferentes de argila, a Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 20A, fornecidas pela Southern Clay. A Cloisite® Na⁺ é a montmorilonita sódica, a Cloisite® 20A é a montmorilonita sódica modificada com sal quartenário de amônio, com a seguinte composição química:

(4.1)



onde HT = (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14, Anion: Cl⁻)

As argilas possuem como referência um valor de espaçamento interlamelar (d001) igual a 24,2 Å para o caso da Cloisite® 20A e de 11,7 Å no caso da Cloisite® Na⁺. Em relação a capacidade de troca catiônica, a Cloisite® Na⁺ apresenta um valor de 92,6 meq/ 100g de argila, enquanto a Cloisite® 20A apresenta um valor de 95 meq/ 100g.

Em relação aos meios de inchamento da argila, foram utilizados os plastificantes, Diisobutil Ftalato (DIBP) e Diisononil Ftalato (DINP) ambos produzidos pela Elekeiroz S.A. e o éster poliglicólico, Loxiol RV123, produzido pela Cognis. O objetivo de se realizar este inchamento prévio foi aumentar a probabilidade de se obter nanocompósitos com argila esfoliada, sendo assim, estes plastificantes serão referenciados no texto como sendo o meio esfoliante. A premissa utilizada para escolha destes plastificantes para inchamento prévio da argila foi um estudo prévio realizado pelo centro técnico de inovação da Braskem. Para inchamento prévio da argila foi utilizada uma quantidade de 4% em relação a quantidade total de plastificante. Este valor foi determinado em função do Loxiol RV123, uma vez que é recomendado que não seja utilizado valor superior para não afetar determinadas propriedades, principalmente

dureza. Sendo assim, foi utilizada esta mesma quantidade para todos os casos, para não introduzir uma nova variável nas medições.

O poli(cloreto de vinila) utilizado como matriz polimérica foi NORVIC® P68MAF fornecido pela Braskem S/A. Esta resina é um homopolímero de valor K 68 +/- 1, obtido pelo processo de polimerização em microsuspensão, voltado para preparo de pastas de média viscosidade e comportamento reológico pseudoplástico. Possui como principal aplicação a confecção de espalmados, tanto na camada expandida, quanto na compacta. Suas principais especificações são: valor K 68, sendo esta variável uma medida indireta do peso molecular na das resinas de PVC, obtido segundo ISO 1628-2, viscosidade *Brookfield* em torno de 8.000 cP obtida com 60 partes de plastificante DOP e viscosidade *Severs* < 12.000 cP também obtida com 60 partes de plastificante DOP. O lote de resina selecionado para os experimentos foi o lote SPAD9I024E. Foram segregados 2 sacos de 25 kg de resina e acondicionados em sala climatizada.

Uma das premissas utilizadas para escolha do plastificante para preparo do plastisol foi a utilização preferencialmente de um plastificante primário que fosse adequado para a produção de espalmados. Sendo assim, optou-se pelo diisononil ftalato, DINP, pois é atualmente o mais utilizado pelos clientes de espalmados. O DINP possui peso molecular médio não muito elevado, viscosidade moderada e baixa volatilidade. Esse plastificante confere aos compostos de PVC boa resistividade elétrica, ótima transparência e baixa exsudação (migração para a superfície). As formulações de plastisóis, em particular, são beneficiadas pela baixa volatilidade do DINP, mantendo por maior tempo a viscosidade da pasta.

Também foram utilizados para preparos das pastas o estabilizante base cálcio/zinco, Bareostab CZ 1233 AT®, produzido pela Baerlocher do Brasil S.A. para o caso da formulação para camada *top* e o agente de expansão, Azodicarbonamida e o *kicker* líquido para plastisóis expandidos base de zinco/potássio, Plastabil K-219®, produzido pela Inbra Indústrias Químicas Ltda, no caso da formulação base expandida.

Tabela 4.1 Lista de materiais utilizados nos experimentos

	Material	Fornecedor
Resina	NORVIC® P68MAF	Braskem S.A.
Nanoargilas	Cloisite® Na+	Southern Clay
	Cloisite® 20A	Southern Clay
Plastificantes	Diisobutil ftalato (DIBP)	Elekeiroz S.A.
	Diisononil Ftalato (DINP)	Elekeiroz S.A.
	LoxioI RV 123	Cognis
Estabilizante Ca/Zn	Baerostab CZ 1233 AT®	Baerlocher do Brasil S.A.
Agente de expansão	Azodicarbinamida	Inbra S.A.
Kicker	Plastabil K-219®	Inbra S.A.

4.1.1 Métodos

Primeiramente foi realizado ensaio de inchamento de Foster com os plastificantes escolhidos para realizar o inchamento prévio das argilas. Em uma proveta de 100 ml de capacidade, foi adicionada 1g de argila a 50 ml do plastificante. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi realizada a leitura do inchamento de Foster “sem agitação”. Depois, a argila foi mecanicamente agitada durante 10min, sendo em seguida o sistema novamente deixado em repouso por mais 24h. Após este período foi então efetuada a leitura do inchamento de Foster “com agitação”. [22]

Em relação ao preparo do plastisol, para cada experimento, foram utilizadas duas formulações, devido aos ensaios a que serão submetidos, alguns relacionados a sua aplicação para camada base expandida e outras relacionadas a sua aplicação como camada *top*. A base da formulação, a mesma utilizada para ambas aplicações, foi de 100 partes de resina, 70 partes de plastificante (incluindo o utilizado para inchamento da argila quando aplicável), 2 partes do estabilizante base Cálcio/Zinco e 0, 2, 4 ou 6 partes de

argila. A diferença, para o caso da formulação para plastisol utilizado para camada base expandida, foi na incorporação do agente de expansão, Azodicarbonamida e do *kicker* Plastabil K-219. Foram realizados experimentos sem o inchamento prévio da argila, para posterior comprovação estatística, verificando se mesmo seria significativo ou não. Para os casos com inchamento prévio, a argila na quantidade sugerida no respectivo experimento, foi adicionada ao meio esfoliante. A mistura foi realizada em um misturador tipo kaule, em temperatura de 90°C, durante 20 min. Após realização do inchamento da argila, a mistura foi resfriada em temperatura ambiente e deixada em repouso durante um período de 24 horas. Para preparo do plastisol, a argila previamente inchada foi adicionada a resina, plastificante e demais insumos e misturada em misturador tipo planetário marca Sew do Brasil LTDA, tipo SAF50VZ1FADZ80N4. A rotação utilizada foi de 63 rpm. O período de mistura foi de 20 minutos com vácuo de -0,80 bar e mais 5 minutos sem agitação com permanência do vácuo. No caso dos experimentos sem inchamento prévio, a argila foi adicionada como uma carga.

Os experimentos foram definidos utilizando o delineamento de experimentos, DOE, com auxílio do *software* estatístico Minitab® 15 (Minitab Inc., EUA). Foram definidos os fatores e seus números de níveis com os respectivos valores, como mostra Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Fatores e níveis a serem utilizados no DOE

Fator	Número de níveis	Valores dos níveis			
Meio esfoliante	4	Nenhum	DINP	DIBP	Loxiol RV123
Tipo de argila	2	Cloisite Na+	Cloisite 20A		
Partes de argila	3	2	4	6	

Os experimentos realizados são os apresentados na Tabela 4.3, mais a formulação padrão, sem a nanopartícula. Além disso, vale ressaltar que para cada experimento, foram utilizadas duas formulações, uma para camada base expandida e outra para camada *TOP*. Sendo assim, foram realizados um total

de 50 experimentos. A formulação para cada um dos experimentos correspondentes aos experimentos definidos no DOE, encontram-se na Tabela 4.4. As formulações para camada base expandida são os experimentos denominados de P1 a P5 e os experimentos para camada top são os experimentos denominados de 1E a 25E.

Tabela 4.3 Experimentos do DOE

N° experimento	Meio esfoliante	Tipo de argila	Partes de argila (pcr)
4	Nenhum	Cloisite 20A	6
8	DIBP	Cloisite 20A	2
16	Nenhum	Cloisite Na+	6
21	DIBP	Cloisite Na+	4
19	Loxioi RV123	Cloisite Na+	6
23	DINP	Cloisite Na+	2
20	DIBP	Cloisite Na+	2
18	Loxioi RV123	Cloisite Na+	4
15	Nenhum	Cloisite Na+	4
24	DINP	Cloisite Na+	4
6	Loxioi RV123	Cloisite 20A	4
22	DIBP	Cloisite Na+	6
9	DIBP	Cloisite 20A	4
17	Loxioi RV123	Cloisite Na+	2
11	DINP	Cloisite 20A	2
3	Nenhum	Cloisite 20A	4
13	DINP	Cloisite 20A	6
5	Loxioi RV123	Cloisite 20A	2
10	DIBP	Cloisite 20A	6
12	DINP	Cloisite 20A	4
14	Nenhum	Cloisite Na+	2
7	Loxioi RV123	Cloisite 20A	6
25	DINP	Cloisite Na+	6
2	Nenhum	Cloisite 20A	2
1 (referência)	Nenhum	Nenhum	0

Tabela 4.4 Formulação dos experimentos

Camada top																									
Formulação (gr)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25
P68MAF	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
DINP	350	350	350	350	290	230	170	290	230	170	290	230	170	350	350	350	290	230	170	290	230	170	290	230	170
CZ 1233 AT	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cloisite 20A	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite 20A esfoliada com Loxiol RV 123	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite 20A esfoliada com DIBP	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite20A esfoliada com DINP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite Na+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite Na+ esfoliada com Loxiol RV 123	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0
Cloisite Na+ esfoliada com DIBP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0
Cloisite Na+ esfoliada com DINP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30

Camada Expandida																									
Formulação (gr)	1E	2E	3E	4E	5E	6E	7E	8E	9E	10E	11E	12E	13E	14E	15E	16E	17E	18E	19E	20E	21E	22E	23E	24E	25E
P68MAF	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
DINP	330	330	330	330	270	210	150	270	210	150	270	210	150	330	330	330	270	210	150	270	210	150	270	210	150
AZDC (1:1DINP)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Plastabil K 219	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Cloisite 20A	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite 20A esfoliada com Loxiol RV 123	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite 20A esfoliada com DIBP	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite 20A esfoliada com DINP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite Na+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloisite Na+ esfoliada com Loxiol RV 123	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0
Cloisite Na+ esfoliada com DIBP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	0	0
Cloisite Na+ esfoliada com DINP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30

4.1.2 Caracterização

As análises de viscosidade *Brookfield* e Viscosidade *Severs* com medições de envelhecimento do plastisol a 2/24/48/168 horas, foram realizadas no laboratório de controle de qualidade da unidade de PVC da Braskem situada em São Paulo. Estas análises foram realizadas para as pastas preparadas com formulação para camada *top*. No centro técnico de inovação de PVC da Braskem, CTI, situado na mesma localidade, foram realizados o preparo do plastisol e realizados os ensaios de taxa de expansão do plastisol, para o caso da formulação para camada base expandida, ensaio de reologia em reômetro *Haake*, resistência ao rasgamento, ensaio de abrasão e transparência para o caso da formulação para camada *top*. Segue detalhamento de cada um destas análises.

4.1.2.1 Caracterização reológica

Para realização das análises de viscosidade, o plastisol permaneceu em repouso por aproximadamente 2 horas à temperatura de 23°C.

4.1.2.1.1 Viscosidade *Brookfield*

A análise de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento foi realizada em viscosímetro *Brookfield*. O número da haste foi definida em função da faixa de viscosidade, segundo Tabela 4.5:

Tabela 4.5 Números de haste para viscosímetro *Brookfield* em função da viscosidade

Faixa de viscosidade em cP	Nº da haste recomendada para 20 rpm
< 400	1
400 a 1600	2
1600 a 4000	3
4000 a 8000	4
8000 a 16000	5
16000 a 40000	6
40000 a 200000	7

O método segue a ASTM D 1824-95 – *Standard Test Method for Apparent Viscosity of Plastisols and Organosols at Low Shear Rates*.

4.1.2.1.2 Viscosidade Severs

Esta análise foi realizada utilizando um reômetro de extrusão Castor Sever com orifício de 1,554+/- 0,06 mm, de diâmetro interno e 50 +/- 1,0 mm de comprimento. A pressão de saída do equipamento foi ajustada em 90 psi. A amostra foi colocada no interior do cilindro até aproximadamente 13 mm da borda do mesmo. A amostra foi extrudada para um recipiente durante aproximadamente 180 segundos. Viscosidade Severs foi calculada com a seguinte fórmula:

$$\text{Viscosidade em cP} = \frac{1776,787 * \text{Densidade do plastisol} * \text{Tempo}}{\text{massa de plastisol extrudada}} \quad (4.2)$$

O método segue a ASTM D 1823-95 – *Standard Test Method for Apparent Viscosity of Plastisols and Organosols at High Shear Rates by Extrusion Viscometer*.

4.1.2.1.3 Reometria de placas paralelas

A reologia do plastisol também foi estudada utilizando um reômetro *Haake Rheo Stress 1*. O dispositivo de medida utilizado foi o de placas paralelas e a taxa de cisalhamento variou de 0 a 10.000 s⁻¹ com duração de 2 minutos.

4.1.2.2 Ensaio de espalmagem

Para confecção dos corpos de provas dos ensaios de resistência ao rasgamento, transparência e estabilidade térmica estática, foi necessário realizar a espalmagem do plastisol. O equipamento utilizado para realização deste ensaio foi a espalmadeira *Mathis LTF*, escala laboratorial. A base utilizada foi papel siliconado, sendo que para o caso dos espalmados utilizados para confeccionar os corpos de prova do ensaio de transparência, foi utilizado papel siliconado brilhante. Para etapa de fusão do plastisol, a temperatura utilizada foi de 190°C e o tempo de 1 minuto e 30 segundos. Neste ensaio, o papel é fixado firmemente sob as partes cilíndricas da espalmadeira e o plastisol é adicionado na frente da faca previamente regulada com espessura desejada com auxílio de um gabarito. Neste caso a espessura utilizada foi de 1 mm. A espalmagem é realizada movimentando a faca com velocidade uniforme no sentido do operador. O temporizador é ajustado para que a amostra permaneça no interior da estufa por tempo suficiente para que ocorra a gelificação do material.

4.1.2.3 Taxa de expansão do plastisol

Este ensaio tem como objetivo determinar a taxa de expansão de um plastisol. Com uso da Espalmadeira *Mathis LTF* escala laboratorial, sob temperatura de 140°C e tempo de 30 s, foram espalmados 5 filmes de 0,5 mm de espessura. Após a gelificação do PVC, com uso de um micrômetro de bancada, foram realizadas medidas de espessura de 5 pontos diferentes do espalmado. Os 5 pontos são marcados, para possibilitar que após a expansão a medida seja refeita nos mesmos pontos. Para que ocorra a expansão

química, os filmes gelificados foram submetidos às seguintes condições de tempo e temperatura:

180°C = 150 segundos

200°C = 90 segundos

200°C = 120 segundos

210°C = 60 segundos

230°C = 30 segundos

Após resfriamento dos filmes, as medições de espessura dos 5 pontos foram refeitas. O cálculo da expansão foi realizado com a seguinte fórmula:

(4.3)

$$TE = \frac{C}{B}$$

Onde TE é a taxa de expansão, B é a espessura do filme gelificado e C é a espessura do filme expandido. Como para cada tempo e temperatura são feitas 5 medidas, o resultado foi expresso como a média aritmética destes valores.

4.1.2.4 Resistência a tração

Para cada experimento, foram confeccionados 10 corpos de prova em formato de halteres, obtidos dos respectivos espalmados e confeccionados por estampagem com as dimensões definidas pela ASTM D-618: Condicionamento de materiais plásticos e isolantes elétricos para teste. Para realização do ensaio os corpos de prova foram submetidos à tração na máquina de teste MTS Alliance RT/5. Foi utilizada velocidade de 500 mm/minuto e 25 mm de comprimento inicial (L0). Como resultados do teste foram fornecidos, pelo software do equipamento, os seguintes dados: 1) Carga máxima no pico e na ruptura, 2) tensão no pico máximo e na ruptura, sendo definido pelo quociente entre a carga máxima em cada um dos casos e a área de secção transversal do corpo de prova, 3) tensão de deformação (escoamento) no pico máximo e na ruptura, definida como o ponto no gráfico onde ocorre um aumento da

deformação, sem aumento correspondente da carga, 4) alongamento no pico máximo e na ruptura que é definido como o aumento no comprimento produzido na porção estreita do corpo de prova, por uma carga de tração e 5) módulo de elasticidade definido como a relação entre a deformação elástica e a carga nominal aplicada em determinado ponto do gráfico da tensão versus deformação. Considerando que os termoplásticos sob uma determinada tensão excedem ao limite de elasticidade, é necessário que o módulo de elasticidade secante seja o parâmetro para a determinação do módulo elástico. Este nível de deformação ocorre a 1% da elongação; por isto é determinado como módulo de elasticidade secante a 1%. As medidas de elongação do corpo de prova foram obtidas através de um extensômetro, até ruptura da amostra ensaiada.

As normas de referência para este teste foram além da ASTM D-618, a ASTM D-1004: Método para determinação da resistência inicial ao rasgamento de filmes e laminados.

4.1.2.5 Determinação da resistência a abrasão

Os corpos de prova foram retirados de barras gelificadas confeccionadas com o plastisol para camada base top. Os mesmos possuem dimensões cilíndrica, com espessura de 16 mm \pm 0,2 mm e comprimento de 6 mm. Os mesmos foram condicionados a temperatura de laboratório no mínimo 16 horas antes do ensaio. O ensaio se baseia na perda de massa do corpo de prova após sofrer abrasão durante determinado número de ciclos. O ensaio foi realizado em abrasímetro de borracha, constituído por dispositivo rotativo cilíndrico, e o resultado do teste é dado pela perda de massa do corpo de prova. A norma de referência para este teste foi a ISO 4649.

4.1.2.6 Estabilidade Térmica Estática - Metrastat

A exposição do PVC ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio, 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 marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração, o qual 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. O desenvolvimento da coloração é atribuído à formação de ligações duplas conjugadas (polienos) durante esse processo. Alguns polienos de comprimento de onda específicos são fluorescentes quando expostos à luz ultravioleta. Enquanto a máxima excitação em comprimento de onda para PVC, poliolefinas e outros polímeros similares, acontece na região UV em torno de 365nm; a máxima emissão destes comprimentos de onda na região do visível acontece entre 450 e 500 nm. A literatura relata que etilenos e dienos não se tornam fluorescentes quando expostos à luz UV, trienos são intensamente fluorescentes, tetraenos um pouco menos e 5 duplas ligações conjugadas ou mais não há fluorescência.

O experimento para identificação da estabilidade térmica estática foi realizado via estufa Metrastat, sendo um método instrumental que permite identificar o início da reação de degradação de polímeros. A precisão deste método de avaliação está relacionada à possibilidade de detecção do início da degradação dos materiais através da fluorescência e não somente pela descoloração aparente do material. O sistema permite avaliar dois tipos de amostras: gradualmente degradadas e seqüencialmente degradadas. As amostras gradualmente degradadas, que foi o método utilizado, são amostras

em tiras expostas ao calor ao longo de seu comprimento. Neste caso as amostras são ensaiadas na estufa Metrastat onde a temperatura é constante ao longo do tempo e estas são removidas vagorosamente, sob velocidade constante. Foi confeccionado um corpo de prova para cada experimento nas dimensões de 1,5 x 28 cm. Todos os corpos de prova foram condicionados por no mínimo 40 horas, a $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e (50 ± 5) % de umidade relativa do ar. A temperatura utilizada foi de 180°C com tempo de 60 minutos. Após esta etapa, a estabilidade térmica foi avaliada conforme região visível e ultravioleta com auxílio de um scanner. As normas de referência para este teste foram: ASTM D 2115 – 04, ASTM E 313 – 05 e ASTM D 2244 – 05.

4.1.2.7 Opacidade

Este método baseia-se em medir o percentual de luz que, passando através de um corpo de prova, desvia da direção do raio de incidência num ângulo maior que $2,5^{\circ}\text{C}$. Em relação aos corpos de prova, foram confeccionados um corpo de prova para cada experimento nas dimensões 10 X 10 cm, com condicionamento de no mínimo 48 horas, a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$. O ensaio foi realizado no equipamento marca BYK – Gardner, modelo *Haze-Gard plus* com sistema de informação digital. O método baseia-se na determinação da opacidade (Haze), da claridade (Clarity) e da transmitância (Transmittance) separadamente ou de obter as três medidas concomitantemente, apenas intercalando a posição do corpo de prova entre as entradas de luz do aparelho e selecionando os parâmetros que se deseja medir através do equipamento. Neste caso específico, foram realizadas medidas apenas de opacidade (Haze). Foram realizadas 3 leituras em regiões diferentes da cada amostra e o valor da opacidade foi tido como sendo a média das leituras realizadas. As normas de referência para este teste foram a ASTM D 1003 e a ASTM D 618.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ensaio de inchamento Foster

Para análise do resultado foi utilizada a interpretação da escala de inchamento conforme utilizada por Valenzuela Diaz [22] de que não seria considerado que ocorreu inchamento se o mesmo fosse menor que 2 ml/g, seria considerado inchamento baixo se o resultado fosse de 3 a 5 ml/g, se o resultado fosse de 6 a 8 ml/g o inchamento seria médio e o inchamento seria considerado alto se o resultado fosse superior a 8 ml/g. Conforme resultados apresentados na Tabela 5.1, é possível verificar que apenas o sistema com a argila Cloisite 20A apresentou inchamento, sendo que para o caso do meio esfoliante DINP o grau de inchamento foi considerado alto e para os demais meios esfoliantes, DIBP e Loxiol RV123, o grau de inchamento foi considerado como médio.

Tabela 5.1 Resultado do inchamento Foster

	Cloisite 20A + DINP	Cloisite 20A + DIBP	Cloisite 20A + Loxiol RV 123
Nível inicial (ml/g)	9	9	8
Nível após 24 horas - sem agitação (ml/g)	9	10	9
Nível após mais 24 horas - com agitação (ml/g)	21,5	16	15

	Cloisite Na + DINP	Cloisite Na + DIBP	Cloisite Na + Loxiol RV 123
Nível inicial (ml/g)	3	3,5	4
Nível após 24 horas - sem agitação (ml/g)	3	3,5	5
Nível após mais 24 horas - com agitação (ml/g)	3	4,5	5,5

5.2 Caracterização reológica

5.2.1 Reometria de placas paralelas

A análise reológica em reômetro *Haake Rheo Stress 1* de placas paralelas forneceu tanto as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, quanto a regressão destas curvas em função de modelos existentes para descrever o perfil reológico. Para determinar o comportamento de forma mais precisa, a escala gráfica escolhida foi a log-log. Em relação aos modelos existentes, optou-se pela análise de regressão com a equação da Lei de Potências, também denominada Lei de *Ostwald de Waele*. A justificativa desta escolha encontra-se no fato de que de uma forma geral, o comportamento do plastisol segue a Lei das Potências.

5.2.1.1 Análise das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento

As análises foram realizadas seguindo o envelhecimento da pasta, para verificar se o comportamento se alteraria ao longo do tempo. A análise das diferenças de comportamento a baixas taxas de cisalhamento será realizada ao se avaliar os resultados da viscosidade *Brookfield*. As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foram agrupadas fixando-se o teor de argila. Nas figuras 5.1 e 5.2 é possível observar o comportamento reológico após 2 horas e após 168 horas, dos experimentos com 2 partes de argila, tanto para a Cloisite sódica, quanto para a Cloisite 20A, para todos os meios esfoliantes, além da composição sem a nanocarga.

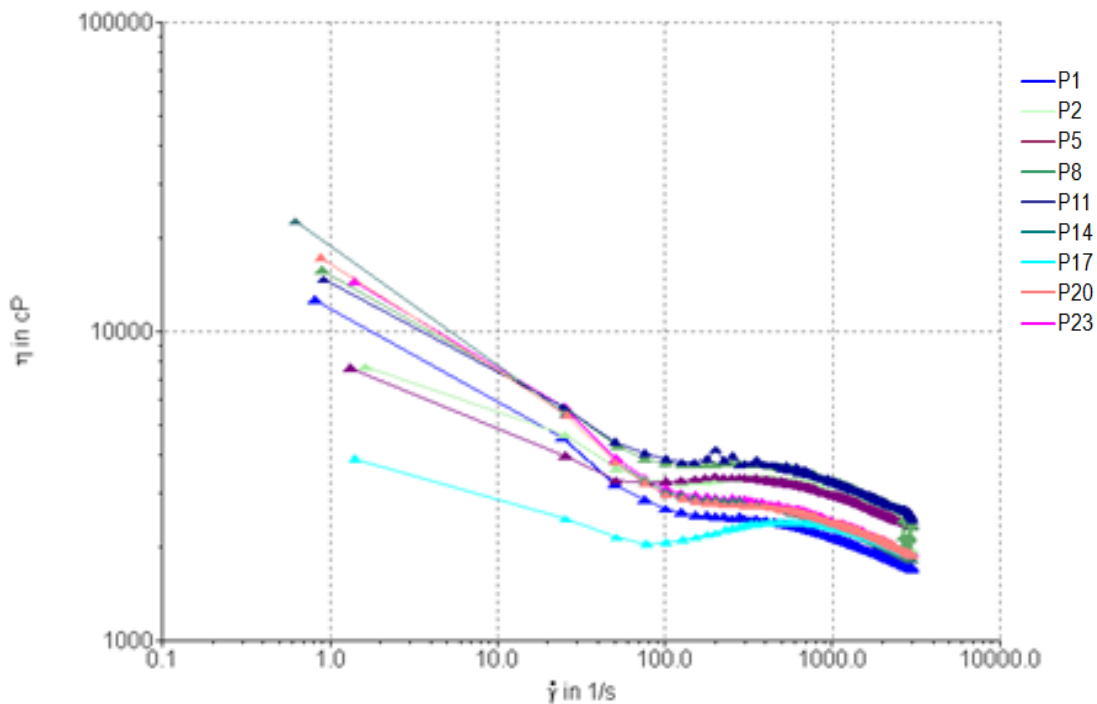


Figura 5.1 Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Amostras com 2 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 2 horas.

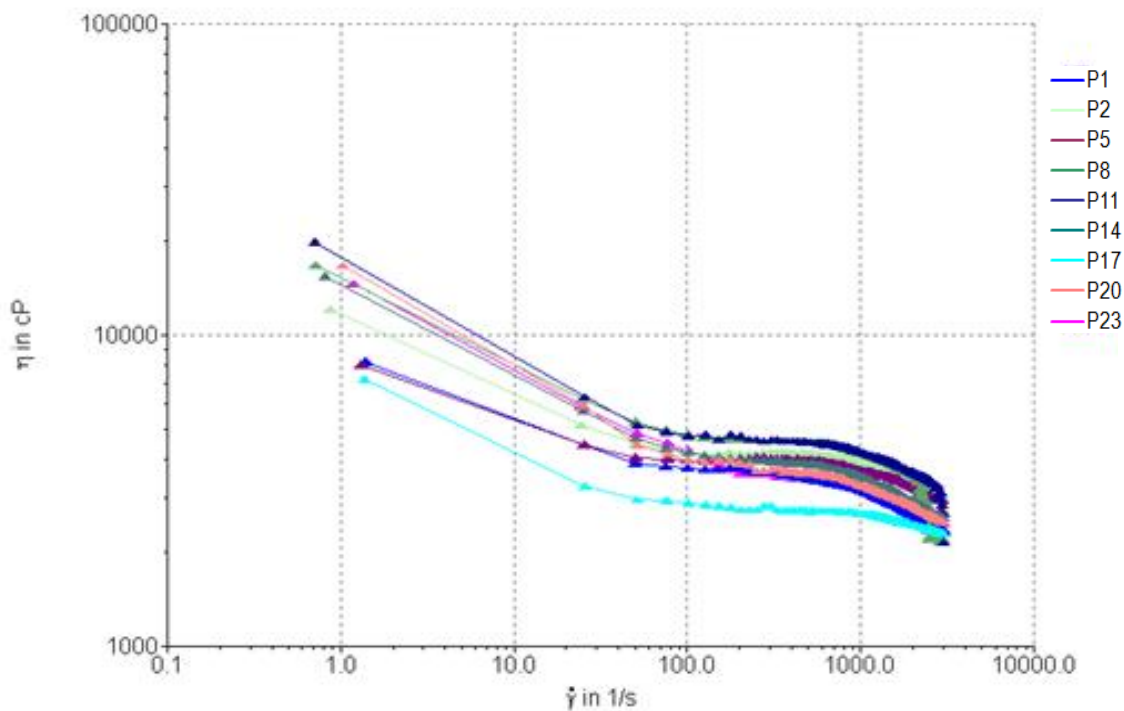


Figura 5.2 Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Amostras com 2 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 168 horas.

Na figura 5.1 é possível observar dados para materiais com duas horas de envelhecimento. Nesta situação, observa-se que especialmente a baixas taxas de cisalhamento, há diferenças significantes nos valores de viscosidade. Comparando-se este resultado com as curvas apresentadas na figura 5.2, que representam os resultados após 168 horas de envelhecimento, é possível verificar que o perfil de comportamento não se alterou significativamente, porém observa-se uma dispersão diferenciada dos resultados de viscosidade, indicando que os experimentos tiveram taxas de envelhecimento diferenciadas.

Nas figuras 5.3 e 5.4 é possível observar o comportamento reológico dos experimentos com 4 partes de argila, tanto para a Cloisite sódica, quanto para a Cloisite 20A, para todos os meios esfoliantes, além do experimento referência que foi o que não utilizou nanocarga.

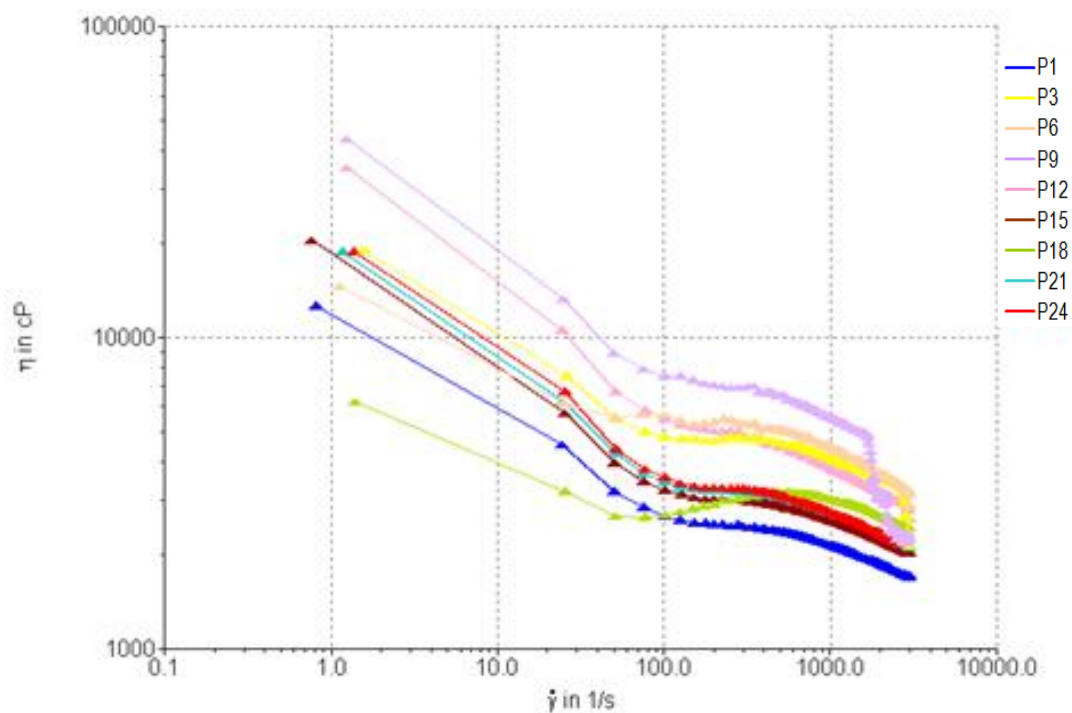


Figura 5.3 Viscosidade versus taxa de cisalhamento. Amostras com 4 partes de argila e composição sem nanocarga, envelhecidas 2 horas.

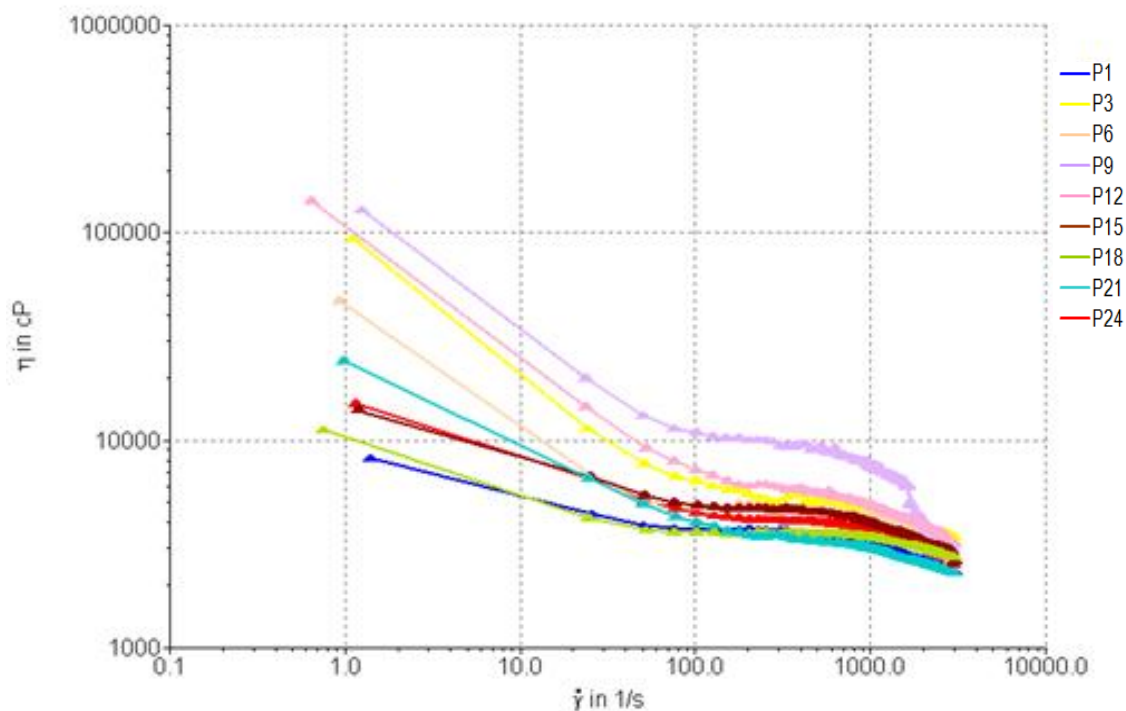


Figura 5.4 Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Amostras com 4 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 168 horas.

O comportamento foi similar ao encontrado para os experimentos com 2 partes de argila, tanto para o caso de 2 horas de envelhecimento, quanto para os resultados após 168 horas de envelhecimento. O comportamento reológico comparando-se dados após 2 horas e após 168 horas foi similar, diferenciando-se apenas na taxa de envelhecimento que aparentemente ocorreu de forma diferenciada para os experimentos. O mesmo comportamento foi observado para os experimentos com 6 partes de argila, como pode ser observado nas figuras 5.5 e 5.6.

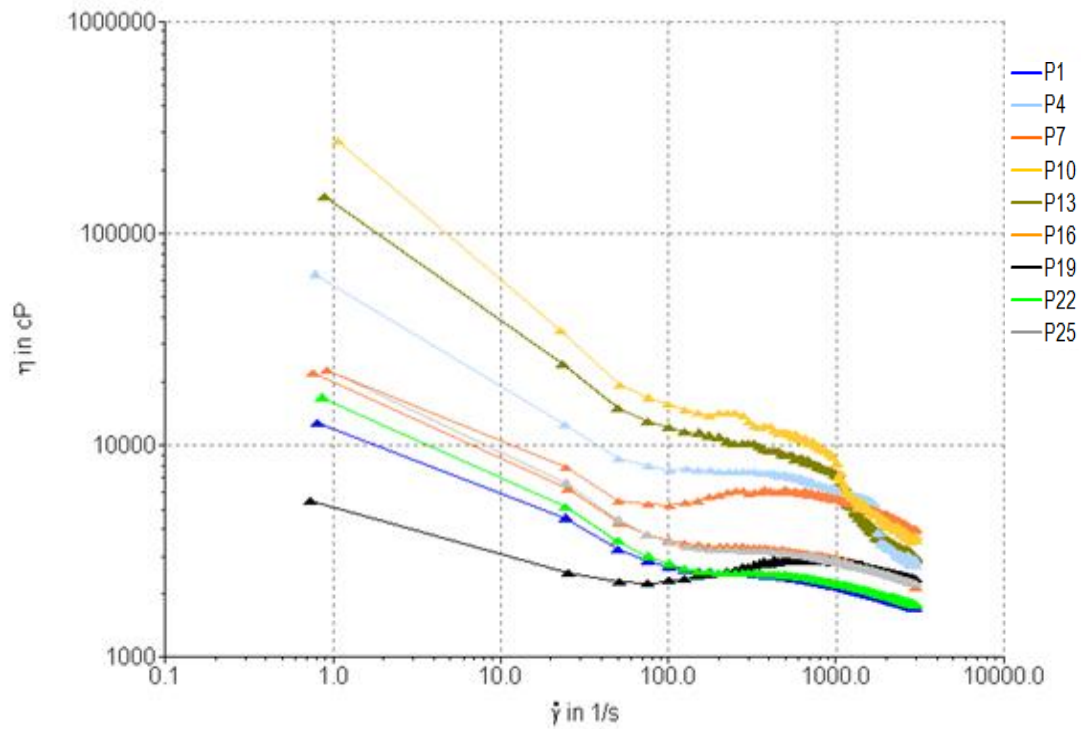


Figura 5.5 Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Amostras com 6 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 2 horas.

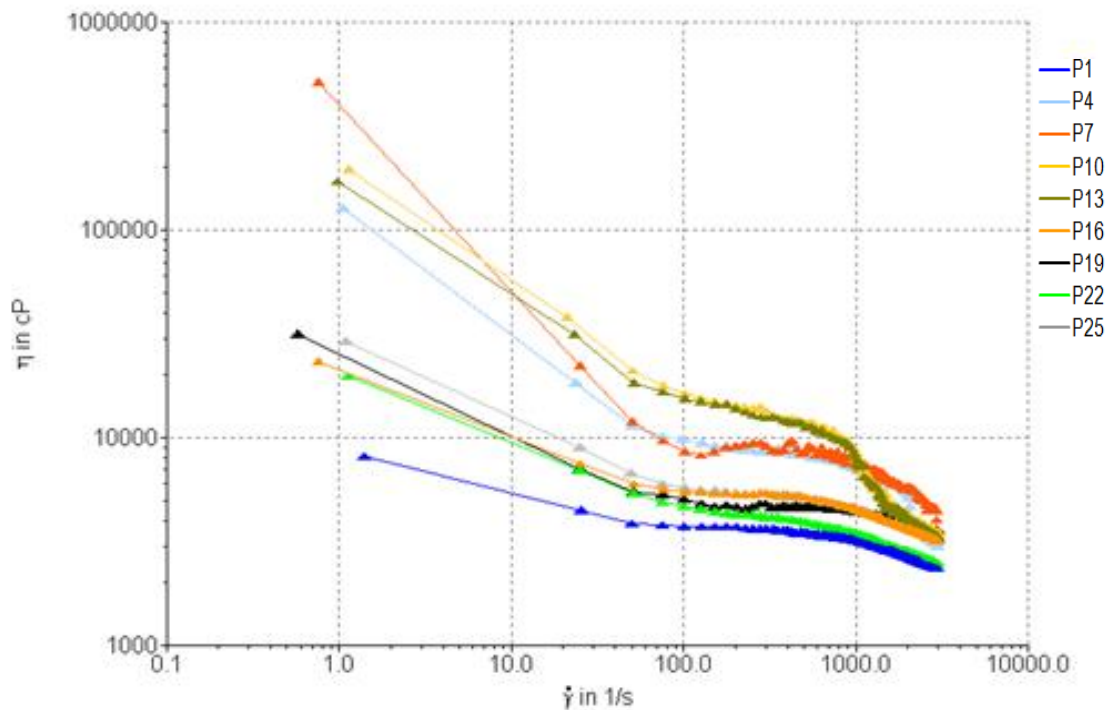


Figura 5.6 Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Amostras com 6 partes de argila e composição sem nanocarga envelhecidas 168 horas.

Para validar se a diferença na taxa de envelhecimento encontrada era estatisticamente significativa, foram realizadas análises de ANOVA, com os dados de percentual de envelhecimento. Foram estudados o efeito principal do meio esfoliante, do tipo de argila e da quantidade de argila e o efeito das interações do meio esfoliante com o tipo de argila, meio esfoliante com quantidade de argila e tipo de argila com quantidade de argila. A ANOVA permite identificar se existem interações entre os valores testados e quais os valores são estatisticamente significativos. Esta análise é realizada através do valor da estatística p, definido como sendo a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema quanto a observada em uma amostra. Para análise dos resultados, se o valor de p for menor do que o valor de significância escolhido de 0,1 será aceita a hipótese de que pelo menos uma das médias é diferente das demais. Se o valor de p for maior do que 0,1 será aceita a hipótese de que todas as médias são iguais.

Analisando-se os dados da estatística p listados na Tabela 5.2 e o gráfico da figura 5.7, pode-se concluir com 90% de confiança que apenas o efeito principal meio esfoliante teve contribuição estatisticamente significativa no envelhecimento do plastisol e que a diferença foi obtida na utilização do Loxiol RV123 como meio esfoliante, tendo apresentando envelhecimento mais elevado que os demais. Este resultado pode ser explicado pelo fato do Loxiol RV123 ser um redutor de viscosidade. Redutores de viscosidade são normalmente utilizados em aplicações de plastisóis onde é necessário o preenchimento de moldes complexos ou na confecção de produtos com maior dureza. Quimicamente, os redutores são moléculas pouco polares, que possuem baixa interação com o PVC, uma vez que uma alta interação causaria a dissolução da resina, causando elevação da viscosidade. Sendo assim, podemos explicar o maior envelhecimento do plastisol com uso do Loxiol RV123, justamente pela sua baixa interação inicial, ou seja, ao longo do tempo, o efeito da desaglomeração e preenchimento dos poros dos aglomerados serão mais significativos do que para os demais plastificantes.

Tabela 5.2 Valores da estatística p dos efeitos principais para percentual de envelhecimento do plastisol

Efeitos	Valor da estatística p para percentual de envelhecimento do plastisol
Efeito principal meio esfoliante	0,001
Efeito principal tipo de argila	0,499
Efeito principal teor de argila	0,497

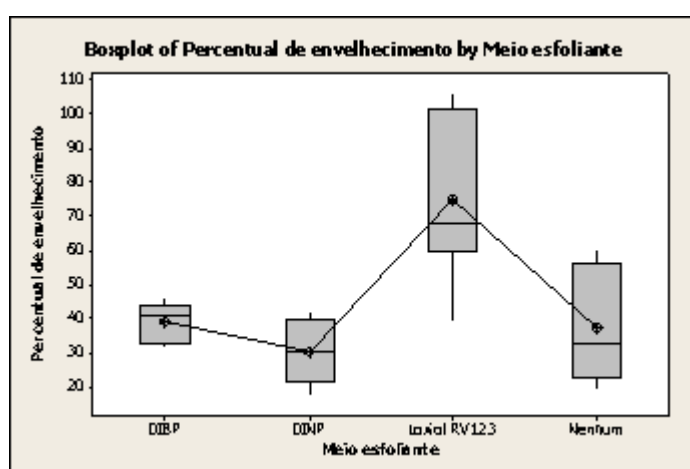


Figura 5.7 Influência do efeito principal meio esfoliante no percentual de envelhecimento do plastisol

Analisando-se os gráficos para os efeitos principais tipo de argila e teor de argila utilizada, figuras 5.8 e 5.9, apesar destes efeitos não terem sido estatisticamente significantes com 90% de confiança, observa-se uma tendência da argila Cloisite 20A apresentar uma maior dispersão dos resultados que a Cloisite Na⁺ e de um aumento da dispersão com aumento do teor de argila utilizado.

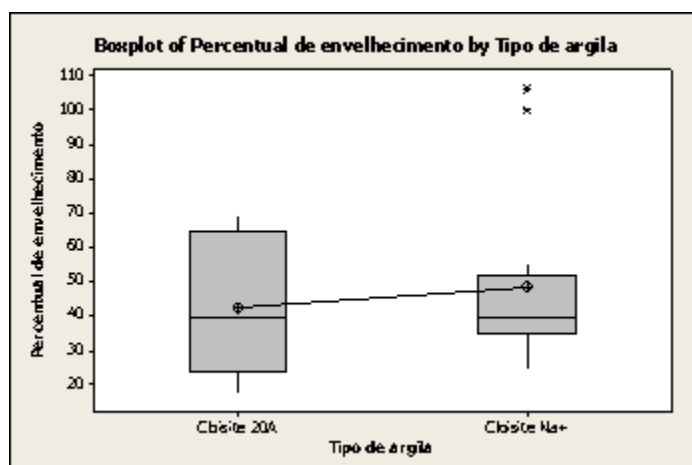


Figura 5.8 Influência do efeito principal tipo de argila no percentual de envelhecimento do plastisol

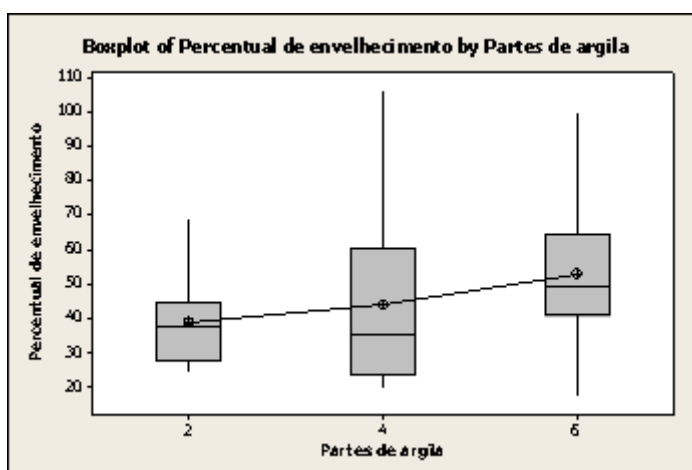


Figura 5.9 Influência do efeito principal teor de argila no percentual de envelhecimento do plastisol

Em relação ao efeito das interações, analisando-se os dados encontrados na Tabela 5.3, pode-se concluir com 90% de confiança que nenhuma das interações são estatisticamente significantes para o envelhecimento da pasta.

Tabela 5.3 Valores da estatística p do efeito das interações para percentual de envelhecimento do plastisol

Efeitos	Valor estatística p para percentual de envelhecimento do plastisol
Efeito interação meio esfoliante X tipo de argila	0,860
Efeito interação meio esfoliante X teor de argila	0,268
Efeito interação tipo de argila X teor de argila	0,474

Analisando-se a figura 5.10, o gráfico da interação do meio esfoliante com o tipo de argila, observa-se uma tendência, no caso do uso do Loxiol RV123 na dispersão da Cloisite Na⁺, em se obter um maior grau de dispersão dos resultados do percentual de envelhecimento. Esta maior dispersão com a argila Cloisite Na⁺ ocorreu pelo fato do seu percentual de envelhecimento com 2 partes de argila sódica ter sido na ordem de 39%, enquanto este percentual se elevou para 100% com quantidade superior de argila, demonstrando que uma maior quantidade desta argila se faz necessária para favorecer a desaglomeração e preenchimento dos poros dos aglomerados. No caso do uso do Loxiol do RV 123 na dispersão na Cloisite 20A, observou-se uma dispersão baixa do percentual de envelhecimento variando de 66% a 69% em função do teor de argila utilizado, representando uma tendência da desaglomeração independentemente da quantidade de argila utilizada.

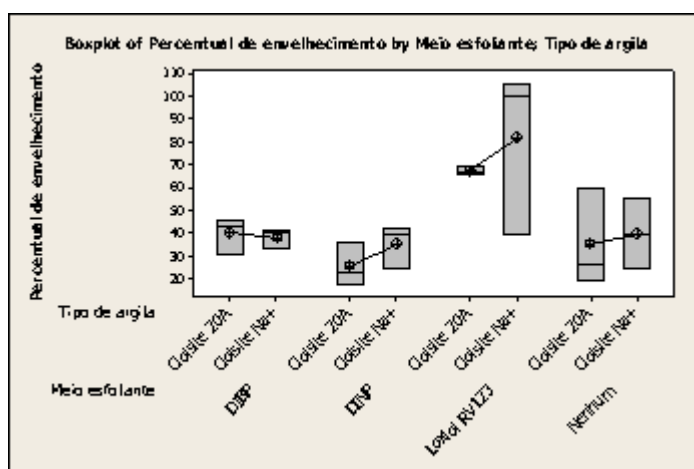


Figura 5.10 Influência da interação meio esfoliante com tipo de argila no envelhecimento do plastisol

Analisando-se o gráfico para a interação do meio esfoliante com a quantidade de argila, figura 5.11, observa-se uma tendência no caso do uso do Loxiol RV123 no aumento da dispersão dos resultados com o aumento do teor de argila utilizado. Como observado no caso anterior, esta variação ocorreu apenas ao se utilizar a Cloisite sódica.

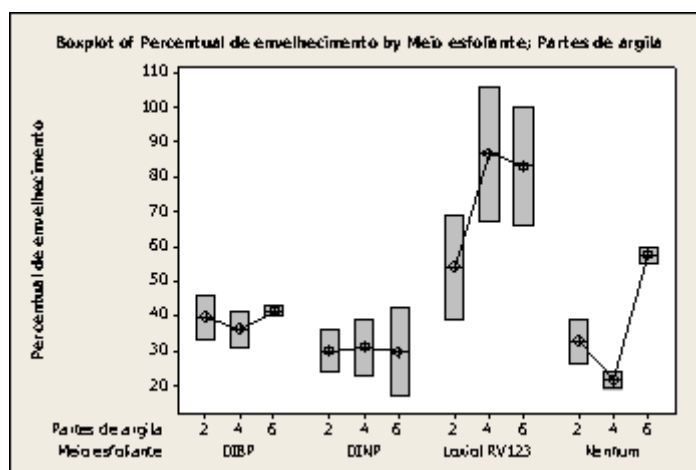


Figura 5.11 Influência da interação meio esfoliante com quantidade de argila no envelhecimento do plastisol

Analisando-se o gráfico para a interação do tipo com a quantidade de argila, figura 5.12, observa-se uma tendência de maior dispersão dos resultados, no caso do uso da argila Cloisite Na⁺, com o aumento do teor de argila utilizado.

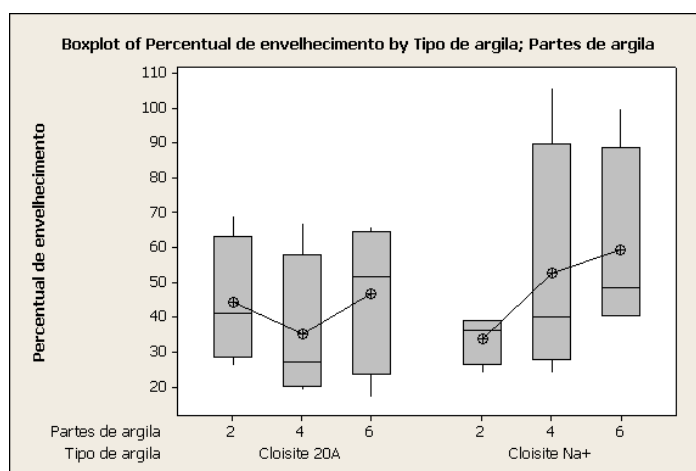


Figura 5.12 Influência da interação tipo com quantidade de argila no envelhecimento do plastisol

5.2.1.2 Análise de regressão

Em relação a regressão das curvas seguindo os modelos reológicos da Lei de Potências, o objetivo foi identificar se o uso de argila e seu método de esfoliação influenciaram no grau de pseudoplasticidade da pasta, uma vez que este é um requisito crítico para o cliente. Os dados utilizados foram os obtidos após 2 horas. Para esta análise, utilizou-se modelo matemático de Ostwald-de-Waele definido como:

(5.1)

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \text{ ou } \eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

com $n < 1$ para o caso dos pseudoplasticos e com $n > 1$ para o caso dos fluidos dilatantes. Inicialmente, foi analisado o valor de r , coeficiente amostral de correlação, das regressões de cada experimento, para verificar se o modelo escolhido representava adequadamente o respectivo perfil reológico. Todos os experimentos, com exceção dos experimentos 17, 18 e 19, apresentaram valor de r superior a 0,90, indicando elevada correlação. Os experimentos 17, 18 e 19 são os experimentos com 2, 4 e 6 partes de argila Cloisite Na⁺ com meio esfoliante Loxiol RV123. Nestes casos, foi realizada nova regressão, utilizando-se como modelo matemático a equação de fluido de Bingham. Em todos os três casos, apresentaram um aumento da correlação com o modelo de Bingham do que com o modelo de Ostwald-de-Waele, indicando uma tendência de apresentar uma tensão crítica de cisalhamento. Em suspensões concentradas, a elevada concentração de partícula e a forte interação entre elas, favorece o comportamento não-newtoniano.

Em relação a análise dos resultados, todos os experimentos apresentaram valor de n inferiores a 1, indicando pseudoplasticidade. Os dados foram utilizados para cálculo estatístico para identificar se havia diferença estatisticamente significativa entre os resultados. Para todos os efeitos

principais estudados, o único que se mostrou significativo do ponto de vista estatístico foi o agente esfoliante com valor da estatística p de 0,092. Pela análise da figura 5.13 é possível verificar que o uso do meio esfoliante Loxiol RV123 elevou o valor de n, ou seja, tornou a pasta menos pseudoplástica em relação aos demais meios esfoliantes.

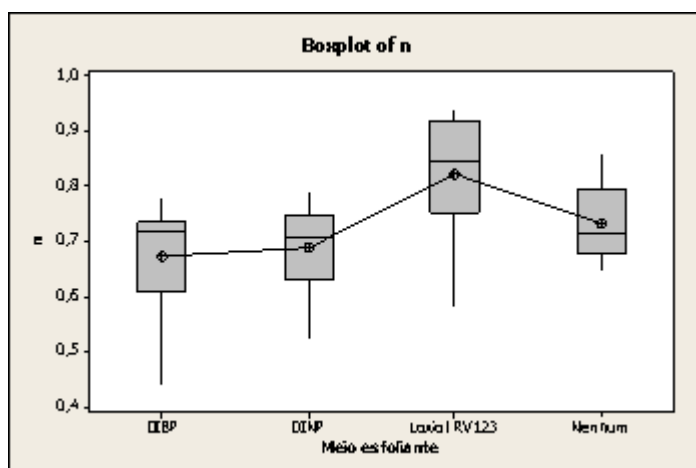


Figura 5.13 Valor de n em função do efeito principal meio esfoliante

Em relação a análise da interações, a única que apresentou diferença de resultados de n estatisticamente significativa foi a interação do tipo de argila com a quantidade de argila utilizada, tendo apresentado um valor da estatística p de 0,025. Pela análise da figura 5.14 é possível verificar que para o caso da argila Cloisite 20A, o aumento da quantidade de argila utilizada, reduziu o valor médio de n, ou seja, aumentou o grau de pseudoplasticidade da pasta. Já para o caso da argila Cloisite Na+, ocorreu um aumento do valor médio de n com o aumento da quantidade de argila utilizada, indicando uma redução da pseudoplasticidade. Sendo assim concluí-se que a pseudoplasticidade é potencializada com o uso da argila Cloisite 20A com 6 partes de argila. O tipo de interação entre a argila Cloisite 20A e a matriz polimérica acarretou numa maior elevação do que a baixas taxas de cisalhamento do que a alta taxas, aumentando assim a pseudoplasticidade.

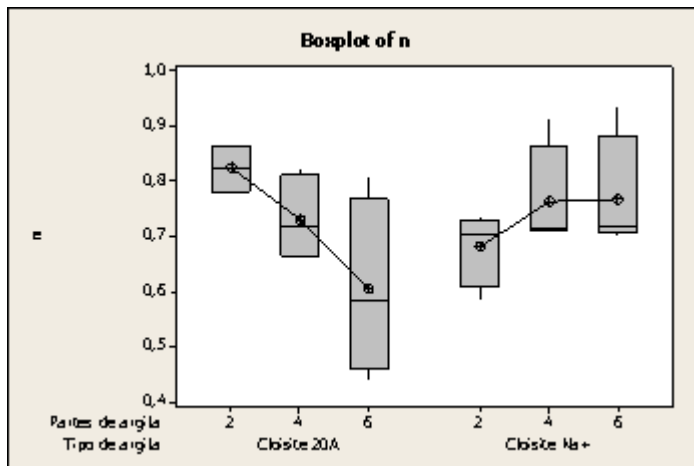


Figura 5.14 Valor de n em função da interação do tipo de argila com a quantidade de argila

5.2.2 Viscosidades *Brookfield* e *Severs*

A Tabela 5.4 apresenta um resumo dos fatores estudados nas diferentes formulações de PVC-nanoargila preparadas, com os respectivos resultados obtidos para a viscosidade *Brookfield* e *Severs* medidas após 2 horas a temperatura de 23°C.

Tabela 5.4 Fatores estudados nas diferentes formulações de PVC-argila com os respectivos resultados de viscosidade *Brookfield* e *Severs*

N° experimento	Meio esfoliante	Tipo de argila	Concentração de argila	Viscosidade <i>Brookfield</i> (cP)	Viscosidade <i>Severs</i> (cP)
P1	Nenhum	Nenhum	0	8450	3119
P2	Nenhum	Cloisite 20A	2	8550	4222
P3	Nenhum	Cloisite 20A	4	17400	6833
P4	Nenhum	Cloisite 20A	6	32350	10695
P5	Loxiol RV123	Cloisite 20A	2	5150	4189
P6	Loxiol RV123	Cloisite 20A	4	10050	5944
P7	Loxiol RV123	Cloisite 20A	6	11600	11985
P8	DIBP	Cloisite 20A	2	10950	4703
P9	DIBP	Cloisite 20A	4	36650	8755
P10	DIBP	Cloisite 20A	6	80600	14803
P11	DINP	Cloisite 20A	2	11250	5651
P12	DINP	Cloisite 20A	4	26500	5441
P13	DINP	Cloisite 20A	6	76000	14327
P14	Nenhum	Cloisite Na+	2	9850	3393
P15	Nenhum	Cloisite Na+	4	10850	3492
P16	Nenhum	Cloisite Na+	6	11200	3824
P17	Loxiol RV123	Cloisite Na+	2	3200	3302
P18	Loxiol RV123	Cloisite Na+	4	3350	4006
P19	Loxiol RV123	Cloisite Na+	6	3550	4261
P20	DIBP	Cloisite Na+	2	10000	3323
P21	DIBP	Cloisite Na+	4	11450	3461
P22	DIBP	Cloisite Na+	6	9450	3061
P23	DINP	Cloisite Na+	2	11100	3386
P24	DINP	Cloisite Na+	4	12150	3611
P25	DINP	Cloisite Na+	6	13600	4174

5.2.2.1 Análise Gráfica – Viscosidade *Brookfield*

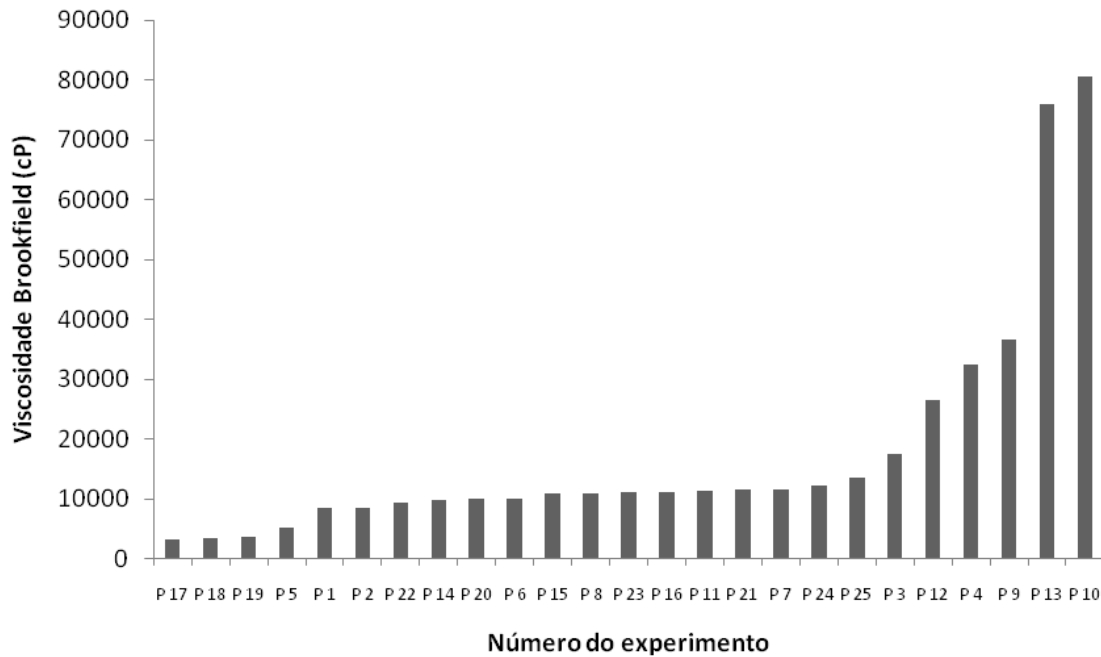


Figura 5.15 Viscosidade *Brookfield* após 2 horas para as amostras preparadas.

É possível verificar pela figura 5.15, que os experimentos apresentaram resultados de viscosidade em uma ampla faixa de valores. Avaliando-se o primeiro grupo de resultados, compostos pelos experimentos P17, P18, P19 e P5, observa-se que a viscosidade *Brookfield* variou entre 3.000 a 5.000 cP resultado este, inferior os experimento P1 que corresponde ao experimento sem uso de nanoargila. Estes resultados são correspondentes aos experimentos com 2 partes de Cloisite 20A e os com 2, 4 e 6 partes de Cloisite Na+ todos com o Loxiol RV123 como meio esfoliante. O segundo grupo de resultados reuniu os experimentos com viscosidade *Brookfield* em torno de 8.000, ou seja, os experimentos P1 e P2 que compõe experimento sem uso de nanoargila e com 2 partes de argila Cloisite 20A sem nenhum meio esfoliante. O terceiro grupo, reuniu resultados na faixa de 10.000 a 14.000, compostos

pelos experimentos, P6,P7,P8,P11,P14,P15,P16,P20,P21,P22,P23,P24 e P25, que são os experimentos com 4 e 6 partes de argila Cloisite 20A com esfoliante Loxiol, 2 partes de Cloisite 20A com esfoliantes DINP e DIBP e os experimentos com 2,4 e 6 partes de argila Na+ com os esfoliantes DIBP e DINP e sem nenhum meio esfoliante. O quarto grupo foi o experimento P3 com 4 partes de Cloisite 20A sem nenhum meio esfoliante, que apresentou resultado na faixa de 17.000. O quinto grupo com viscosidade entre 30.000 e 40.000, reuniu os experimentos P4, P9 e P12 constituídos pelos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A sem nenhum meio esfoliante e com 4 partes de Cloisite 20A, com os esfoliantes DIBP e DINP. O sexto grupo na faixa de 80.000 foram dos experimentos P10 e P13, de 6 partes de argila Cloisite 20A e esfoliantes DIBP e DINP.

Resumindo, temos o seguinte quadro, apresentado na Figura 5.16:

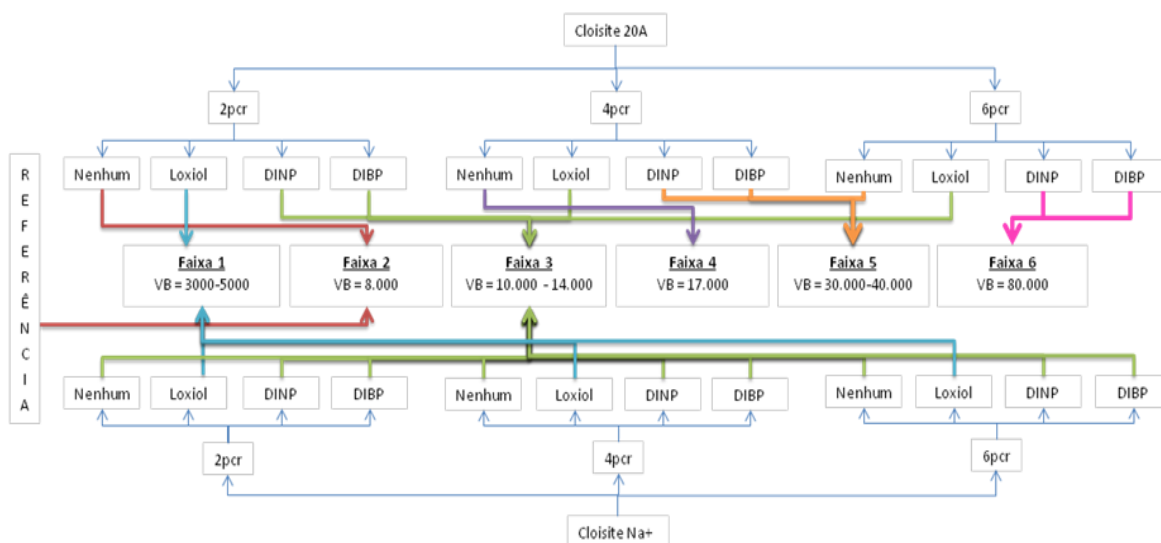


Figura 5.16 Fluxograma das faixas de viscosidade *Brookfield* em função dos experimentos

5.2.2.2 Análise Estatística – Viscosidade *Brookfield*

Para verificar se estas diferenças observadas na análise gráfica eram realmente significantes, realizou-se um estudo estatístico. Neste estudo, verificou-se o efeito dos fatores principais: meio esfoliante, tipo de argila e teor de argila e as interações duplas entre estes efeitos: meio esfoliante X tipo de argila; tipo de argila X teor de argila e meio esfoliante X teor de argila. A análise foi feita analisando-se o valor da estatística p. Considerando-se que os experimentos não foram realizados com réplica, optou-se por um nível de certeza de 90%, ou seja, considerar como significativo os efeitos que obtiverem um valor de P menor do que 0,1. Valores maiores que 0,1 indicarão que a variação não é devida a variação natural do processo, podendo-se afirmar com 90% de confiança que há diferença estatisticamente significativa entre os valores obtidos.

A figura 5.17 apresenta o gráfico dos resultados de viscosidade *Brookfield* em função do meio esfoliante. A análise da figura 5.17, indica uma tendência do Loxiol RV123 para a redução da viscosidade *Brookfield*, inclusive com menor dispersão dos resultados obtidos, com média menor que os demais. Também foi observada uma tendência que o não uso de meio esfoliante acarretou em elevação da viscosidade, porém com menor intensidade, sendo que para 2 partes de argila apresentou resultado na mesma faixa da composição sem a nanocarga. Porém, ao se realizar o estudo de variância para este fator, obteve-se o valor da estatística p de 0,274, indicando que este fator não é estatisticamente significativo com 90% de confiança.

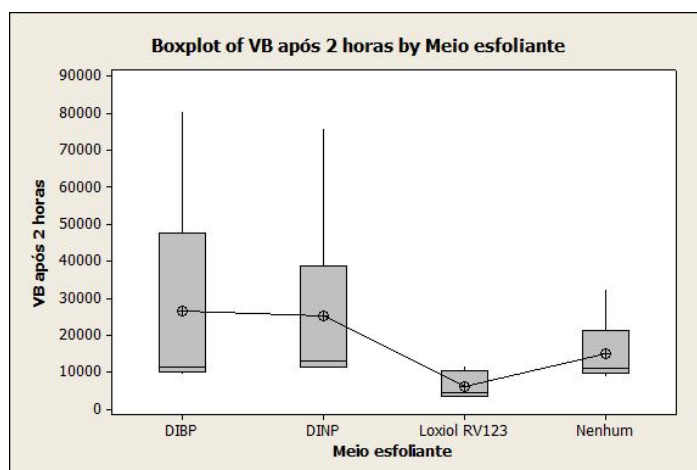


Figura 5.17 Viscosidade *Brookfield* após 2 horas em função do meio esfoliante utilizado

As figuras 5.18 e 5.19 apresentam o gráfico tipo das interações do meio esfoliante com o tipo de argila e com a concentração de argila respectivamente. Ao se realizar o estudo de variância para estas interações, obteve-se o valor da estatística p de 0,515 e 0,923, indicando que estas interações não são estatisticamente significantes com 90% de confiança. Observando-se o gráfico 5.18 do efeito da interação meio esfoliante com o tipo de argila, é possível verificar que os resultados da viscosidade *Brookfield* com Cloisite NA+ não apresentaram grande dispersão dos resultados, sendo que para todas as concentrações utilizadas, o resultado obtido com esfoliante Loxiol RV123 foram na faixa inferior a composição sem nanoargila. Já no caso da Cloisite 20A, os meios esfoliantes DIBP e DINP, apresentaram resultados similares com uma grande dispersão dos valores, enquanto o Loxiol RV123 apresentou uma dispersão muito menor, com resultados concentrados da faixa inferior das viscosidades obtidas, sendo que com 2 partes de argila, acarretou em viscosidade inferior a da referência e nas demais concentrações, sempre resultada em viscosidades em faixas inferiores aos resultados dos demais meios esfoliantes. Essa dispersão do DINP e DIBP poderia explicar o fato de não poder se afirmar estatisticamente com 90% de confiança que o efeito do meio de dispersão é significativo. Sendo assim, sem comprovação estatística com 90% de confiança, pode-se completar a avaliação relatando que os meios esfoliantes que potencializaram o efeito da elevação da viscosidade com o uso

da Cloisite 20A, foram o DIBP e DINP, apesar de se esperar que fosse maior para o DINP.

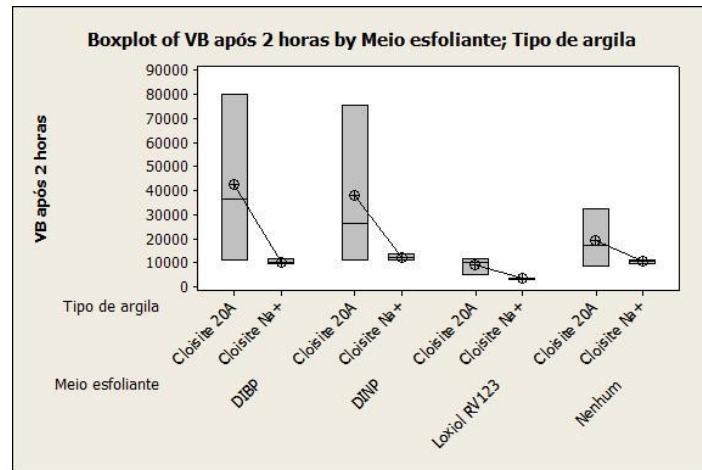


Figura 5.18 Viscosidade *Brookfield* após 2 horas em função do meio esfoliante utilizado e do tipo de argila utilizada

Analisando-se o gráfico 5.19 para o efeito da interação do meio esfoliante com a concentração de argila, observa-se que para o caso do DIBP e DINP, ocorreu um considerável aumento da dispersão dos resultados com o aumento da concentração de argila utilizada.

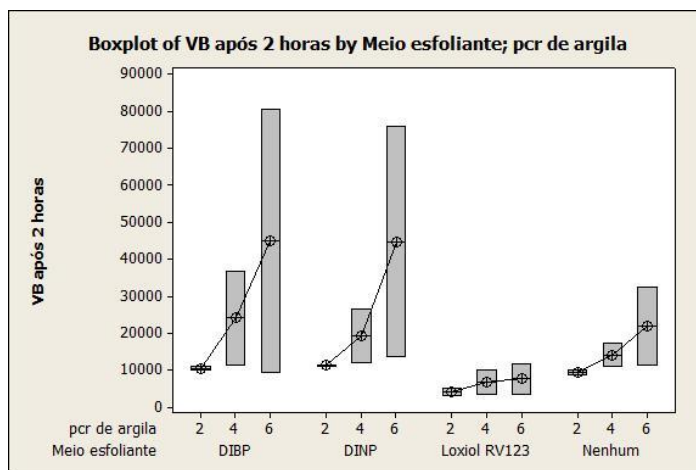


Figura 5.19 Viscosidade *Brookfield* após 2 horas em função do meio esfoliante utilizado e do teor de argila utilizado

As figuras 5.20 e 5.21 apresentam os gráficos dos resultados de viscosidade *Brookfield* após 2 horas em função do tipo e concentração de

argila. Ao se realizar o estudo de variância para estes fatores, obteve-se o valor da estatística p de 0,025 e 0,100, indicando que o tipo de argila e a concentração utilizada são estatisticamente significantes com 90% de confiança, confirmando o que indica a análise gráfica. O diferencial de aumento de viscosidade foi obtido ao se utilizar a Cloisite 20A, uma vez que a Cloisite Na⁺ apresentou resultado similar a referência. Em relação a concentração utilizada, pode-se afirmar que quanto maior o teor utilizado, maior a Viscosidade *Brookfield* dentro da faixa estudada.

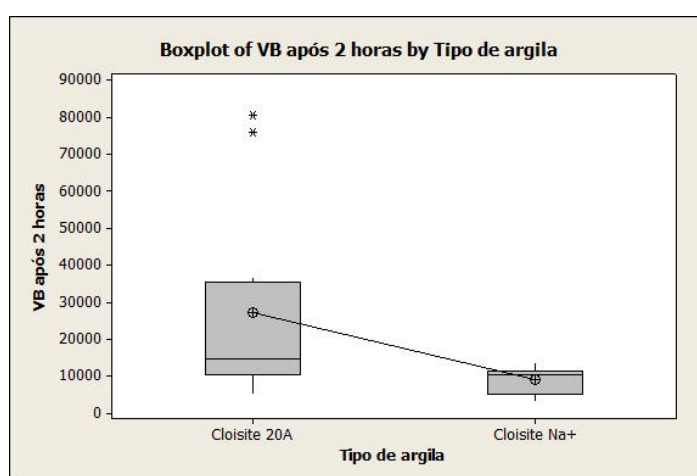


Figura 5.20 Viscosidade *Brookfield* após 2 horas em função do tipo de argila utilizada

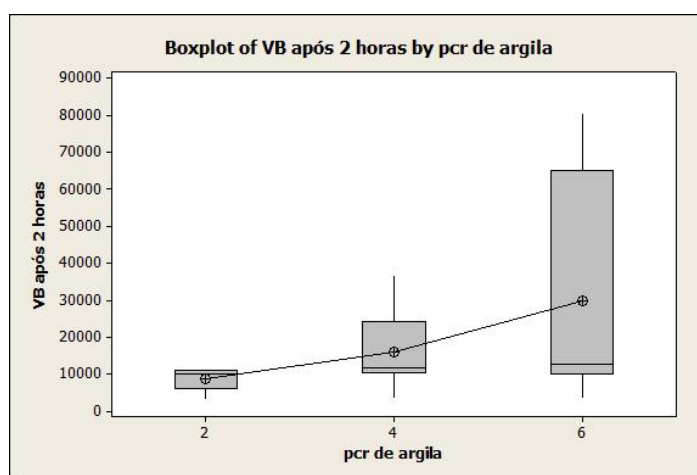


Figura 5.21 Viscosidade *Brookfield* após 2 horas em função do teor de argila utilizado

Ao se realizar o estudo de variância para interação do tipo de argila com a concentração utilizada, obteve-se o valor da estatística p de 0,041, indicando que a interação é estatisticamente significativa com 90% de confiança. Ou seja,

o efeito da elevação da Viscosidade *Brookfield* é dependente não só da concentração, nem só do tipo de argila, porém de uma interação entre estas duas variáveis. Na análise gráfica desta interação, figura 5.22, observa-se um aumento significativo da viscosidade *Brookfield* em função do aumento do teor utilizado no caso da Cloisite 20A, o que não foi observado para o caso da Cloisite Na+.

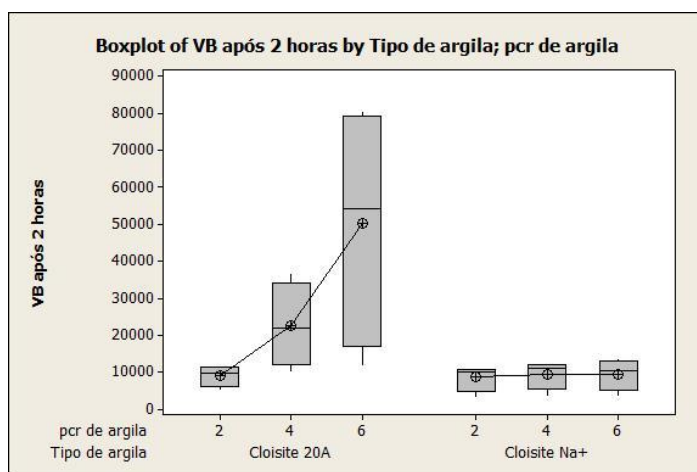


Figura 5.22 Viscosidade *Brookfield* após 2 horas em função do tipo e teor de argila utilizados

Uma explicação para os resultados obtidos está no fato de que existem duas maneiras de se alterar a viscosidade inicial de um plastisol. Uma das maneiras é através da alteração do tamanho médio e da distribuição de tamanho das partículas. A outra forma é através da repulsão eletrostática entre as partículas. Como os dois tipos de nanoargila utilizados possuem distribuição de tamanhos de partículas relativamente próximos, acredita-se que a elevação da viscosidade tenha sido decorrente das interações eletrostáticas entre a superfície das partículas de PVC e a superfície da nanoargila organicamente modificada. Conforme foi aumentando a concentração de argila organicamente modificada, e conseqüentemente a quantidade de cátions alquil amônio, acredita-se ter aumentado a repulsão eletrostática destes cátions com as moléculas de emulsificantes da superfície do polímero, aumentando assim a sua viscosidade. Na repulsão eletrostática entre partículas, predominam o fenômeno de energia de superfície, espessura da dupla camada e efeitos potenciais da adsorção especificamente influenciada pelo pH e concentração

de íons e sais complexantes. Aditivos poliméricos que adsorvam na superfície podem modificar suas propriedades reológicas. A ligação de adsorção pode ser predominantemente eletrostática, covalente, de hidrogênio ou de outra natureza. A adsorção química ocorre apenas em sítios específicos caracterizada por ligações químicas primárias (iônicas ou covalentes). Adsorção eletrostática não é seletiva quanto a determinados sítios, bastando apenas que haja atração entre cargas opostas. Aumento da interação eletrostática gera maior nível de desordem e de colisões entre as partículas, favorecendo maior interação entre elas, ocasionando em um aumento da viscosidade.

5.2.2.3 Viscosidade Severs – Análise Gráfica

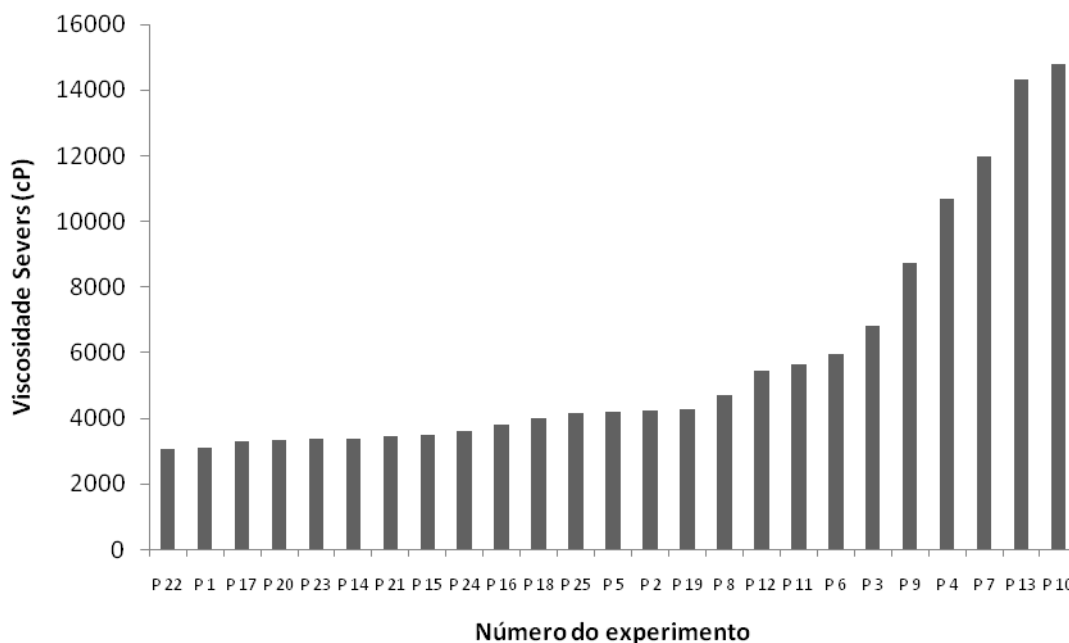


Figura 5.23 Viscosidade Severs após 2 horas para amostras preparadas

Analisando-se a figura 5.23, é possível verificar que o primeiro grupo de resultados, agrupou os experimentos com viscosidade Severs entre 3.000 a

4.500, ou seja, os experimentos P1, sem uso de nanoargila, P2 e P5, que são os experimentos com 2 partes de Cloisite 20A com o Loxiol RV123 como meio esfoliante e sem nenhum meio esfoliante, e os experimentos P14, P15, P16, P17, P18, P19, P20, P21, P22, P23, P24 e P25 que são todos os experimentos com 2, 4 e 6 partes de argila Cloisite Na+. A segunda faixa agrupou os experimentos com viscosidade *Severs* entre 4.700 e 7.000, ou seja, os experimentos P3, P6, P8, P11 e P12 que compõem experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A com os esfoliantes DIBP e DINP e com 4 partes utilizando o Loxiol RV123 e DINP. O terceiro grupo, reuniu resultados na faixa de 8.700 a 11.000, composto pelos experimentos, P4 e P9 que são os com 4 partes de Cloisite 20A com esfoliante DIBP e com 6 partes sem uso de nenhum meio esfoliante. O quarto grupo reuniu resultados na faixa de 12.000 a 15.000 composto pelos experimentos P7, P10 e P13 que são os com 6 partes de argila Cloisite 20A com os esfoliantes Loxiol RV123, DINP e DIBP.

Resumindo, temos o seguinte quadro, apresentado na Figura 5.24:

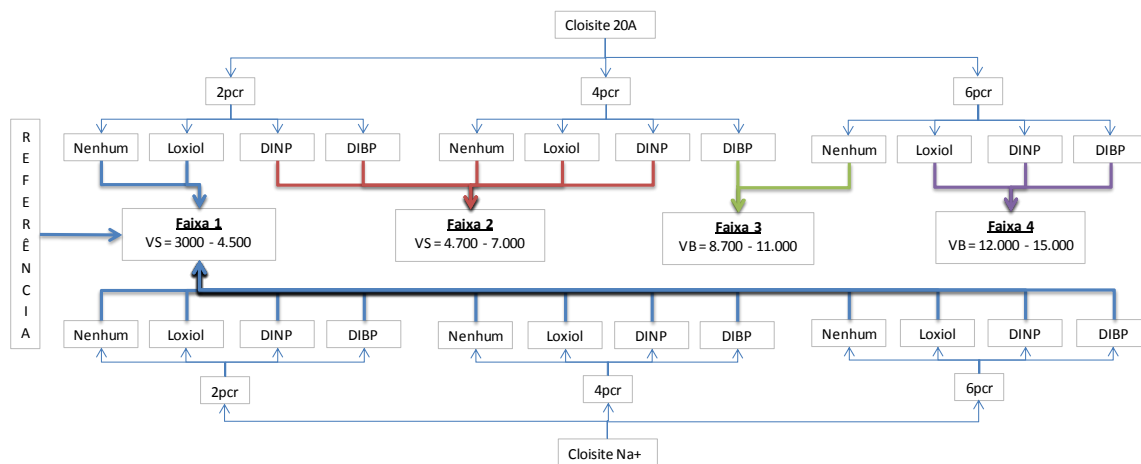


Figura 5.24 Fluxograma das faixas de viscosidade *Severs* em função dos experimentos

5.2.2.4 Análise Estatística – Viscosidade *Severs*

A figura 5.25 apresenta o gráfico dos resultados de viscosidade *Severs* em função do meio esfoliante. Ao se realizar o estudo de variância para este fator, obteve-se o valor da estatística p de 0,971, indicando que este fator não é estatisticamente significativo com 90% de confiança, apesar da análise exclusivamente gráfica indicar aparentemente uma diferenciação de resultados para o caso da argila Cloisite 20A para os diversos meios esfoliantes.

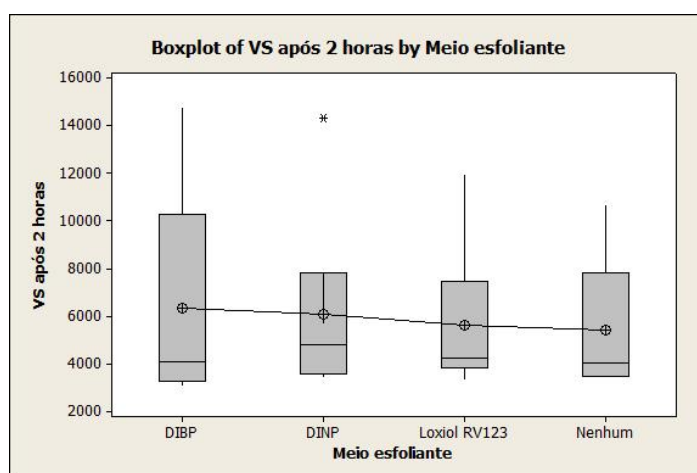


Figura 5.25 Viscosidade *Severs* após 2 horas em função do meio esfoliante

Ao se analisar o efeito das suas interações, o estudo de variância indicou que tanto a interação do meio esfoliante com o tipo de argila, quanto com a concentração, não é estatisticamente significativa com 90% de confiança, uma vez que os valores da estatística p obtidos foram de 0,880 e 0,999 respectivamente. No caso da interação do meio esfoliante com tipo de argila, observa-se que a Cloisite 20A apresentou maior dispersão dos resultados e também uma tendência dos experimentos que não utilizaram meio esfoliante de acarretar em valores de viscosidade *Severs* na faixa inferior aos demais resultados encontrados. Também foi possível verificar que a Cloisite

Na+ apresentou uma dispersão muito pequena, conforme pode ser observado na figura 5.26. No caso da interação meio esfoliante com a concentração de argila, observou-se que houve um aumento da dispersão dos resultados, quanto maior fosse o teor, conforme figura 5.27. No caso da Cloisite 20A, os meios esfoliantes utilizados apresentaram comportamento diferenciado, em função da concentração de argila utilizada, sendo que o DIBP, sempre apresentou resultados na faixa mais elevada do grupo de concentração de argila em que se encontrava.

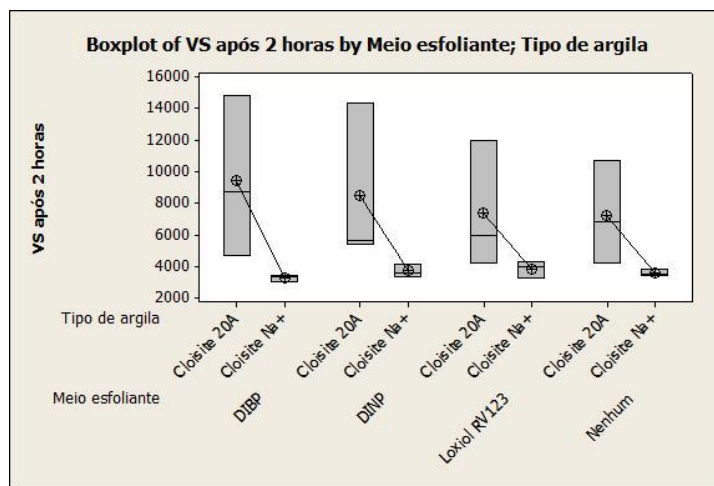


Figura 5.26 Viscosidade Severs após 2 horas em função do meio esfoliante e tipo de argila

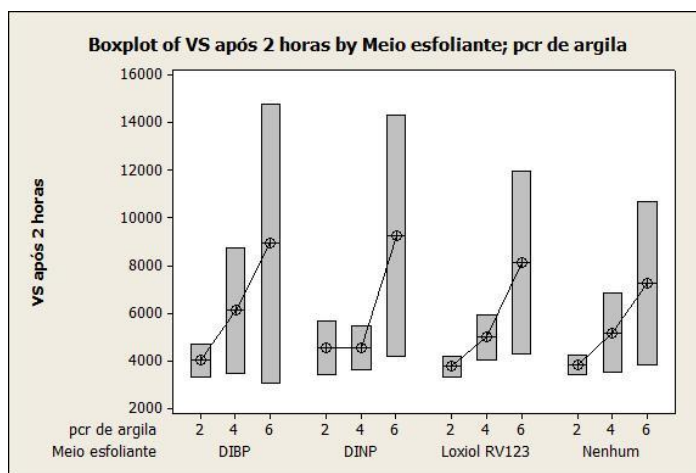


Figura 5.27 Viscosidade Severs após 2 horas em função do meio esfoliante e concentração de argila

Em relação ao tipo de argila, pode-se afirmar com 90% de confiança que a argila utilizada altera o valor da viscosidade *Severs*, uma vez que o valor da estatística *p* obtido para este fator foi de 0,001. Neste caso, o diferencial de aumento de viscosidade foi obtido ao se utilizar a Cloisite 20A, como pode ser observado na figura 5.28, uma vez que para o caso da argila Cloisite Na+, não houve alteração de resultado em nenhuma das situações estudadas, tendo todos eles ficado muito próximos ao valor de referência.

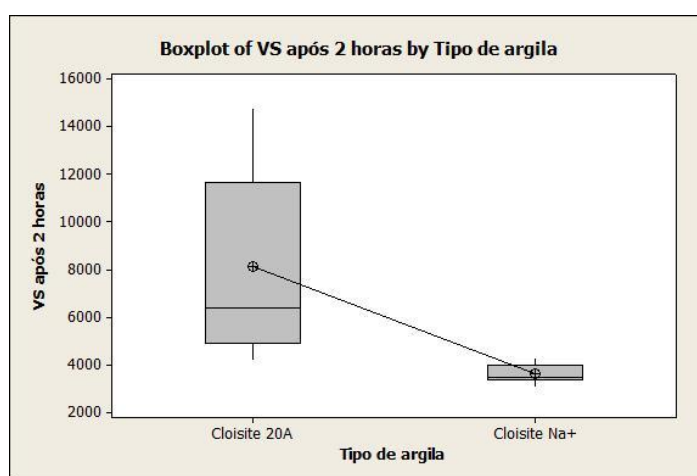


Figura 5.28 Viscosidade *Severs* após 2 horas em função do tipo de argila

Em relação à concentração de argila utilizada, pode-se afirmar com 90% de confiança que o mesmo é significativo, pois o valor da estatística *p* obtido foi de 0,031. Para a faixa estudada, maior será a elevação de viscosidade *Severs*, quanto maior for o teor de argila utilizado. Concluí-se também que a interação entre ao teor de argila e o tipo de argila utilizado é significativa, com valor da estatística *p* de 0,000. Isto significa que não apenas cada uma destas variáveis é significativa isoladamente, mas que o efeito de ambas é influenciado pelo nível em que a outra variável está sendo utilizada. Na análise gráfica estatística desta interação, figura 5.30, observou-se um aumento significativo da viscosidade *Severs* em função do aumento do teor utilizado no caso da Cloisite 20A, o que não foi observado para o caso da Cloisite Na+. Ou seja, o efeito da elevação da Viscosidade *Severs* é potencializado em com uso da Cloisite 20A com 6 partes de argila. A explicação para elevação da viscosidade *Severs* em

função do aumento do teor de argila organicamente modificada pode ser explicado pelo mesmo motivo que acarretou em elevação da viscosidade *Brookfield*, ou seja, que a elevação da viscosidade tenha sido decorrente das interações eletrostáticas entre a superfície das partículas de PVC e a superfície da nanoargila organicamente modificada.

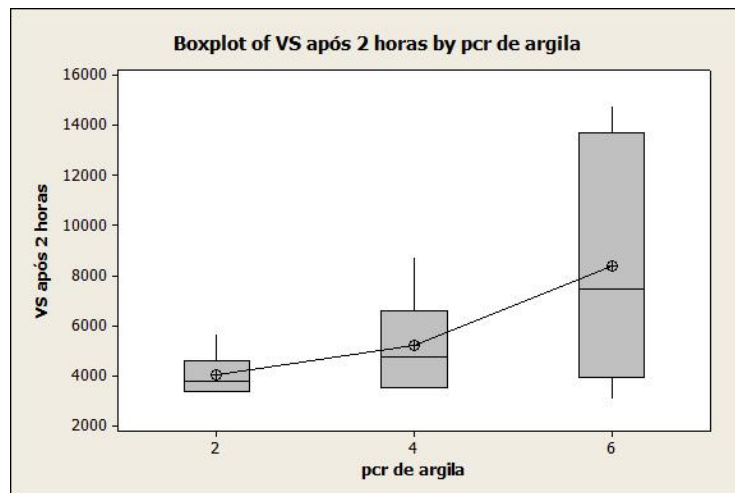


Figura 5.29 Viscosidade Severs após 2 horas em função do teor de argila

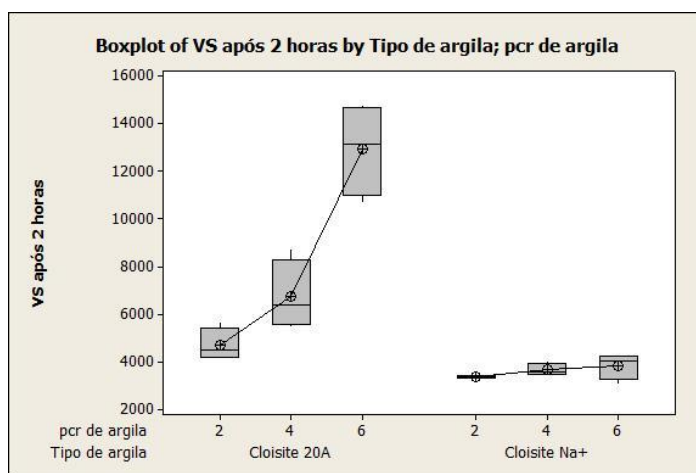


Figura 5.30 Viscosidade Severs após 2 horas em função do tipo e teor de argila utilizados

5.3 Taxa de expansão

5.3.1 Estrutura celular

Um ponto fundamental de análise, além da taxa de expansão propriamente dita, é a qualidade das células obtidas. Para análise da estrutura celular, foi feita avaliação em microscópio óptico com registro fotográfico. Os espalmados expandidos foram cortados de forma a evidenciar a estrutura celular formada na região central do espalmado. O perfil da espuma foi tingido com pigmento azul para revelar a estrutura.

Analisando-se as figuras 5.31 a 5.35, é possível verificar a estrutura celular do experimento referência, onde não foi utilizada adição de nanocarga. Observa-se a formação de uma estrutura de células fechadas e com pouca coalescência.

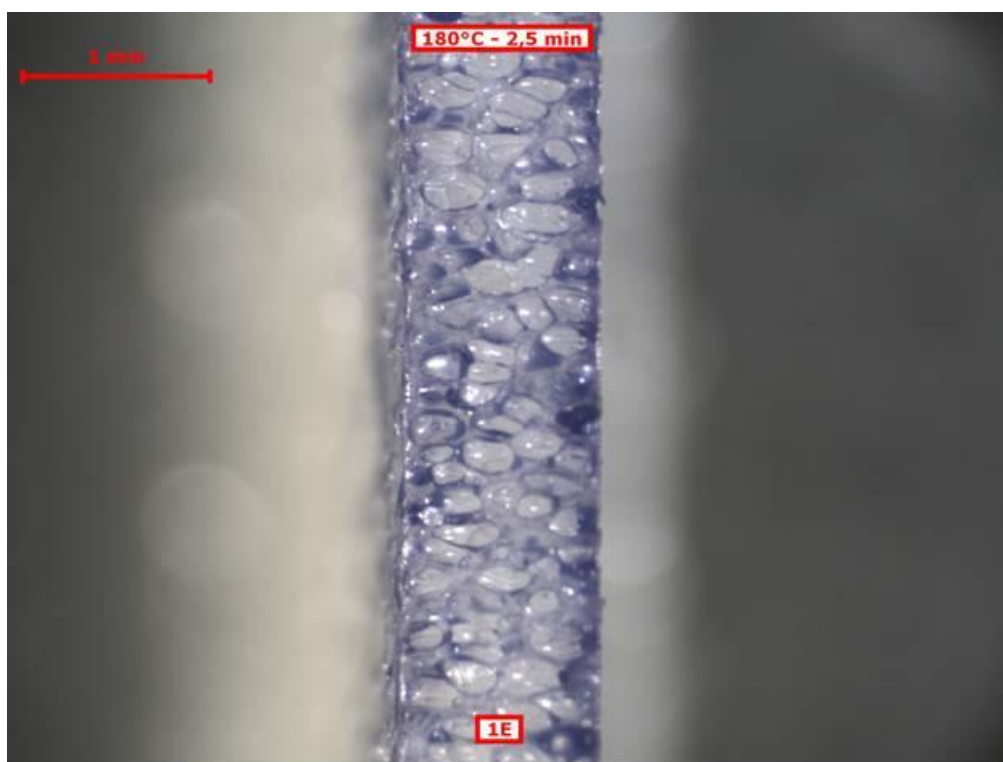


Figura 5.31 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 180°C - 2,5 min

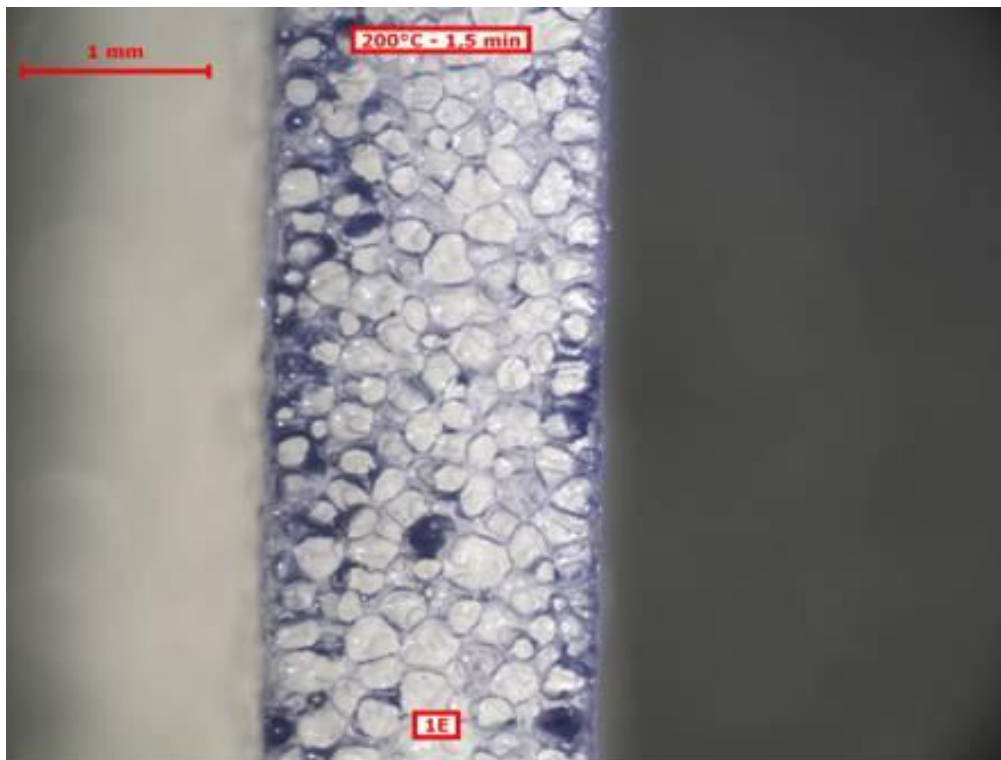


Figura 5.32 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 200°C – 1,5 min

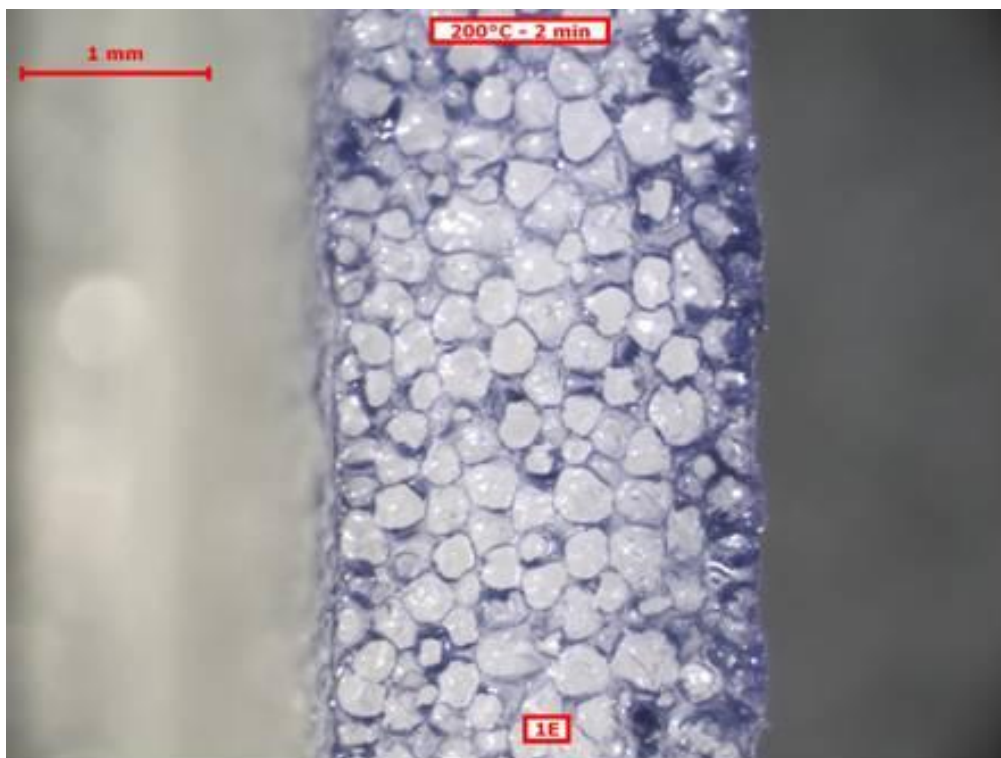


Figura 5.33 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 200°C – 2,0 min

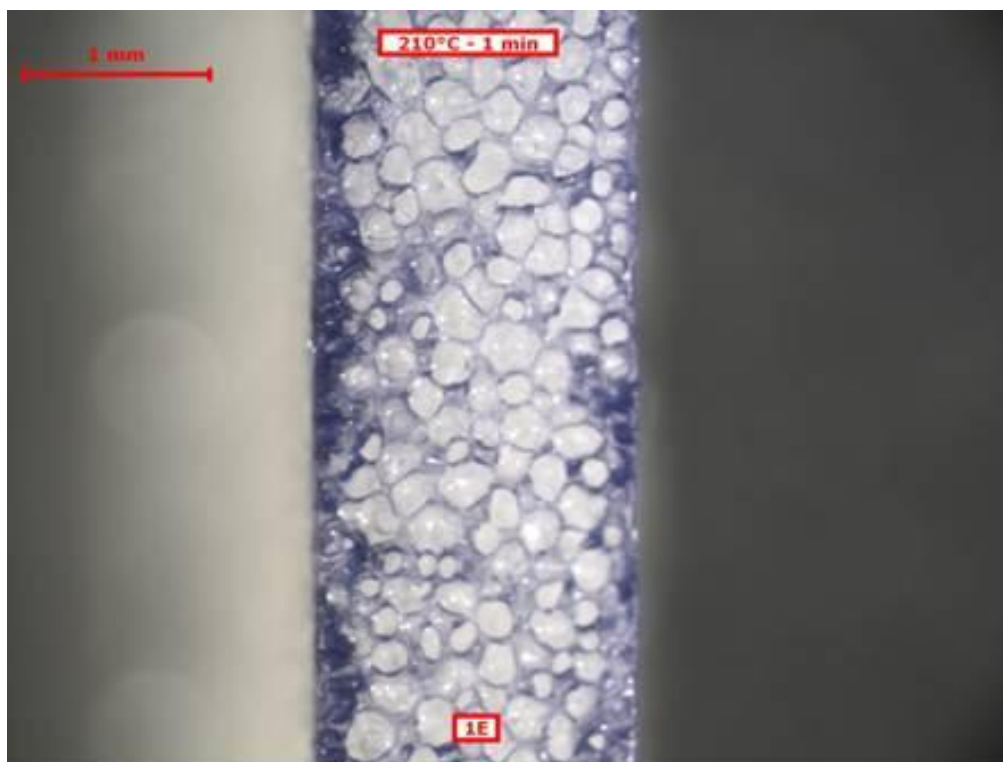


Figura 5.34 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 210°C – 1,0 min

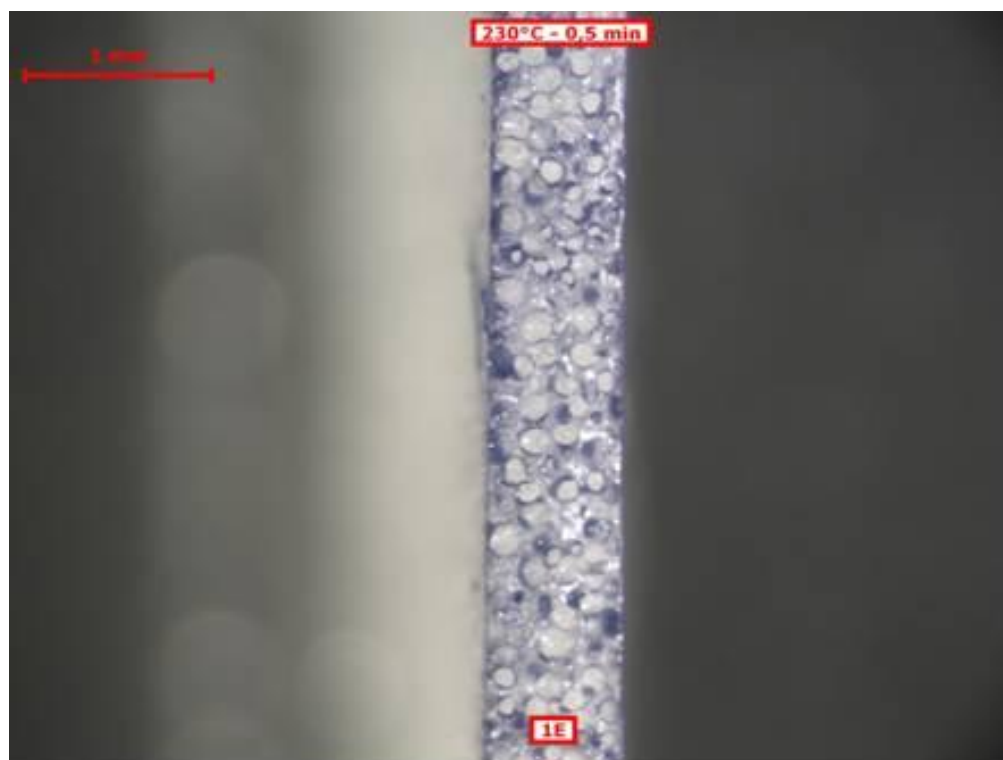


Figura 5.35 Micrografias da estrutura celular do experimento 1E para condição experimental 230°C – 0,5 min

As figuras 5.36 a 5.40 apresentam as micrografias correspondentes a estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A, experimentos 2E, 5E, 8E e 11E, para cada uma das condições experimentais. Observa-se para a condição de 180°C e 2,5 min, Figura 5.36, a formação de uma estrutura similar entre os experimentos, porém diferenciada em comparação as demais condições. As células apresentaram estrutura fechada, porém com maior ocorrência de coalescência. Foi possível observar também que no experimento 8E na condição de 200°C e 2,0 min, Figura 5.38, algumas células apresentaram estrutura aberta (rompida).

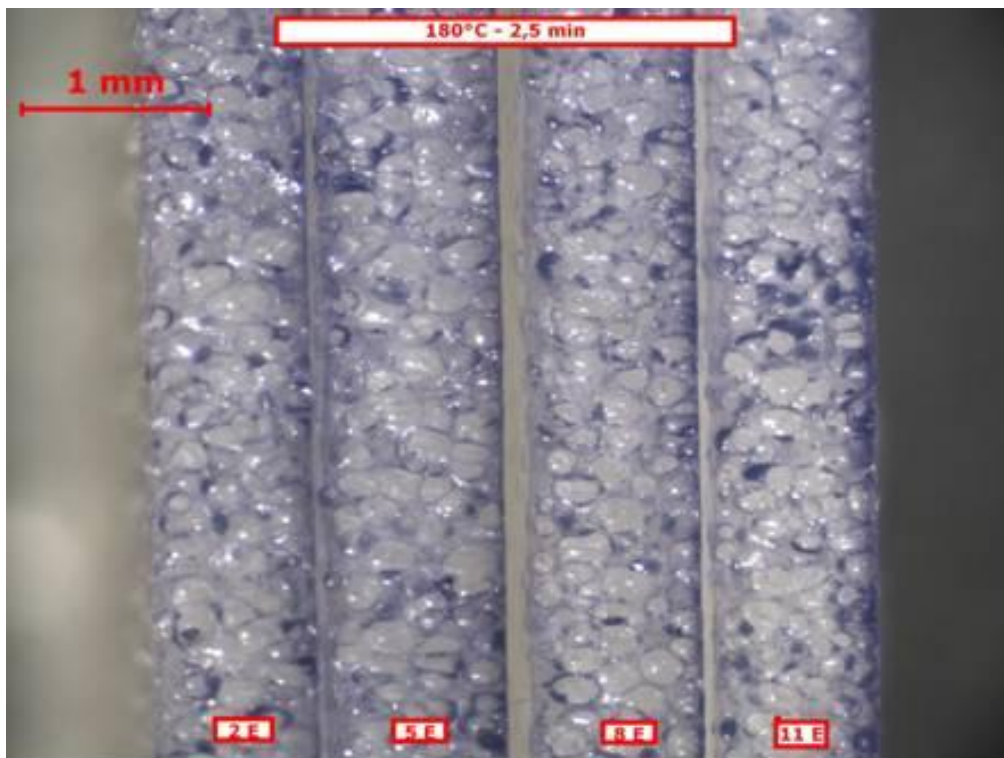


Figura 5.36 Micrografia da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 180°C – 2,5 min

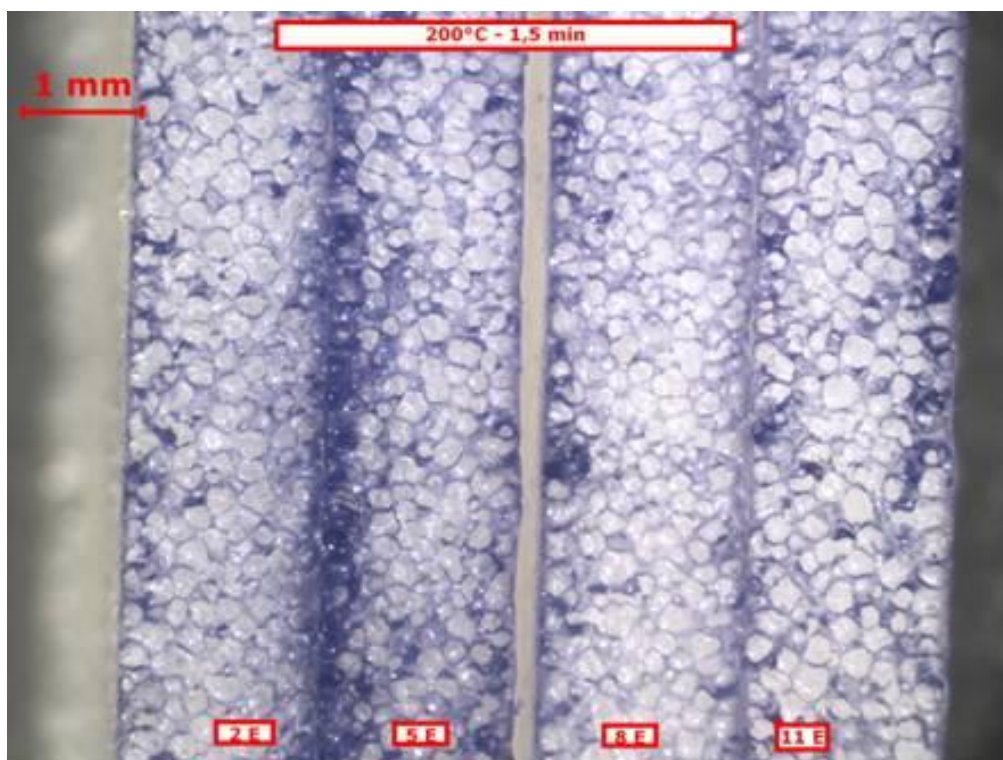


Figura 5.37 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 1,5 min

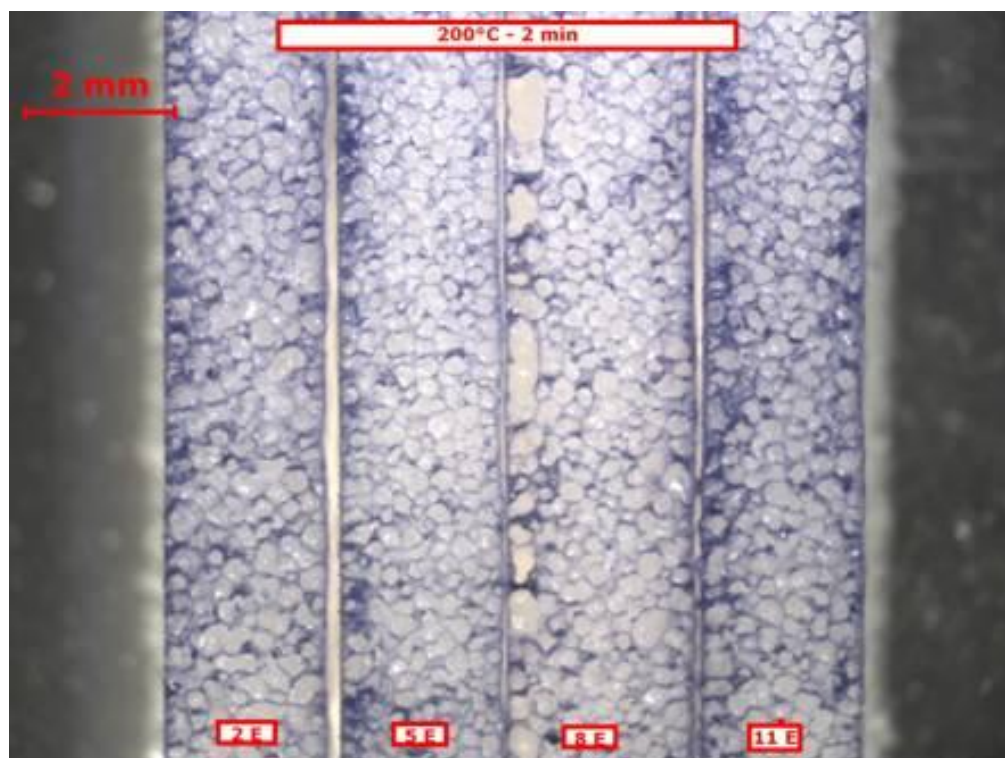


Figura 5.38 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 2,0 min

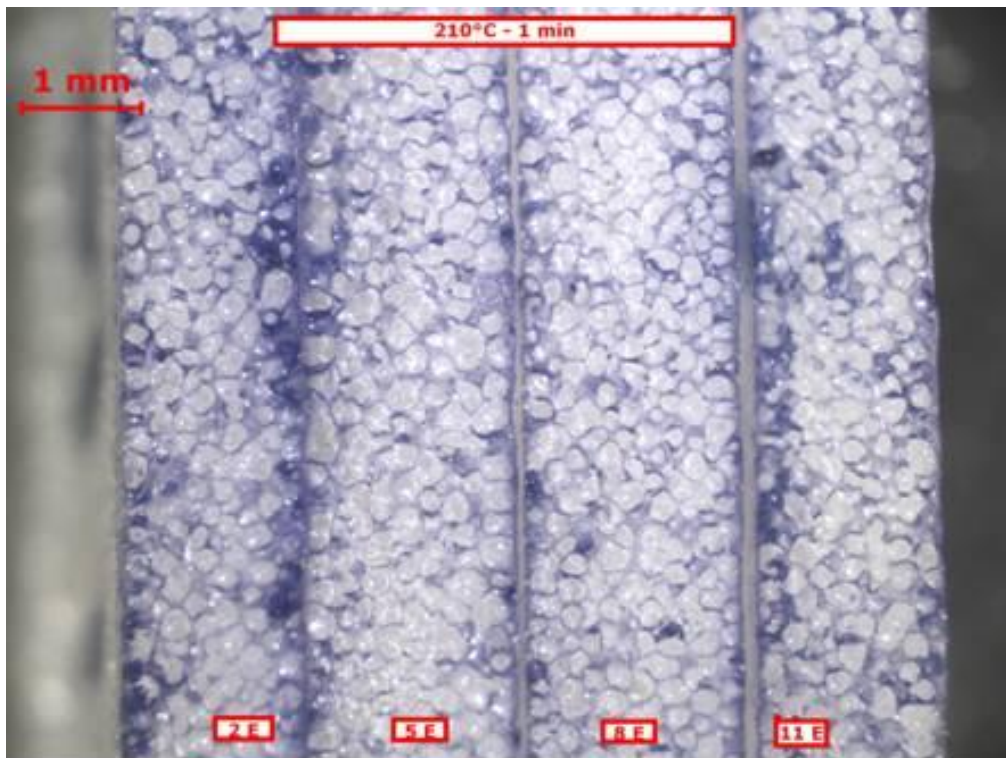


Figura 5.39 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 210°C – 1,0 min

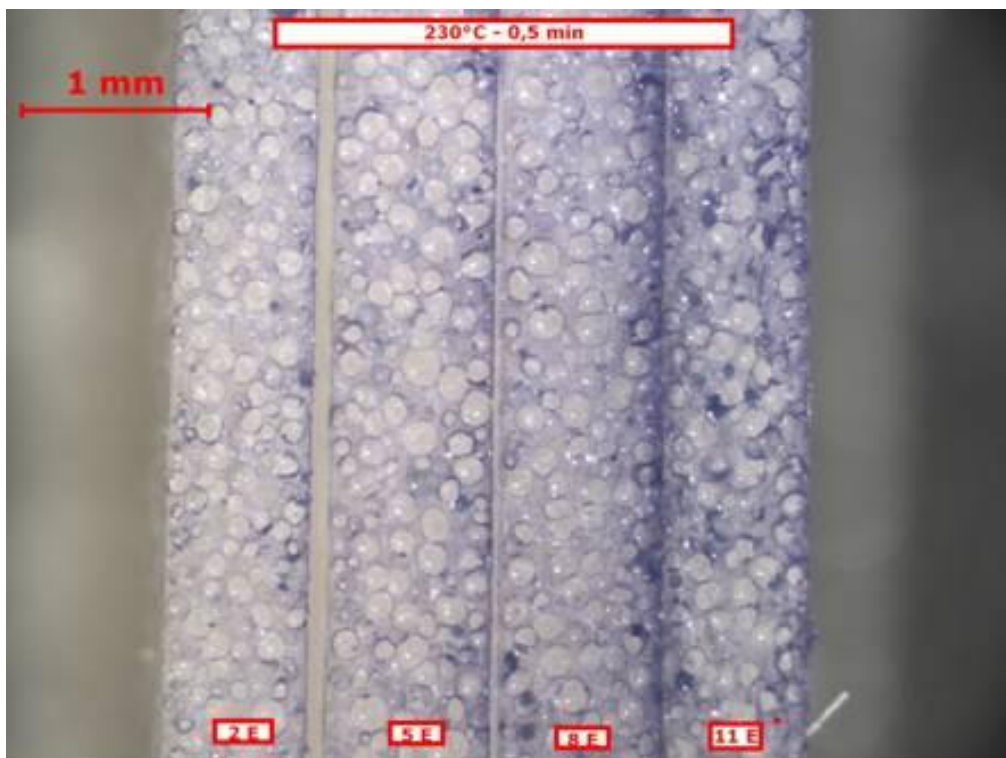


Figura 5.40 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 230°C – 0,5 min

As figuras 5.41 a 5.45 apresentam as micrografias correspondentes a estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A, experimentos 3E, 6E, 9E e 12E, para cada uma das condições experimentais. As observações são muito próximas das realizadas para os experimentos com 2 partes de argila, ou seja, para a condição de 180°C e 2,5 min, Figura 5.41, as células apresentaram estrutura fechada, porém com maior ocorrência de coalescência.

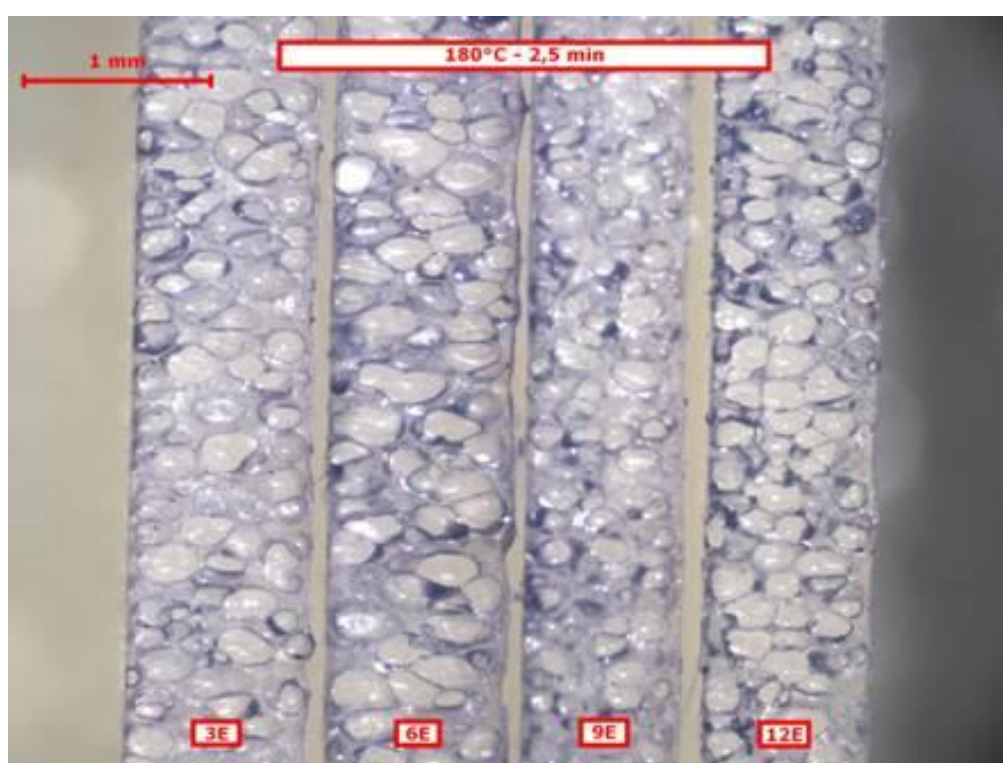


Figura 5.41 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 180°C – 2,5 min

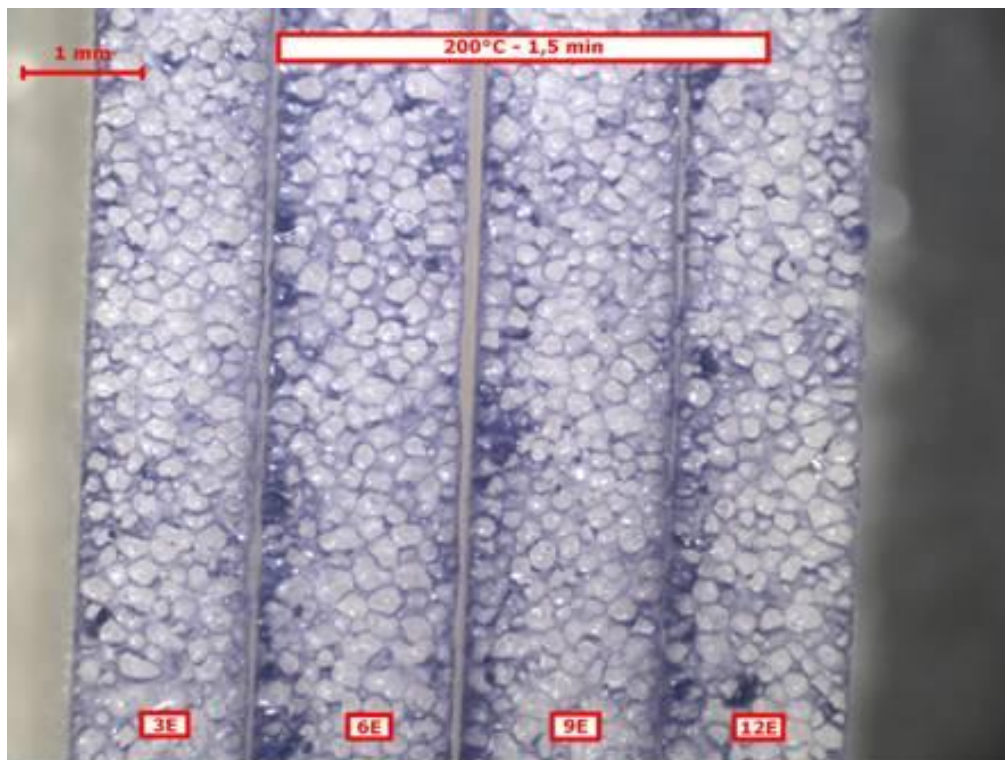


Figura 5.42 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 1,5 min

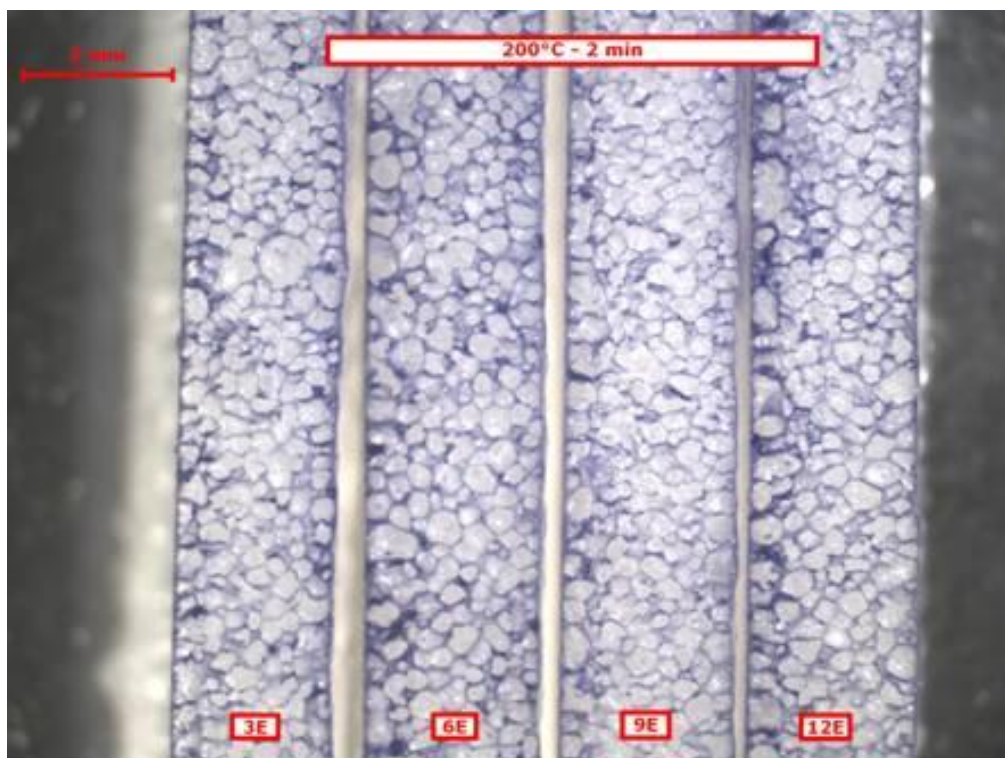


Figura 5.43 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 2 min

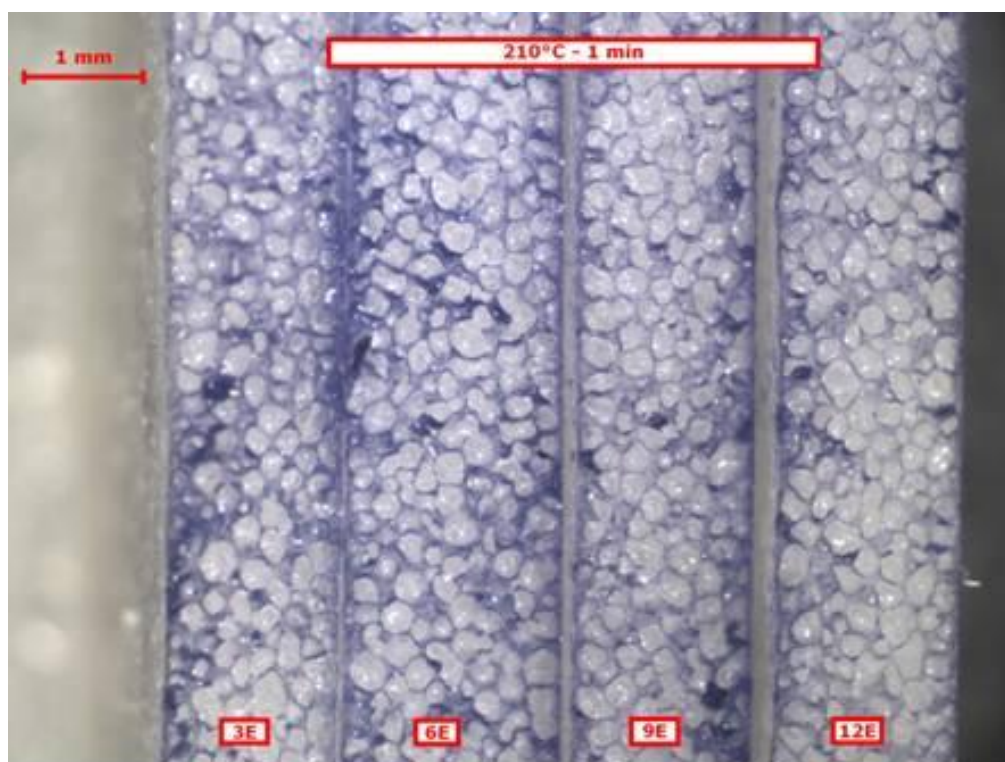


Figura 5.44 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 210°C – 1,0 min

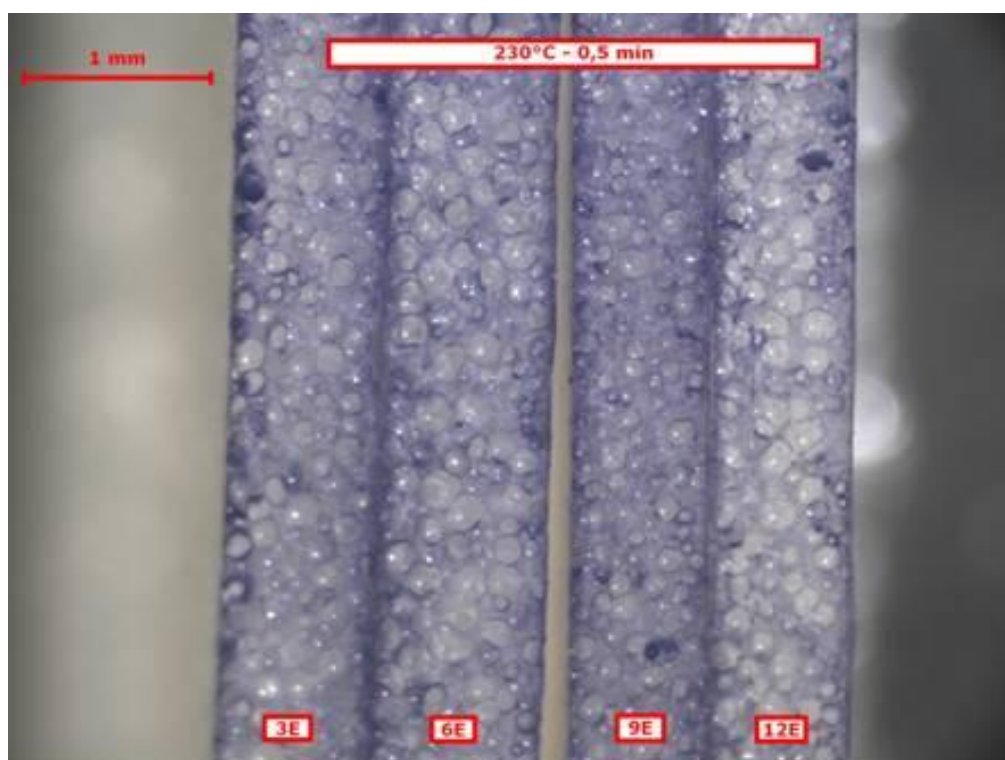


Figura 5.45 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 230°C – 0,5 min

As figuras 5.46 a 5.50 apresentam as micrografias correspondentes a estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A, experimentos 4E, 7E, 10E e 13E. Neste caso, é possível verificar que além da condição de 180°C e 2,5 min, Figura 5.46, as condições de 200°C e 210°C, Figuras 5.47, 5.48 e 5.49, também apresentaram células com maior grau de coalescência, sendo que para a condição de 200°C e 2 min, algumas células chegaram a apresentar ruptura.

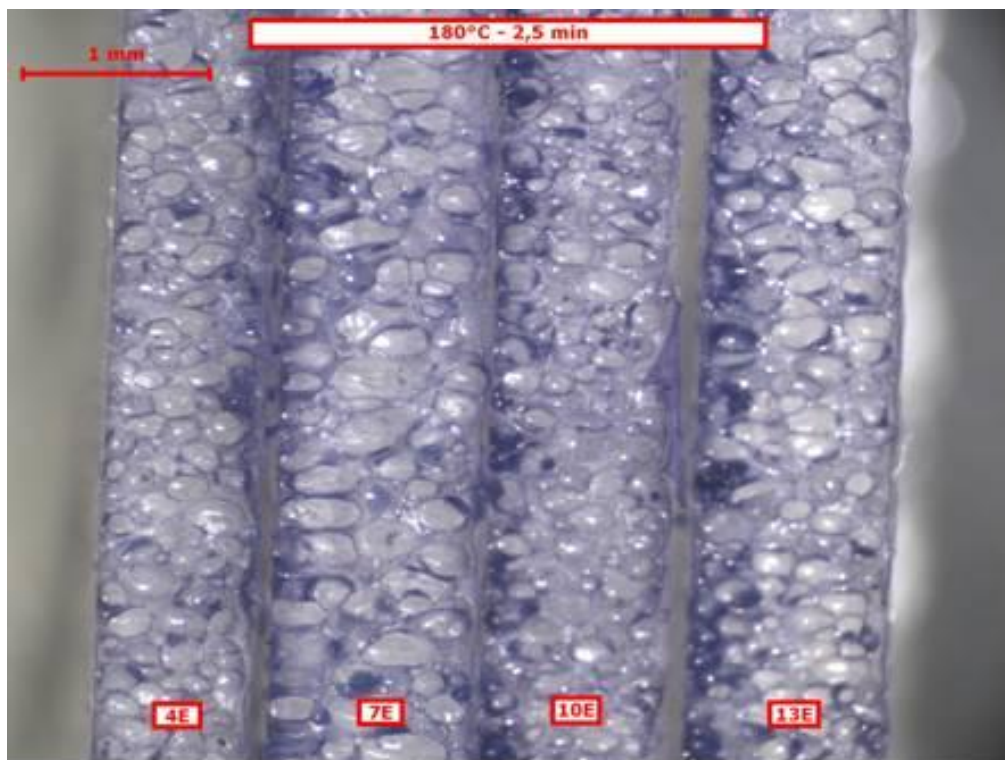


Figura 5.46 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 180°C – 2,5 min

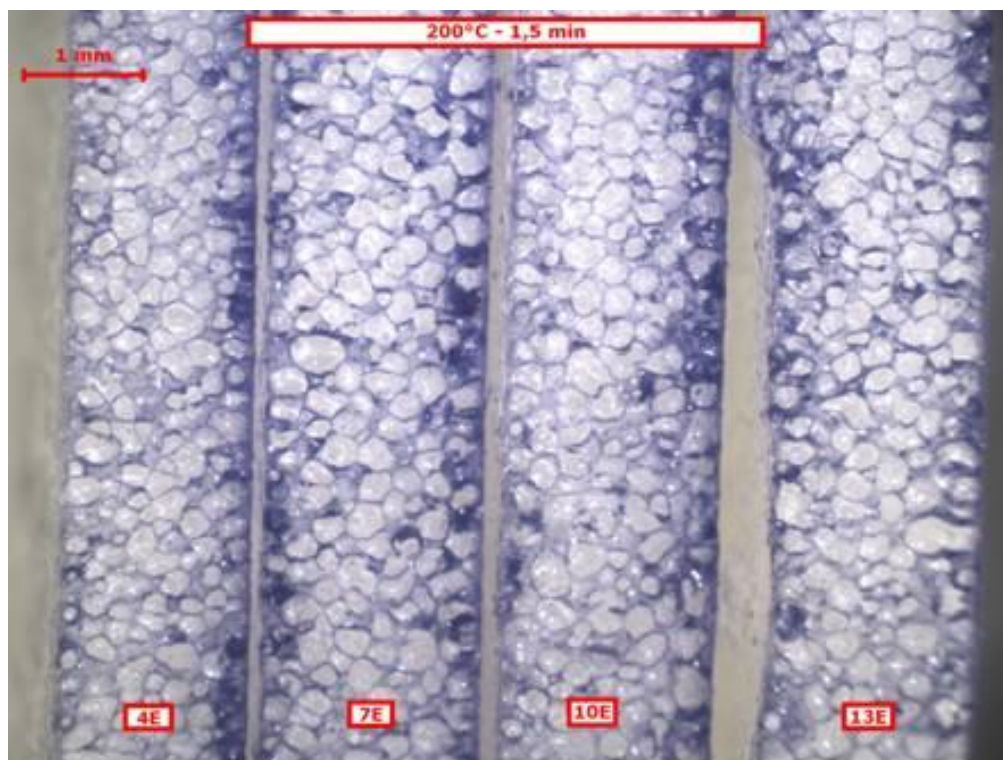


Figura 5.47 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 1,5 min

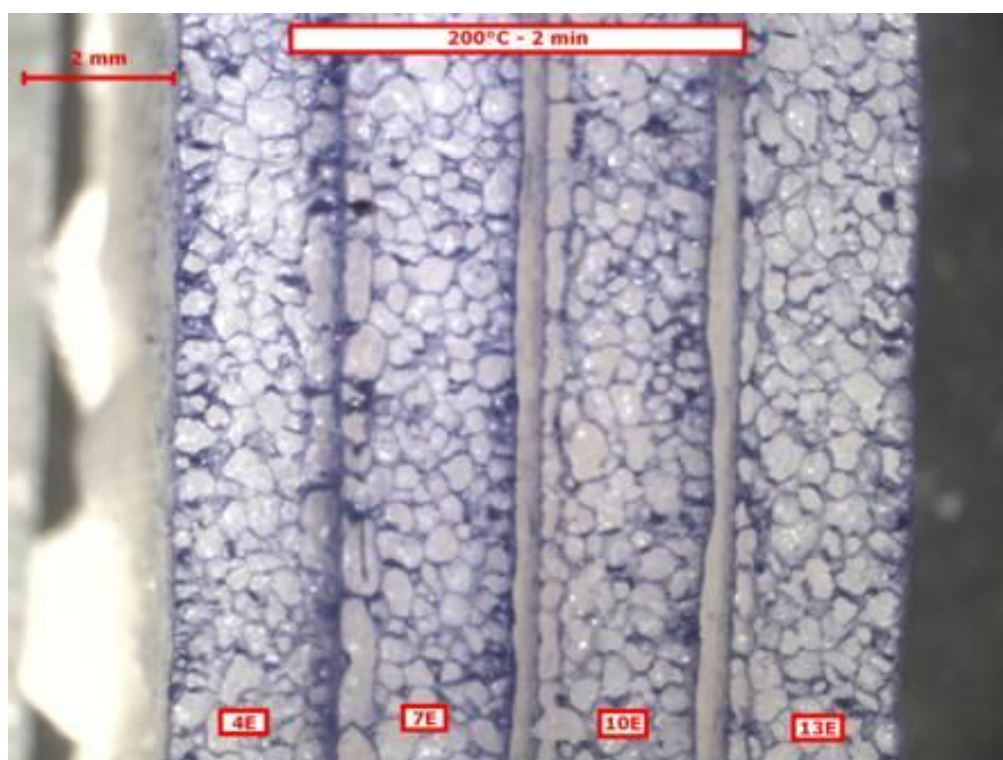


Figura 5.48 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 200°C – 2,0 min

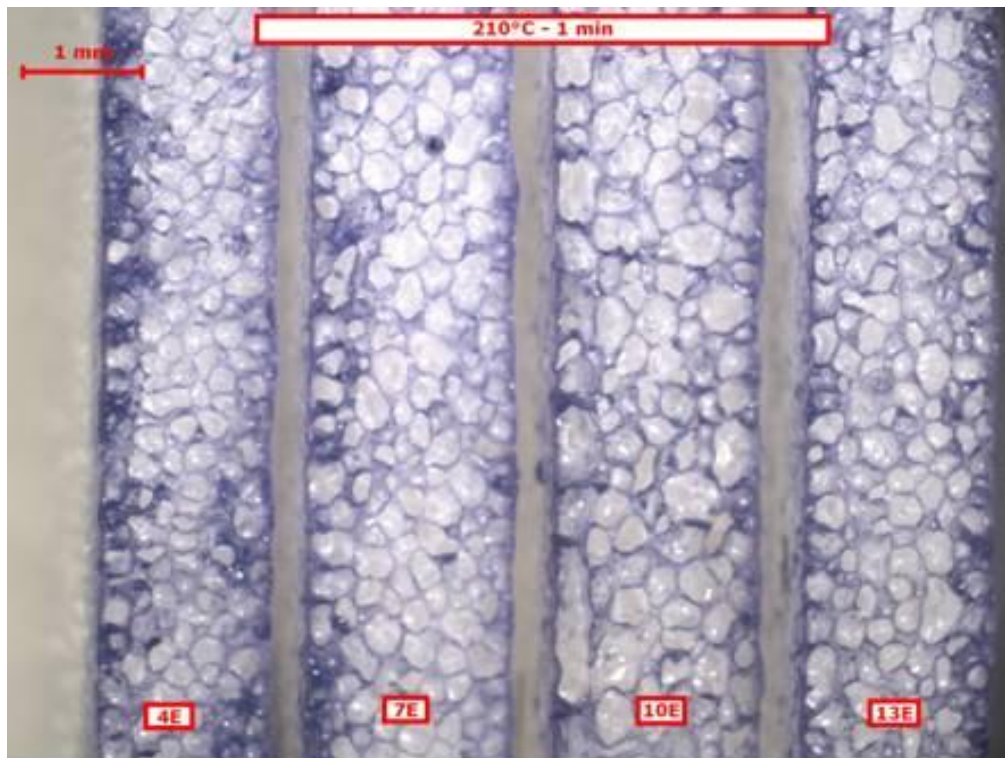


Figura 5.49 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 210°C – 1,0 min

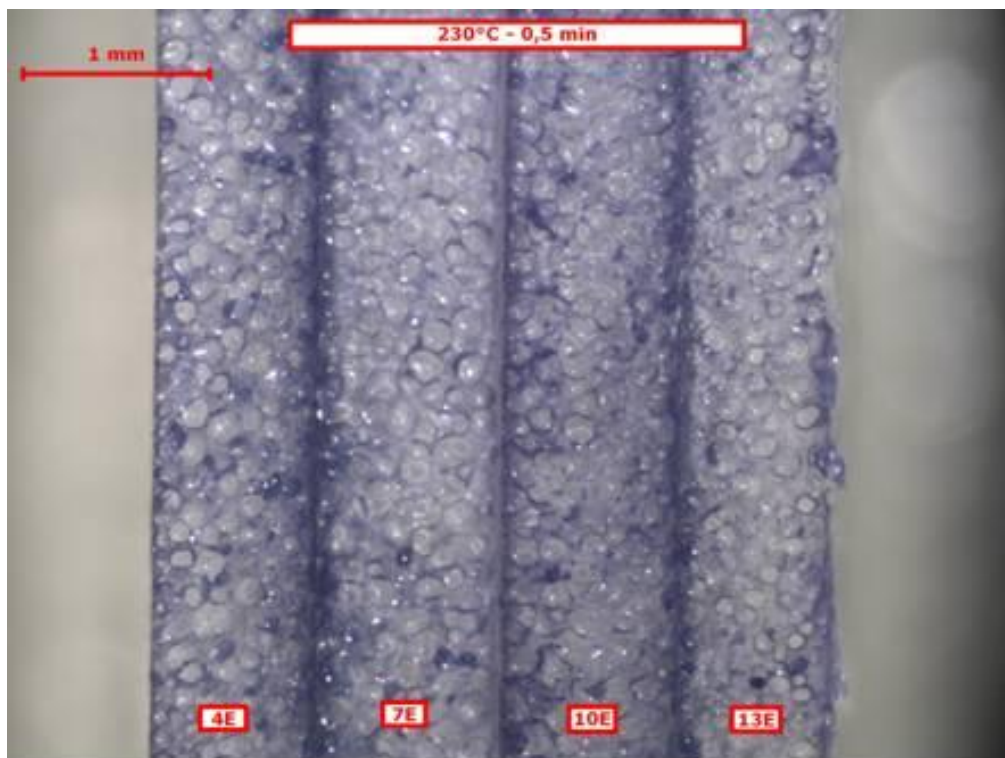


Figura 5.50 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite 20A para condição experimental 230°C – 0,5 min

As figuras 5.51 a 5.55 apresentam as micrografias correspondentes a estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na⁺ para cada uma das condições experimentais, experimentos 14E, 17E, 20E e 23E. O resultado da qualidade das células é muito parecido com o encontrado para a argila Cloisite 20A nas mesmas condições, ou seja, as células apresentaram estrutura fechada, porém com maior ocorrência de coalescência na condição de 180°C e 2,5 min, Figura 5.51.

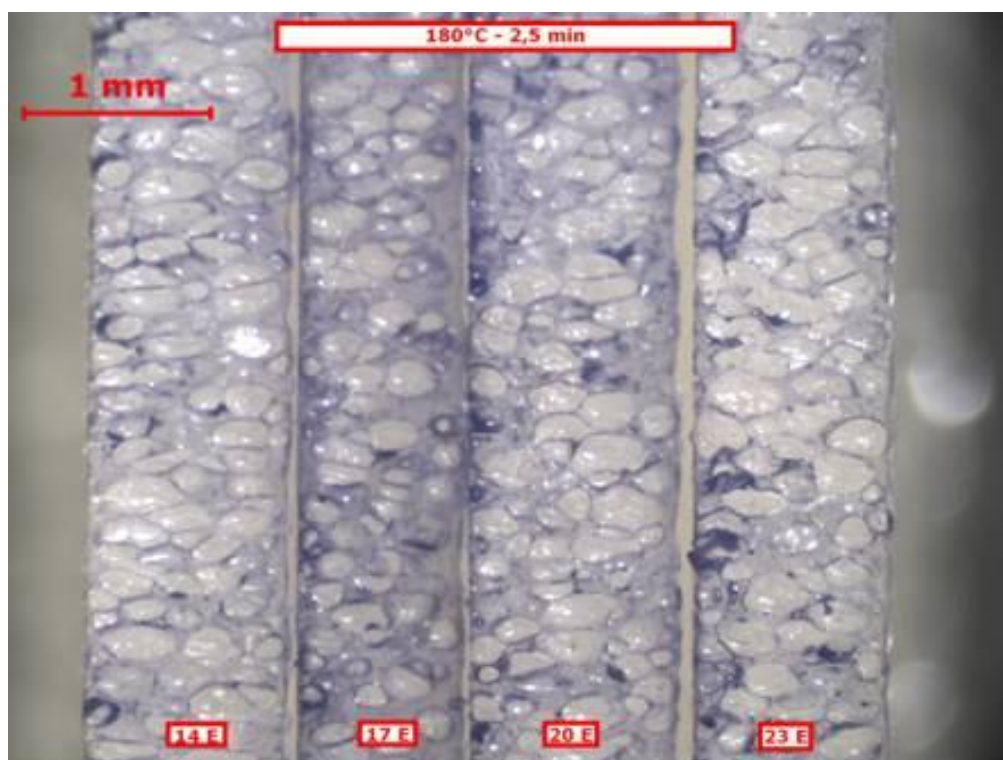


Figura 5.51 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 180°C – 2,5 min

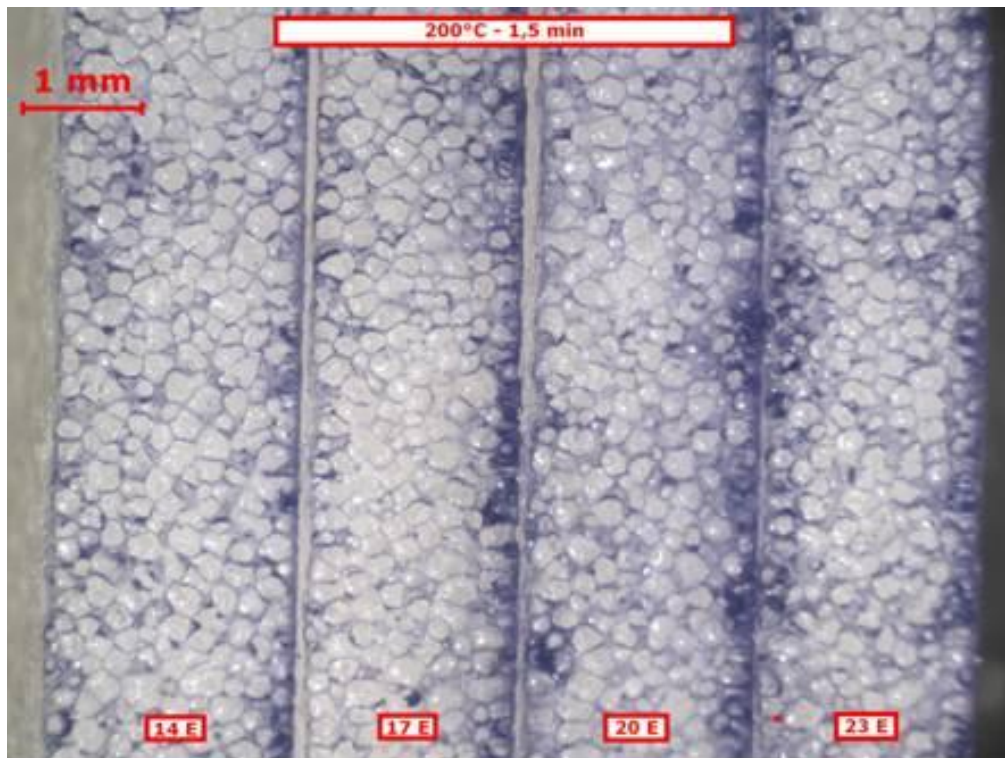


Figura 5.52 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 200°C – 1,5 min

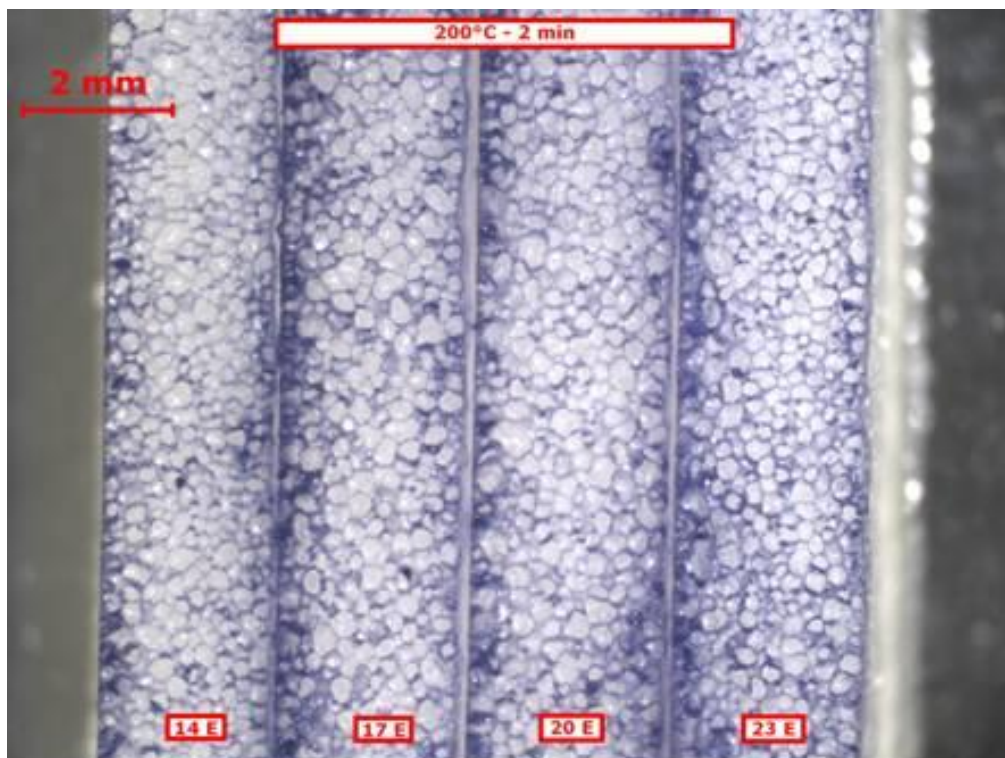


Figura 5.53 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 200°C – 2,0 min

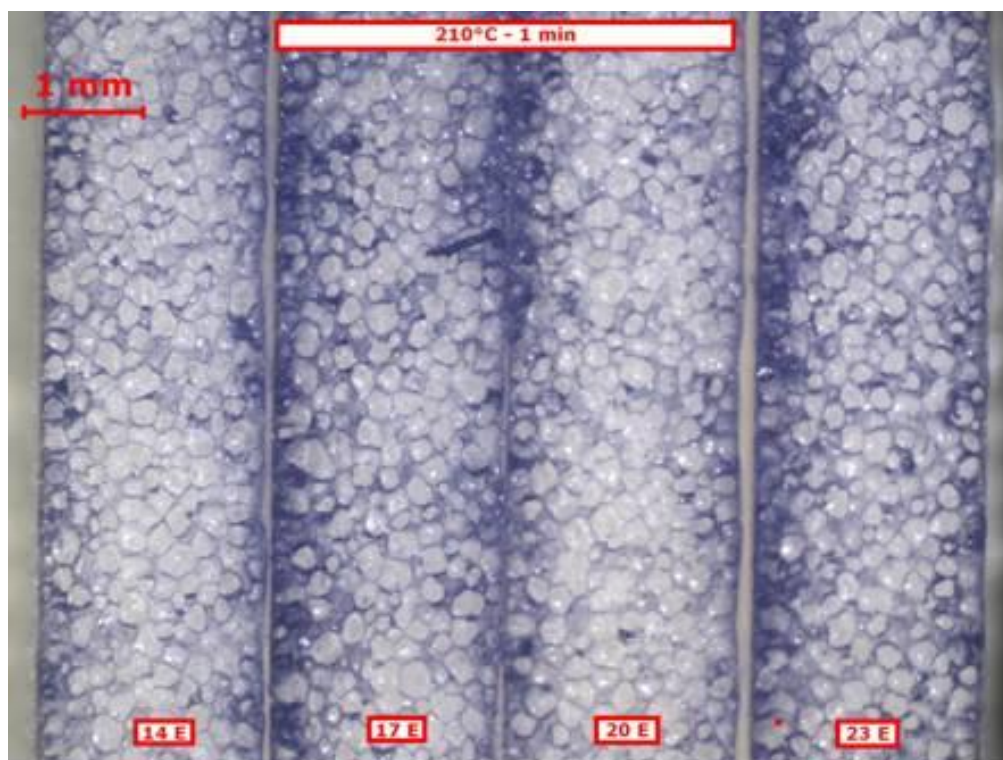


Figura 5.54 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 210°C – 1,0 min

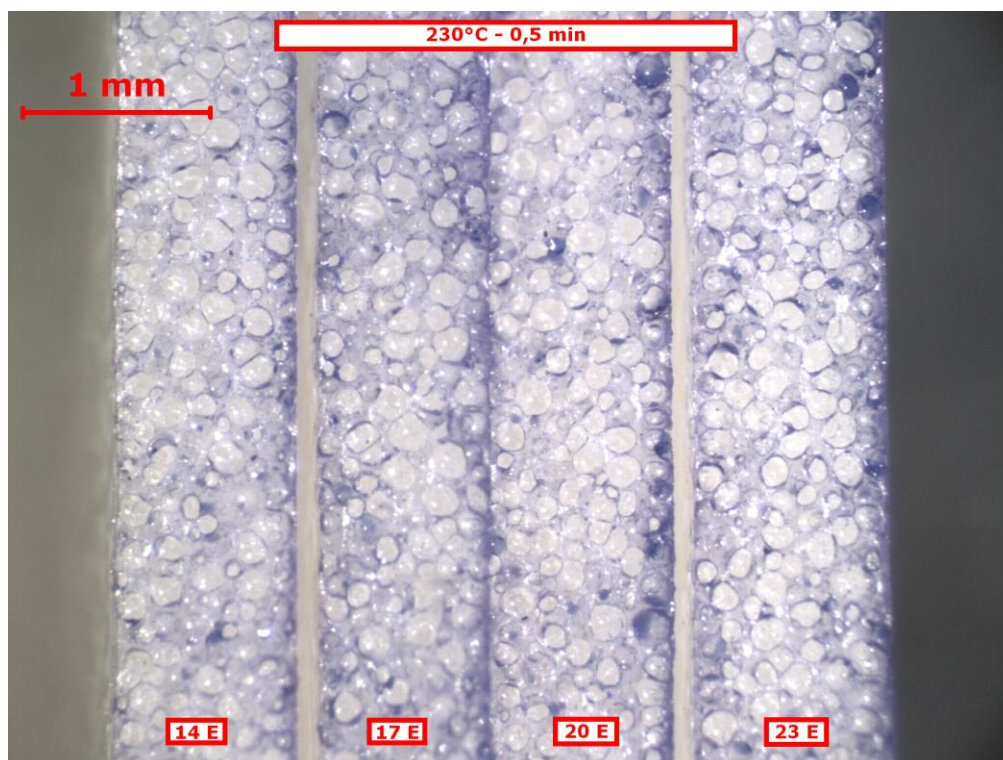


Figura 5.55 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 2 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 230°C – 0,5 min

As figuras 5.56 e 5.60 apresentam respectivamente as micrografias correspondentes a estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na⁺ para cada uma das condições experimentais, experimentos, 15E, 18E, 21E e 24E. O resultado da qualidade das células é muito parecido com o encontrado para a argila Cloisite 20A nas mesmas condições, ou seja, as células apresentaram estrutura fechada, porém com maior ocorrência de coalescência na condição de 180°C e 2,5 min, Figura 5.56.

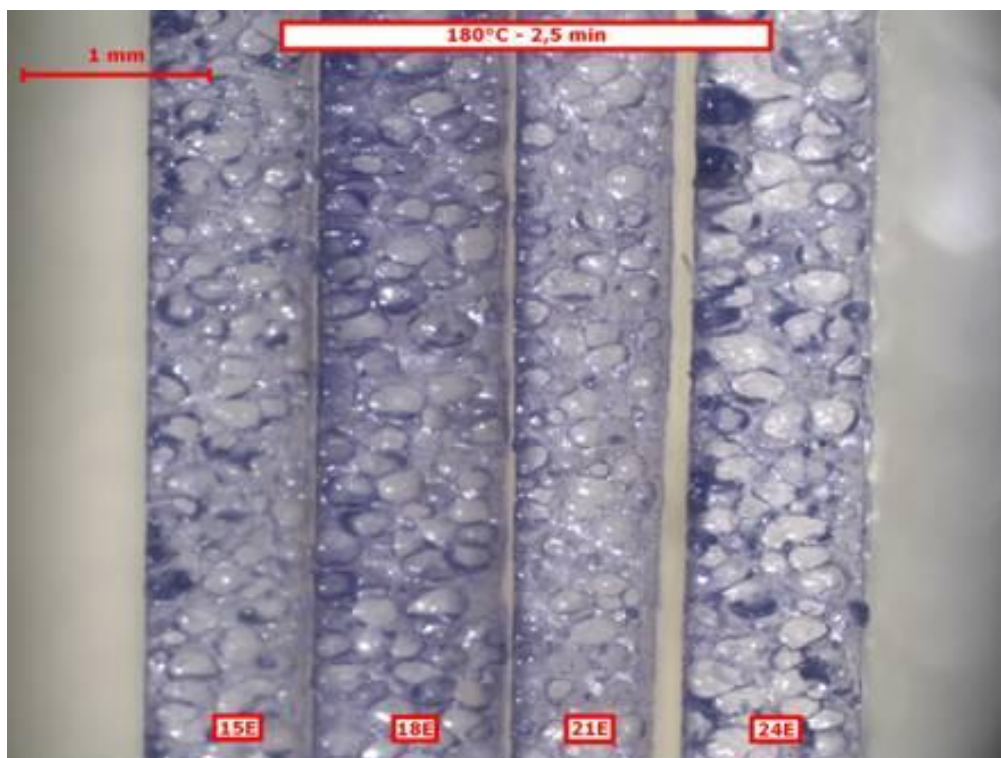


Figura 5.56 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 180°C – 2,5 min

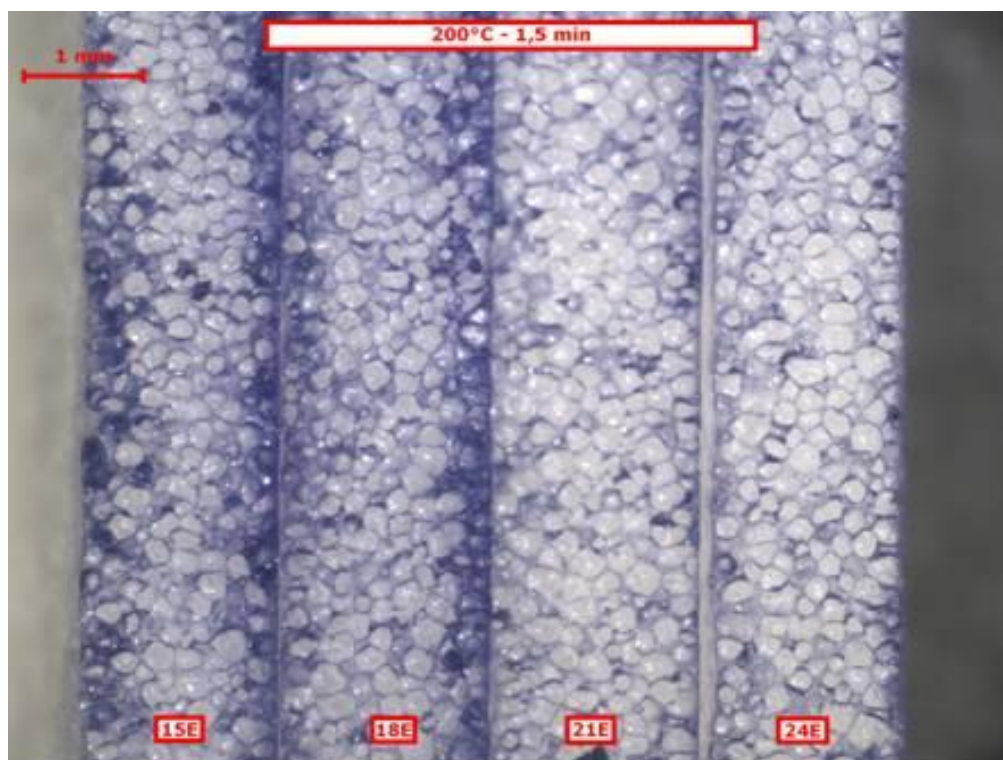


Figura 5.57 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 200°C – 1,5 min

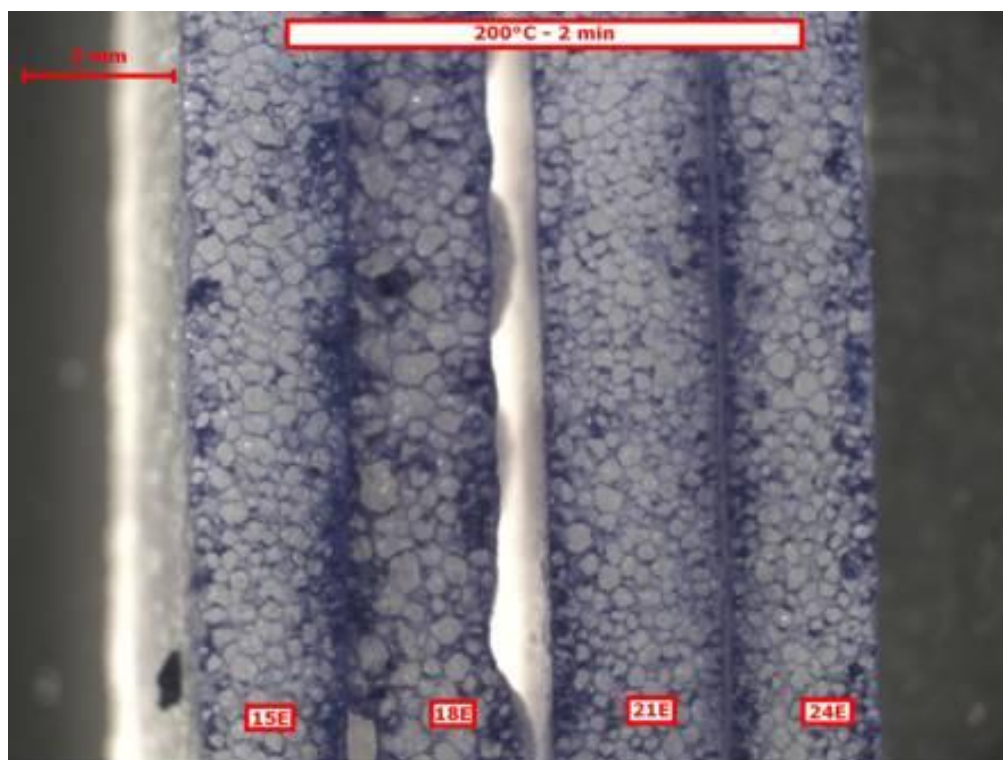


Figura 5.58 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 200°C – 2,0 min

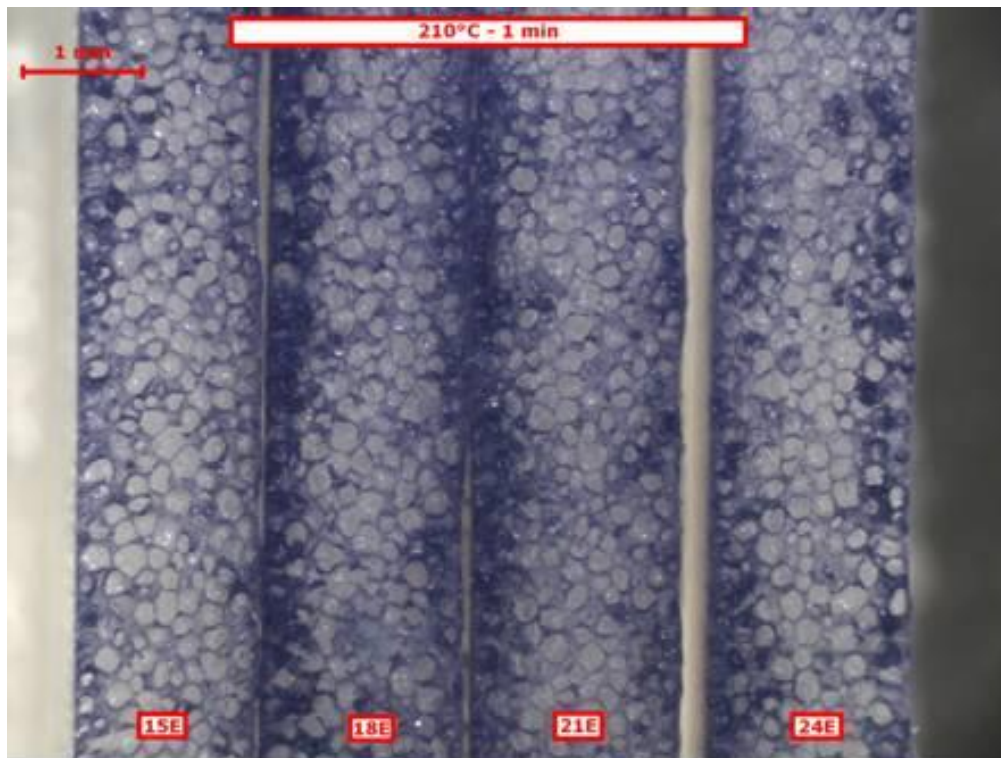


Figura 5.59 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 210°C – 1,0 min

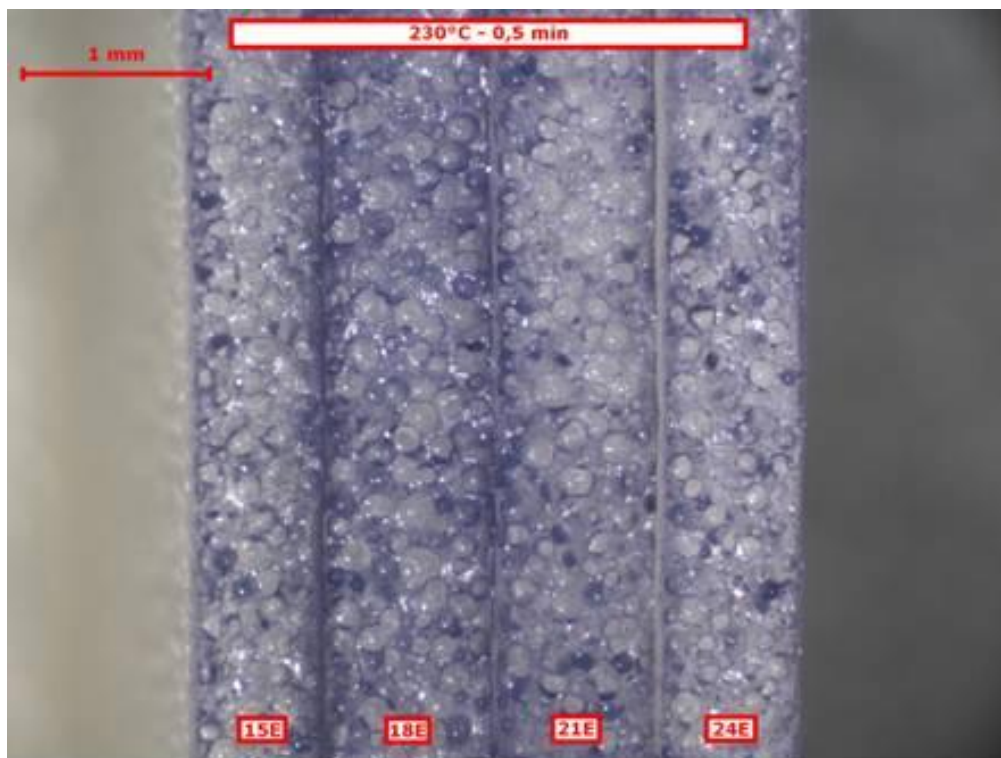


Figura 5.60 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 4 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 230°C – 0,5 min

As figuras 5.61 a 5.65 apresentam as micrografias correspondentes a estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na⁺, experimentos 16E, 19E, 22E e 25E. Neste caso, também é possível verificar maior coalescência na condição de 180°C e 2,5 min, Figura 5.61. Observação deve ser feita para a condição de 200°C e 2 min, Figura 5.63, onde os experimentos 16E, 19E e 25E, apresentaram células não uniformes, com células pequenas e células coalescentes.

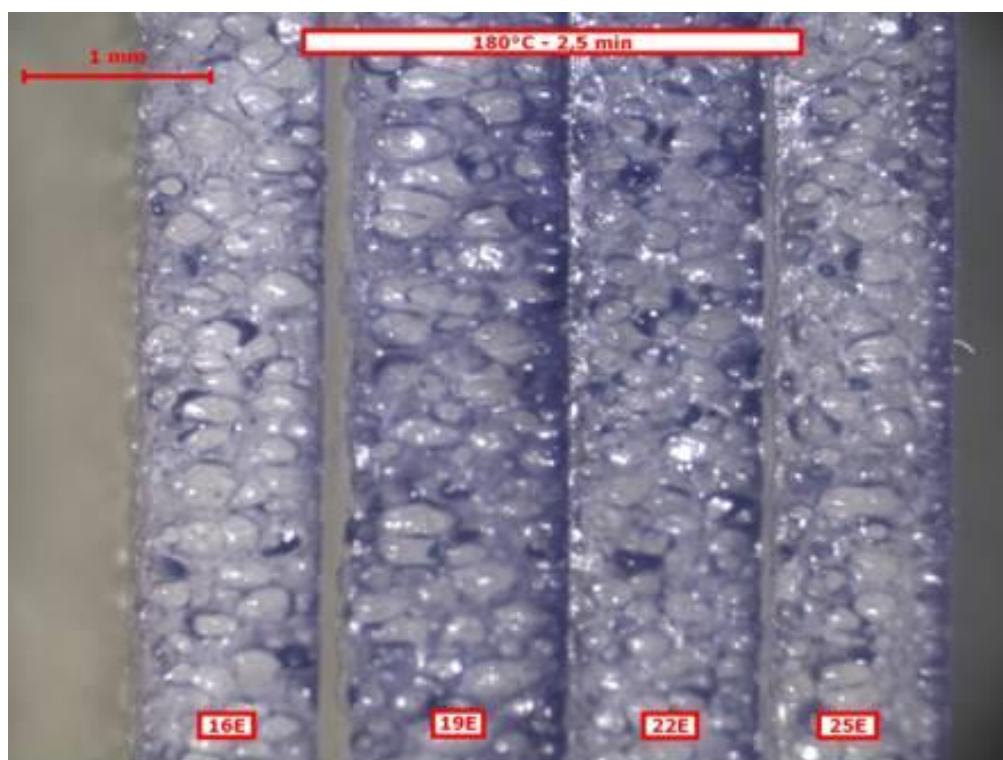


Figura 5.61 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 180°C – 2,5 min

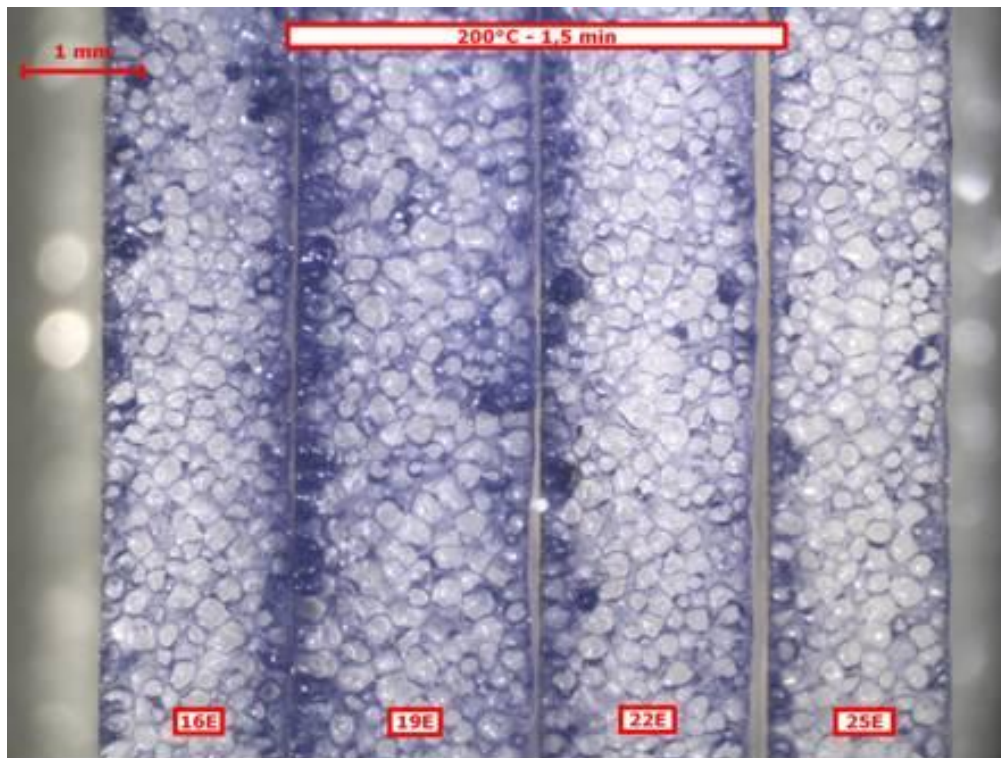


Figura 5.62 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 200°C – 1,5 min

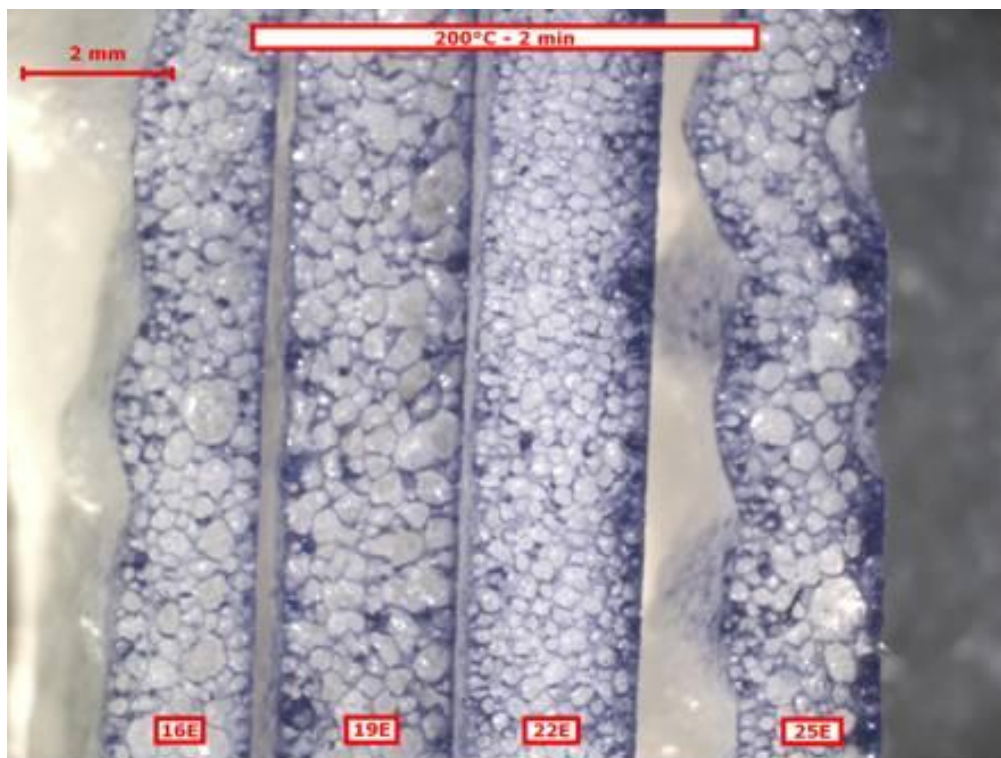


Figura 5.63 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 200°C – 2,0 min

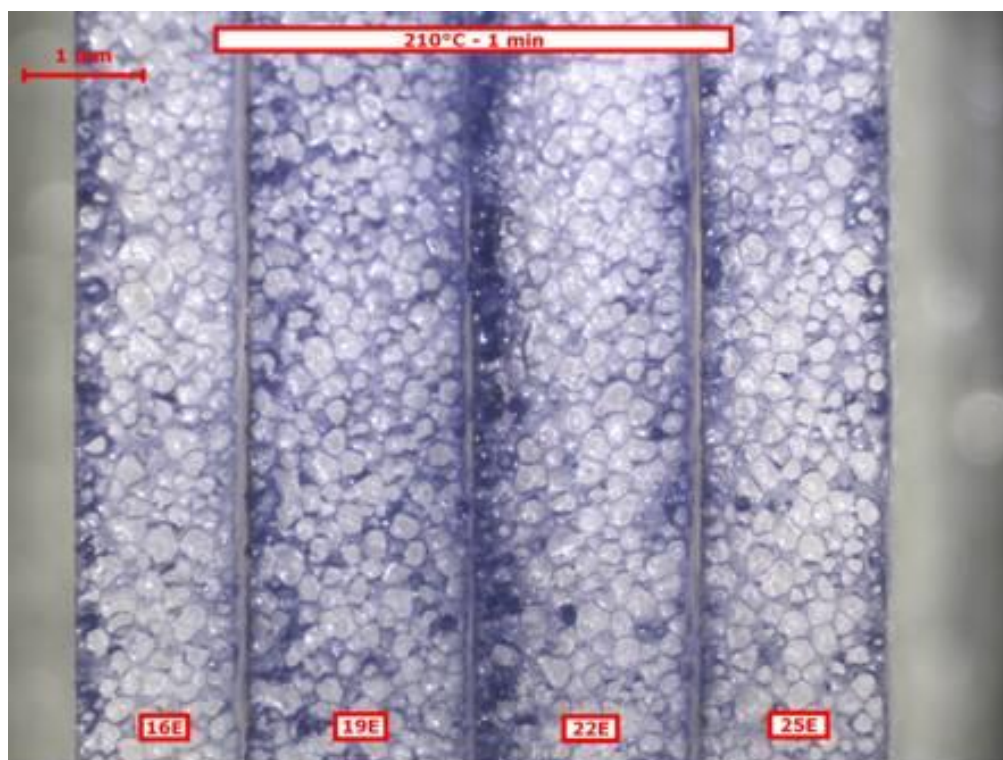


Figura 5.64 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 210°C – 1,0 min

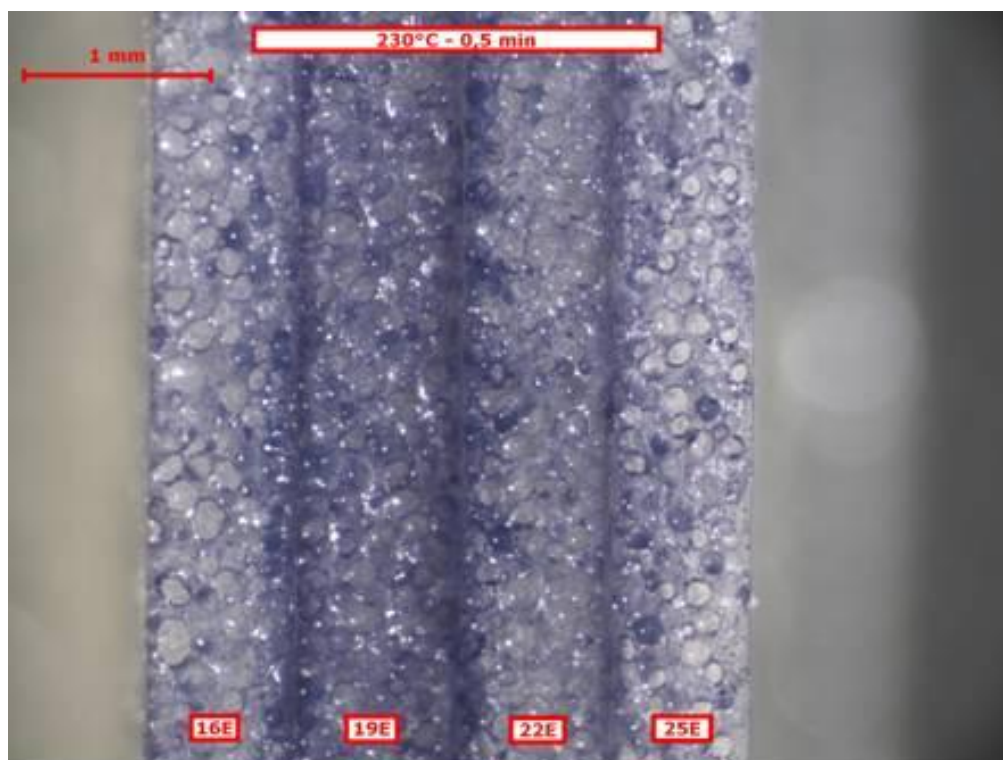


Figura 5.65 Micrografias da estrutura celular dos experimentos com 6 partes de argila Cloisite Na⁺ para condição experimental 230°C – 0,5 min

5.3.2 Análise gráfica e estatística

As figuras 5.66 e 5.67 apresentam os gráficos com os resultados obtidos para taxa de expansão. Pela análise do gráfico da figura 5.66 é possível verificar que para uma mesma condição experimental, ocorreram variações na taxa de expansão a depender do experimento. Pela análise da figura 5.67 fica evidenciado em relação as condições utilizadas, as que apresentaram menor taxa de expansão para todos os experimentos foram as condições extremas, ou seja a A(1) 180°C-2,5 min e A(4) 230°C-0,5 min. Em seguida, vieram as condições A(2) 200°C-1,5 min e A(3) 210°C-1,0 min, tendo ocorrido a maximização dos resultados na condição A(5) 200°C-2,0 min.

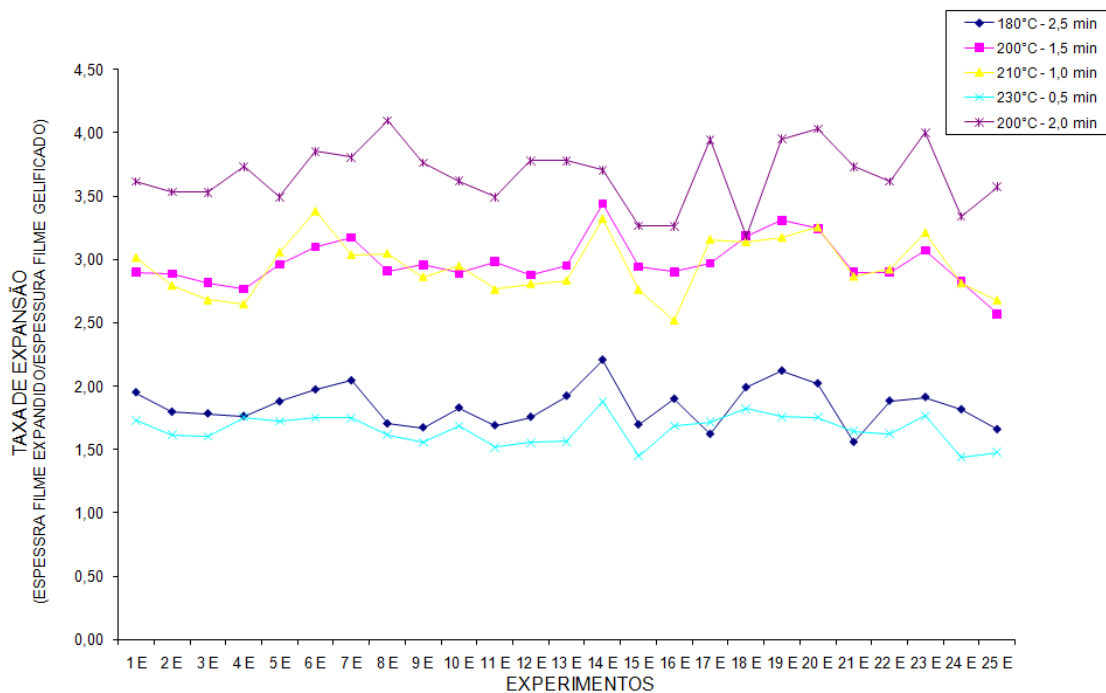


Figura 5.66 Taxa de expansão em função dos experimentos

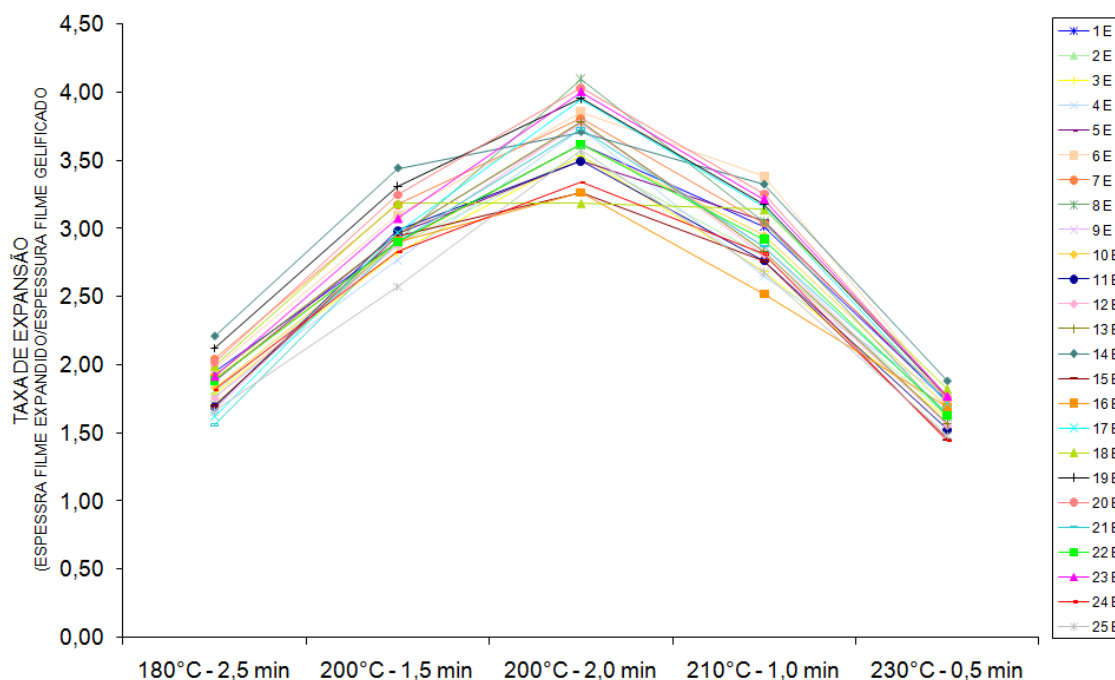


Figura 5.67 Taxa de expansão em função da condição do experimento

Para verificar se a diferença encontrada de taxa de expansão é estatisticamente significativa, foi realizado teste de análise de variância, ANOVA, com análise dos efeitos principais meio esfoliante, tipo e quantidade de argila e das interações do meio esfoliante com tipo de argila, meio esfoliante com quantidade de argila e tipo com quantidade de argila.

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 é possível verificar os valores da estatística p das análises de ANOVA dos efeitos principais e das análises de ANOVA das interações. Analisando-se os dados é possível afirmar com 90% de segurança que o efeito principal meio esfoliante foi significativo apenas nos casos A(3) e A(4), com valores de p de 0,017 e 0,022 respectivamente.

Já em relação ao tipo de argila e ao teor de argila, pode-se afirmar com 90% de confiança que ambos não apresentaram resultados significativamente diferentes entre si. Em relação as interações entre os fatores, conclui-se que apenas a interação tipo de argila X teor de argila mostrou-se significativa para o caso A(5) que apresentou valor da estatística p de 0,030.

Tabela 5.5 Valores da estatística p para os efeitos principais

<i>Condição experimental</i>	<i>Efeito Principal</i>	<i>Efeito principal</i>	<i>Efeito principal</i>
	<i>Meio esfoliante</i>	<i>tipo de argila</i>	<i>teor de argila</i>
A(1) 180°C 2,5 min	0,327	0,485	0,412
A(2) 200°C 1,5 min	0,174	0,296	0,371
A(3) 210°C 1,0 min	0,017	0,410	0,119
A(4) 230°C 0,5 min	0,022	0,589	0,269
A(5) 200°C 2,0 min	0,213	0,492	0,188

Tabela 5.6 Valores da estatística p para os efeitos das interações

<i>Condição experimental</i>	<i>Efeito Interação</i>	<i>Efeito Interação</i>	<i>Efeito Interação</i>
	<i>Meio esfoliante</i>	<i>Meio esfoliante</i>	<i>tipo de argila X teor</i>
	<i>X tipo de argila</i>	<i>X teor de argila</i>	<i>de argila</i>
A(1) 180°C 2,5 min	0,741	0,201	0,438
A(2) 200°C 1,5 min	0,326	0,253	0,314
A(3) 210°C 1,0 min	0,921	0,385	0,166
A(4) 230°C 0,5 min	0,986	0,443	0,144
A(5) 200°C 2,0 min	0,942	0,747	0,030

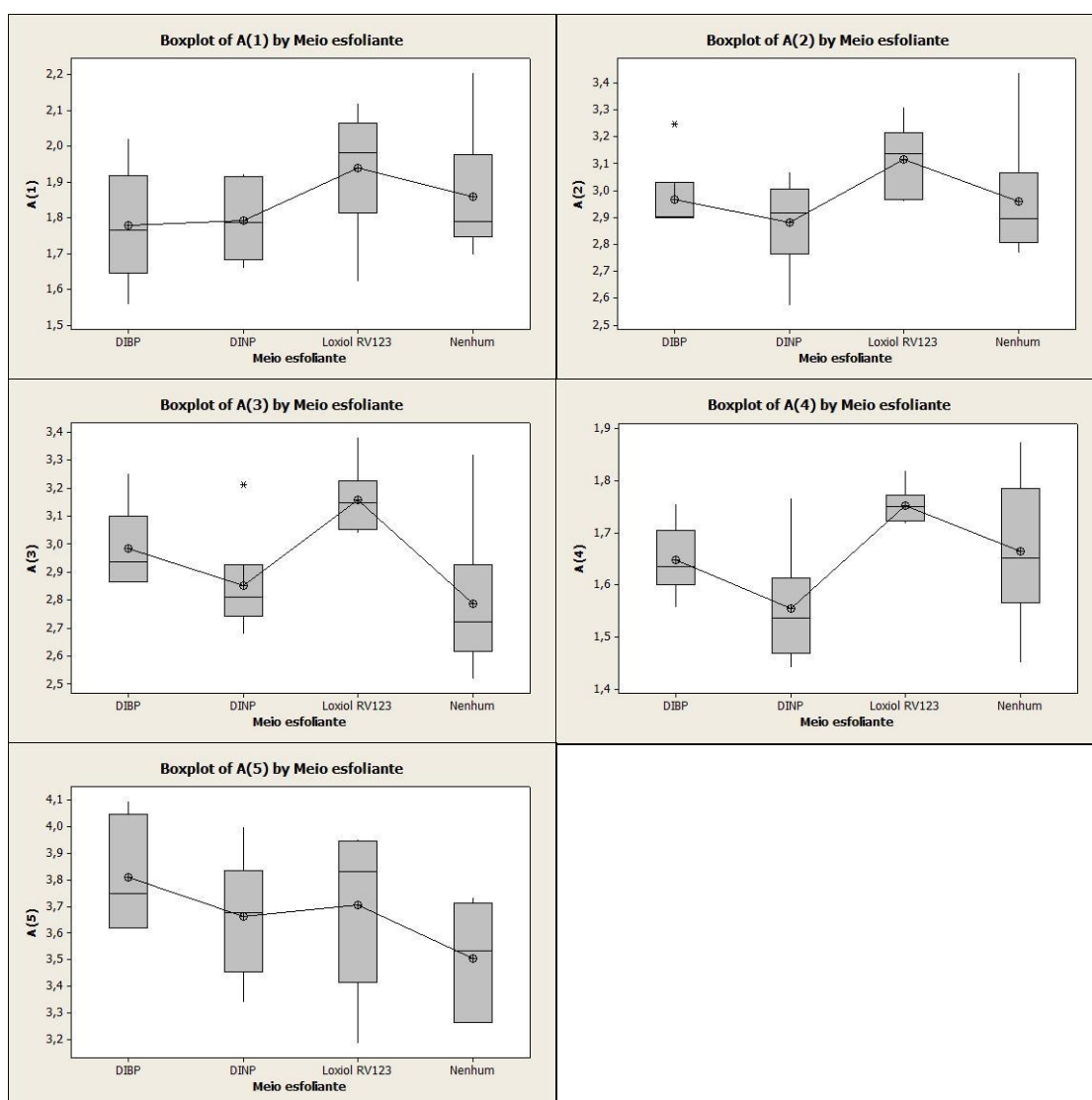


Figura 5.68 Efeito principal meio esfoliante para cada uma das condições experimentais de expansão

A figura 5.68 apresenta os gráficos do efeito principal meio esfoliante. Analisando-se os dados, conclui-se para os casos A(3) e A(4) que apresentaram relevância estatística, que o esfoliante Loxiol RV123 foi o que apresentou melhor resultado de expansão. Para os demais casos, A(1), A(2) e A(5), apesar de não ter sido possível comprovação estatística, o gráfico mostra a mesma tendência, pois o Loxiol RV123 apresenta maior média, sendo que o caso em que não se utilizou meio esfoliante, observou-se a maior dispersão.

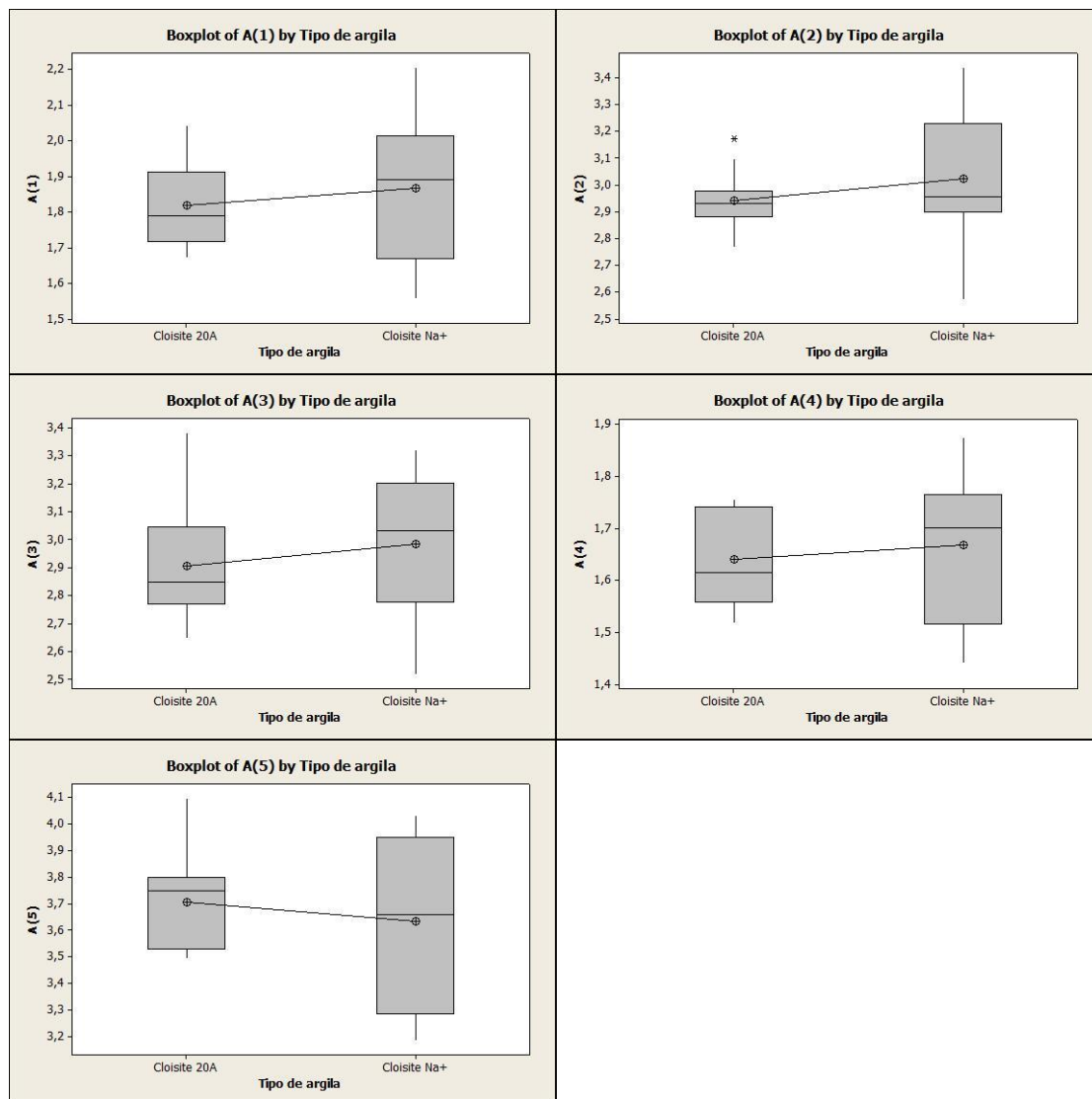


Figura 5.69 Efeito principal tipo de argila para cada uma das condições experimentais de expansão

A figura 5.69 apresenta os gráficos para o efeito principal tipo de argila. Analisando-se os dados, apesar de não ter sido possível confirmação estatística, observamos uma tendência para todas as condições experimentais da argila Cloisite 20A apresentar menor dispersão dos dados que a argila Cloisite Na+.

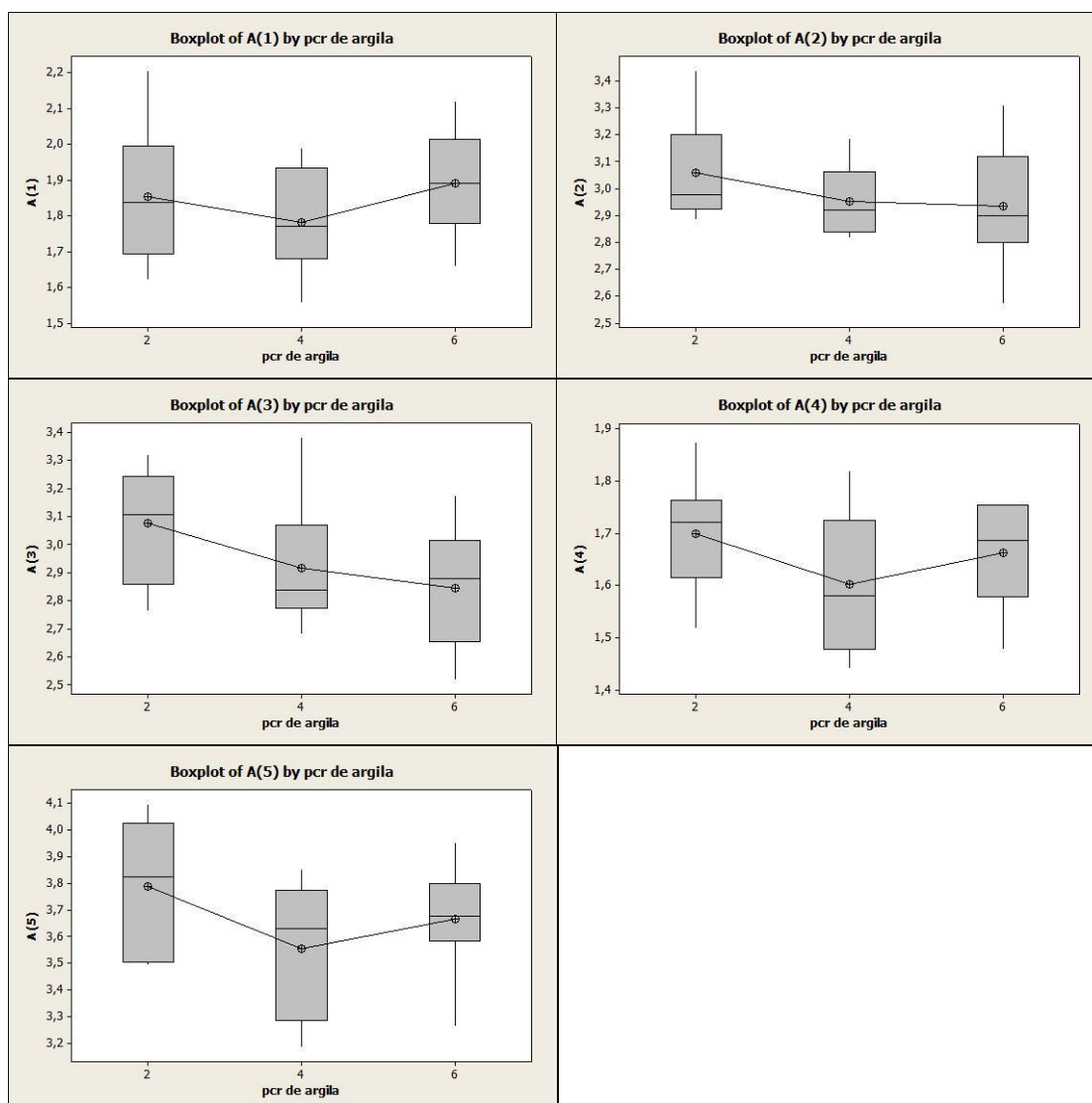


Figura 5.70 Efeito principal quantidade de argila para cada uma das condições experimentais de expansão

A figura 5.70 apresenta os gráficos para o efeito principal quantidade de argila. Analisando-se os gráficos, não é possível observa-se uma tendência para este efeito.

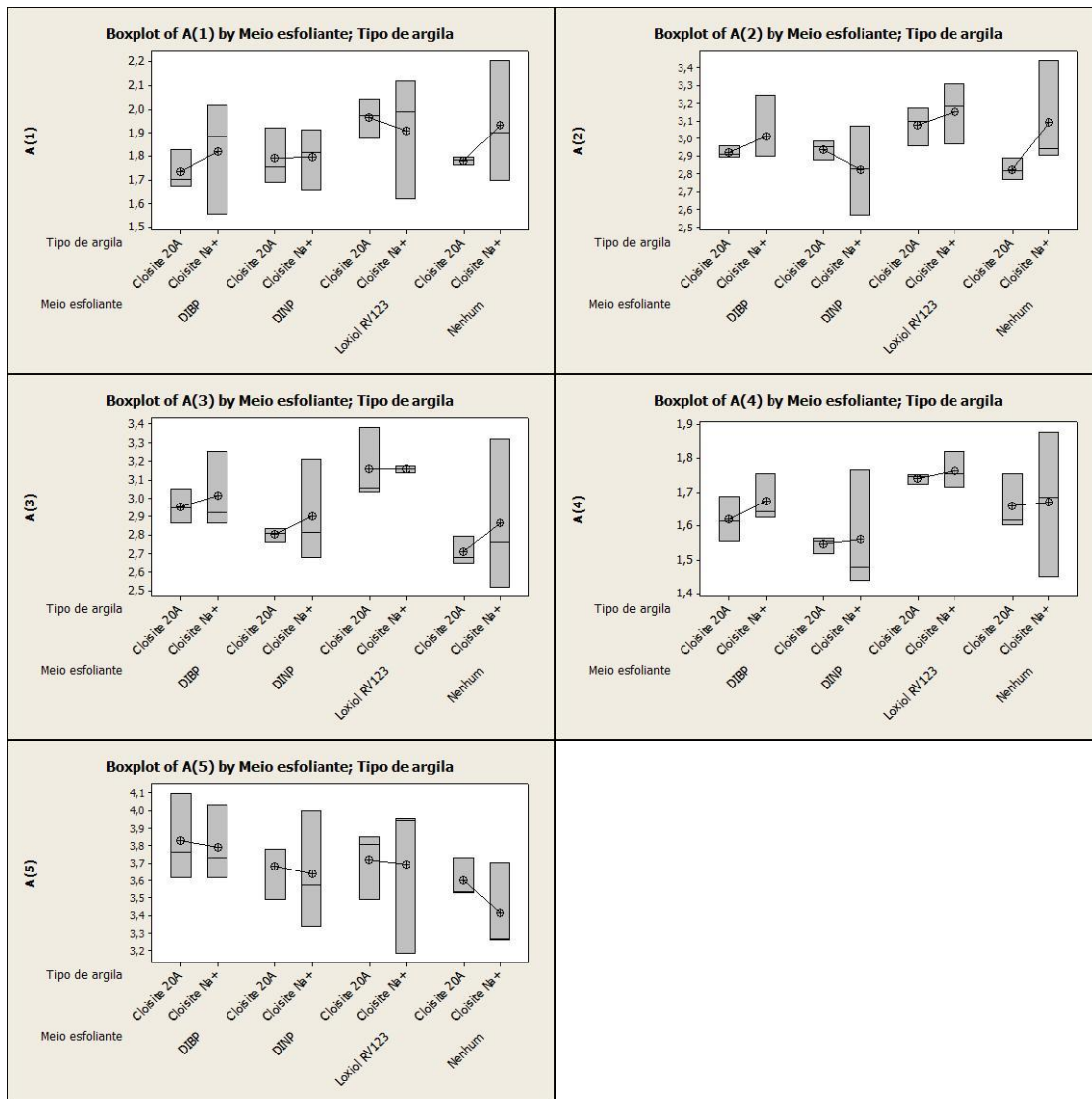


Figura 5.71 Efeito da interação meio esfoliante com tipo de argila para cada uma das condições experimentais de expansão

As figuras 5.71 e 5.72 apresentam os gráficos para o efeito da interação meio esfoliante *versus* tipo de argila e meio esfoliante *versus* quantidade de argila. Analisando-se os gráficos, não é possível observar uma tendência para estas interações.

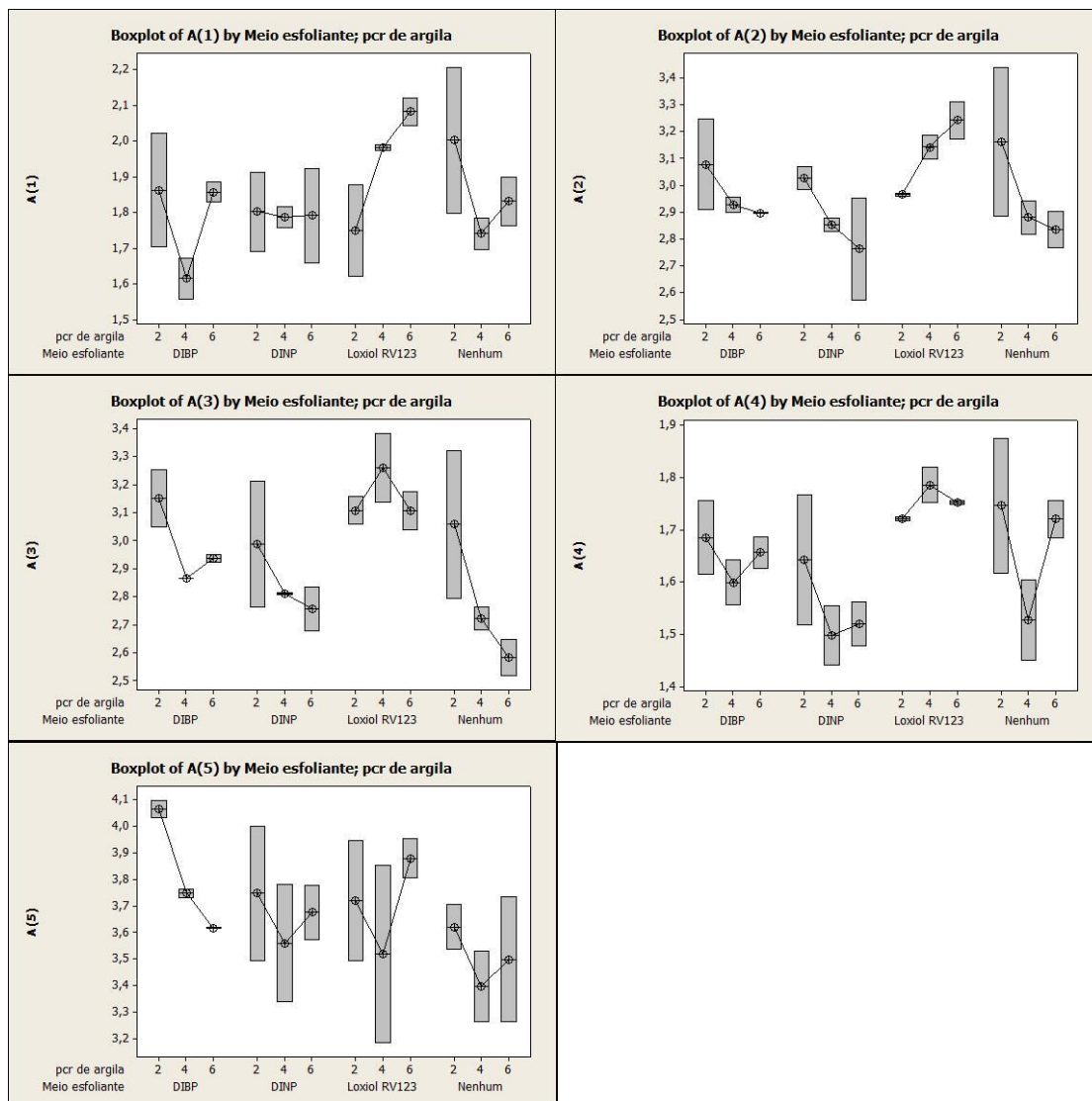


Figura 5.72 Efeito da interação meio esfoliante com quantidade de argila para cada uma das condições experimentais de expansão

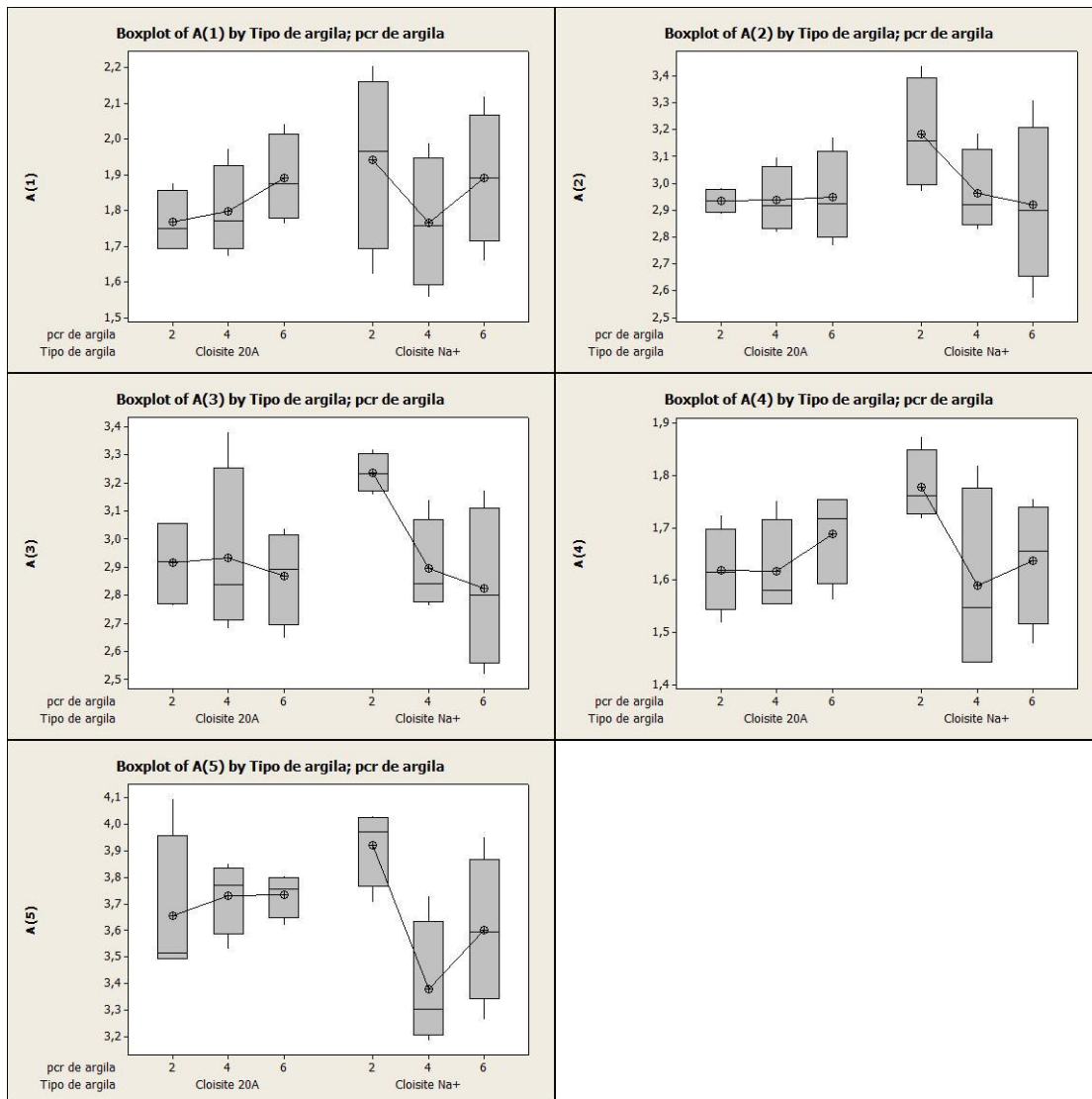


Figura 5.73 Efeito da interação tipo de argila com quantidade de argila para cada uma das condições experimentais para expansão

A figura 5.73 apresenta os gráficos para o efeito do tipo de argila *versus* quantidade de argila. Analisando-se os gráficos, é possível observar para o caso A(5), que foi considerado estatisticamente significativo, que a condição que se destaca em termos de maior média de taxa de expansão, foi com 2 partes de argila Cloisite Na+. As menores taxas de expansão foram obtidas para 4 e 6 partes com argila Cloisite Na+. Analisando-se a tendência dos resultados, pode também ser observado, no caso da argila Cloisite Na+, uma maior dispersão dos resultados encontrados. Além disso, ao se analisar os

resultados em função do teor utilizado, há uma tendência de melhores resultados para o caso do menor teor.

Resumidamente, pela análise das micrografias apresentadas, em relação a qualidade das células, verificou-se que para as condições de 180°C - 2,5 min e de 200 °C – 1,5 min todos os experimentos apresentaram células uniformes em relação ao seu tamanho. Já para a condição de 210 °C – 1,0 min os experimentos apresentaram células uniformes com exceção do experimento 5E, 10E e 11E que apresentaram algumas células estouradas. Estes experimentos são os com 2 partes de argila Cloisite 20A com esfoliantes Loxiol, 6 partes da argila Cloisite 20A com esfoliante DIBP e 2 partes da argila Cloisite 20A com esfoliante DINP. Na condição 230 °C – 0,5 min os experimentos apresentaram células com tamanhos diferenciados, com presença de células com diversos graus de expansão na mesma amostra. A condição 200 °C – 2,0 min foi a que apresentou a maior diversidade de resultados. Nestas condições os experimentos que apresentaram células uniformes foram: 1E, 5E, 11E, 14E, 15E, 22E e 23E. Os que apresentaram células com taxa de expansão diferenciada foram: 3E, 6E, 17E, 20E, 21E e 24E. Os que apresentaram células estouradas foram: 2E, 4E, 7E, 8E, 9E, 10E, 12E, 13E, 16E, 18E, 19E e 25E. Essa diferença de qualidade das células obtidas para esta condição pode ter sido devido a uma condição extrema de temperatura *versus* tempo, tendo sido possível diferenciar a performance do tipo de argila e sua concentração, indicando uma interação entre estas duas variáveis, que foi confirmada pela análise estatística. Apesar da confirmação estatística ter ocorrido apenas para a condição experimental de 200°C – 2,0 min, indicou a mesma tendência nas demais condições, onde a maximização da taxa de expansão ocorreu com uso de 2 partes de argila Cloisite Na+. Por outro lado, a minimização da taxa de expansão ocorreu para 4 e 6 partes de argila Cloisite Na+.

Resumidamente pode-se supor que o Loxiol RV123 com argila Cloisite Na+ interagiram com os componentes utilizados na expansão, proporcionando maior uniformidade e resistência as células formadas.

5.4 Opacidade

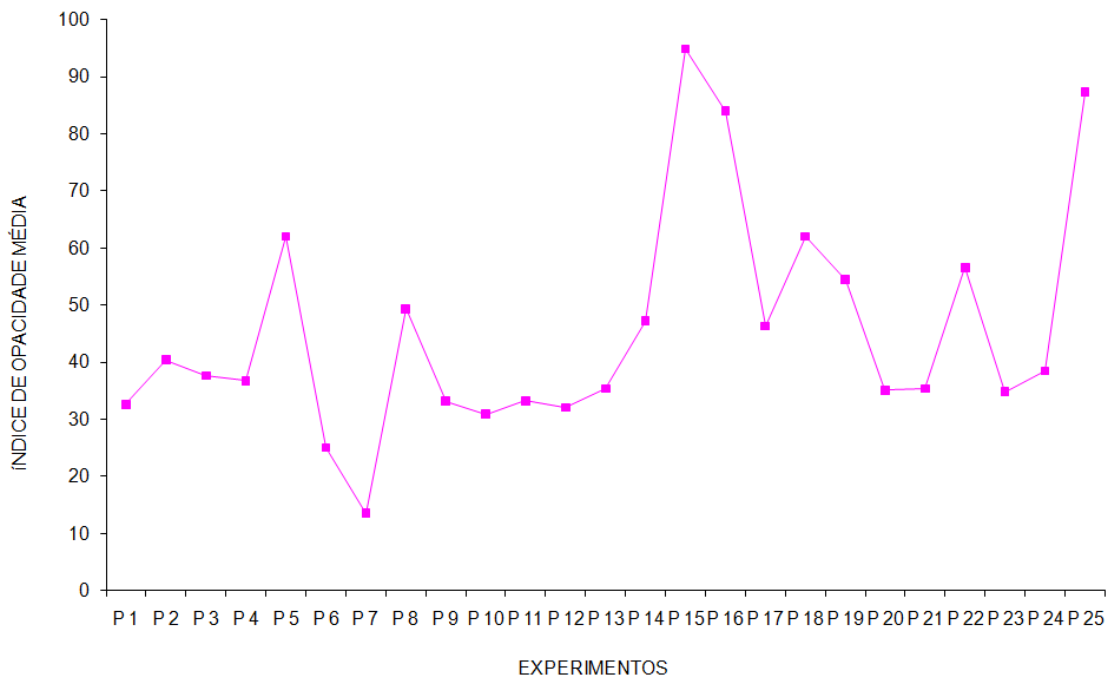


Figura 5.74 Índices de opacidade média para os materiais desenvolvidos

A figura 5.74 apresenta os resultados de opacidade obtidos para experimentos dos espalmados camada base *top*. Para uma melhor interpretação dos resultados, foram realizadas análises estatísticas com cálculo da ANOVA e gráfico estatístico. A Tabela 5.7 apresenta os resultados da estatística *p* para os efeitos principais e das interações em relação a opacidade. Analisando-se os dados, é possível concluir com 90% de confiança que apenas o efeito principal tipo de argila é estatisticamente significativo para o grau de opacidade do espalmado camada *top*. Pela análise do gráfico da figura 5.75 é possível concluir que menor opacidade foi obtida para a argila Cloisite 20A, uma vez que apresentou menor dispersão e com média inferior a obtida pela argila Cloisite Na+.

Tabela 5.7 Valores da estatística p para os efeitos principais e das interações

<i>Efeitos</i>	<i>Valor estatística p</i>
<i>Efeito principal meio esfoliante</i>	<i>0,515</i>
<i>Efeito principal tipo de argila</i>	<i>0,008</i>
<i>Efeito principal teor de argila</i>	<i>0,815</i>
<i>Efeito interação meio esfoliante X tipo de argila</i>	<i>0,478</i>
<i>Efeito interação meio esfoliante X teor de argila</i>	<i>0,734</i>
<i>Efeito interação tipo de argila X teor de argila</i>	<i>0,021</i>

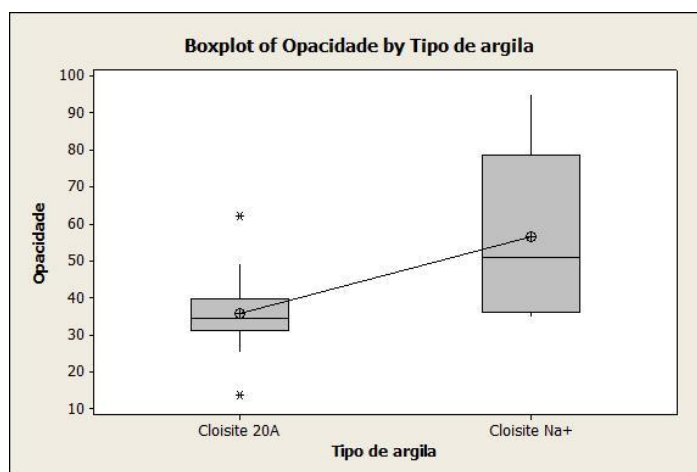


Figura 5.75 Efeito principal tipo de argila na opacidade do esmalto camada top

Apesar de não ter sido possível comprovar estatisticamente a influência do meio esfoliante e do teor de argila, analisando-se os respectivos gráficos da figura 5.76, é possível observar uma tendência dos meios esfoliantes DIBP e DINP de apresentarem uma menor dispersão dos resultados com uma média tendendo a resultados de opacidade inferiores os obtidos pelo Loxiol RV 123 e sem uso de meio esfoliante. O uso de nenhum meio esfoliante apresentou média tendendo a valores de opacidade superiores. Em relação ao teor de argila, é possível observar uma tendência de aumento da dispersão dos resultados em função do aumento da quantidade de argila utilizada.

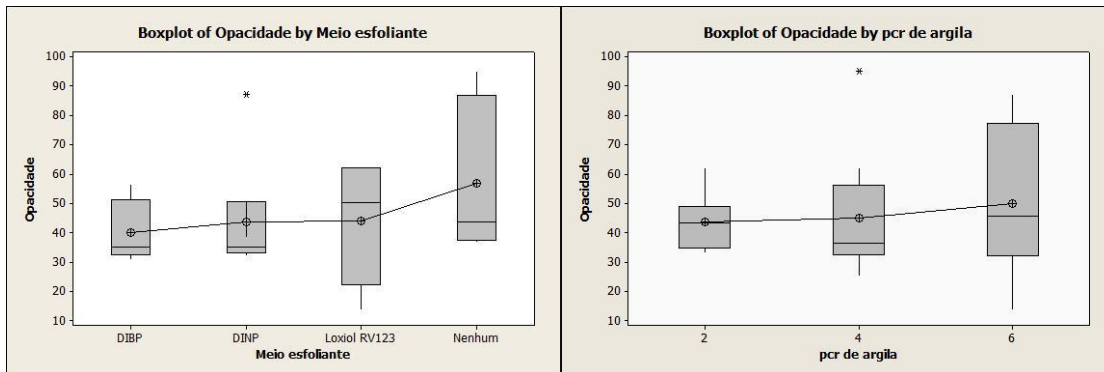


Figura 5.76 Efeito principal meio esfoliante e teor de argila na opacidade do esmalado camada top

Em relação às interações, os resultados apresentados na Tabela 5.7, indicam que apenas a interação do tipo de argila com o teor de argila é estatisticamente significativa com 90% de confiança. Analisando-se o gráfico da figura 5.77, é possível complementar a análise afirmando que para a Cloisite 20A, quando maior o teor menor a opacidade e para o caso da Cloisite Na⁺ o efeito foi oposto, com aumento da opacidade com o aumento do teor de argila utilizado.

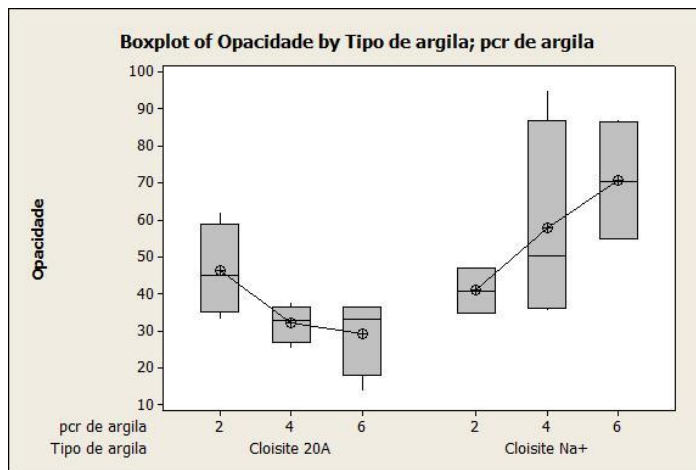


Figura 5.77 Efeito da interação tipo de argila *versus* quantidade de argila na opacidade do esmalado camada top

Em relação as demais interações que não apresentaram resultados estatisticamente significantes, é possível verificar pela análise gráfica da figura

5.78, uma tendência de o DIBP apresentar menor dispersão dos resultados independentemente da argila e quantidade utilizadas.

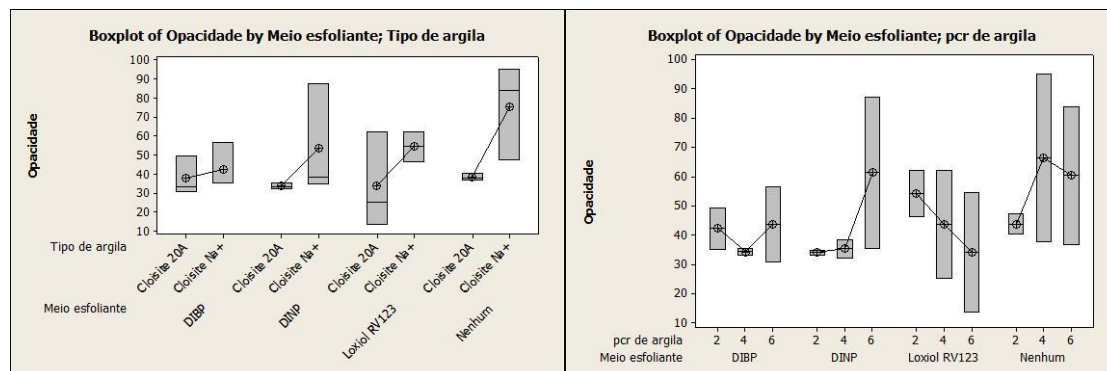


Figura 5.78 Efeito da interação meio esfoliante versus tipo de argila e da interação meio esfoliante versus teor de argila na opacidade do esmalto camada top

Pelas análises apresentadas, comparando-se com o valor de opacidade obtido pelo experimento 1 que é a composição sem adição de nanoargila, observa-se que em apenas dois casos temos valor inferior significativos, correspondentes aos experimentos 6 e 7 que são respectivamente, os experimentos com 4 e 6 pcr de argila Cloisite 20A com uso de esfoliante Loxiol RV123. A diferença encontrada em relação a referência foi uma redução de 23% no caso do experimento 6 e de 58% no caso do experimento 7. Em relação a piora da opacidade, os experimentos que apresentaram piores resultados foram o 15, 16 e 25, que são respectivamente com 4 e 6 pcr de argila Cloisite Na+ sem uso de meio esfoliante e com 6 pcr de argila Cloisite Na+ com esfoliante DINP. Sendo assim, conclui-se que para redução da opacidade a melhor opção é o uso da Cloisite 20A com 2 ou 4 pcr com uso do esfoliante Loxiol RV123. Esta redução de opacidade ocasionada pela adição da argila Cloisite 20A, que é a argila organicamente modificada, pode ser um possível indicativo de esfoliação da argila, pois reduziu o espalhamento de luz.

5.5 Abrasão

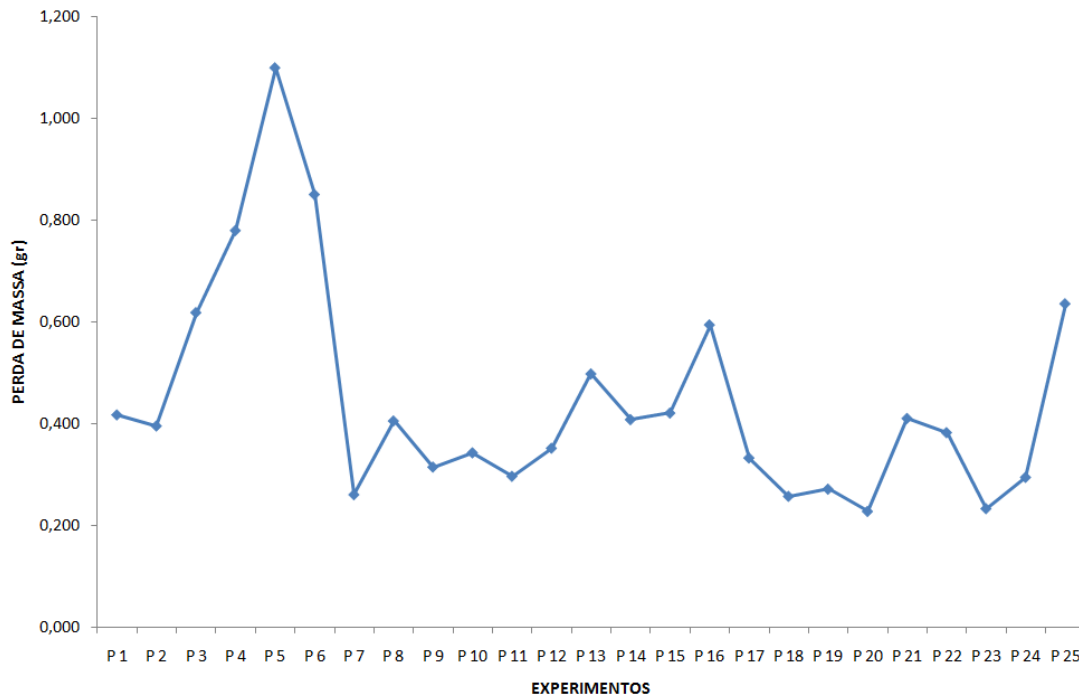


Figura 5.79 Índices médios de abrasão para os materiais desenvolvidos

A figura 5.79 apresenta os resultados de abrasão para cada um dos experimentos camada base *top*. Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos, foram realizadas análises estatísticas.

Tabela 5.8 Valores da estatística p para os efeitos principais e interações

Efeitos	Valor estatística p
Efeito principal meio esfoliante	0,368
Efeito principal tipo de argila	0,100
Efeito principal quantidade de argila	0,920
Efeito Interação Meio esfoliante X tipo de argila	0,198
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,282
Efeito Interação tipo de argila X teor de argila	0,516

Analisando-se a Tabela 5.8, conclui-se com 90% de confiança que apenas o efeito principal tipo de argila é estatisticamente significativo, pois se obteve um valor de estatística p de 0,100. Isso significa que apenas o tipo de argila influencia na abrasão, independentemente do meio esfoliante e da quantidade de argila utilizada. A figura 5.80 apresenta os gráficos tanto dos efeitos principais quanto das interações. Pela análise gráfica é possível verificar que os menores valores de abrasão foram obtidos com a argila Cloisite Na⁺ em detrimento a argila Cloisite 20A, pois Cloisite Na⁺ apresentou a menor dispersão com a menor média de perda de massa. Porém, ao se comparar os resultados da Cloisite Na⁺ com o experimento padrão, que obteve um valor de abrasão médio de 0,418 gr, não é possível afirmar que a mesma resultado sem melhora significativa de resultado, mas os resultados indicam que ao se comparar com o padrão a Cloisite 20A indicou piora no resultados.

Avaliando-se as tendências dos demais efeitos e interações, apesar de não se ter comprovados outras influências com 90% de confiança, verificou-se que no caso o efeito do meio esfoliante, o Loxiol RV123, foi o que apresentou maior dispersão e juntamente com os experimentos sem uso de meio esfoliante, os que apresentaram maior média de perda de massa. O DIBP foi o que apresentou menor dispersão com menor média. Porém, ao se avaliar os resultados do efeito da interação do meio esfoliante com o tipo de argila, os resultados da Cloisite 20A com Loxiol RV123 foram os que apresentaram maior dispersão, tendo o resultado com a Cloisite Na⁺ o que apresentou menor dispersão e menor média de perda de massa. Avaliando-se tanto os dados estatísticos, quanto gráficos, concluí-se que o uso da argila não correspondeu em uma maior resistência a abrasão. Menor resistência a abrasão foi obtido com o uso da argila Cloisite 20A, com Loxiol RV123 como meio esfoliante ou sem uso de meio esfoliante. Este resultado pode ter sido decorrente da forma como o corpo de prova foi produzido, podendo ter acarretado em um gradiente de concentração dos componentes, uma vez que este resultado não era esperado, contrariando inclusive resultados anteriores, que indicam esfoliamento da Cloisite 20A.

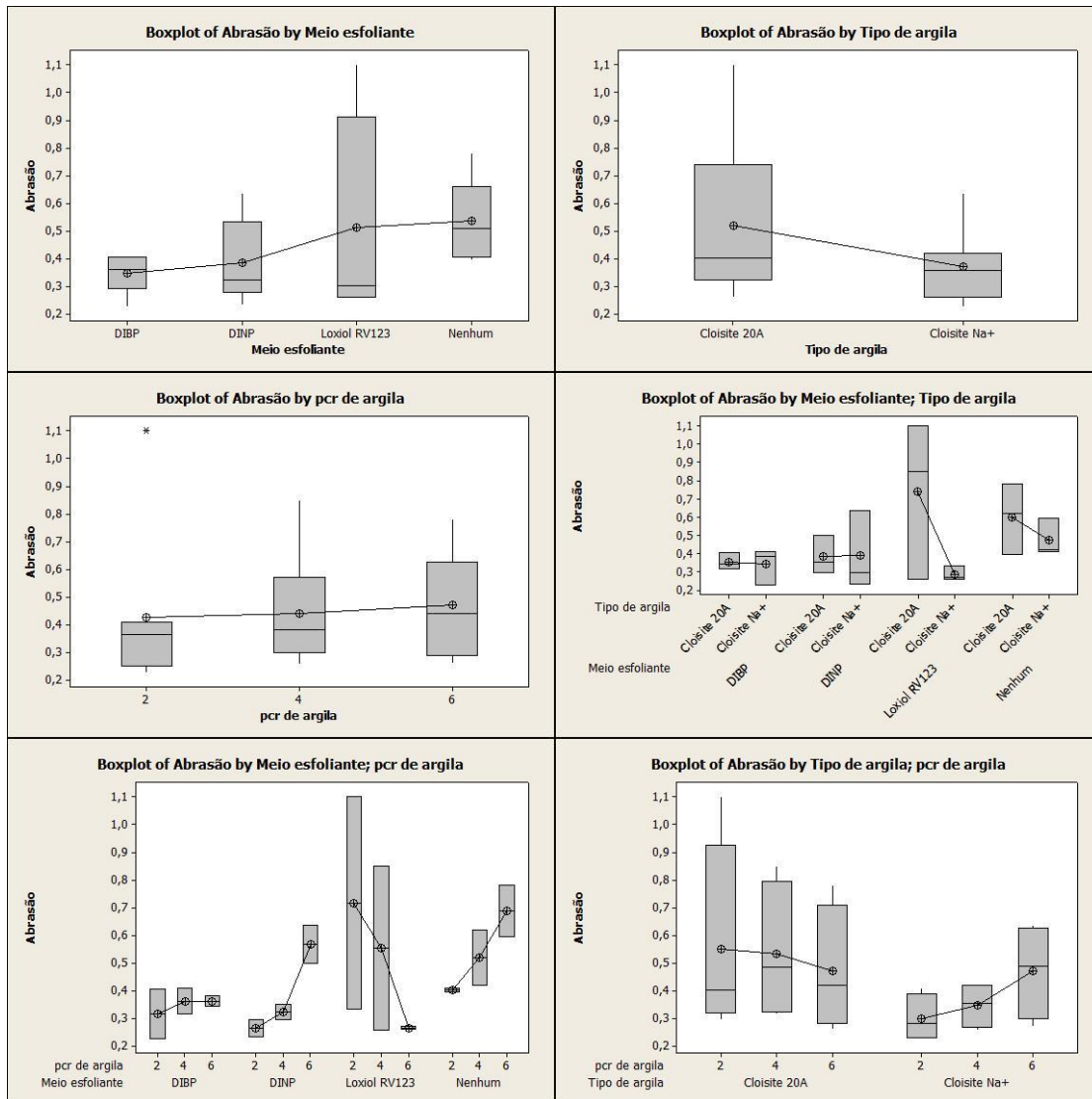


Figura 5.80 Gráficos dos efeitos e interações na abrasão

5.6 Estabilidade térmica estática

Os dados para estabilidade térmica estática foram obtidos com auxílio do sistema *FluoScan* que permite a análise tanto com luz visível, quanto com luz ultravioleta. Os dados foram gerados por um software, possibilitando obtenção das curvas de degradação térmica para cada um dos experimentos. Os dados provenientes da análise com luz visível foram obtidos seguindo o

sistema Lab que é um sistema de cor proposto pela CIE - *Commission Internationale L'Eclairage*. Este sistema permite especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. A axial L é definida como luminosidade se estendendo de 0 (preto) a 100 (branco). As duas outras coordenadas, a^* e b^* representam respectivamente o avermelhar - esverdear e o amarelar - azular. A curva gerada a partir dos dados da luz visível (CIE $L^*a^*b^*$) apresenta a descoloração absoluta da amostra durante a degradação térmica.

As figuras 5.81, 5.82 e 5.83 apresentam as curvas para luz visível dos experimentos com 2, 4 e 6 partes de argila respectivamente. A análise destas curvas é realizada verificando-se qual o tempo correspondente a segunda inflexão da curva. Observando-se as curvas é possível verificar para todas as quantidades de argila, que os pontos de flexão da curva ocorrem em tempos bem diferentes, formando basicamente três grupos.

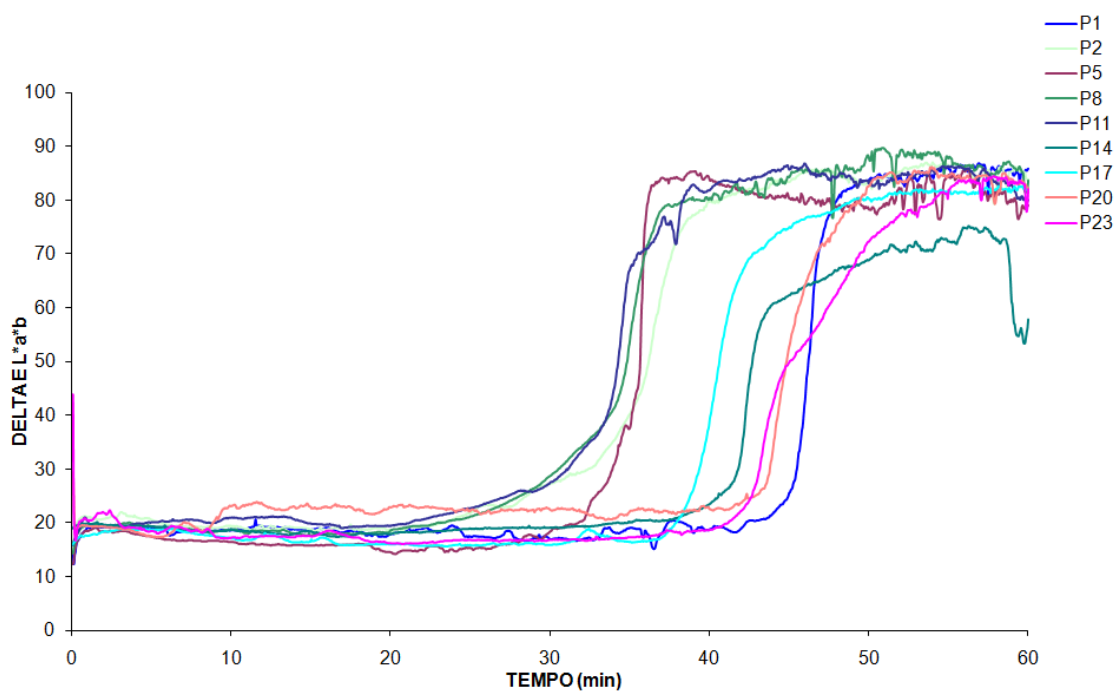


Figura 5.81 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 2 partes de argila

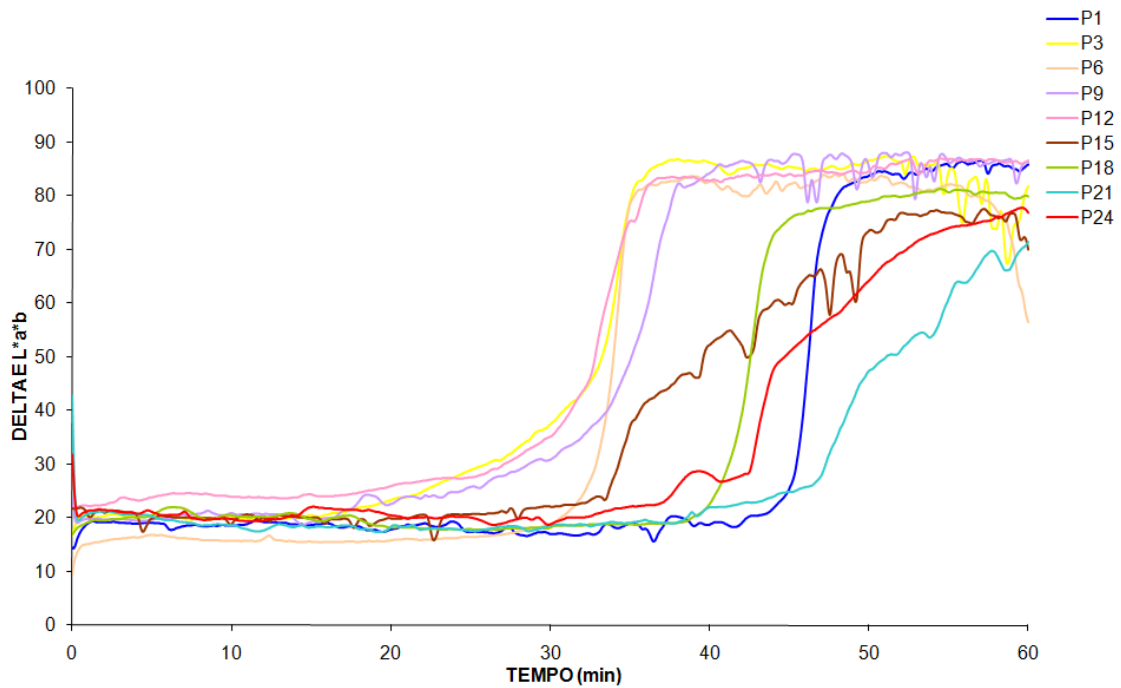


Figura 5.82 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 4 partes de argila

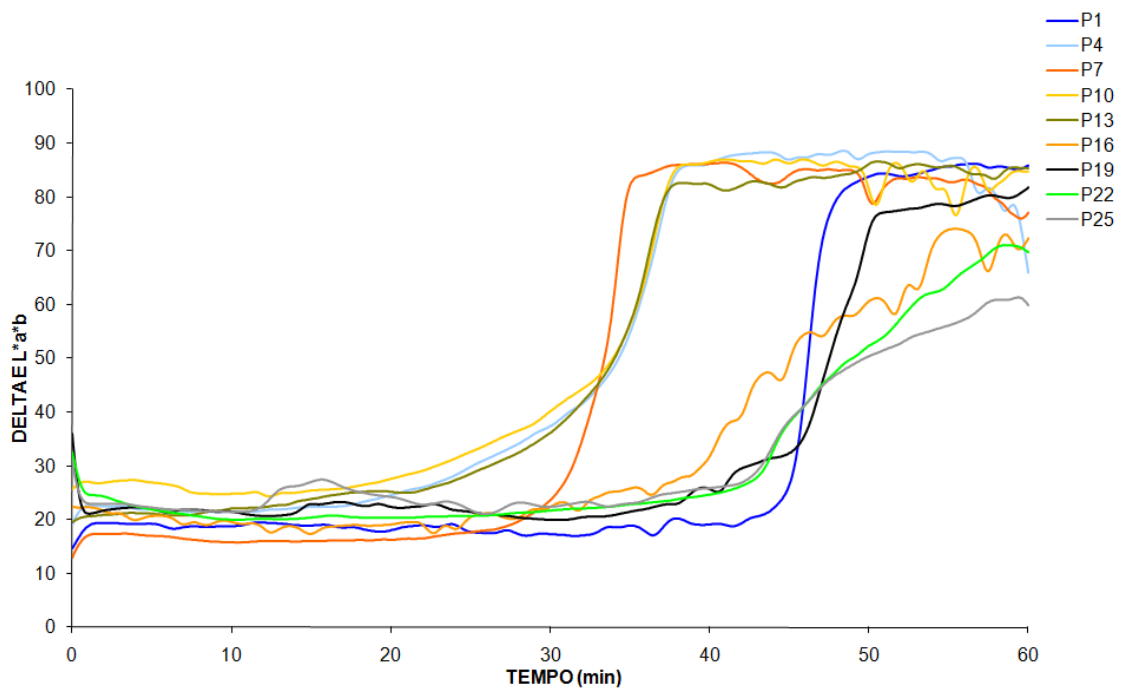


Figura 5.83 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 6 partes de argila

Os dados provenientes da análise com luz ultravioleta possibilitam avaliar as alterações na fluorescência das amostras durante a degradação térmica. Esta análise permite avaliar em que medida a química envolvida na degradação da amostra pode influenciar características tais como consumo de estabilizante durante o processamento. A curva foi obtida com dados do eixo L é definido como luminosidade. Este tipo de curva mostra a evolução da luminosidade da amostra e, portanto, se a amostra está ficando mais clara, por causa da luz emitida pela amostra, ou mais escura, por causa da luz que está sendo absorvida pela amostra. A curva fornece uma visão geral do aumento, seguido da redução da quantidade de luz emitida pela fluorescência durante a exposição da amostra ao calor. Praticamente todos os polímeros expostos a uma degradação térmica via auto oxidação emite, durante o processo, radiação de uma transição de spin do estado eletrônico menos excitado para o estado fundamental. Independentemente de do mecanismos de estabilização aplicado quando se trata de proteger esses polímeros contra a degradação térmica, duplas ligações conjugadas formam continuamente polieno durante a degradação térmica, porém, apenas polienos de comprimentos específicos são fluorescentes quando expostos à radiação UV. Isso ocorrerá enquanto o comprimento de onda de excitação máxima para o PVC encontrar-se na região ultravioleta de 365 nm e quando o comprimento de onda máximo variar entre 450 e 500 nm no espectro na luz visível. A literatura reporta que enquanto etileno e vários dienos não se tornam fluorescentes quando excitados pelos raios ultravioletas, trienos se tornam fortemente fluorescentes e tetraenos tornam-se pouco fluorescentes e cinco duplas ligações conjugadas não são fluorescentes. Quando o PVC não possui estabilizante, a exposição ao calor resulta rapidamente, via autocatalise, na formação de um longa cadeia de polienos que como citado acima, não possuem fluorescência. Quando o estabilizante térmica está presente, o mesmo atua prevenindo o crescimento da cadeia diênica. Um aumento da intensidade da fluorescência ao longo da degradação térmica, indicará um aumento na concentração de trienos e tetraenos.

As figuras 5.84, 5.85 e 5.86 apresentam respectivamente as curvas resultantes dos dados da avaliação com luz ultravioleta para os experimentos com 2, 4 e 6 partes de argila respectivamente. Os dados desta curvas são analisados, observando-se o tempo em que ocorreu o pico máximo da curva. Quando este ponto é atingido, o estabilizante perdeu a maior parte do seu poder de proteção. Verificando-se os dados, observa-se, independentemente do teor de argila que as curvas se agrupam basicamente em três grupos.

As imagens dos corpos de prova obtidos via *scanner*, tanto nas análises com luz visível, quanto com luz ultravioleta, encontram-se no anexo.

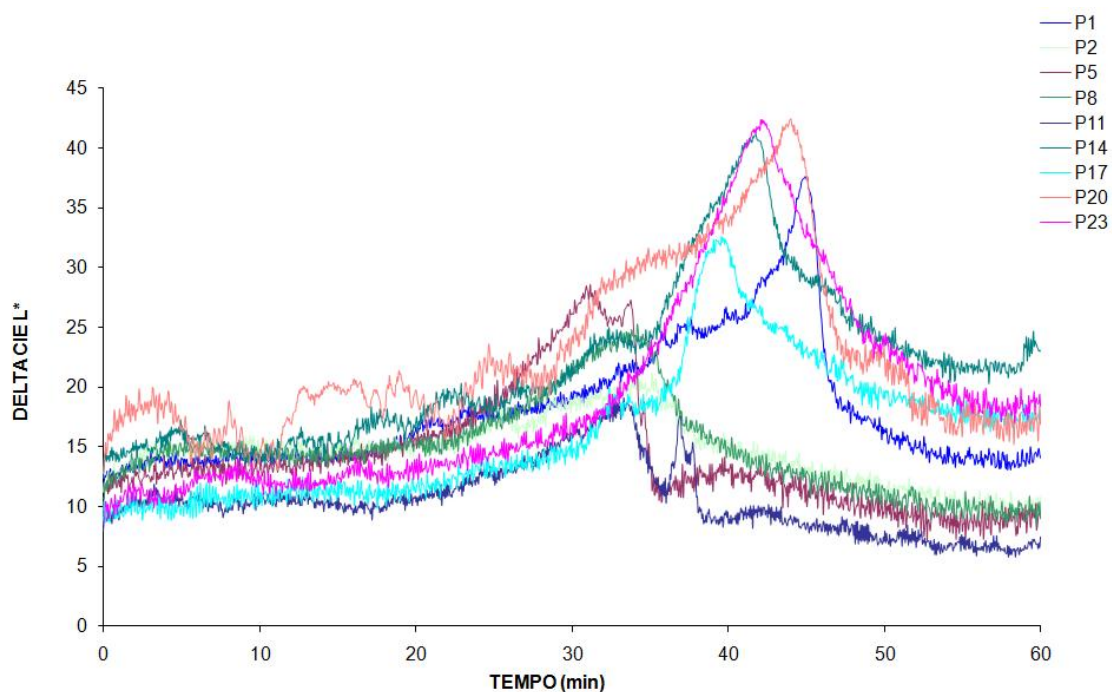


Figura 5.84 Curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 2 partes de argila

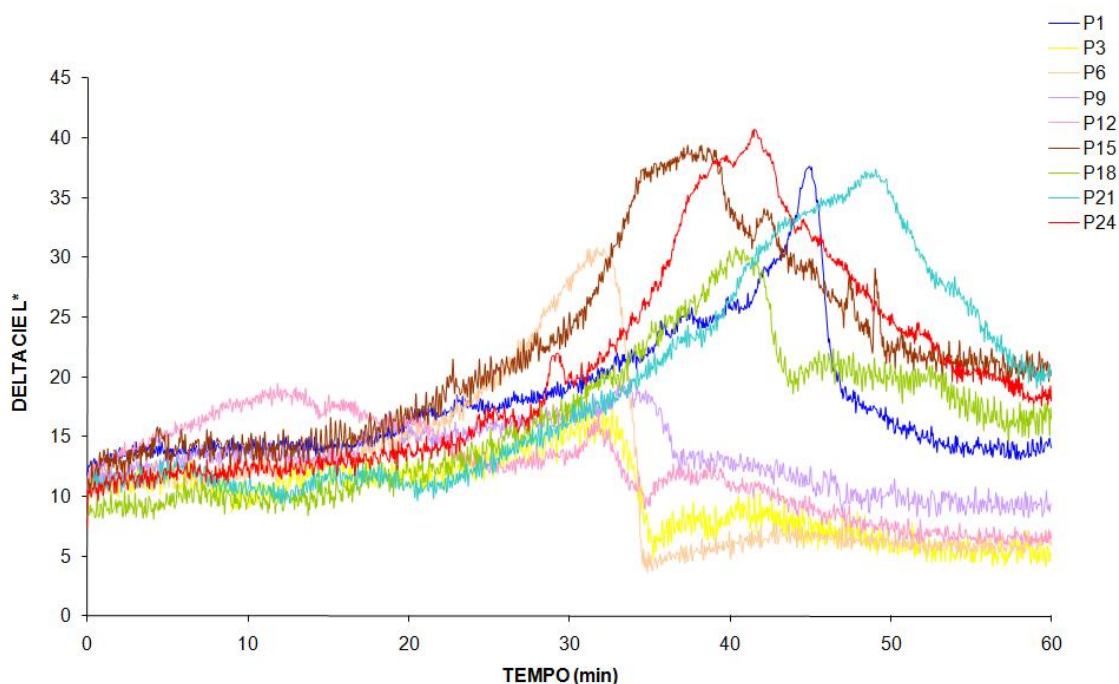


Figura 5.85 curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 4 partes de argila

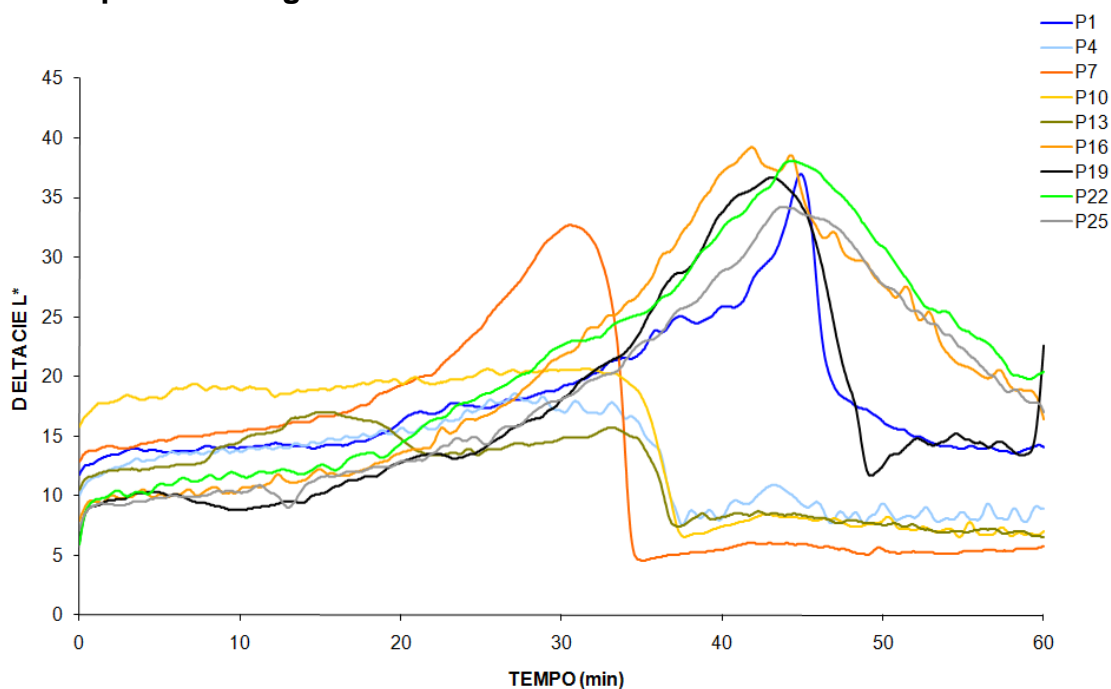


Figura 5.86 Curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 6 partes de argila

Para uma melhor interpretação dos resultados foram realizadas análises estatísticas com os valores dos tempos correspondentes aos picos máximos das curvas da análise com luz ultravioleta. A escolha destas curvas para análise estatística, pode ser explicado pelo fato da fluorescência ser uma

medida mais sensível na detecção dos primeiros sinais de degradação térmica, uma vez que os polímeros causam alterações de cor visíveis ao olho humano apenas com uma conjunção de duplas ligações da ordem de 7 ou 8.

Tabela 5.9 Valores da estatística p para os efeitos principais e interações

Efeitos	Valor estatística p
Efeito principal meio esfoliante	0,702
Efeito principal tipo de argila	0,000
Efeito principal quantidade de argila	0,762
Efeito Interação Meio esfoliante X tipo de argila	0,145
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,953
Efeito Interação tipo de argila X teor de argila	0,341

A Tabela 5.9 apresenta os resultados da estatística p provenientes da análise de ANOVA para os efeitos principais e para as interações. Em relação ao tipo de argila, pode-se afirmar estatisticamente com 90% de confiança, que é um efeito significativo, uma vez que apresentou valor da estatística p de 0,000. Pela análise gráfica na figura 5.87 constata-se que o melhor resultado foi obtido com a argila Cloisite Na+. Como a tempo obtido para a referência foi de 45 minutos, conclui-se que a argila Cloisite Na+ não influenciou na estabilidade térmica, enquanto a argila Cloisite 20A piorou significativamente a estabilidade térmica. Em relação ao efeito principal meio esfoliante e quantidade de argila, conclui-se que estes efeitos não são significativos. A análise gráfica, porém, indica uma tendência do esfoliante Loxiol RV123 apresentar menor dispersão dos resultados.

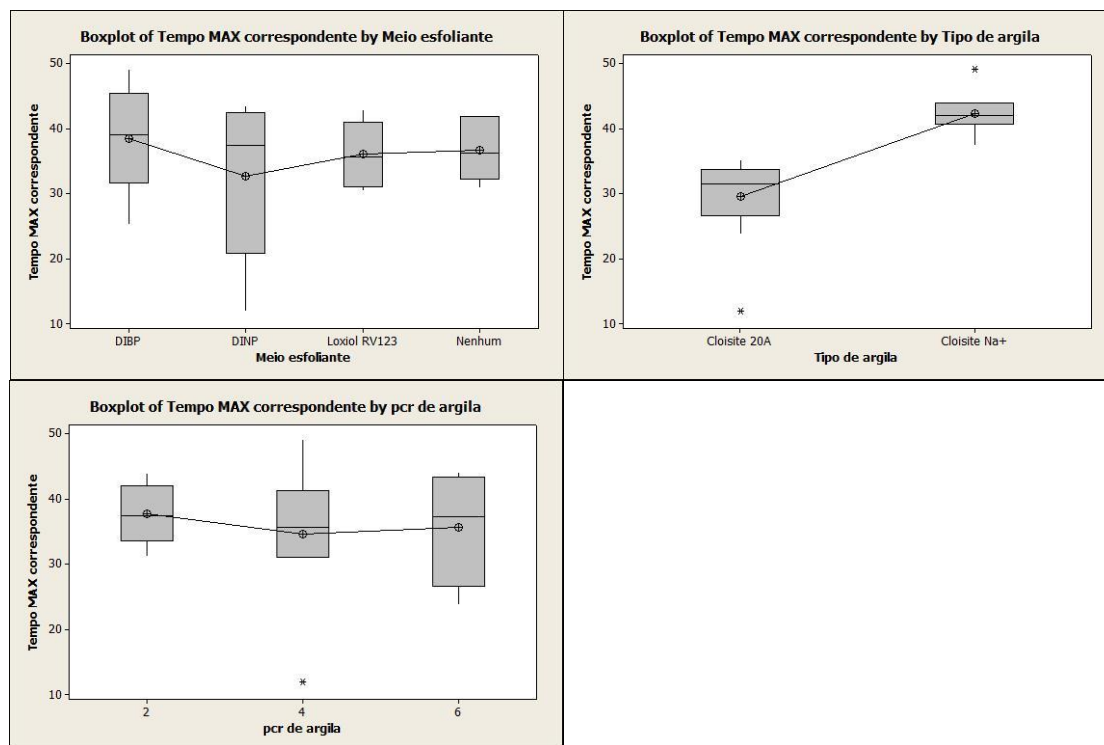


Figura 5.87 Efeitos principais em função da estabilidade térmica dos espalmados camada base top.

Ao se analisar os valores da estatística p na Tabela 5.9 para o efeito das interações, é possível observar que nenhuma interação pode ser considerada estatisticamente significativa com 90% de confiança. Analisando-se o resultado gráfico apresentado na figura 5.88, é possível se verificar uma tendência dos meios esfoliante apresentaram comportamento similar para cada uma das argilas, com exceção do DINP que apresentou uma grande dispersão dos resultados para a argila Cloisite 20A.

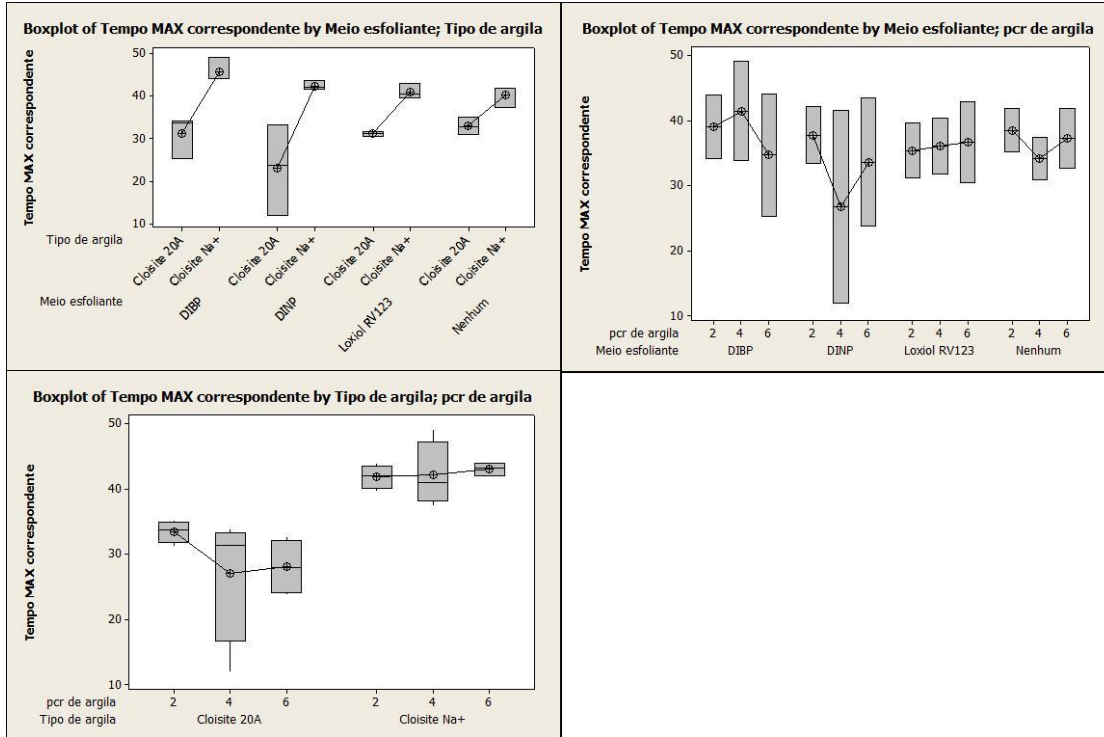


Figura 5.88 Efeitos das interações em função da estabilidade térmica dos espalmados camada base top.

Baseado nos resultados apresentados, conclui-se que a argila Cloisite Na+ pode ser utilizada sem maior comprometimento do resultado da estabilidade térmica, independentemente do teor de argila e meio esfoliante utilizados. Esta redução da estabilidade térmica no caso na argila Cloisite 20A, pode ser explicado pela presença dos sais quaternários de amônio e seu forte caráter de ácido de Lewis. Este efeito promove sua rápida degradação térmica pelo mecanismo de desidrocloração.

5.7 Resistência a tração

5.7.1 Análise Gráfica

As figuras 5.89, 5.90 e 5.91 apresentam as curvas de Tensão (MPa) *versus* Deformação (%) dos experimentos com 2, 4 e 6 partes de argila respectivamente realizados com corpos de prova dos espalmados camada base *top*. Para cada experimento foram realizadas 10 análises de resistência a tração. Os resultados de cada uma destas análises por experimento foram analisados e as análises com resultado de tensão de ruptura (MPa) fora do limite de mais ou menos 3 desvios padrões, foram desconsiderado. O resultado para representar o experimento foi a média dos valores considerados. Para obtenção das curvas de Tensão (MPa) *versus* Deformação (%), foi escolhido para representar o experimento, a análise que apresentou os resultados mais próximos com o valor médio.

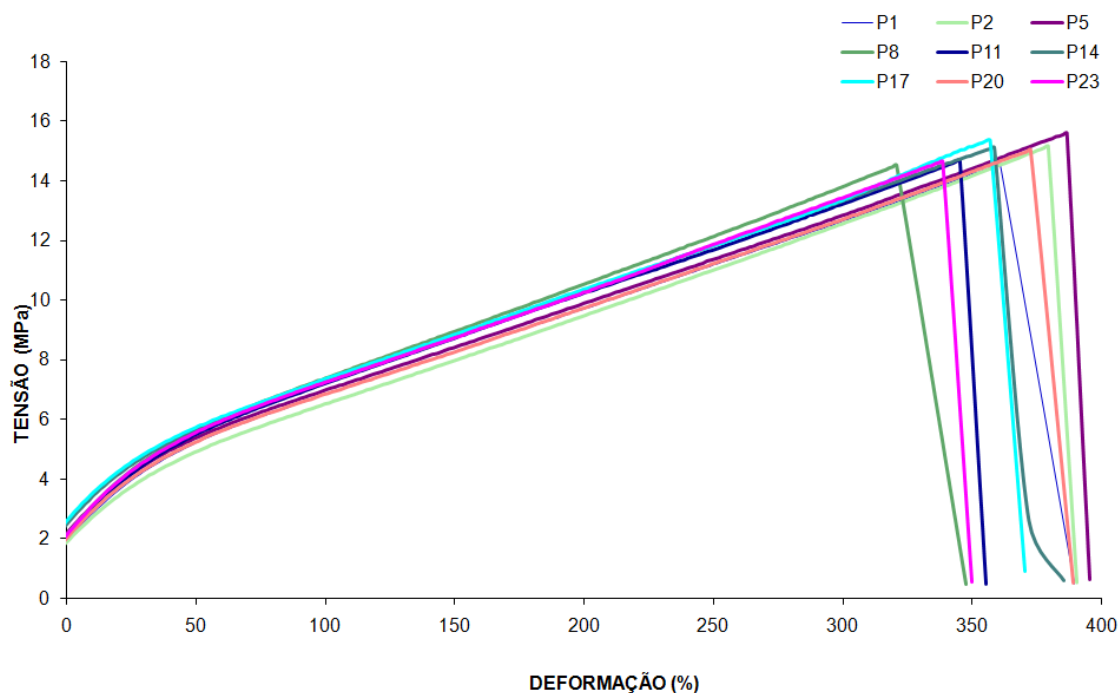


Figura 5.89 Curvas de tensão (MPa) *versus* deformação (%) dos experimentos com 2 partes de argila

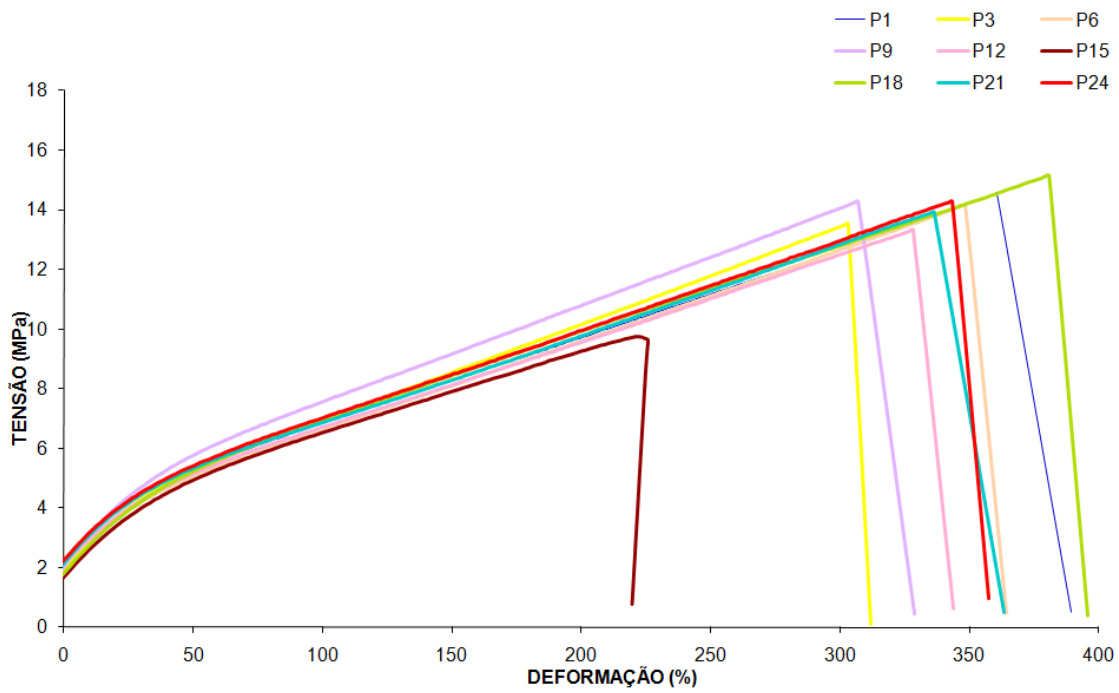


Figura 5.90 Curvas de tensão (MPa) *versus* deformação (%) dos experimentos com 4 partes de argila

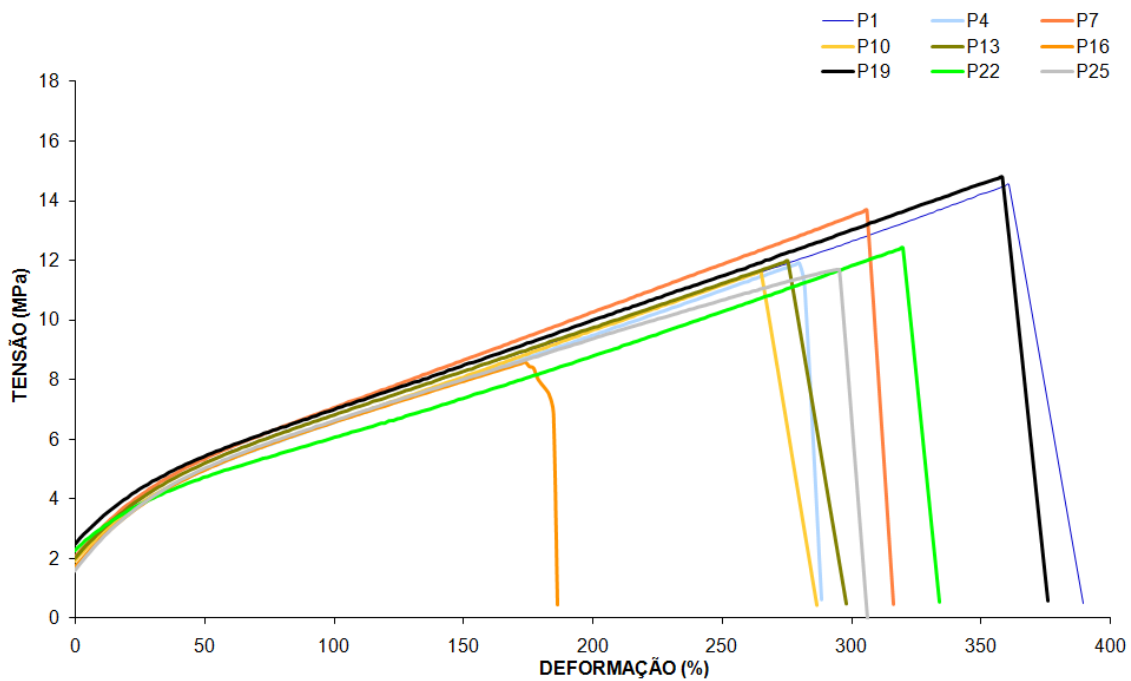


Figura 5.91 Curvas de tensão (MPa) *versus* deformação (%) dos experimentos com 6 partes de argila

Analisando-se a figura 5.89 observa-se que os resultados para os experimentos com 2 partes de argila apresentaram dados de tensão em torno de 15 MPa com dados para deformação variando de 350 a 400%. Já os dados da figura 5.90, que representam os experimentos com 4 partes de argila, apresentam resultados com uma maior variabilidade, com valores de tensão variando desde 8 até 15 MPa aproximadamente, e valores de deformação variando desde 220 até aproximadamente 400%. A figura 5.91, com dados para os experimentos com 6 partes de argila também apresenta grande variabilidade de resultados com a tensão variando de 8 até aproximadamente 15 MPa e deformação variando de 190 a 400%. Para um melhor entendimento dos resultados encontrados, foram realizadas análises estatísticas para validar se as diferenças encontradas eram realmente estatisticamente significantes.

5.7.2 Análise estatística da carga máxima no pico e carga máxima na ruptura

Tabela 5.10 Valores da estatística p para os efeitos principais

Efeitos	Valor estatística p para carga máxima no pico	Valor estatística p para carga máxima na ruptura
Efeito principal meio esfoliante	0,585	0,579
Efeito principal tipo de argila	0,237	0,233
Efeito principal quantidade de argila	0,052	0,051

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.10 para os efeitos principais, é possível afirmar que apenas o efeito quantidade de argila é estatisticamente significante com 90% de confiança, tanto para carga máxima no pico, quanto para carga máxima na ruptura. Pela análise gráfica, figura 5.92, observa-se que resultados inferiores foram obtidos com 6 partes de argila, não sendo evidente diferenciação entre os resultados com 2 e 4 partes de argila. Em relação à comparação com a composição sem nanoargila,

resultados com 2 e 4 pares encontram-se na mesma faixa de resultados. Para o efeito tipo de argila que não apresentou resultado estatisticamente significativo, o gráfico indicou uma tendência de uma maior dispersão dos resultados para argila Cloisite Na⁺. Já para o efeito meio esfoliante, que também não apresentou diferença significativa entre os resultados, verificou-se que os resultados que apresentaram maior dispersão foram os obtidos quando não se utilizou meio esfoliante.

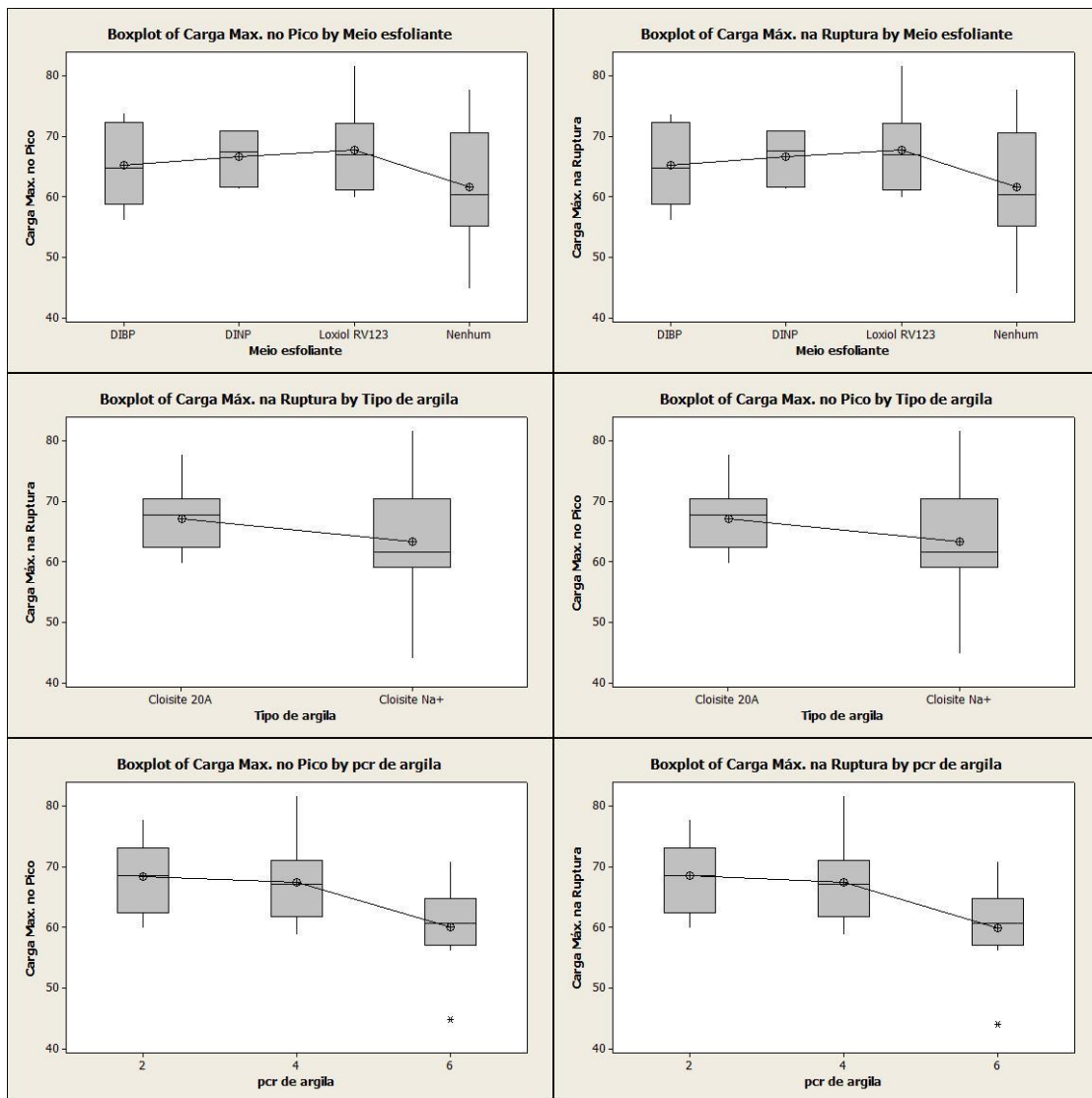


Figura 5.92 Efeitos principais em função da carga máxima no pico e da carga máxima na ruptura dos espalmados camada base top.

Tabela 5.11 Valores da estatística p para os efeitos das interações

Efeitos	Valor estatística p para carga máxima no pico	Valor estatística p para carga máxima na ruptura
Efeito Interação Meio esfoliante X tipo de argila	0,328	0,322
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,370	0,372
Efeito Interação tipo de argila X teor de argila	0,934	0,937

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.11 para os efeitos das interações, é possível afirmar com 90% de confiança que nenhuma das interações é estatisticamente significativa. Pela análise gráfica, figura 5.93, observa-se uma tendência de resultados inferiores com uso de Cloisite Na⁺ sem uso de meio esfoliante e com 6 partes de argila.

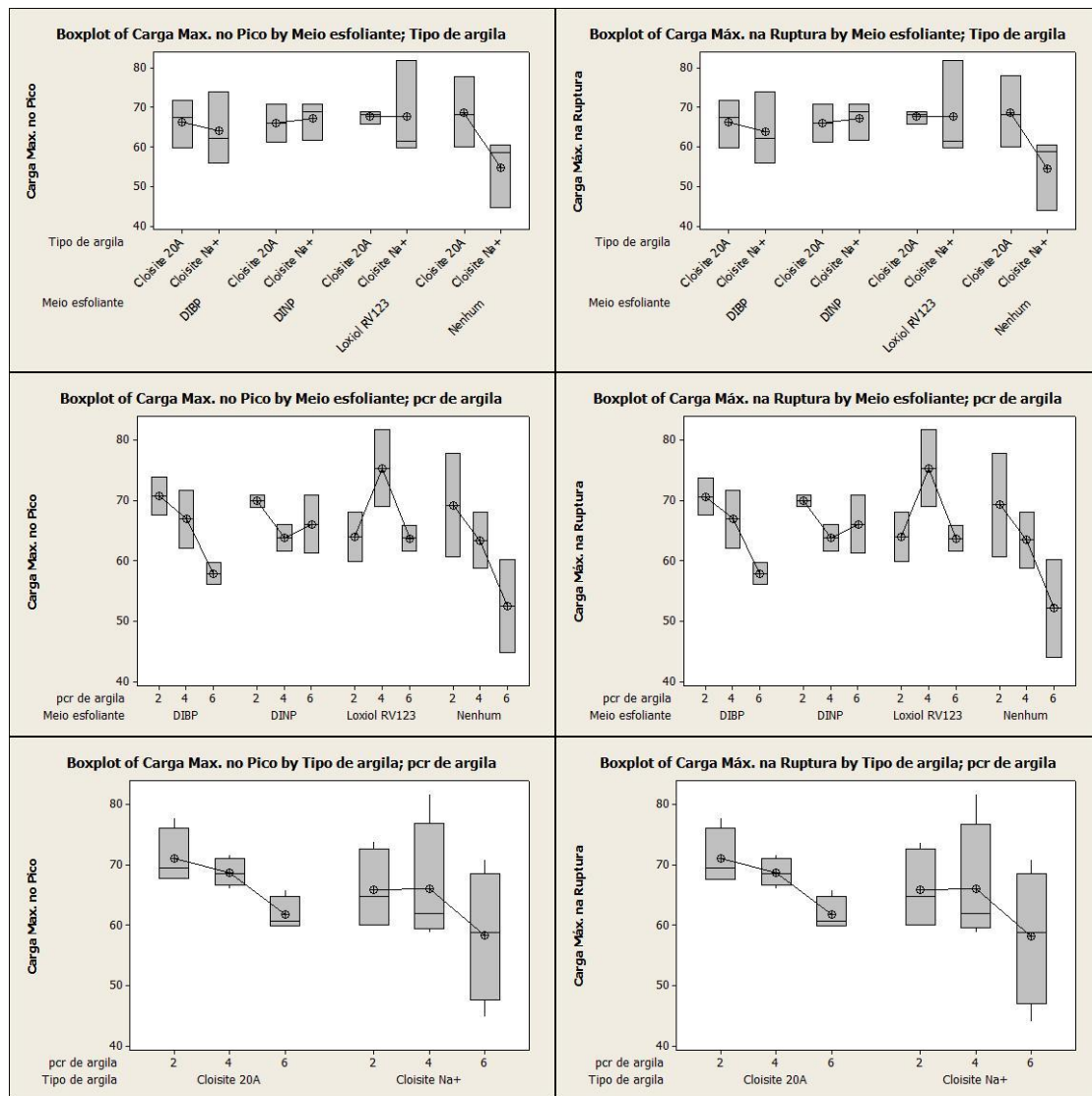


Figura 5.93 Efeitos das interações em função da carga máxima no pico e da carga máxima na ruptura dos espalmados camada base top.

5.7.3 Análise estatística da Tensão no pico máximo e Tensão na Ruptura

Tabela 5.12 Valores da estatística p para os efeitos principais

Efeitos	Valor estatística p para tensão no pico máximo	Valor estatística p para tensão na ruptura
Efeito principal meio esfoliante	0,152	0,152
Efeito principal tipo de argila	0,614	0,609
Efeito principal quantidade de argila	0,003	0,003

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.12 para os efeitos principais, é possível afirmar que apenas o efeito quantidade de argila é estatisticamente significante 90% de confiança tanto para tensão no pico máximo, quanto para tensão na ruptura. Pela análise gráfica, figura 5.94, observa-se uma redução da tensão no pico máximo e da tensão na ruptura com o aumento da quantidade de argila utilizada. Em comparação a referência, os resultados com 2 partes de argila ficaram muito próximos, sendo que resultados inferiores foram obtidos com 4 e 6 partes de argila. Em relação aos demais efeitos, a análise gráfica indica uma tendência dos experimentos sem uso de meio esfoliante apresentarem maior dispersão nos resultados, assim como os experimentos com a argila Cloisite Na+.

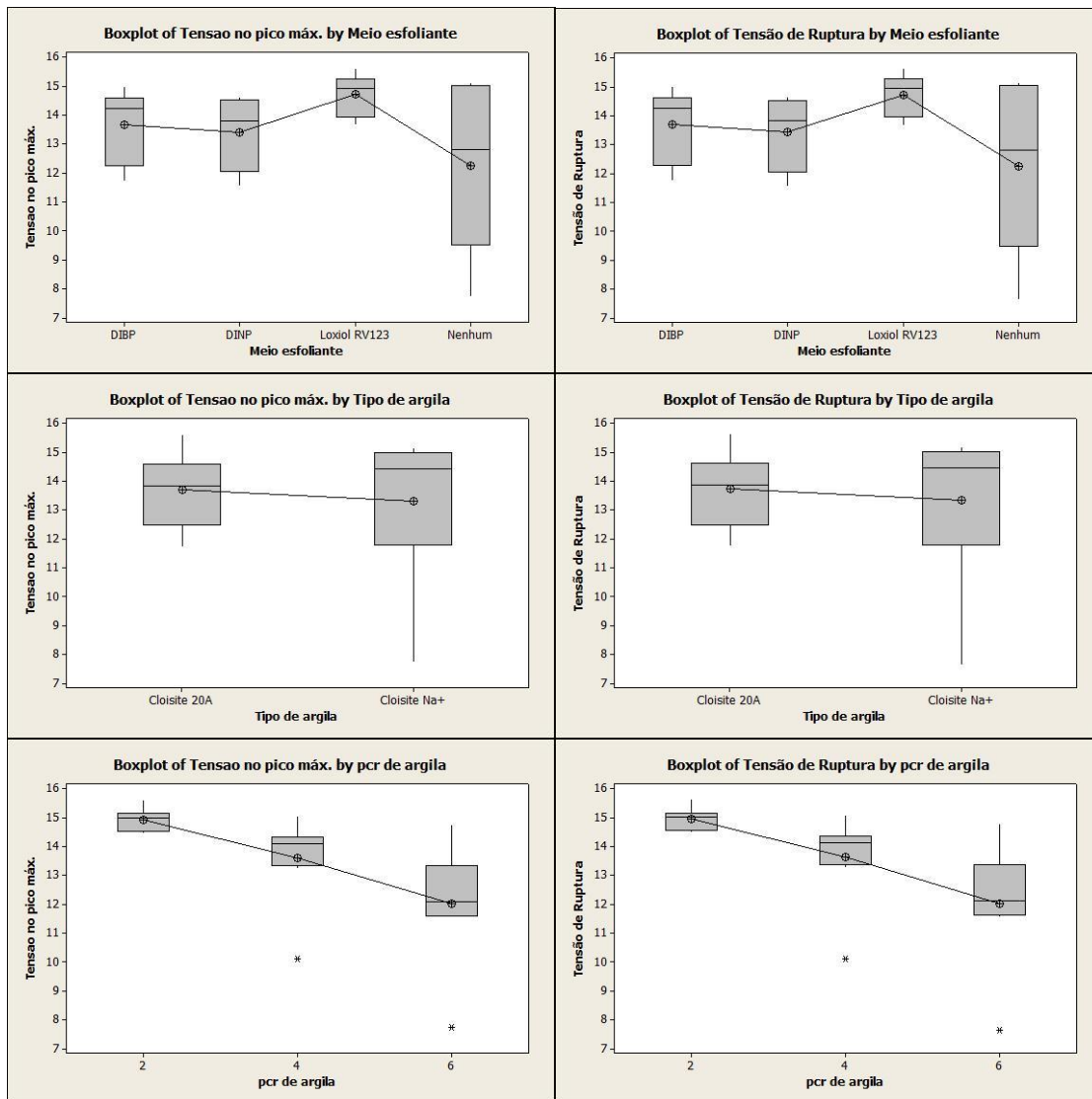


Figura 5.94 Efeitos principais em função da tensão no pico máximo e tensão na ruptura dos espalmados camada base top.

Tabela 5.13 Valores da estatística p para os efeitos das interações

Efeitos	Valor estatística p para tensão no pico máximo	Valor estatística p para tensão na ruptura
Efeito Interação Meio esfoliante X tipo de argila	0,394	0,391
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,391	0,394
Efeito Interação tipo de argila X teor de argila	0,901	0,896

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.13 para os efeitos das interações, é possível afirmar com 90% de confiança que nenhuma das interações é estatisticamente significativa para tensão no pico máximo e tensão na ruptura. Pela análise gráfica, figura 5.95, observa-se que experimentos com Cloisite Na+ sem meio esfoliante apresentaram maior dispersão dos resultados e que os experimentos com 4 e 6 pcr de argila sem uso de meio esfoliante apresentaram maior dispersão.

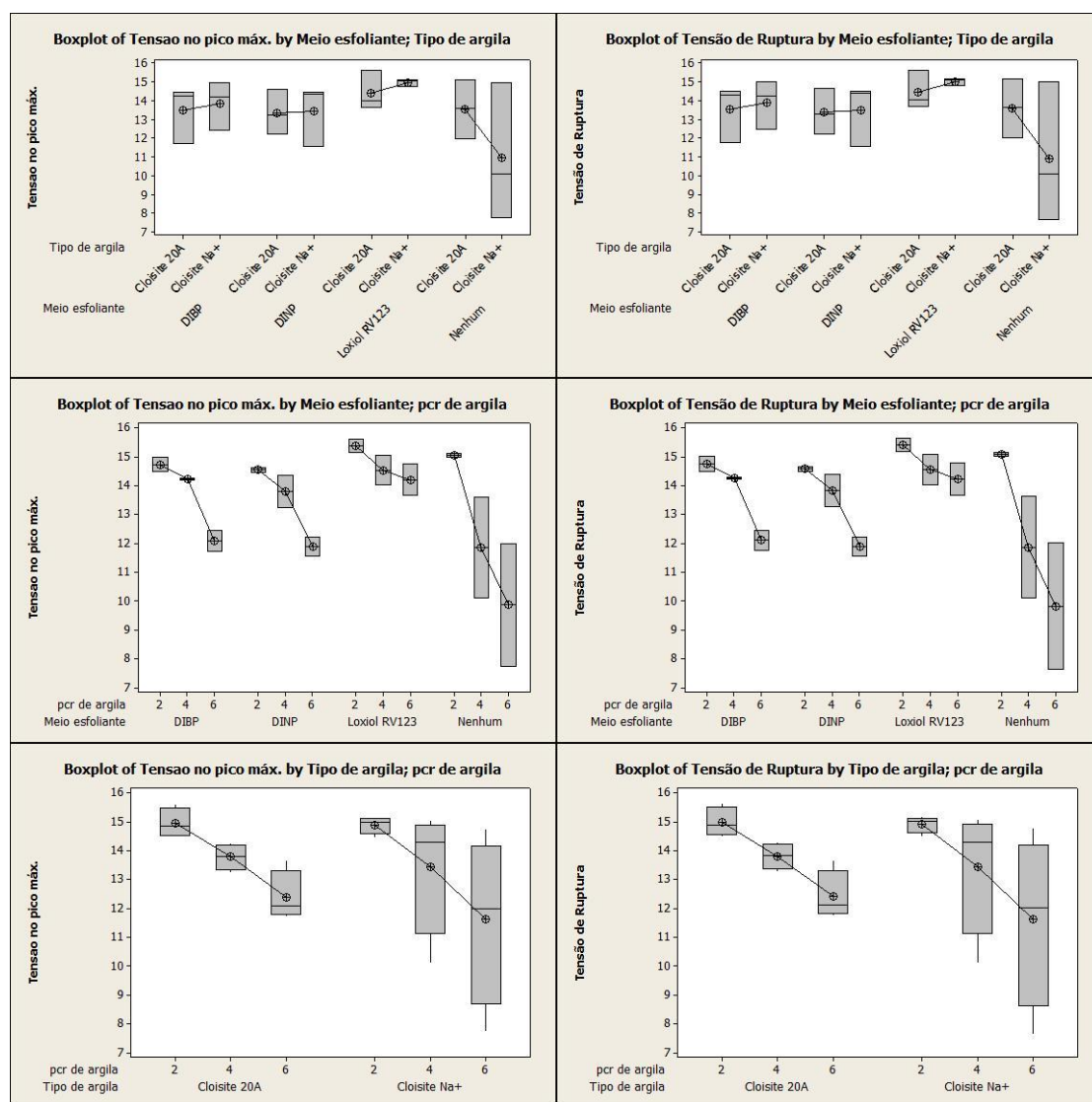


Figura 5.95 Efeitos das interações em função da tensão no pico máximo e tensão na ruptura dos espalmados camada base top.

5.7.4 Análise estatística para Deformação no pico máximo e Deformação na Ruptura

Tabela 5.14 Valores da estatística p para os efeitos principais

Efeitos	Valor estatística p para deformação no pico máximo	Valor estatística p para deformação na ruptura
Efeito principal meio esfoliante	0,142	0,142
Efeito principal tipo de argila	0,971	0,964
Efeito principal quantidade de argila	0,012	0,011

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.14 para os efeitos principais, é possível afirmar que apenas o efeito quantidade de argila é estatisticamente significativo 90% de confiança tanto para deformação no pico máximo, quanto para deformação na ruptura. Pela análise gráfica, figura 5.96, observa-se que o aumento da quantidade de argila utilizada resultou em queda da deformação no pico máximo e da deformação na ruptura. Em comparação com a referência, os experimentos com 2 partes de argila apresentaram resultado similar, e resultados com 4 e 6 partes de argila apresentaram queda da deformação. Para os demais efeitos que não foram considerados estatisticamente significantes, a análise gráfica indicou que os experimentos que não utilizaram meio esfoliante apresentaram maior dispersão dos resultados.

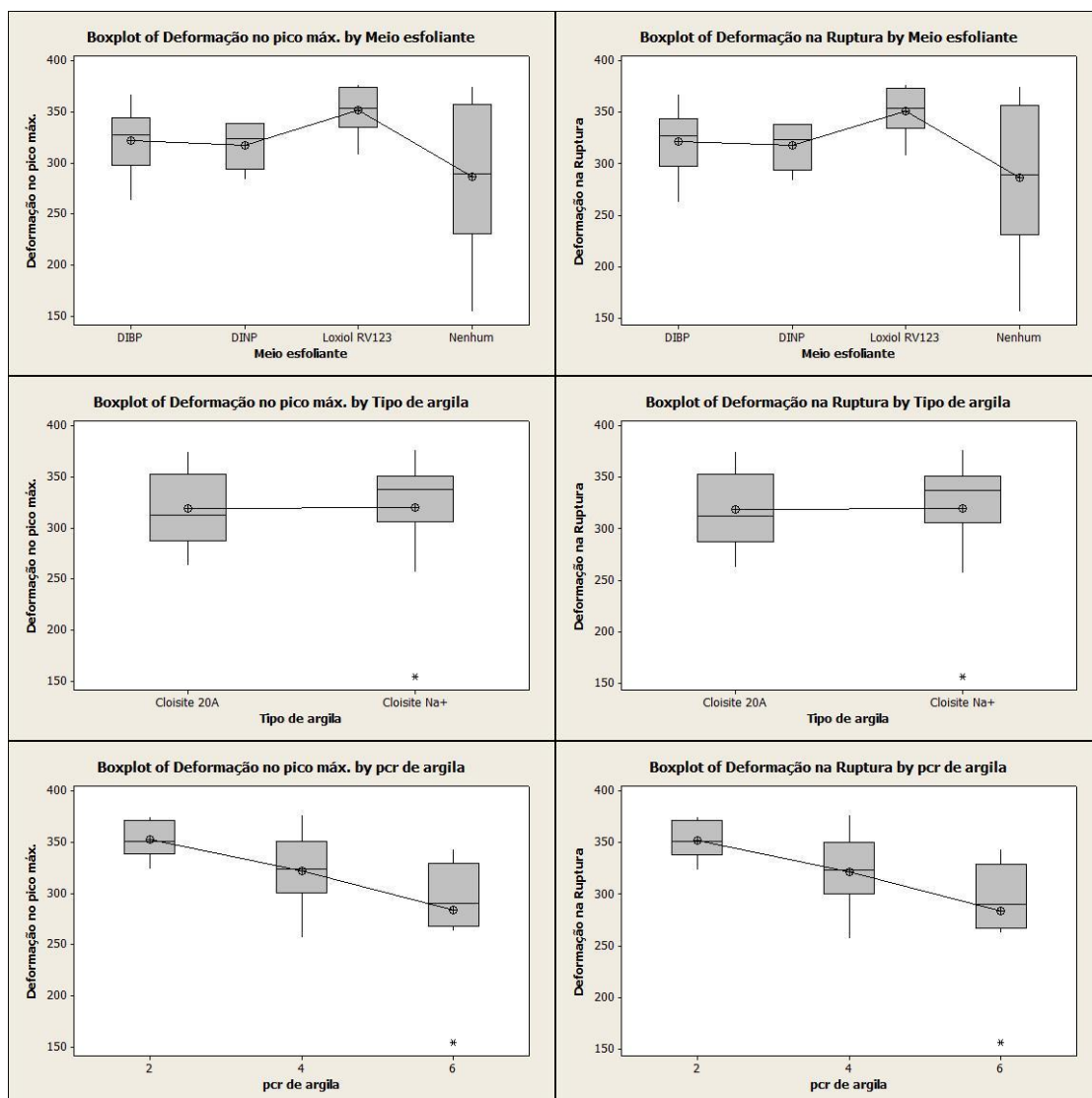


Figura 5.96 Efeitos principais em função da deformação no pico máximo e deformação na ruptura dos espalmados camada base top.

Tabela 5.15 Valores da estatística p para os efeitos das interações

Efeitos	Valor estatística p para deformação no pico máximo	Valor estatística p para deformação na ruptura
Efeito Interação Meio esfoliante X tipo de argila	0,230	0,231
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,355	0,353
Efeito Interação tipo de argila X teor de argila	0,993	0,994

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.15 para os efeitos das interações, é possível afirmar com 90% de confiança que nenhuma das interações é estatisticamente significativa para deformação no pico máximo e deformação na ruptura. Pela análise gráfica, figura 5.97, pode-se verificar uma tendência dos experimentos com Cloisite Na+ sem uso de meio esfoliante apresentarem maior dispersão dos resultados. Pode-se também observar que os experimentos com 6 partes de argila sem uso de meio esfoliante também apresentaram maior dispersão dos resultados.

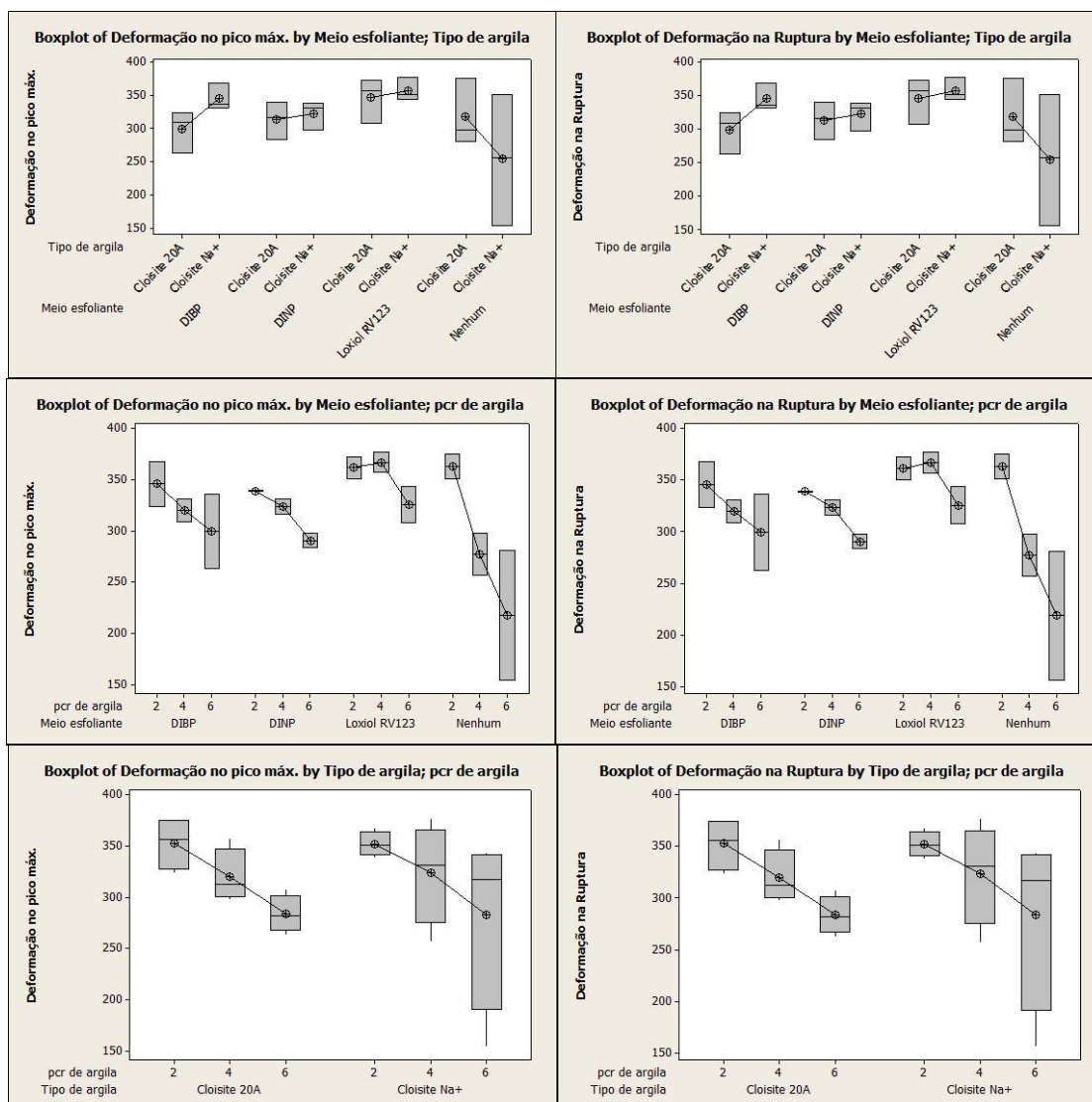


Figura 5.97 Efeitos das interações em função da deformação no pico máximo e deformação na ruptura dos espalmados camada base top.

5.7.5 Análise estatística para Alongamento no pico máximo e Alongamento na Ruptura

Tabela 5.16 Valores da estatística p para os efeitos principais

Efeitos	Valor estatística p para alongamento no pico máximo	Valor estatística p para alongamento na ruptura
Efeito principal meio esfoliante	0,142	0,142
Efeito principal tipo de argila	0,971	0,964
Efeito principal quantidade de argila	0,012	0,011

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.16 para os efeitos principais, é possível afirmar que apenas o efeito quantidade de argila é estatisticamente significativa 90% de confiança tanto para o alongamento o pico máximo, quanto para o alongamento na ruptura. Pela análise gráfica, figura 5.98, observa-se que o aumento da quantidade de argila utilizada resultou em uma redução tanto no alongamento no pico máximo, quanto no alongamento na ruptura. Em relação a comparação com a referência, observa-se que os dados com 2 partes foram muito similares, porém resultados inferiores foram obtidos com 4 e 6 partes de argila. Pela análise gráfica também é possível observar uma tendência dos experimentos sem uso de meio esfoliante, apresentarem uma maior dispersão nos resultados.

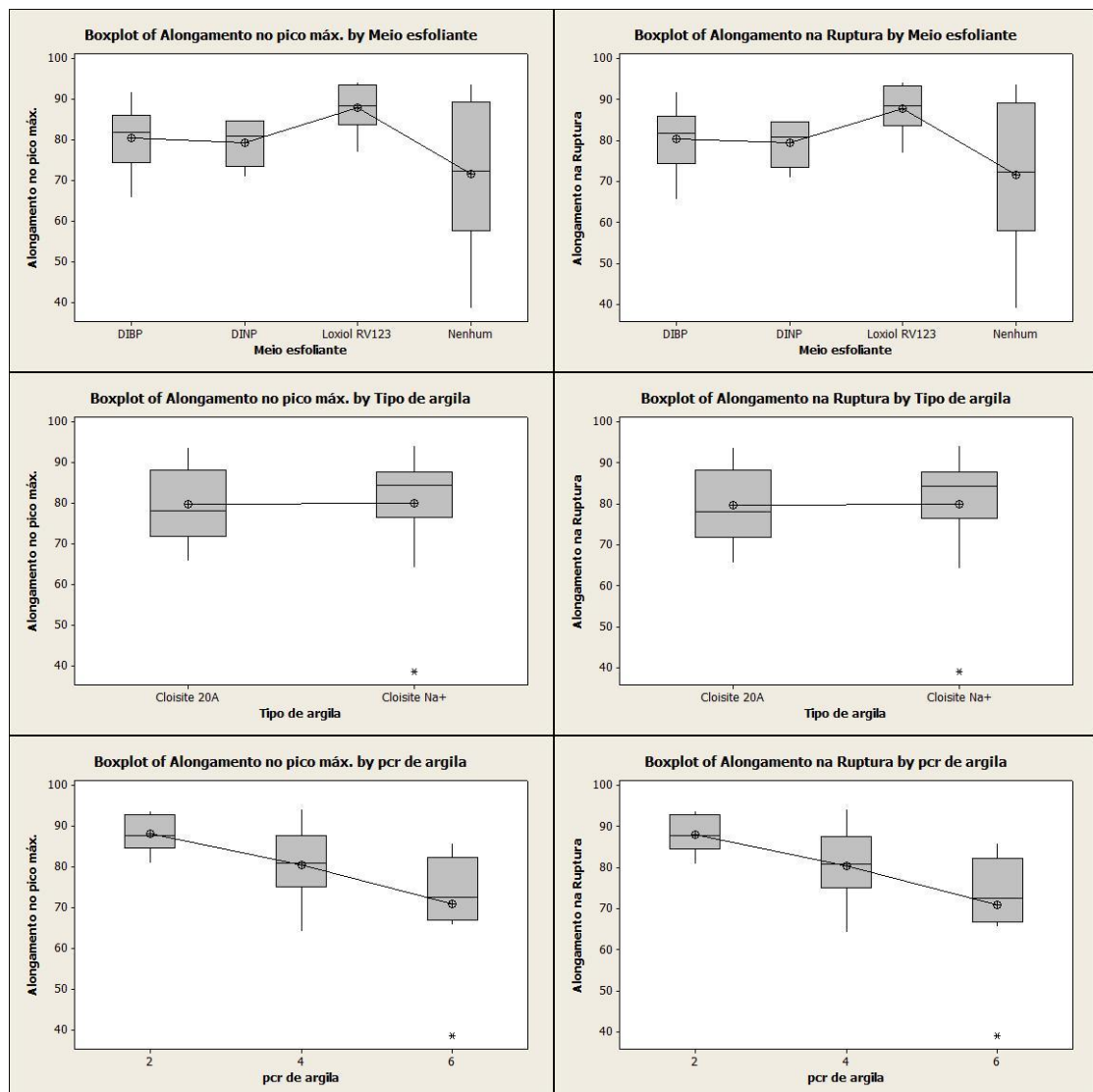


Figura 5.98 Efeitos principais em função do alongamento no pico máximo e alongamento na ruptura dos espalmados camada base top.

Tabela 5.17 Valores da estatística p para os efeitos das interações

Efeitos	Valor estatística p para alongamento no pico máximo	Valor estatística p para alongamento na ruptura
Efeito Interação Meio esfoliante X tipo de argila	0,230	0,231
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,355	0,353
Efeito Interação tipo de argila X teor de argila	0,993	0,994

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.17 para os efeitos das interações, é possível afirmar com 90% de confiança que nenhuma das interações é estatisticamente significativa para o alongamento no pico máximo e alongamento na ruptura. Pela análise gráfica, figura 5.99, pode-se observar que para os experimentos que utilizaram Cloisite Na+ sem uso de meio esfoliante, apresentaram elevada dispersão dos resultados, assim como os experimentos com 6 partes de argila sem uso de meio esfoliante.

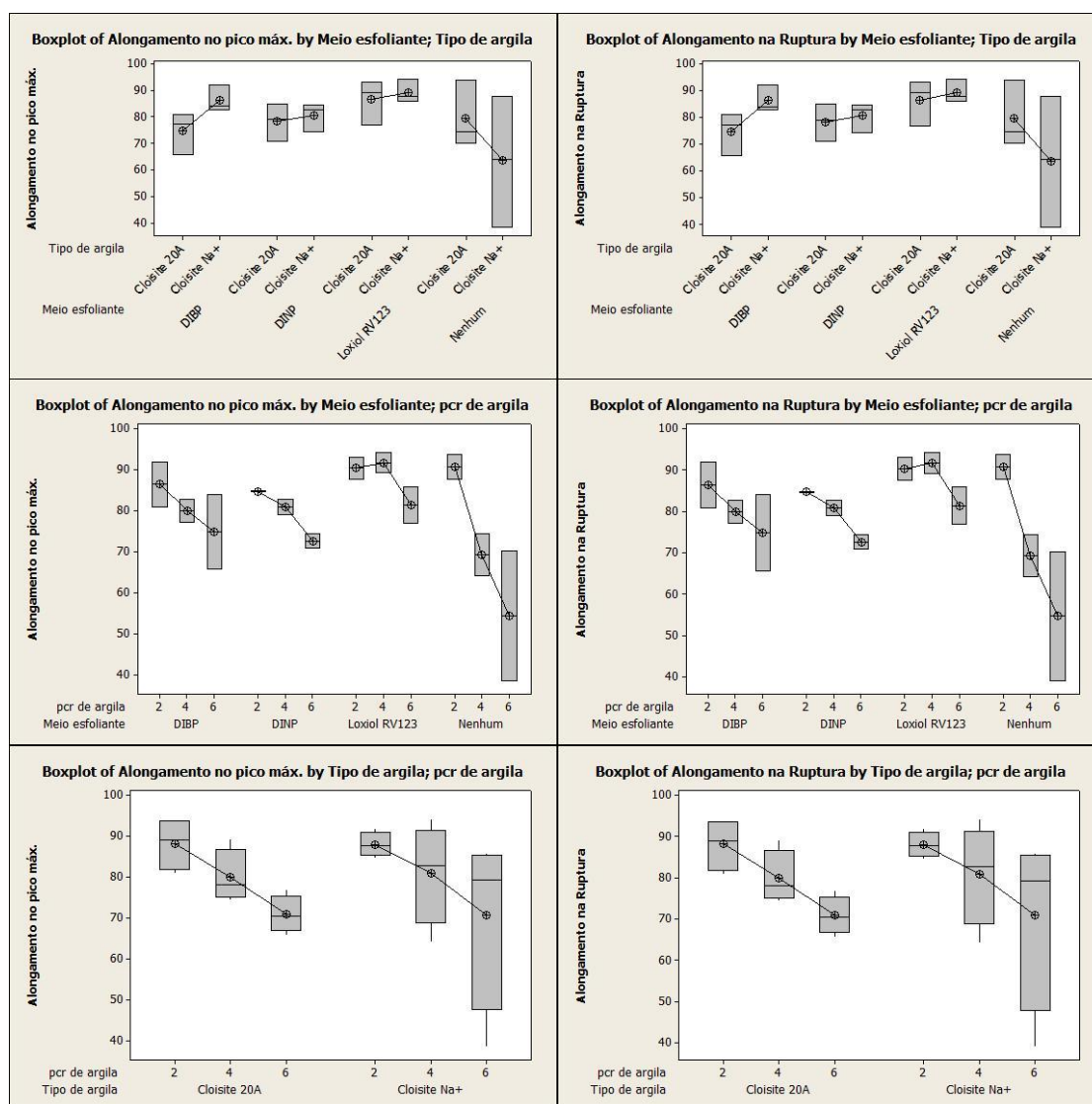


Figura 5.99 Efeitos das interações em função do alongamento no pico máximo e alongamento na ruptura dos espalmados camada base top.

Resumindo-se os resultados dos nanocompósitos para: carga máxima no pico máximo e na ruptura, tensão no pico máximo e na ruptura, deformação no pico máximo e na ruptura, alongamento no pico máximo e na ruptura, quando comparado com o resultado da composição sem nanoargila, não apresentou melhora das propriedades com a inclusão de argila, tendo ficado evidência estatisticamente piora das propriedades com o aumento do teor utilizado, independentemente das demais condições, meio esfoliante e tipo de argila. Acredita-se que a redução destas propriedades estudadas foram decorrentes da formação de microbolhas no plastisol durante a espalmagem, principalmente com elevada viscosidade, e não a adição de nanoargilas.

5.7.6 Análise estatística para o Módulo de Young

Tabela 5.18 Valores da estatística p para os efeitos principais e efeito das interações

Efeitos	Valor estatística p para módulo de Young
Efeito principal meio esfoliante	0,554
Efeito principal tipo de argila	0,935
Efeito principal quantidade de argila	0,990
Efeito Interação Meio esfoliante X tipo de argila	0,305
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,152
Efeito Interação Meio esfoliante X teor de argila	0,673

Analisando-se os dados da estatística p apresentados na Tabela 5.18, constata-se que nenhum efeito estudado é estatisticamente significativo com 90% de confiança para o módulo de Young.

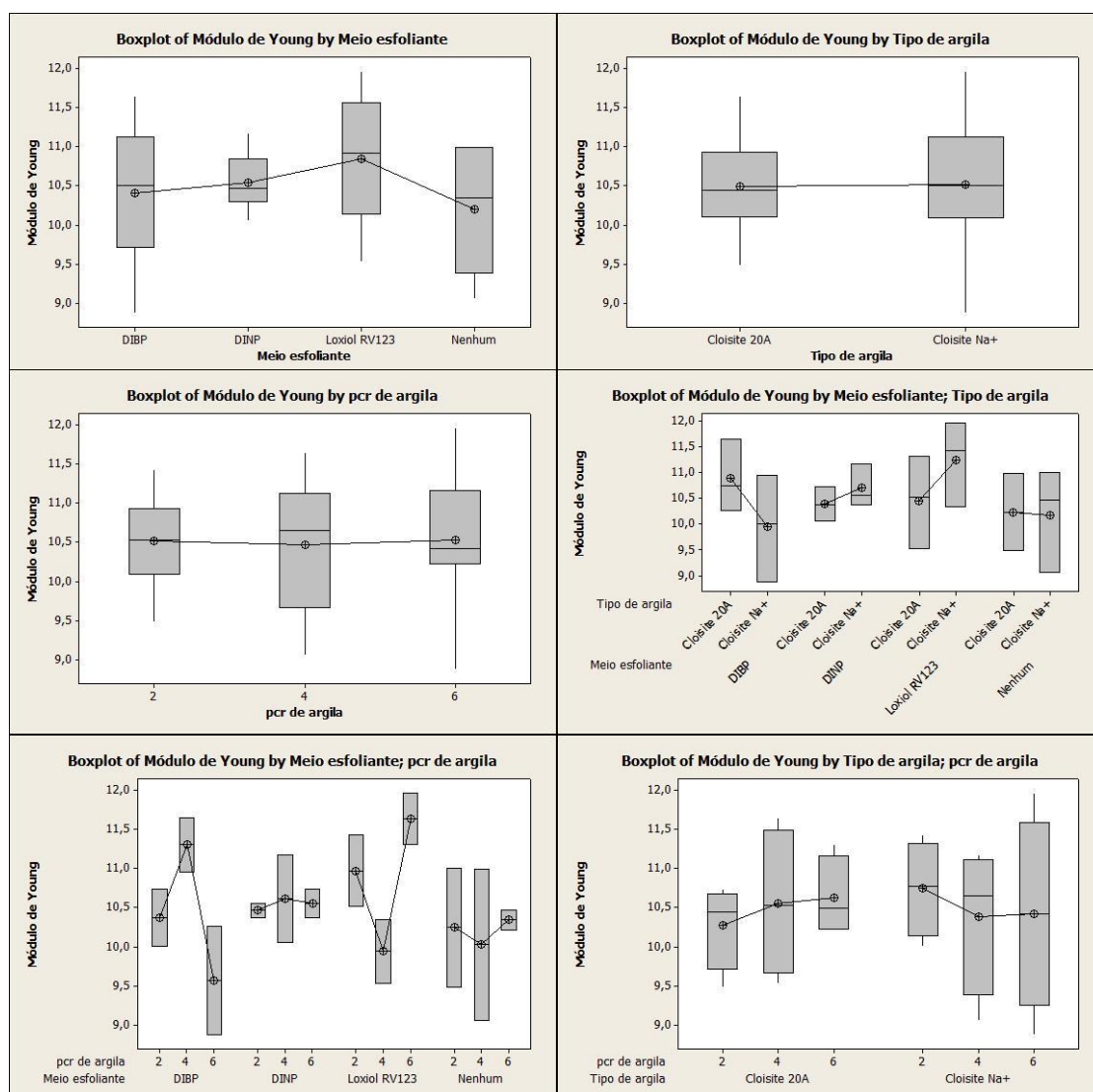


Figura 5.100 Efeitos principais e das interações em função do módulo de Young dos espalmados camada base top.

6 CONCLUSÃO

No desenvolvimento deste trabalho, em relação ao ensaio de inchamento *Foster*, foi possível afirmar que apenas a argila Cloisite 20A apresentou inchamento, sendo que para o esfoliante DINP pode ser considerado alto e para o DIBP e Loxiol RV123, foi considerado médio.

No que tange a taxa de envelhecimento do plastisol, foi possível demonstrar, com confirmação estatística, que apenas o efeito do meio esfoliante foi significativo, sendo que o meio esfoliante Loxiol RV123 acarretou em uma maior taxa de envelhecimento.

Em relação ao comportamento reológico, foi possível afirmar estatisticamente, que o Loxiol RV123 como meio esfoliante tornou o comportamento da pasta menos pseudoplástica se comparado os demais casos estudados. Também foi possível concluir que o efeito da pseudoplasticidade é potencializado com uso da argila Cloisite 20A com 6 partes de argila.

No que diz respeito a viscosidade, conclui-se que a argila Cloisite 20A aumenta significativamente o resultado tanto da Viscosidade *Brookfield*, quanto da Viscosidade *Severs* e que quão maior será este valor, quanto maior for o teor utilizado dentro da faixa estudada. Como o uso de 6 partes da Cloisite 20A obteve-se uma elevação de até 9,5 vezes na viscosidade *Brookfield* e de 4,7 vezes na viscosidade *Severs*. Também se concluiu que o efeito da elevação da Viscosidade *Brookfield* e *Severs* é dependente não só do teor utilizado, nem só do tipo de nanoargila, porém de uma interação entre os níveis utilizados de cada uma destas variáveis.

No que concerne a taxa de expansão, a maximização da taxa foi obtida, para todos os experimentos, na condição de temperatura de 200°C por um período de 2,0 min. Em relação a diferença de resultados entre os diferentes experimentos para uma mesma condição, foi possível concluir estatisticamente,

que apenas o efeito principal meio esfoliante, foi significativo e apenas nos casos em que as condições dos experimentos foram 200°C por um período de 2,0 min e 210°C por um período de 1,0 min, tendo apresentado a média mais elevada o esfoliante Loxiol RV123, com taxa média de expansão de 3,71 e 3,16 respectivamente. Em relação as interações entre os fatores, concluiu-se estatisticamente que apenas a interação da argila Cloisite Na⁺ com 2 pcr apresentou melhor taxa de expansão se comparada aos demais experimentos e apenas na condição experimental de 230°C por um período de 0,5 min, porém, observando-se os gráficos das demais condições, observou-se este mesmo comportamento. Sendo assim, levando-se em consideração as conclusões gráficas, estatísticas e de qualidade das células, para o caso de maximização da taxa de expansão, recomenda-se o uso da condição experimental de 200°C por um período de 2,0 min, onde a maximização da taxa de expansão ocorreu com uso de 2 partes de argila Cloisite Na⁺ com esfoliante Loxiol. Por outro lado, a minimização da taxa de expansão ocorreu para 4 e 6 partes de argila Cloisite Na⁺.

Em relação a opacidade, estatisticamente, com 90% de confiança, concluiu-se que para a Cloisite 20A, quando maior o teor de argila utilizado, menor a opacidade e para o caso da Cloisite Na⁺ o efeito foi oposto, com o aumento da opacidade com o aumento do teor de argila. Pela análise gráfica, em comparação com a referência, concluiu-se que a redução significativa de opacidade foram obtidos para os experimentos com 4 e 6 pcr de argila Cloisite 20A com uso de esfoliante Loxiol, obtendo uma redução de 23% e de 58% respectivamente.

No que diz respeito a abrasão, estatisticamente, com 90% de confiança, pode-se afirmar apenas que o tipo de argila é significativo, independentemente do teor e meios esfoliantes utilizados. Foi obtido indicativo de menor resistência a abrasão com uso da Cloisite 20A, porém este resultado pode ter sido decorrente da forma como o corpo de prova foi produzido, podendo ter acarretado em um gradiente de concentração dos componentes.

Em relação a estabilidade térmica estática, foi possível concluir com embasamento estatístico, que a argila Cloisite Na⁺ pode ser utilizada sem

maior comprometimento do resultado da estabilidade térmica, independentemente do teor de argila e meio esfoliante utilizados, enquanto que foi possível comprovação de que a argila Cloisite 20A compromete significativamente a estabilidade térmica estática, apresentando tempo que variaram de 22% a 74% inferiores ao obtido pela composição sem a nanoargila.

As propriedades mecânicas analisadas via análise de resistência ao rasgamento foram: carga máxima no pico máximo e na ruptura, tensão no pico máximo e na ruptura, deformação no pico máximo e na ruptura, alongamento no pico máximo e na ruptura e módulo de Young. A interpretação dos resultados foi realizada para todas estas variáveis conjuntamente, com exceção do módulo de Young. Foi possível afirmar que apenas o efeito principal do teor de argila utilizado foi significativo, sendo que com seu aumento, foi observada uma redução da propriedade estudada, porém acredita-se que este resultado foi decorrente da existência de microbolhas no espalmado utilizado para confecção dos corpos de prova. Para o caso do módulo de Young, os resultados obtidos foram diferenciados em relação aos demais, uma vez que nenhum dos efeitos e interações foram estatisticamente significantes.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar o efeito nas propriedades reológicas e mecânicas na inclusão de nanoargilas no PVC utilizando o processo de polimerização *in situ*.
- Realizar mesmo estudo com nanoargilas nacionais de menor custo e verificar se as influências são semelhantes a encontradas com o uso das argilas da NanoClay.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **2008 World Vinyls Analysis**, 2008, Houston: Chemical Market Associates.
- [2] RODOLFO, A.; MEI, L.H.I. Nanocompósitos de PVC com argila organicamente modificada: efeitos do processamento e do método de incorporação da argila. **Polímero: Ciência e tecnologia**, v.19, p.1-9, 2009.
- [3] RODOLFO, A.; Nunes, L.R.; Ormanji, W. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: pro editores, 2006. 447p.
- [4] TITOW, W.V. **PVC technology**. New York: Elsevier Applied Science, 1984. p.939-985.
- [5] RODOLFO, A.; MEI, L.H.I. Mecanismos de Degradação e Estabilização térmica do PVC. **Polímero: Ciência e tecnologia**, v.17, p. 263-275, 2007.
- [6] SARVETNICK, H.A. **Polyvinyl Chloride**. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 1977. p.67-85; 173-183.
- [7] PENN, W.S. PVC Pastes: properties and formulation. In: **PVC Technology**. 3.ed. London: Applied Science Publishers Limited, 1971. p.393-418.
- [8] BURGUESS, R.H. **Manufacture and Processing of PVC**. London: Applied science publishers LTD, 1982. p.258-2633.
- [9] SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas: Fundamentos**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1989. V. 1;4;25;34. p.1-15; 45-54; 583-603; 925-943.
- [10] LORAH, D.P., SLONE, R.V., MADLE, T.G. Hydrophobically Modified Clay Polymer Nanocomposites. **US 7211613**, 2007.
- [11] SOUZA, M.A.; PESSAN, L.A.; JÚNIOR, A.R. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC) / Argilas Organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.16, nº4, p.257-262, 2006.
- [12] KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Polymer**, v.42, p.4493-4499, 1982.

- [13] YALCIN, B.; CAKMAK, M. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. **Polymer**, v. 45, p. 6623-6638, 2004.
- [14] VANDEVYVER, E; COISNE, J; LAMBERTY, Y Processo para fabricação de um material compósito, material compósito e método para processar um material compósito. **PI 0417613-8 A**, 2007.
- [15] GONÇALVES, M.C. Microscopia eletrônica de varredura; CORREA, C.A. Microscopia eletrônica de transmissão. IN: CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. P.165-200.
- [16] WAN, C; et al. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v.22, p.453-461, 2003.
- [17] OWEN, E.D. **Degradation and stabilization of PVC**. London and New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1984. p.21-70.
- [18] PEPRNICEK, T.; et al. Poly(vinyl chloride) – paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p. 3322-3329, 2006.
- [19] PEPRNICEK, T.; et al. Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1855-1860, 2006.
- [20] MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. PVC-plasticizer interactions during the thermal decomposition of PVC plastisols. Influence of the type of plasticizer and resin. **Polymer Degradation and Stability**, v.53, p.261-268, 1996.
- [21] NETO, B.B.; SCARMINIO, I.P; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. São Paulo: Editora UNICAMP, 2002.
- [22] DIAZ, F.R.V. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. 256 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- [23] KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R.A.; GIANNELIS, E.P. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Chem. Mater**, p. 1728-1734, 1996.

[24] WANG, D; PARLOW, D; YAO, Q; WILKIE, C.A. PVC-Clay nanocomposites: preparation, thermal and mechanical properties. **Journal of vinyl & additive technology**, p.203-213, 2001.

[25] JENNINGS, T.C.; STARNES JR., W.H. PVC stabilizers and lubricants, IN: WIKES, C.E.; SUMMERS, J.W.; DANIELS, C. A. **PVC handbook**. Cincinnati: Hanser Gardner Publishers, 2005.

APÊNDICE A

Dados gerado pelo software FluoScan referente as análises de estabilidades
térmica estática

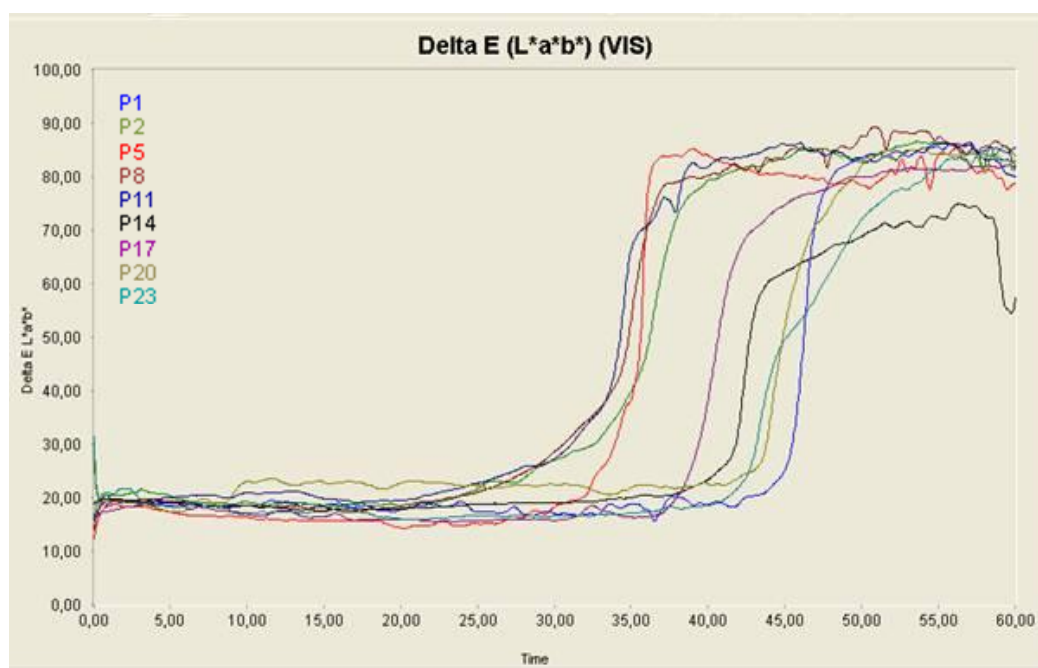


Figura A.1 Gráfico com as curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 2 partes de argila

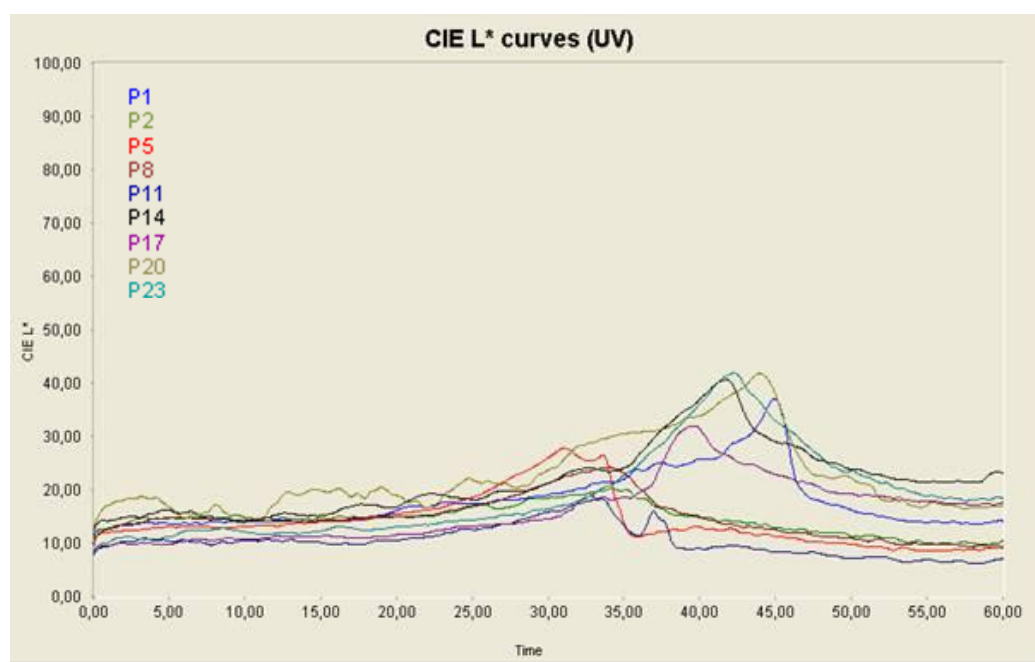


Figura A.2 Gráfico com as curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 2 partes de argila

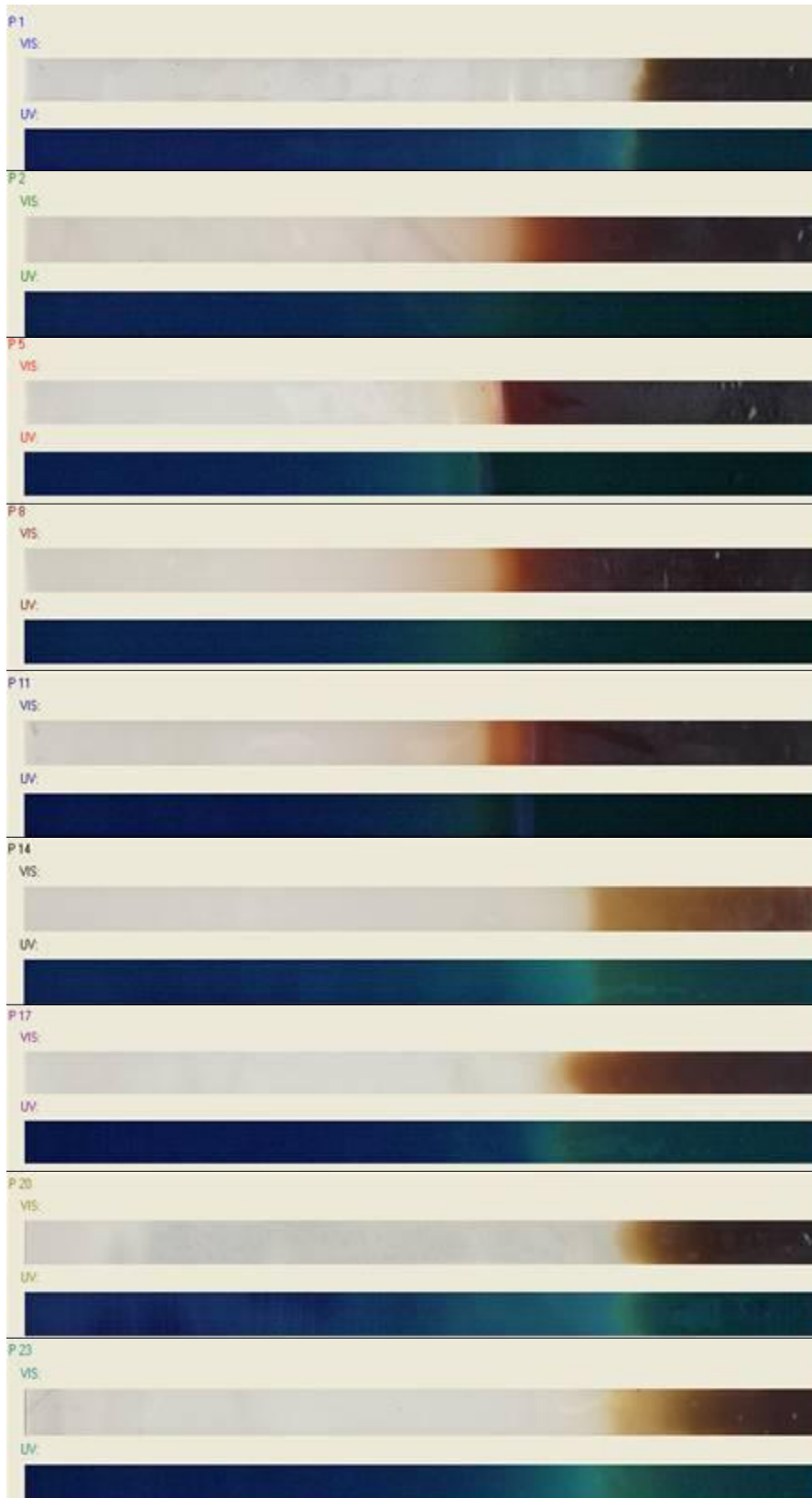


Figura A.3 Imagens das amostras dos experimentos com 2 partes de argila em luz visível e luz ultravioleta

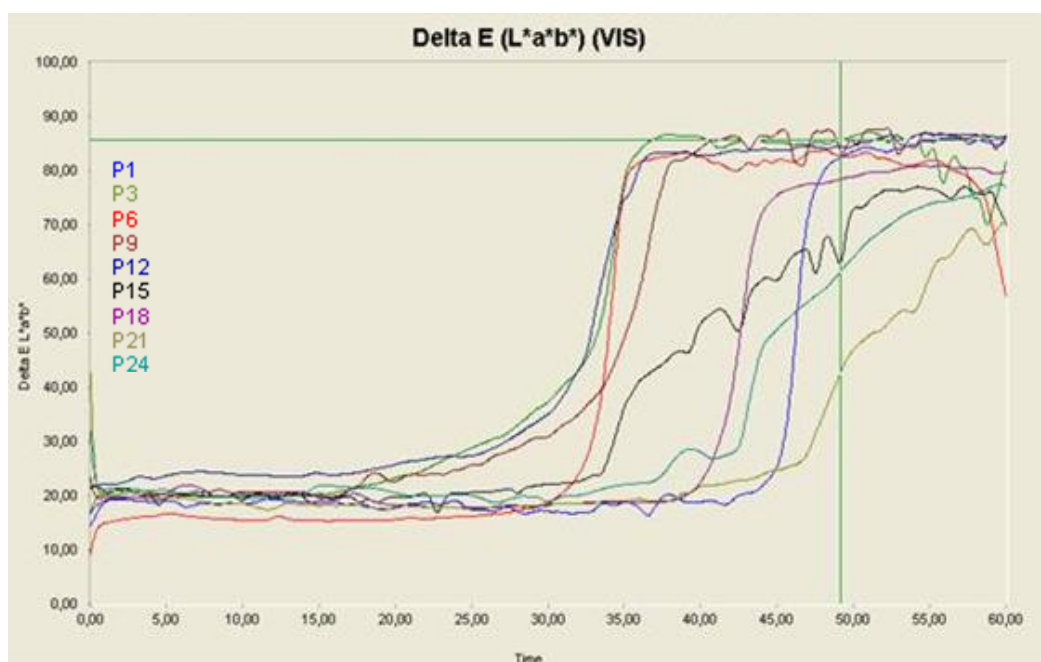


Figura A.4 Gráfico com as curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 4 partes de argila

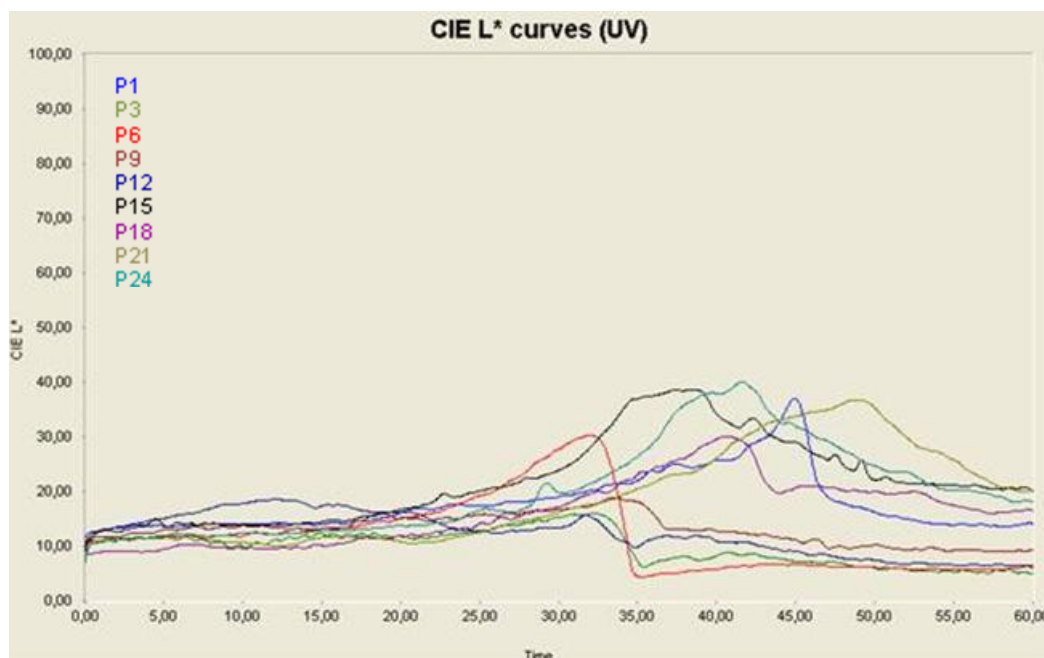


Figura A.5 Gráfico com as curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 4 partes de argila



Figura A.6 Imagens das amostras dos experimentos com 4 partes de argila em luz visível e luz ultravioleta

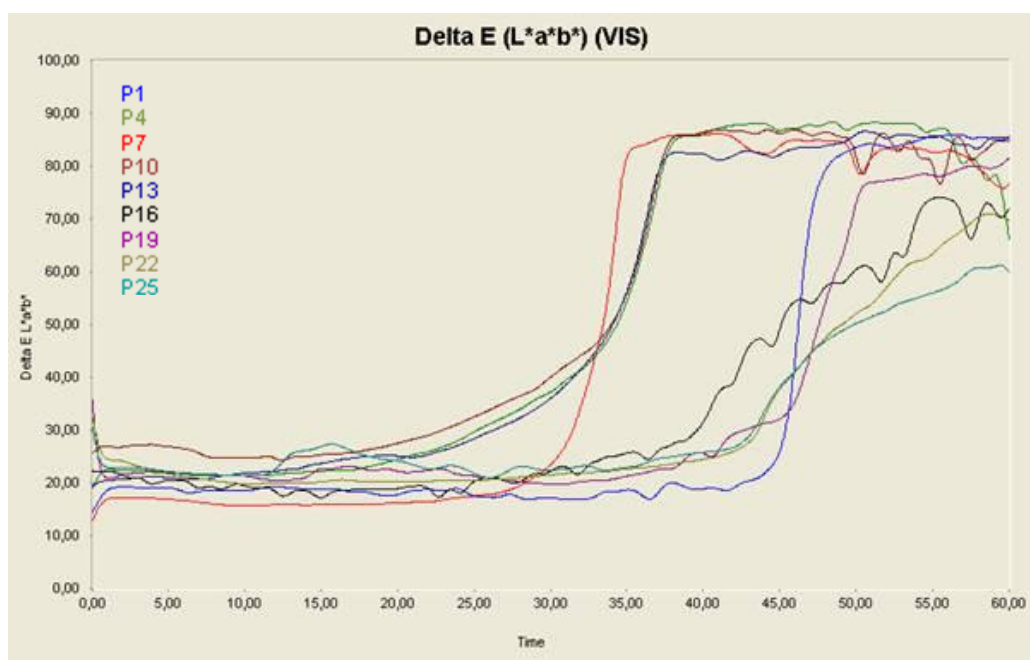


Figura A.7 Gráfico com as curvas de degradação para luz visível dos experimentos com 6 partes de argila

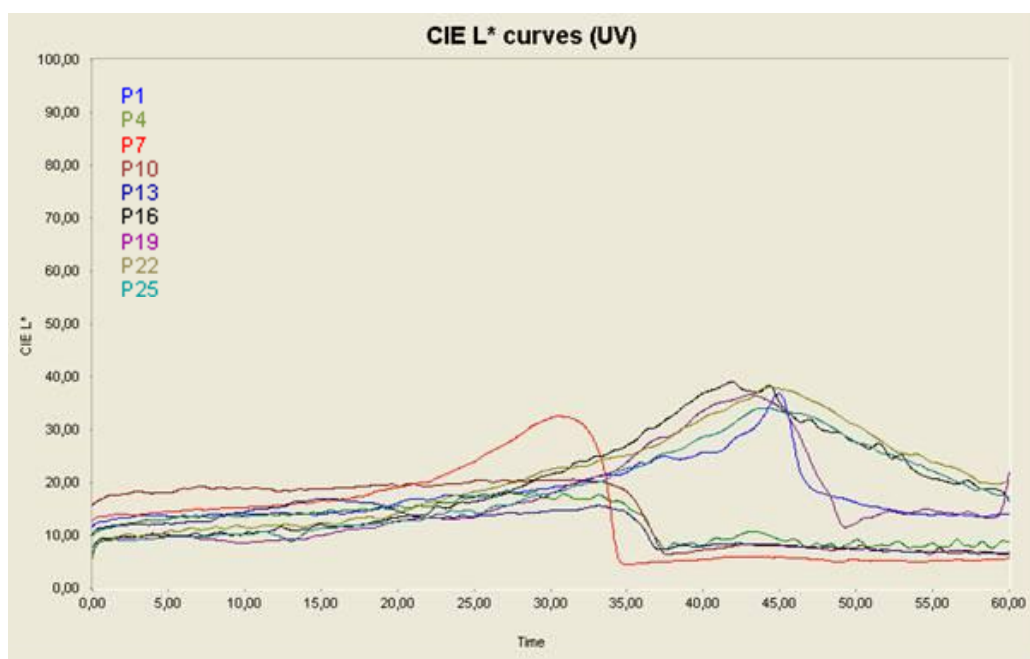


Figura A.8 Gráfico com as curvas de degradação para luz ultravioleta dos experimentos com 6 partes de argila



Figura A.9 Imagens das amostras dos experimentos com 6 partes de argila em luz visível e luz ultravioleta

APÊNCIDE B

Dados gerados pelo software do equipamento MTS Alliance RT/5 referente as análises de resistência ao rasgamento

Experimento	Carga Max. no Pico N	Tensao no pico máx. MPa	Deformação na Ruptura %	Alongamento na Ruptura mm	Módulo de Young MPa	Carga Máx. na Ruptura N	Tensão de Ruptura MPa	Deformação no pico máx. %	Alongamento no pico máx. mm	Modulo_100 MPa
P1	74,50	14,70	358,95	89,74	9,61	74,50	14,70	358,95	89,74	2,95
P2	77,80	15,13	375,77	93,94	9,49	77,84	15,13	375,77	93,94	2,96
P3	68,06	13,61	298,17	74,54	10,99	68,05	13,61	298,17	74,54	3,23
P4	60,15	12,00	281,08	70,27	10,21	60,14	12,00	281,08	70,27	2,93
P5	68,10	15,63	373,08	93,27	10,51	68,11	15,63	373,08	93,27	2,94
P6	68,94	14,03	357,55	89,39	9,53	68,95	14,03	357,55	89,39	2,82
P7	65,86	13,67	307,95	76,99	11,31	65,85	13,67	307,95	76,99	3,16
P8	67,50	14,49	323,88	80,97	10,73	67,48	14,49	323,88	80,97	3,15
P9	71,69	14,28	309,19	77,30	11,65	71,69	14,28	309,19	77,30	3,24
P10	59,71	11,74	262,98	65,75	10,26	59,71	11,74	262,98	65,75	3,01
P11	70,84	14,64	339,63	84,91	10,37	70,83	14,64	339,63	84,91	3,07
P12	66,06	13,27	316,43	79,11	10,05	66,07	13,27	316,43	79,11	2,91
P13	61,23	12,22	283,77	70,94	10,73	61,22	12,22	283,77	70,94	2,97
P14	60,60	15,01	351,32	87,83	11,00	60,59	15,01	351,32	87,83	2,96
P15	58,70	10,10	256,62	64,16	9,06	58,74	10,10	256,62	64,16	2,80
P16	44,70	7,74	156,27	39,07	10,46	44,02	7,63	154,17	38,54	2,66
P17	59,90	15,16	350,98	87,75	11,42	59,89	15,16	350,98	87,75	2,96
P18	81,70	15,08	377,34	94,33	10,34	81,66	15,08	377,34	94,33	3,03
P19	61,57	14,78	343,94	85,98	11,96	61,56	14,78	343,94	85,98	3,07
P20	73,80	15,00	368,43	92,11	10,00	73,77	15,00	368,43	92,11	2,87
P21	62,10	14,21	331,36	82,84	10,95	62,06	14,21	331,36	82,84	2,90
P22	56,06	12,44	336,55	84,14	8,88	56,05	12,45	336,55	84,14	2,49
P23	68,90	14,49	338,70	84,68	10,55	68,91	14,49	338,70	84,68	3,01
P24	61,62	14,38	331,24	82,81	11,17	61,61	14,38	331,24	82,81	3,06
P25	70,90	11,56	297,77	74,44	10,37	70,87	11,56	297,77	74,44	2,78