

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE PVC EM FUNÇÃO DAS
VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO

Rodrigo Pinheiro da Silva

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, abril de 2009

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE PVC EM FUNÇÃO DAS
VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO

Rodrigo Pinheiro da Silva

Dissertação sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2009

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Comissão Examinadora

Naira Maria Balzaretto

Marly Antônia Maldaner Jacobi

Moisés Werlang

Cléia de Andrade Salles

Dedicatória

Dedico esse trabalho a Deus,
meus pais e amigos pela força e
compreensão pelos dias difíceis
que passei.

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, por me dar forças para atingir meus objetivos;

Meus pais e avós pelo apoio e compreensão;

Aos amigos pela paciência e que torceram por mim;

Aos colegas do laboratório K-212, pela ajuda de seus conhecimentos;

Ao Prof. Ricardo Oliveira pela orientação, ensinamentos e por ter a paciência de ter aturado um orientado ansioso;

A Prof^a. Raquel Mauler pelas oportunidades e por entrar para o grupo;

A Prof^a Cléia Salles pelos ensinamentos e muitos conselhos;

A todos que puderam participar direta ou indiretamente deste estágio de minha vida.

Um forte abraço e meu sincero obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS.....	iv
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1 Compósitos e Nanocompósitos	3
2.2 Poli(cloreto de viníla) (PVC)	9
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1Materiais	18
3.2 Métodos	19
3.2.1 Obtenção dos nanocompósitos de PVC/OMMT.....	19
3.2.2 Moldagem por injeção	22
3.2.3 Caracterização dos nanocompósitos.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5. CONCLUSÕES	58
6. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	59
7. REFERÊNCIAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura da montmorilonita (MMT): cinza => oxigênio, amarelo => silício, vermelho => hidrogênio, preto => alumínio e azul => cátions trocáveis.....	5
Figura 2. Estrutura em folha da MMT. [16].....	5
Figura 3. Diferentes tipos de interação dos nanocompósitos polímero/argila (a) separação de fase, (b) nanocompósito intercalado e (c) intercalado dissociado e (d) nanocompósito delaminado ou esfoliado. [4].....	6
Figura 4. Representação da cadeia do PVC. [36].....	9
Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura da resina de PVC de suspensão. [2].....	10
Figura 6. Partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização por suspensão. [40].....	10
Figura 7. Moléculas do PVC sem a presença de plastificante. [2]	13
Figura 8. Moléculas do PVC na presença de plastificante. [2]	13
Figura 9. Eliminação do HCl pela incidência de alguma energia térmica. [2].....	14
Figura 10. Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito de PVC com 5% de montmorilonita. [30]	15
Figura 11. Microscopia de força atômica de nanocompósito de PVC (10% em massa de argila e 70 pcr de DOP). [16].....	16
Figura 12. Microscopia de força atômica das diferentes concentrações no PVC/nano. [16]	17
Figura 13. Fórmula estrutural do alquil quaternário de amônio usado na OMMT. [53]	19
Figura 14. Método de preparação dos nanocompósitos para a argila inchada.	20
Figura 15. Misturador utilizado para a preparação das amostras. [54].....	21
Figura 16. Extrusora utilizada para a preparação dos grânulos. [55]	21
Figura 17. Injetora utilizada para a preparação dos corpos de prova.	22
Figura 18. Fotografia dos corpos de prova moldados por injeção.....	23
Figura 19. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMT1-110, (b) PVC/OMMT1-220, (c) PVC/OMMT2-110, (d) PVC/OMMT2-220, (e) PVC/OMMT5-110 e (f) PVC/OMMT5-220 das argilas não inchadas.....	27
Figura 20. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos:(a) PVC/OMMT1i-110, (b) PVC/OMMT1i-220, (c) PVC/OMMT2i-110, (d) PVC/OMMT2i-220, (e) PVC/OMMT5i-110 e (f) PVC/OMMT5i-220.....	28
Figura 21. Difratoograma de raios X da OMMT e dos nanocompósitos de PVC/OMMT1 e PVC/OMMT5 moldados nas velocidades de (a) 110 e (b) 220 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	30

Figura 22. Difractometria de raios X dos nanocompósitos de PVC/OMMTi1 e PVC/OMMTi5 moldados a velocidades de (a) 110 e (b) 220 cm ³ s ⁻¹	32
Figura 23. Difractometria de raios X da OMMT e dos nanocompósitos (a) PVC/OMMT1, (b) PVC/OMMT5, (c) PVC/OMMTi1 e (d) PVC/OMMTi5, moldados à 110 e 220 cm ³ s ⁻¹	33
Figura 24. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMT1-110, (B) PVC/OMMT1-220, (C) PVC/OMMT5-110 E (D) PVC/OMMT5-220.....	34
Figura 25. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMTi1-110, (B) PVC/OMMTi1-220, (C) PVC/OMMTi5-110 E (D) PVC/OMMTi5-220.	35
Figura 26. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMT1-110, (b) PVC/OMMTi1-110, (c) PVC/OMMT5-110 E (d) PVC/OMMTi5-110.....	36
Figura 27. (a) Módulo de armazenamento, (b) perda e (c) tanδ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos, moldados à 110 cm ³ s ⁻¹	38
Figura 28. (a) Módulo de armazenamento, (b) Perda e (c) Tanδ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos, moldados à 220 cm ³ s ⁻¹	42
Figura 29. (a) Módulo de armazenamento, (b) perda e (c) tanδ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos para a argila inchada, moldados á 110 cm ³ s ⁻¹	45
Figura 30. (a) Módulo de armazenamento, (b) perda e (c) tanδ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos para a argila inchada, moldados à 220 cm ³ s ⁻¹	47
Figura 31. Termograma e derivada de TGA para o composto de PVC e nanocompósitos para argila não inchada.	50
Figura 32. Termograma e derivada de TGA para o composto de PVC e nanocompósitos para argila inchada. ...	53
Figura 33. Curvas tensão/deformação para o composto de PVC e nanocompósitos para argila não inchada (a) e (b) e inchada (c) e (d) nas duas diferentes velocidades de injeção.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros utilizados no processamento de injeção dos corpos de prova.....	22
Tabela 2. Dados técnicos da máquina injetora Himaco – modelo 1100-410 HNG.....	23
Tabela 3. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos na velocidade de $110 \text{ cm}^3/\text{s}$	41
Tabela 4. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos na velocidade de $220 \text{ cm}^3/\text{s}$	44
Tabela 5. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos com OMMT inchada na velocidade de $110 \text{ cm}^3/\text{s}$	46
Tabela 6. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos com OMMT inchada na velocidade de $220 \text{ cm}^3/\text{s}$	48
Tabela 7. Temperaturas iniciais de degradação do composto de PVC e nanocompósitos para a argila não inchada	52
Tabela 8. Temperaturas iniciais de degradação do composto de PVC e nanocompósitos para a argila inchada ..	53
Tabela 9. Valores de dureza das amostras de composto de PVC e dos nanocompósitos nas duas diferentes velocidades (110 e $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) com a argila não inchada e inchada.....	54
Tabela 10. Tensão/deformação para o composto de PVC e nanocompósitos para argila não inchada nas duas diferentes velocidades de injeção.....	56
Tabela 11. Tensão/deformação para o composto de PVC e nanocompósitos para argila inchada nas duas diferentes velocidades de injeção.....	57

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å = Angstrom

ASTM – Sociedade americana de testes e materiais (*American Society for Testing and Materials*)

DMTA – Análise Termo- Dinâmico-Mecânica

DOP – Ftalato de Dioctila

DRX – Difractometria de raios X

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

IFSul-Rio Grandense – Instituto Federal Sul Rio Grandense

ISO – Organização Padrão Internacional (*International Organization For Standardization*)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

L/D – Comprimento/Diâmetro

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFA – Microscopia de Força Atômica

MMT – Montmorilonita

OMMT – Montmorilonita organofílica

OMMTi – Montmorilonita organofílica inchada

PCR – Partes por cem de resina

PVC – Poli(cloreto de vinila)

TGA – Análise Termogravimétrica

T_{onset} – Temperatura de início de perda de massa

V_f – volume livre

RESUMO

Nos dias atuais a busca pela utilização de cargas de reforço aos materiais poliméricos tem sido o grande alvo dos pesquisadores e da indústria. Neste trabalho nanocompósitos de PVC foram obtidos através de duas rotas de preparação, mediante a mistura no estado fundido, utilizando-se uma extrusora monorosca. Empregaram-se diferentes concentrações de montmorilonita e velocidades de injeção nos nanocompósitos. Estes foram caracterizados por suas morfologias, propriedades termomecânicas e termo-dinâmico-mecânicas. O grau de intercalação e esfoliação dos nanocompósitos foi caracterizado por difração de raios X, MET e MEV. O inchamento da argila em plastificante, anterior ao processamento, parece ter induzido um maior grau de intercalação e uma esfoliação parcial em todos os sistemas. As análises termogravimétricas demonstraram pouca influência da carga sobre a estabilidade térmica dos nanocompósitos.

Palavras chaves: *nanocompósitos, montmorilonita, PVC*

ABSTRACT

Nowadays the search for the use of reinforcement fillers into polymeric materials has been the great objective of researchers and industry. In this work PVC nanocomposites were obtained through two routes of preparation, by melt blending in a single-screw extruder. Additionally different montmorillonite concentrations and injection speeds were applied to nanocomposites preparation. These were characterized by morphological, thermo-mechanical and thermo-dynamic-mechanical properties. The degree of intercalated and exfoliated of nanocomposites was characterized by x ray diffraction, MET e MEV. The swelled clay in plasticizer, prior of the processing, seems to have induced a higher degree of intercalation and partial exfoliation in all systems. Thermogravimetric analysis demonstrated small influence of the nanofillers on the nanocomposites thermal stability.

Keywords: *nanocomposites, organophilic montmorillonite, PVC*

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje a incorporação das nanocargas em materiais poliméricos está sendo uma prática muito visada tanto pelos pesquisadores quanto pelas indústrias, com interesse principal de melhorar as propriedades destes polímeros para aumentar significativamente sua gama de aplicações. Algumas destas propriedades são: mecânicas, térmicas, ópticas, magnéticas ou até mesmo para a redução de custos.

Comparado com o polímero puro e os micros e macrocompósitos convencionais, os nanocompósitos de polímeros com camadas de silicatos têm atraído grande interesse pelo fato de exibirem um aumento significativo nas propriedades mecânicas e térmicas destes materiais. A mistura física destes polímeros e camadas de silicatos pode não formar um nanocompósito; essa situação é análoga a blendas poliméricas e em muitos casos uma discreta separação de fase pode ocorrer. Este sistema quando imiscível, o qual corresponde tipicamente a uma interação física pobre entre componentes orgânicos e inorgânicos, leva conseqüentemente a pobres propriedades mecânicas, térmicas e outras. Em contrapartida, uma forte interação entre os polímeros e as camadas de silicatos leva os componentes orgânicos e inorgânicos a uma dispersão em nível nanométrico. Assim, estes nanocompósitos terão propriedades únicas e não apenas sendo um resultado da aditividade das propriedades dos componentes separadamente.

Pode-se dizer que a principal vantagem destes materiais nanométricos é que não há a necessidade de grandes concentrações de cargas, conseguindo-se melhoria de propriedades com níveis de incorporação inferior aos compósitos convencionais. Em outras palavras, as propriedades finais dos nanocompósitos são principalmente dependentes de sua morfologia, ou seja, da dispersão e distribuição da nanocarga, e os compósitos convencionais que dependem fortemente do percentual de carga adicionado e a interação entre a carga e o polímero. Estes nanocompósitos têm características de aumentar os módulos (*p.e.* tração), a resistência ao inchamento, a condutividade iônica, induzir um baixo coeficiente de expansão térmica e baixa permeabilidade a gás.

No entanto, a obtenção das propriedades finais desejadas para o nanocompósito, intimamente ligadas à morfologia, depende do comportamento do sistema

polímero/nanocarga durante seu processamento. A relação entre variáveis de processamento, morfologia e propriedades finais é extremamente complexa, estando fortemente relacionada ao comportamento reológico do sistema polímero/carga. [1]

Um dos polímeros mais utilizados nas indústrias e por pesquisadores para a incorporação das nanocargas é o poli (cloreto de viníla) (PVC). Este polímero é um dos mais versáteis dentre os termoplásticos. Devido à necessidade do composto de PVC ser formulado mediante a incorporação de aditivos, este pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades de acordo com sua aplicação final. Assim, pode variar desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil, até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser moldado por injeção, extrusão, calandragem, espalmagem, entre outros. [2, 3]

Na literatura observa-se que o comportamento de nanocompósitos de PVC em é ainda pouco estudado, principalmente levando em consideração às variáveis de processo, que são fatores chave para o desenvolvimento de produtos com alta qualidade e desempenho. [3-5]

Neste contexto, o efeito da incorporação e dispersão de nanocargas de montmorilonita organofílica (OMMT), na matriz polimérica do composto de PVC flexível necessita ser mais bem compreendido, sobretudo em relação às variáveis do processo de transformação por injeção.

Tem-se como objetivo geral avaliar o efeito das variáveis dos processos de preparação e moldagem por injeção na dispersão e distribuição da montmorilonita organicamente modificada em um composto de PVC flexível, e seu reflexo nas propriedades finais dos nanocompósitos preparados.

Como objetivo específico pretende-se:

- ✓ Preparar os nanocompósitos de PVC/OMMT por duas rotas de mistura;
- ✓ Avaliar o efeito da velocidade de injeção na morfologia e propriedades finais dos nanocompósitos;

- ✓ Analisar a influência da presença da OMMT nas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas dos nanocompósitos;
 - ✓ Determinar a relação da morfologia dos nanocompósitos tanto com os processos de preparação e moldagem quanto com as propriedades finais.
-

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Nos dias de hoje, o desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros/silicatos tem atraído o interesse de pesquisadores e da indústria para a obtenção de novos materiais com melhora nas propriedades finais quando comparado com os polímeros convencionais e compósitos. Na preparação de nanocompósitos de polímeros, como regra geral, em uma dispersão homogênea, de 3 a 5% em massa destas nanopartículas onde a fase dispersa apresenta pelo menos 1 de suas dimensões na ordem nano, ou seja, 1 a 100 nm, podem melhorar significativamente as propriedades, como por exemplo, mecânicas e térmicas. Este aumento geralmente é da mesma ordem de grandeza que os incrementos observados em micro e macro compósitos convencionais, quando é incorporado cerca de 30 a 50 % em massa de cargas convencionais, como fibra de vidro, talco ou carbonato de cálcio. [6-9]

Assim, geralmente se define os nanocompósitos como uma nova classe de materiais multifásicos contendo dispersões, tipicamente na faixa de 1 a 100 nm. Essas nanopartículas apresentam um atrativo não somente pelo seu potencial óbvio como materiais tecnológicos, mas também promove um sistema macroscopicamente conveniente para estudos científicos básicos. Nos nanocompósitos é possível se estabelecer um maior entendimento dos fenômenos que ocorrem entre as escalas nano e microscópicas, que são de especial interesse para polímeros com propriedades limitadas. [10]

Tanto os compósitos convencionais quanto os nanocompósitos, são materiais formados pela combinação de dois ou mais constituintes diferentes em forma ou

composição química e sendo imiscíveis. Com isso, esses dois componentes devem oferecer um sinergismo de propriedades. [11, 12]

As cargas convencionais freqüentemente usadas são, por exemplo, fibra de vidro, talco, mica, SiO_2 e CaCO_3 , formando normalmente microcompósitos com incrementos limitados de propriedades. As cargas de tamanhos nanométricos estão atingindo o interesse dos cientistas de materiais, uma vez que, elas promovem melhoras significativas nas propriedades mecânicas de maneira geral, sem o inconveniente de piorar a resistência ao impacto, fato comumente observado nos microcompósitos. [13, 14]

Nos nanocompósitos poliméricos, as argilas do grupo das esmectitas, como a montmorilonita, são de longe as mais estudadas, podendo ser encontradas com facilidade (fonte natural), possuindo baixo custo comparado com outras nanocargas. [6, 15]

Vários autores [16-20] descreveram que além do efeito reforçante, a argila pode atuar devido a suas características intrínsecas, como um retardante de chamas em nanocompósitos de PVC pela redução da liberação de calor. Além disto, freqüentemente é relatado que a argila age como uma barreira ao calor, o que aumenta a estabilidade térmica total destes nanocompósitos, auxiliando na formação de carbono inorgânico superficial durante a decomposição térmica.

A MMT tem uma estrutura tipo camadas 2:1, uma camada sanduíche de alumina octaédrica entre duas camadas de sílica tetraédrica. A unidade básica das camadas tetraédricas externas é o óxido de silício, onde os átomos de silício estão ligados a quatro átomos de oxigênio. [7, 16, 21, 22]

A Figura 1 representa a estrutura molecular da montmorilonita sódica, demonstrando três camadas de alumino-silicatos com cátions Na^+ entre as galerias. A Figura 2 demonstra a estrutura em folha da MMT.

As camadas das argilas apresentam uma continuidade nos eixos a e b e geralmente tem uma orientação paralela nos planos basal (001), que confere a estrutura laminada. Essas lamelas da montmorilonita possuem uma espessura de

aproximadamente de 1 nm, largura de 100 e comprimento que varia de 30 a 2000 nm, resultando numa elevada razão de aspecto. [16, 23, 24]

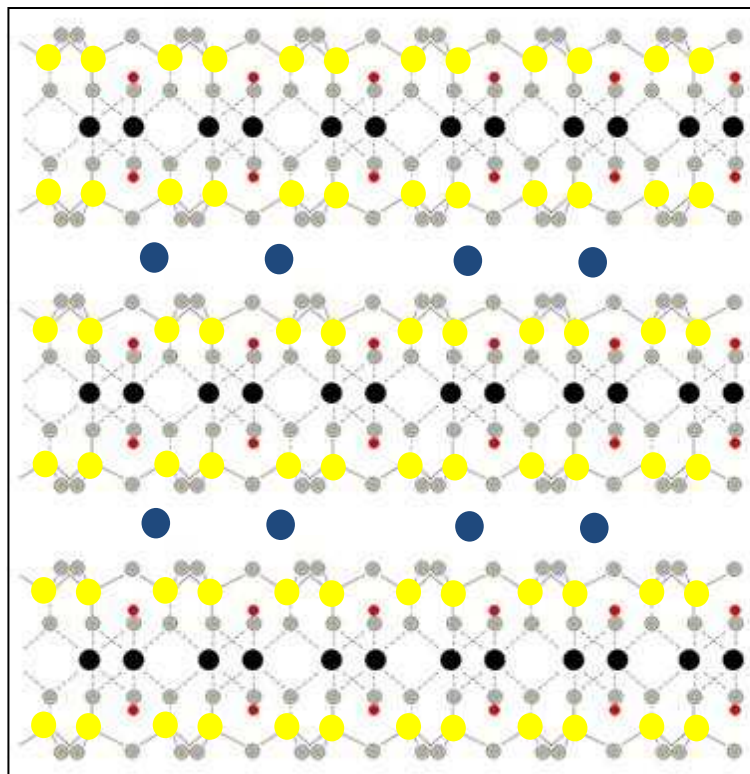


Figura 1. Representação da estrutura da montmorilonita (MMT): cinza => oxigênio, amarelo => silício, vermelho => hidrogênio, preto => alumínio e azul => cátions trocáveis.

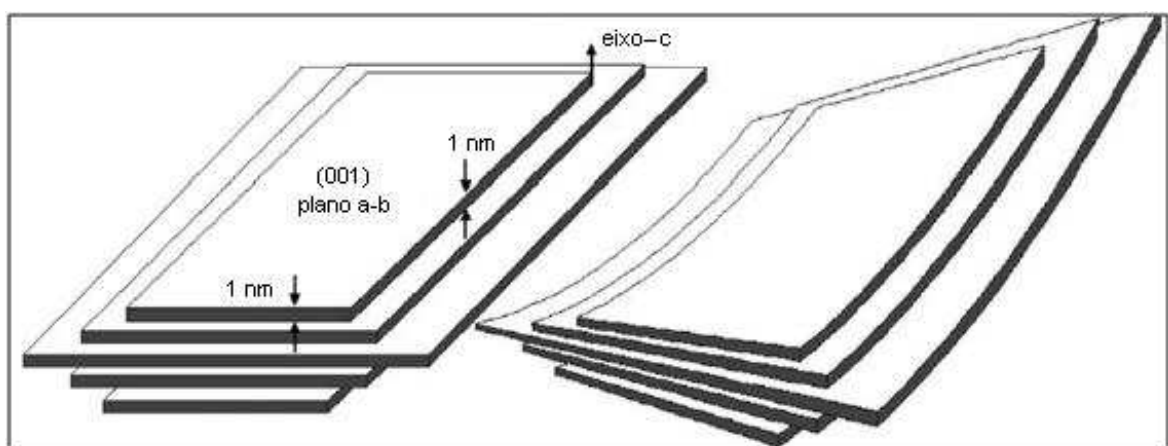


Figura 2. Estrutura em folha da MMT. [16]

Segundo Leszczynska [25], os nanocompósitos de polímeros e silicatos em camada podem ser preparados por quatro caminhos distintos:

- Polimerização *in situ*;
- Intercalação do polímero em solução;
- Tecnologia sol-gel;
- Intercalação do polímero fundido.

Esta última técnica é uma das mais atrativas pelo baixo custo, alta produtividade e compatível com a maioria das técnicas de processamento de polímeros.

Por outro lado, dependendo da natureza dos componentes usados (tipo de argila, cátions orgânicos e matriz polimérica) e o método de preparação, quatro tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando as camadas da argila são associadas com uma matriz polimérica, [26, 27] conforme Figura 3.

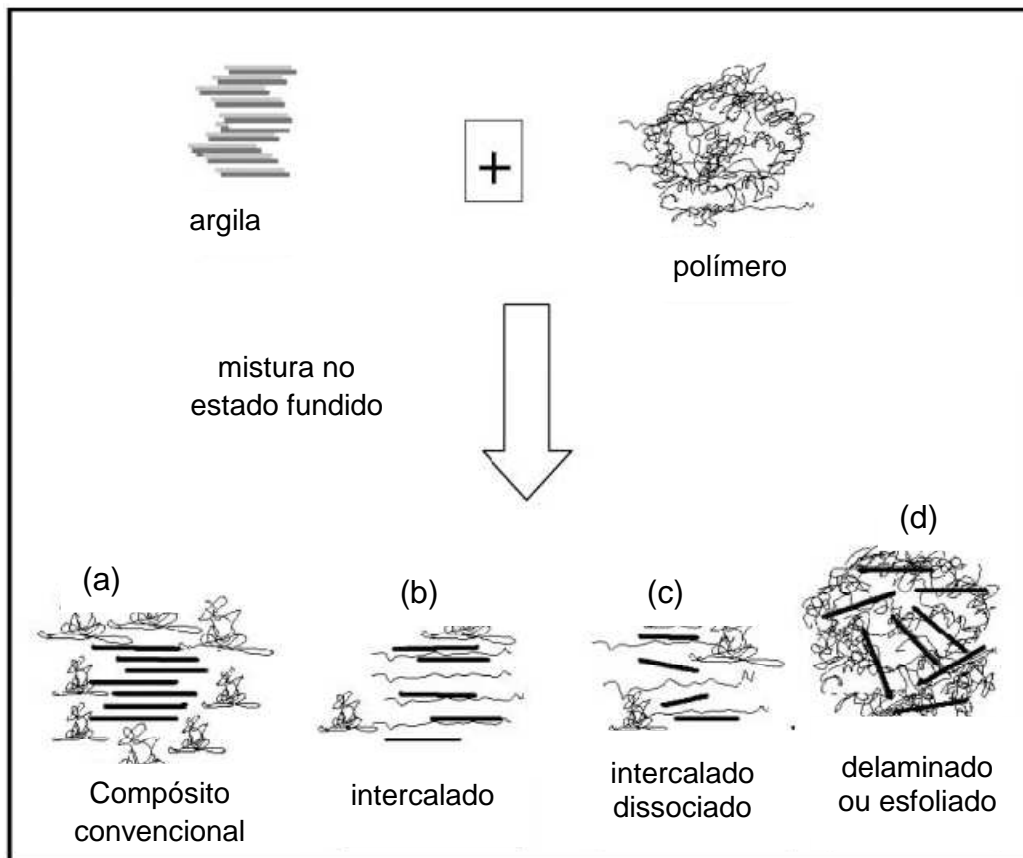


Figura 3. Diferentes tipos de interação dos nanocompósitos polímero/argila (a) separação de fase, (b) nanocompósito intercalado e (c) intercalado dissociado e (d) nanocompósito delaminado ou esfoliado. [4]

O primeiro tipo é o compósito convencional (Figura 3a), que contém as argilas aglomeradas com as camadas agregadas. Neste caso, os aglomerados de argila estão dispersos simplesmente como uma fase segregada, resultando em propriedades mecânicas pobres do material compósito. O segundo tipo (Figura 3b) é o nanocompósito intercalado e o terceiro tipo (Figura 3c) intercalado dissociado. Ambos segundo e terceiro são formados pela inserção de uma pequena parcela de cadeias de polímero dentro das galerias da argila, mas no terceiro tipo há início de uma desorientação das folhas. Em um sistema intercalado o polímero expande estas galerias preservando a organização destas camadas, resultando numa melhora das propriedades comparada a um microcompósito. O quarto tipo (Figura 3d) é o nanocompósito polimérico onde as argilas encontram-se esfoliadas, caracterizado pela completa separação das nanocamadas de MMT. A esfoliação dos nanocompósitos de polímero é especialmente desejável pela melhora das propriedades, porque há uma dispersão homogênea e uma enorme área interfacial entre polímero e argila. [28, 29]

Na escala nanoscópica, as cargas inorgânicas melhoram dramaticamente as propriedades do polímero, mesmo que suas quantidades sejam pequenas. Estes nanocompósitos exibem aumentos nos módulos de elasticidade, flexão e tração, um baixo coeficiente de expansão térmica, baixa permeabilidade a gases, alta resistência ao inchamento e melhora na condutividade iônica, comparados aos polímeros virgens. Isto se deve à estrutura nanométrica híbrida dos nanocompósitos e ao sinergismo entre o polímero e as nanocargas. [24, 30-32]

A formação de aglomerados torna-se prejudicial ao sistema, pelo fato de existir uma maior incompatibilidade entre as camadas de silicatos hidrofílicas e a hidrofobicidade da maioria dos polímeros. Por esse motivo, há a necessidade que a argila passe por uma modificação química (geralmente troca de íons), *a priori* da incorporação em uma matriz polimérica. [33]

Para aumentar a compatibilidade das folhas da argila com o polímero, deve-se normalmente converter a superfície originalmente hidrofílica em uma superfície organofílica. Isto pode ser feito pela reação de troca iônica com um surfactante catiônico, incluindo os surfactantes primários, secundários, terciários e quaternários do alquil-amônio ou alquil-fosfônio. Adição de cátions de alquil-amônio ou alquil-fosfônio aos silicatos em camada, reduzem a energia da superfície inorgânica resultando em um

maior espaçamento entre camadas. Pode-se também introduzir grupos funcionais na argila, os quais podem reagir com a matriz do polímero ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de um monômero para melhorar a resistência entre a interface inorgânica e matriz do polímero. [5, 6, 34]

O papel fundamental do modificador orgânico é reduzir as forças coesivas das camadas das argilas, mudando a superfície hidrofílica das camadas, para permitir que as macromoléculas do polímero intercalem nas galerias e estabeleçam uma estrutura homogênea estável. [25]

A preparação de sistemas polímero/argila por processamento no estado fundido geralmente envolve altas temperaturas. Se a temperatura de processamento for maior que a estabilidade térmica do surfactante orgânico usado para modificar a MMT, a decomposição ocorrerá, levando a uma diminuição da compatibilidade entre as camadas e o polímero. Assim, a determinação da temperatura de degradação inicial, de produtos resultantes da degradação e da estabilidade do polímero na presença das camadas da argila será crítica, bem como, o entendimento da relação entre a estrutura molecular e a estabilidade térmica (temperatura de decomposição, taxa e os produtos da degradação) da modificação orgânica. [25]

Por outro lado, compreende-se que a melhora nas propriedades depende do grau de esfoliação e dispersão da MMT na matriz polimérica, dependendo também das propriedades químicas, condições de processo e proporção de cargas. Mas as nanopartículas têm uma forte tendência a aglomerar; então uma dispersão homogênea destas nanopartículas na matriz polimérica é o maior desafio. [18, 35]

Quando as camadas das argilas estão parcialmente intercaladas e/ou esfoliadas e o sistema apresenta uma dispersão não homogênea, o desempenho do material pode ser análogo a compósitos convencionais com níveis similares de partículas anisotrópicas de dimensões microscópicas, não atingindo a potencialidade das propriedades esperadas para os nanocompósitos. [25]

Portanto, a produção dos nanocompósitos é de extrema importância, pois apresentam vantagens sobre os polímeros virgens e com cargas convencionais, uma vez que, uma pequena quantidade da nanocarga leva a melhoras significativas das propriedades finais.

2.2 POLI(CLORETO DE VINÍLA) (PVC)

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos mais importantes termoplásticos comercialmente produzidos na indústria química e um dos mais conhecidos e versáteis na produção de artefatos. A presença do cloro na molécula polimérica é a responsável pelo caráter natural anti-chama, auto-extinguível e pelas inúmeras formas e propriedades do PVC (Figura 4).

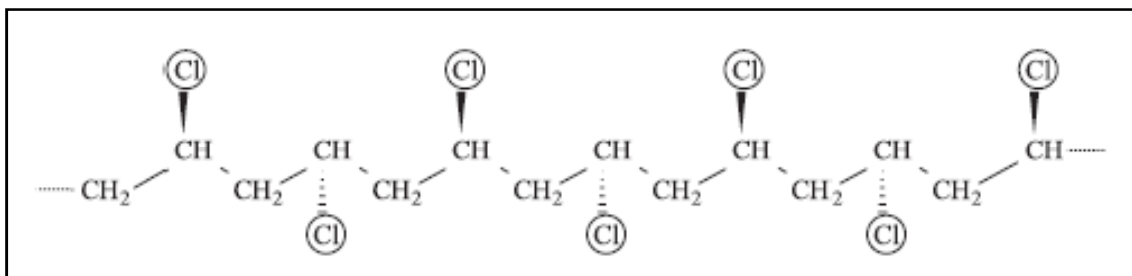


Figura 4. Representação da cadeia do PVC. [36]

Entretanto, a viscosidade e muitas outras propriedades do PVC são controladas pela seleção de plastificantes e outros aditivos utilizados na formulação de um composto, a fim de atender tanto características de processamento quanto do produto final. O PVC tem diversas aplicações, como em fios e cabos, interiores de materiais para construção e veículos, canos e tubos flexíveis, embalagens para gêneros alimentícios. Estas variedades de aplicações são atribuídas à estrutura polar da macromolécula, a qual permite o uso de diversos aditivos, produzindo compostos com as mais diversas propriedades. [33, 37-39]

O PVC pode ser obtido por técnicas de polimerização, como emulsão e suspensão. No processo de polimerização por suspensão o PVC é produzido na forma de pó e apresenta uma estrutura de partícula muito complexa, com um grau de cristalinidade relativamente baixo (cerca de 5 a 10%). [36] As Figuras 5 e 6 apresentam uma microscopia eletrônica de varredura e um desenho esquemático da partícula de PVC obtida pelo processo de suspensão.

Como relatado anteriormente, o PVC é compatível com diversos aditivos que, dependendo das quantidades empregadas, podem modificar completamente as características dos produtos finais, obtendo-se produtos transparentes ou opacos, rígidos

ou flexíveis. O processo de transformação do PVC pode ser realizado por diversas técnicas, como extrusão, injeção, sopro, calandragem, espalmagem, termoformagem, entre outros.

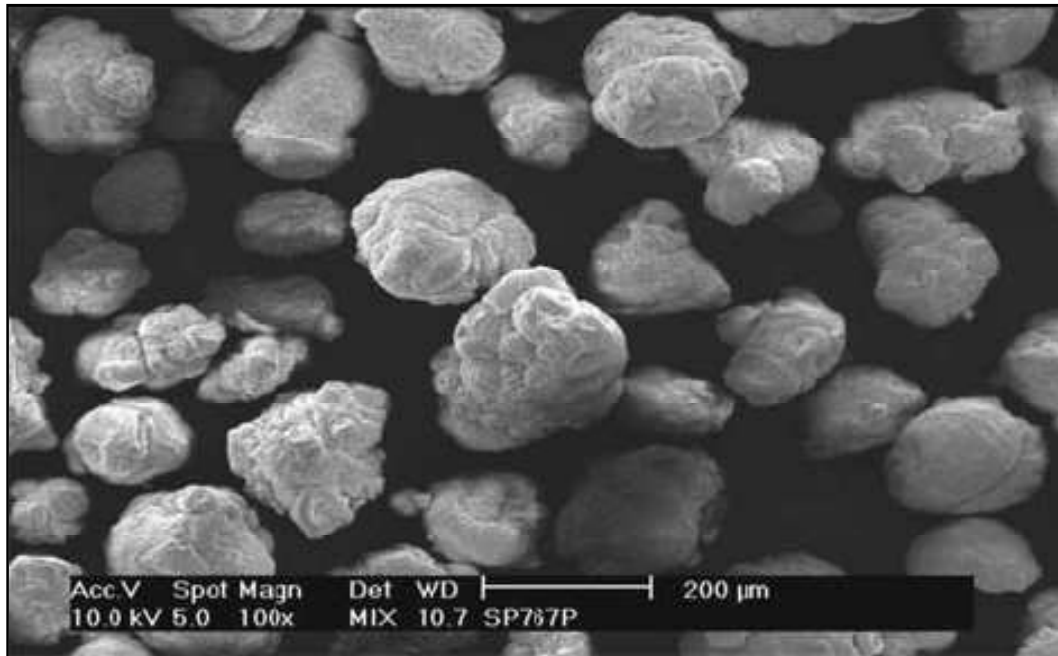


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura da resina de PVC de suspensão. [2]

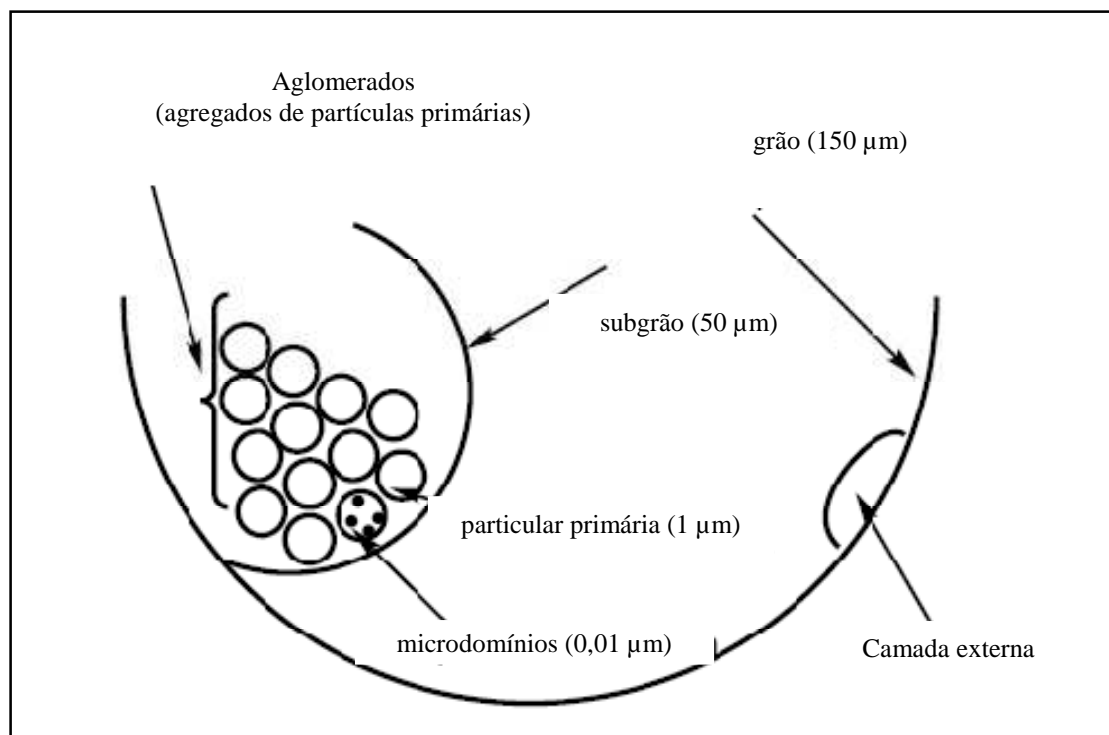


Figura 6. Partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização por suspensão. [40]

As principais características do PVC são [41]:

- Resistência à ação de fungos, bactérias e insetos;
- Bom isolante térmico, elétrico e acústico;
- Resistência às intempéries;
- Não propaga chamas e auto-extinguível;
- Resistência a reagentes químicos;
- Reciclável;
- Alta resistência abrasiva;
- Boas resistências mecânicas e físicas a maiores temperaturas;
- Resistências mecânicas e físicas pobres a baixas temperaturas;
- Baixa estabilidade térmica;
- Migração do plastificante;
- Eliminação de gás cloro durante a queima.

O PVC, na maioria dos compostos, se apresenta no estado predominantemente amorfo, sendo que a temperatura de transição vítrea (T_g) depende da estrutura e massa molecular, além da presença de plastificantes ou outros aditivos. [40]

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, ou União Internacional de Química Pura e Aplicada) para fins práticos, podemos definir os plastificantes como toda e qualquer substância que, incorporada ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade. [2]

Os plastificantes de baixas massas molares mais comuns são os ésteres derivados dos ácidos ftaláticos, embora outros derivados de diferentes ácidos orgânicos possam ser usados, como fosfatos, trimetilatos, citratos, e adipatos. Estes plastificantes são adicionados de acordo com o grau de flexibilidade requerido do PVC. Em muitas aplicações, a migração do plastificante do PVC em contato com um gás, líquido ou sólido pode ocorrer. O processo de migração pode ser dependente das propriedades do polímero, como por exemplo, da massa molecular, da natureza e quantidade de plastificante, dos processos de plastificação e homogeneização, da temperatura e de outras condições. Então essa migração pode dificultar a utilização e comercialização do

PVC flexível, devido à aparência, problemas ambientais, contaminação de produtos alimentícios e aplicação em brinquedos. [42, 43]

O plastificante atua como um lubrificante, atenuando o cisalhamento intermolecular entre as cadeias ou segmentos poliméricos. Também atuam sobre as pontes de hidrogênio, reduzindo conseqüentemente a rigidez do polímero. Essa atenuação se dá porque as moléculas do plastificante ao formarem novas ligações entre as cadeias do PVC aumentam a distância entre elas (aumento de volume livre), promovendo a quebra das ligações dipolo–dipolo, criando novos dipolos entre o PVC e o plastificante. Em função da presença do átomo de cloro que é altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui ligações químicas polarizadas que são dipolos fortemente negativos (Cl) e positivos (átomos de hidrogênio ligados ao mesmo átomo de carbono). Pelo fato de existir essas ligações dipolo–dipolo as moléculas do PVC têm uma atração eletrostática muito forte resultando em um polímero rígido. [2]

A Figura 7 ilustra um esquema ilustrativo de como interagem as moléculas do PVC quando não plastificadas e a Figura 8 demonstra um esquema ilustrativo de como interagem as moléculas do PVC quando plastificadas.

Por outro lado, a degradação térmica de materiais poliméricos resulta em mais de um mecanismo, ou seja, a existência simultânea de reações químicas acompanhada de fenômenos físicos, como evaporação por exemplo. [40, 44]

Segundo Júnior R. [2], o PVC quando exposto ao calor, radiação ultravioleta ou radiação gama, na ausência de estabilizantes, pode, dependendo da intensidade e tempo dessa exposição, iniciar o processo de liberação de ácido clorídrico, acompanhado pela formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas entre as cadeias, resultando no processo de degradação, detectado normalmente pela mudança da coloração do polímero para amarelo, ou até mesmo um marrom escuro.

Além disto, o PVC é susceptível a reações de degradação durante seu processamento e uso, ocasionando perdas de suas propriedades. A desidrocloração (liberação de HCl) envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e hidrogênios 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, conforme é mostrado na Figura 9. [45]

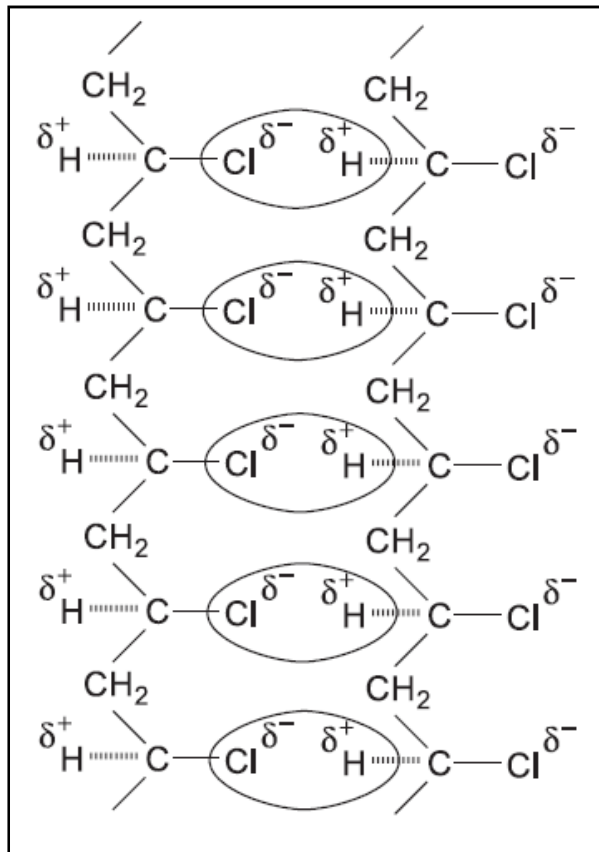


Figura 7. Moléculas do PVC sem a presença de plastificante. [2]

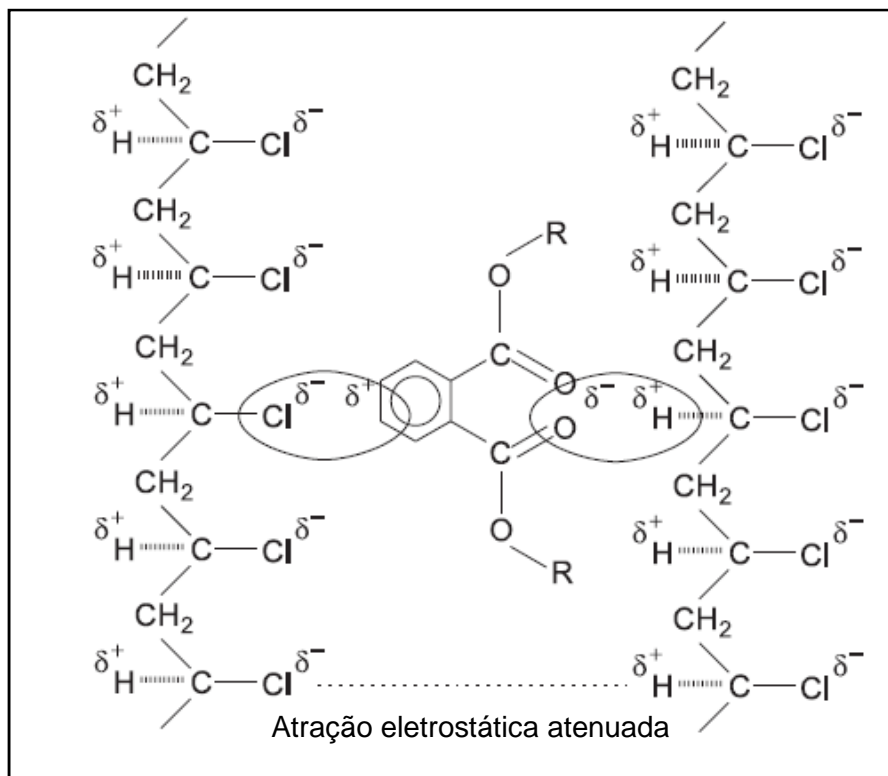


Figura 8. Moléculas do PVC na presença de plastificante. [2]

adicional, para o processo de intercalação e promover uma melhor adesão polímero-carga. [8]

Para o PVC, o surfactante usado para a organofilização da superfície da MMT tem um papel muito importante. O surfactante, além de atuar como lubrificante ou plastificante, pode interagir também com outros componentes da formulação do PVC. [50]

Para se atingir as propriedades desejadas para os nanocompósitos devem ser estabelecidas relações entre as condições de processamento, como temperatura, taxa de cisalhamento, nível de estiramento, e as características estruturais destes materiais, como grau de orientação, tamanho dos cristais e forma de evolução da morfologia. Contudo, durante o processamento ocorrem rápidas mudanças morfológicas e transições estruturais, o que dificulta o entendimento dos fenômenos através de experimentos se o acompanhamento contínuo (*offline snapshot experiments*) não ocorrer. [51]

Para ilustrar o efeito da OMMT na matriz polimérica do PVC, a Figura 10 demonstra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de nanocompósitos de PVC com 5% de argila, onde as linhas escuras são atribuídas as camadas de montmorilonita e a matriz do PVC a região mais clara. Segundo os autores [30], as camadas da argila estão praticamente esfoliadas e dispersas na matriz do PVC.

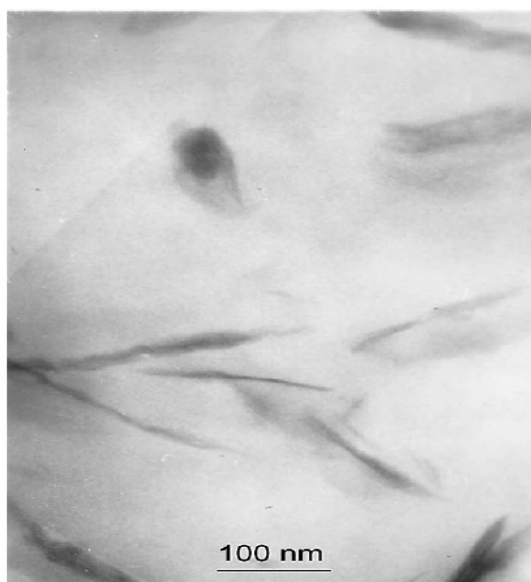


Figura 10. Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito de PVC com 5% de montmorilonita. [30]

O comportamento da MMT também foi observado por Yalcin [16] através de microscopia de força atômica (Figura 11), onde foi demonstrado que existem regiões aglomeradas e esfoliadas. Os contornos onde a argila esta aglomerada e outros onde a argila esta esfoliada estão em grande parte irregulares, apresentando na maioria ângulos de cantos de 120°.

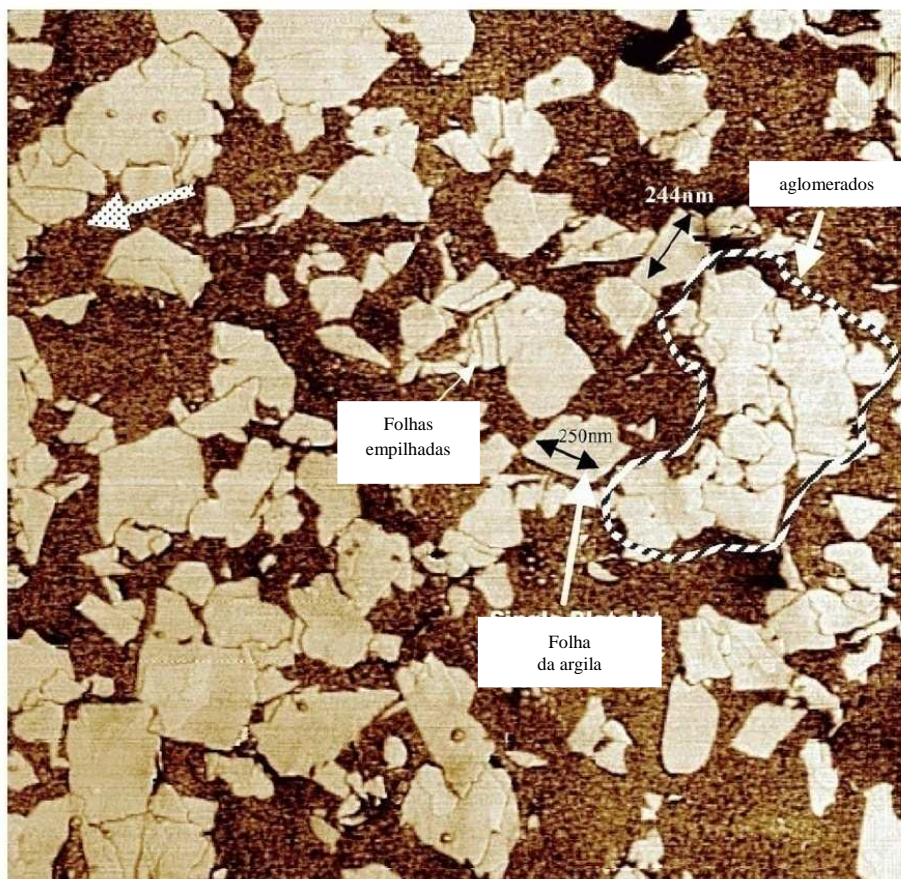


Figura 11. Microscopia de força atômica de nanocompósito de PVC (10% em massa de argila e 70 pcr de DOP). [16]

Ainda segundo Yalcin [16], a concentração da argila provocou um aumento da proximidade das arestas das folhas, como pode ser visto na Figura 12. Estas morfologias de MFA mostram também a influência da quantidade do plastificante DOP. O aumento da concentração de DOP de 50 para 70 pcr (partes por cem de resina) parece proporcionar apenas uma pequena influência na área superficial ocupada pelas folhas de argila, sem afetar significativamente o espaçamento entre as folhas.

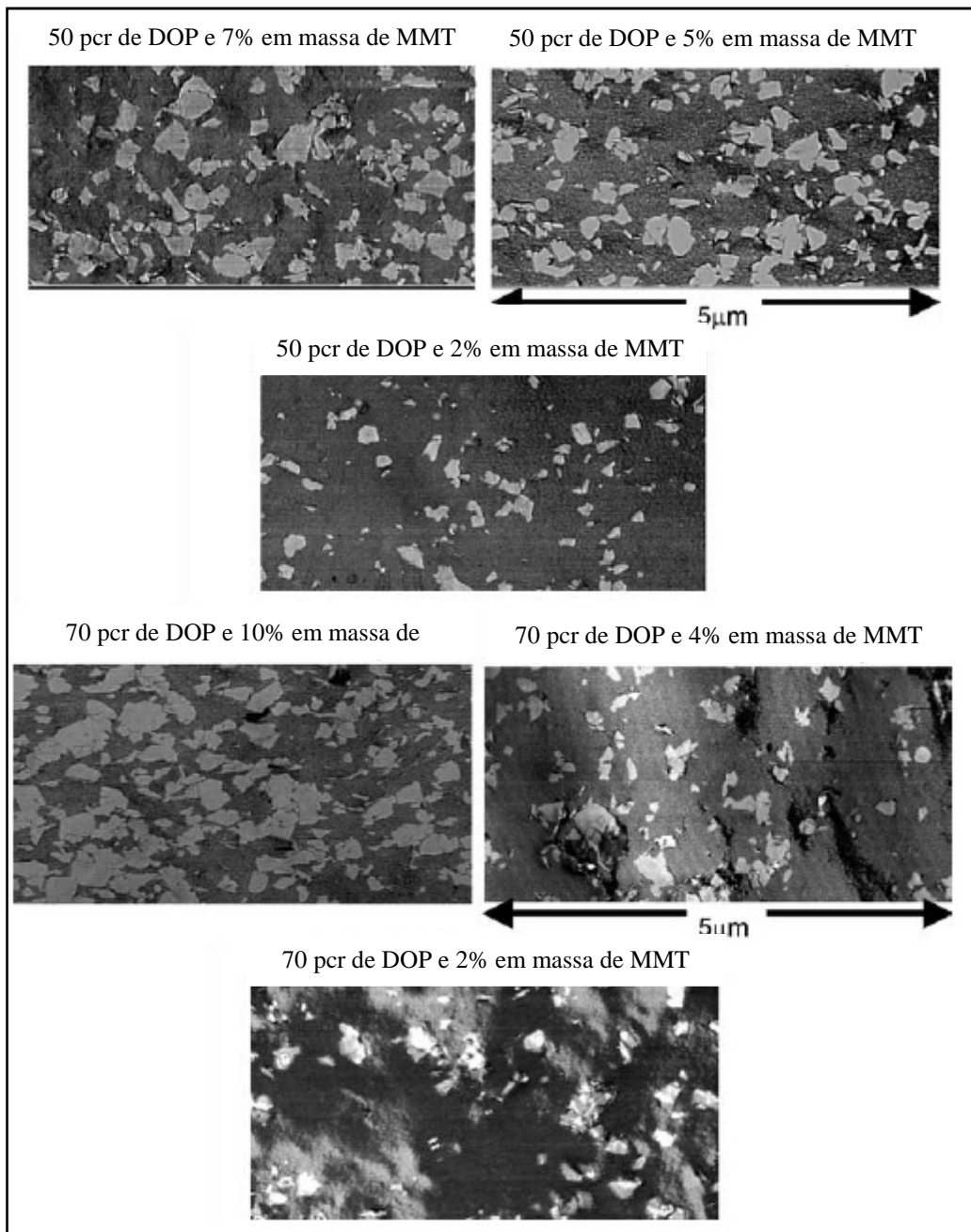


Figura 12. Microscopia de força atômica das diferentes concentrações no PVC/nano. [16]

Como discutido anteriormente, as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de PVC/argila são determinadas pela quantidade de argila e plastificante presentes na formulação. Do ponto de vista do processamento e aplicações, as propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos poliméricos são de vital importância. [31, 52]

O aumento potencial nas propriedades depende geralmente da dispersão e esfoliação (ou delaminação) da argila, dependente da combinação das propriedades químicas e otimização do processo de mistura. A escolha do modificador químico influencia o grau de dispersão da OMMT na matriz do polímero. Também é demonstrado que o grau de esfoliação das camadas da OMMT e, sua dispersão na matriz do polímero é também influenciada pelo processo de mistura do fundido. [4]

Por fim, o efeito da incorporação, distribuição e dispersão da OMMT nos nanocompósitos de PVC flexível, será explorado nesse trabalho de pesquisa, sobretudo em relação às variáveis de processo de transformação por injeção.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho, utilizou-se como matriz polimérica para o nanocompósito o composto de poli (cloreto de viníla) (PVC) flexível, massa molar média de $75.000 \text{ g mol}^{-1}$, sob código NORVIC SP 1000 produzido pela Braskem S/A. Este homopolímero é de uso geral, sendo obtido pelo processo de polimerização em suspensão. Os aditivos utilizados na formulação do composto de PVC flexível foram: plastificante DOP, estabilizante, lubrificantes interno e externo. Entretanto, a exata composição está sob sigilo industrial.

O plastificante utilizado foi ftalato de dioctila (DOP) da Elekeiroz S/A, com fórmula mínima $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, massa molar média de 390 g mol^{-1} , densidade de $0,98 \text{ g cm}^{-3}$. O DOP é o plastificante mais comumente utilizado na preparação de PVC flexível.

A nanoargila mineral utilizada foi a montmorilonita organofílica (OMMT) do grupo das esmectitas, modificada organicamente com um sal de alquil quaternário de amônio, o qual possui dois grupos hidróxietila, uma metila e uma cauda alquílica (T) com comprimento principal de 18 carbonos, ligados ao íon amônio (Figura 13). A OMMT possui densidade de $1,98 \text{ g cm}^{-3}$ e grau de modificação de $0,9 \text{ meq g}^{-1}$, sendo fornecida pela Southern Clay Products, Inc., sob o código Cloisite® 30B.

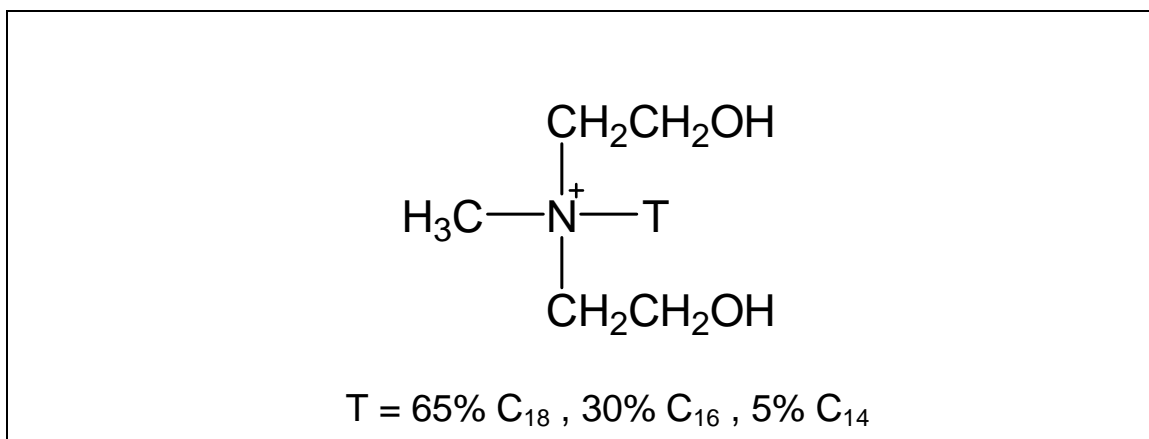


Figura 13. Fórmula estrutural do alquil quaternário de amônio usado na OMMT. [53]

3.2 MÉTODOS

Os equipamentos de processamento e caracterização que foram utilizados no presente trabalho estão à disposição nos laboratórios da UFRGS no Campus do Vale e no IFSul-Rio Grandense – Instituto Federal Sul Rio Grandense.

A metodologia utilizada dividiu-se nas etapas de obtenção dos nanocompósitos de PVC/OMMT através do processamento por extrusão, moldagem por injeção dos corpos-de-prova em duas velocidades de injeção e caracterização para verificação das propriedades do PVC/OMMT.

3.2.1 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PVC/OMMT

Foi misturado o composto de PVC previamente preparado com a argila para 3kg de mistura diretamente em um misturador da MH Equipamentos Ltda, com velocidade de rotação de 1710 rpm durante 10 min, a uma temperatura de aproximadamente 40°C gerada somente pelo efeito cisalhante dos materiais com as hélices do equipamento. Foram variadas as concentrações em massa de OMMT de 1, 2 e 5% e designado por PVC/OMMT1 para 1% em massa, PVC/OMMT2 para 2% em massa e PVC/OMMT5 para 5% em massa, sempre mantendo a mesma concentração de plastificante em torno de 50 per já incorporado no composto de PVC. Posteriormente as misturas foram processadas em uma extrusora granuladora monorosca da Beplast Ltda, com quatro zonas de aquecimento, com velocidade de rotação da rosca de 140 rpm e temperaturas

de 90 a 100 °C (direção funil-matriz). Após a extrusão os nanocompósitos foram resfriados e granulados para que pudessem se processados na injetora.

Como alternativa de processo, promoveu-se o inchamento da argila em DOP, antes do processo de mistura com o composto de PVC flexível. Neste caso, a OMMT foi adicionada em concentrações de 1%, 2% e 5% em massa a 150, 300 e 750 mL de DOP respectivamente. A OMMT foi inchada em DOP (OMMTi) montmorilonita organofílica inchada em um agitador mecânico por 10 min a 80 °C e posteriormente procedeu-se a mistura com o PVC conforme descrito no procedimento anterior. Da mesma forma designado por PVC/OMMTi1 para 1% em massa, PVC/OMMTi2 para 2% em massa e PVC/OMMTi5 para 5% em massa. Mas neste caso, além dos 50 pcr já incorporado no composto de PVC, teve-se mais as respectivas concentrações de plastificante mencionadas anteriormente.

A Figura 14 ilustra a metodologia utilizada para preparação dos nanocompósitos para a argila inchada.

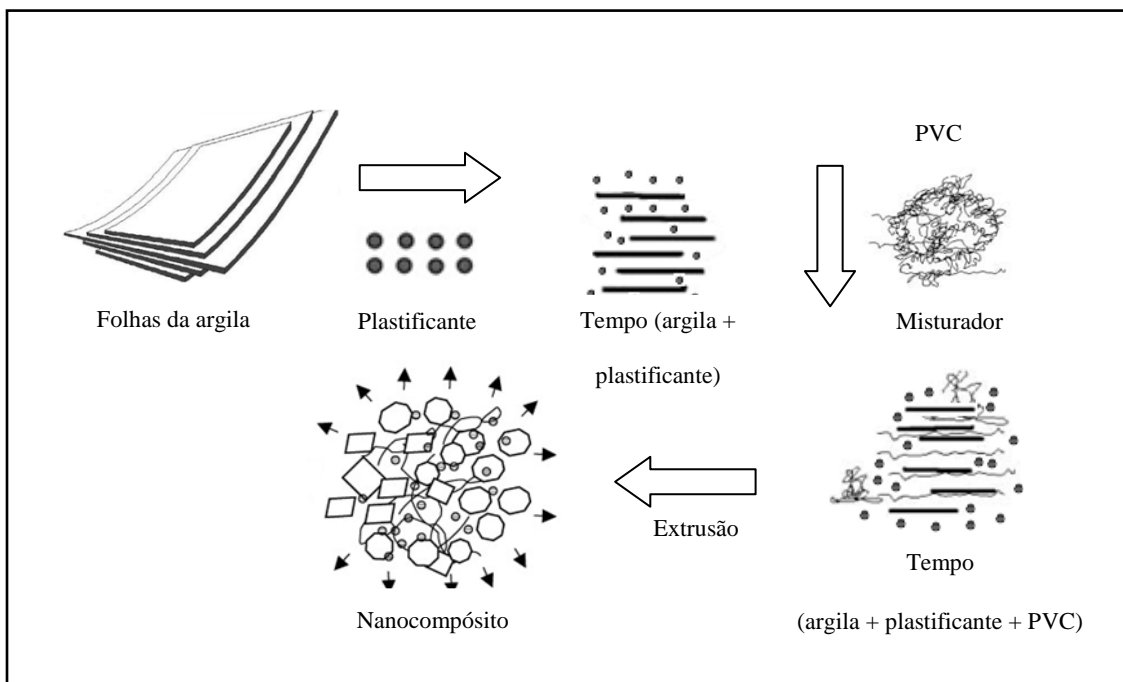


Figura 14. Método de preparação dos nanocompósitos para a argila inchada.

A Figura 15 apresenta o misturador utilizado para a preparação das amostras a serem extrudadas.



Figura 15. Misturador utilizado para a preparação das amostras. [54]

A Figura 16 ilustra a extrusora utilizada para a preparação dos grânulos a serem processados na injetora.

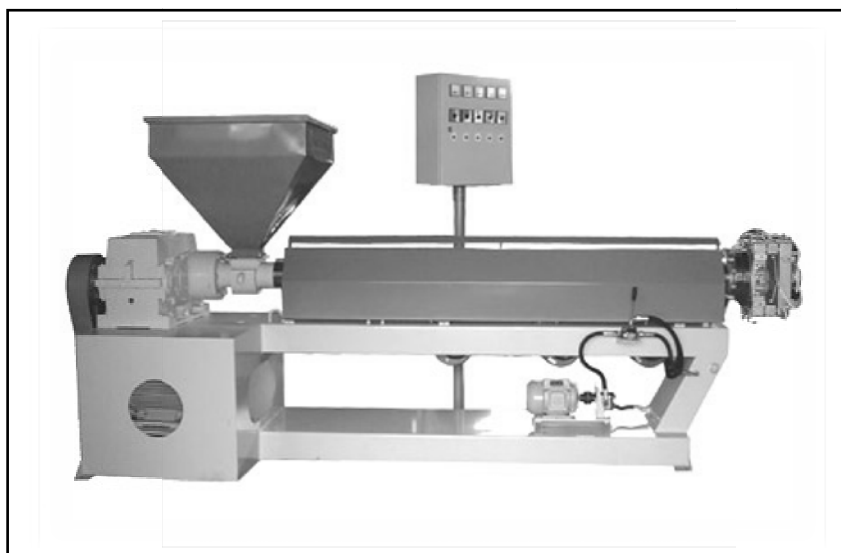


Figura 16. Extrusora utilizada para a preparação dos grânulos. [55]

A Figura 17 apresenta a injetora utilizada para a preparação dos corpos de prova.



Figura 17. Injetora utilizada para a preparação dos corpos de prova.

3.2.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Os nanocompósitos obtidos (grânulos) foram injetados para obtenção dos corpos de prova. As moldagens por injeção foram realizadas segundo as variáveis descritas na Tabela 1, onde se utilizou dois níveis de cisalhamento pela duplicação das velocidades de dosagem, descompressão e injeção da massa fundida. Desta forma, pode-se avaliar a influência das velocidades nas propriedades finais dos nanocompósitos. Esta variação de parâmetros foi simplificada como uma variação de velocidade de injeção de 110 e 220 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ no restante deste trabalho.

Tabela 1. Parâmetros utilizados no processamento de injeção dos corpos de prova.

PARÂMETRO	VALOR
Temperatura (funil-bico) [°C]	145-150-150
Temperatura do Molde [°C]	25
Pressão de Injeção [bar]	48
Velocidade de Injeção [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	110 / 220
Velocidade de Dosagem [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	49 / 97
Velocidade de Descompressão [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	65 / 130
Tempo de Injeção [s]	1,8
Tempo de Resfriamento [s]	16

Os corpos de prova foram produzidos, baseados na norma ASTM D638, em uma máquina injetora da marca HIMACO, modelo 1100-410 HNG conforme dados técnicos apresentados na Tabela 2.1 A Figura 18 ilustra os corpos de prova obtidos através da moldagem por injeção.



Figura 18. Fotografia dos corpos de prova moldados por injeção.

Tabela 2. Dados técnicos da máquina injetora Himaco – modelo 1100-410 HNG.

UNIDADE DE INJEÇÃO	UNIDADE	CAPACIDADE
Diâmetro da rosca	mm	45
Relação da rosca (L/D)	-	16,3
Volume teórico de injeção	cm ³	216
Pressão Máxima de injeção	bar	1745

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

- Ensaio de Dureza

Neste ensaio as amostras foram colocadas em um equipamento para determinação da resistência a penetração. As medidas foram realizadas com auxílio de um Durômetro INSTRON modelo MRELQ 1892 nas escalas Shore A e Shore D. A leitura do medidor do durômetro foi realizada após 3 segundos da estabilização do

indicador digital do aparelho, à temperatura de 23 ± 2 , sendo o ensaio realizado conforme a norma ASTM D2240.

Foram realizadas cinco medições em regiões diferentes em cada corpo de prova, sendo este ensaio realizado em quintuplicata. O valor de dureza final foi expresso como sendo a média aritmética das 25 medições realizadas.

- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial exploratória permite determinar as temperaturas de transições de fases dos materiais, tais como, calor de fusão, temperatura de fusão, de cristalização e transição vítrea. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D3417 em um equipamento da marca Perkin Ellmer e modelo Pyris 6.

Na realização das análises foram utilizados cerca de 5 mg da amostra, previamente pesada em balança analítica e acondicionada em uma cápsula de alumínio fechada. O experimento foi executado a uma taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 20 à 150°C

- Ensaio de Tração

O ensaio de tração fornece uma curva da tensão em função da deformação. Desta curva puderam ser obtidos vários parâmetros, tais como, o módulo de elasticidade, a tensão máxima, a tensão no escoamento, deformações no escoamento e na ruptura e tenacidade. O equipamento utilizado foi uma Máquina de Ensaio Universal marca INSTRON modelo 3367, com capacidade de 30 kN.

Este ensaio foi executado baseado na norma ASTM D638 onde foram ensaiados cinco corpos de prova de cada um dos diferentes sistemas em estudo. Utilizou-se uma velocidade de 200 mm min^{-1} e uma célula de carga de 5 kN.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de informações, químicas e estruturais de diversos tipos de amostras. Permite a verificação da dispersão e distribuição dos materiais analisados. Consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento normalmente de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. A parte positiva em relação

ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo, onde a amostra é posicionada. As reflexões destes elétrons geram as imagens topográficas ou de composição das superfícies analisadas.

Neste trabalho, primeiramente as amostras foram fraturadas criogenicamente e após receberam um recobrimento de ouro para melhor conduzir os elétrons, sendo que a observação foi realizada na superfície de fratura. O equipamento utilizado foi um microscópio JEOL JSM 6060.

- Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica, uma balança é usada para medir as alterações de massa da amostra em função da temperatura. A aplicação típica desta técnica está na avaliação da temperatura de decomposição e estabilidade térmica.

Esta análise foi realizada para o composto de PVC e nos nanocompósitos em um equipamento modelo Q50 da TA Instruments, com uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} sob atmosfera de nitrogênio (60 mL min^{-1}) em uma rampa de aquecimento de 20 até 800 °C. Neste trabalho, assumiram-se como erros sistemáticos para temperatura como sendo ± 3 °C e para perda da massa relativa como sendo da ordem de 3%.

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica projeta elétrons através de uma fatia muito fina do material a ser analisado (normalmente na ordem de 50 a 100 nm de espessura), para produzir uma imagem bidimensional. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, vários tipos de emanções ou sinais podem ser gerados. O brilho de uma área em particular é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através do material.

Para a preparação das amostras, inicialmente elas foram embutidas em resina epóxi por serem extremamente flexíveis e feito os trapézios com um equipamento chamado piramitôme. Posteriormente, foram conduzidas ao ultramicrotomo para retirada dos cortes a serem analisados no MET. O equipamento utilizado foi um Jeol JEM 1200 EXII.

- Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difração por raios X consiste na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Representa o fenômeno da interação entre o feixe de raios X incidente e os átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente.

Esta análise foi realizada em um equipamento modelo goniômetro D500. As amostras injetadas foram cortadas em tamanhos de 50 mm, analisadas com ângulos inicial e final de 1 e 45°, respectivamente, com incrementos de 0,05° e radiação CuK α .

- Análise Termo Dinâmico Mecânica (DMTA)

Análise termo dinâmico mecânica é uma técnica comumente usada para avaliação das propriedades viscoelásticas de um polímero. O princípio básico é a aplicação de uma tensão oscilante (τ). Quando o material é sujeito a essa tensão uma deformação (ϵ) é gerada. Este ensaio pode ser realizado em função da temperatura, tempo ou frequência, resultando em uma caracterização viscoelástica do polímero.

As amostras injetadas foram cortadas em barras de comprimento aproximado de 35 mm para realização deste ensaio, com a geometria de garra única (*single-cantilever*). Os experimentos foram realizados em um equipamento T800 da TA Instruments, em uma faixa de temperatura de -80 a 120°C, taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹, frequência fixa de 1 Hz e amplitude de 0,1%. Neste trabalho, assumiram-se como erros sistemáticos para a temperatura como sendo $\pm 2^\circ$ C e para os módulos como sendo da ordem de 3%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fratura criogênica utilizada neste trabalho demonstrou que todos os nanocompósitos tiveram um comportamento extremamente frágil sendo fraturados instantaneamente em nitrogênio líquido, ou seja, com pouca deformação plástica. As micrografias de MEV mostram as superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos de PVC/OMMT e PVC/OMMTi (Figuras 19 e 20, respectivamente) nas duas diferentes velocidades de injeção.

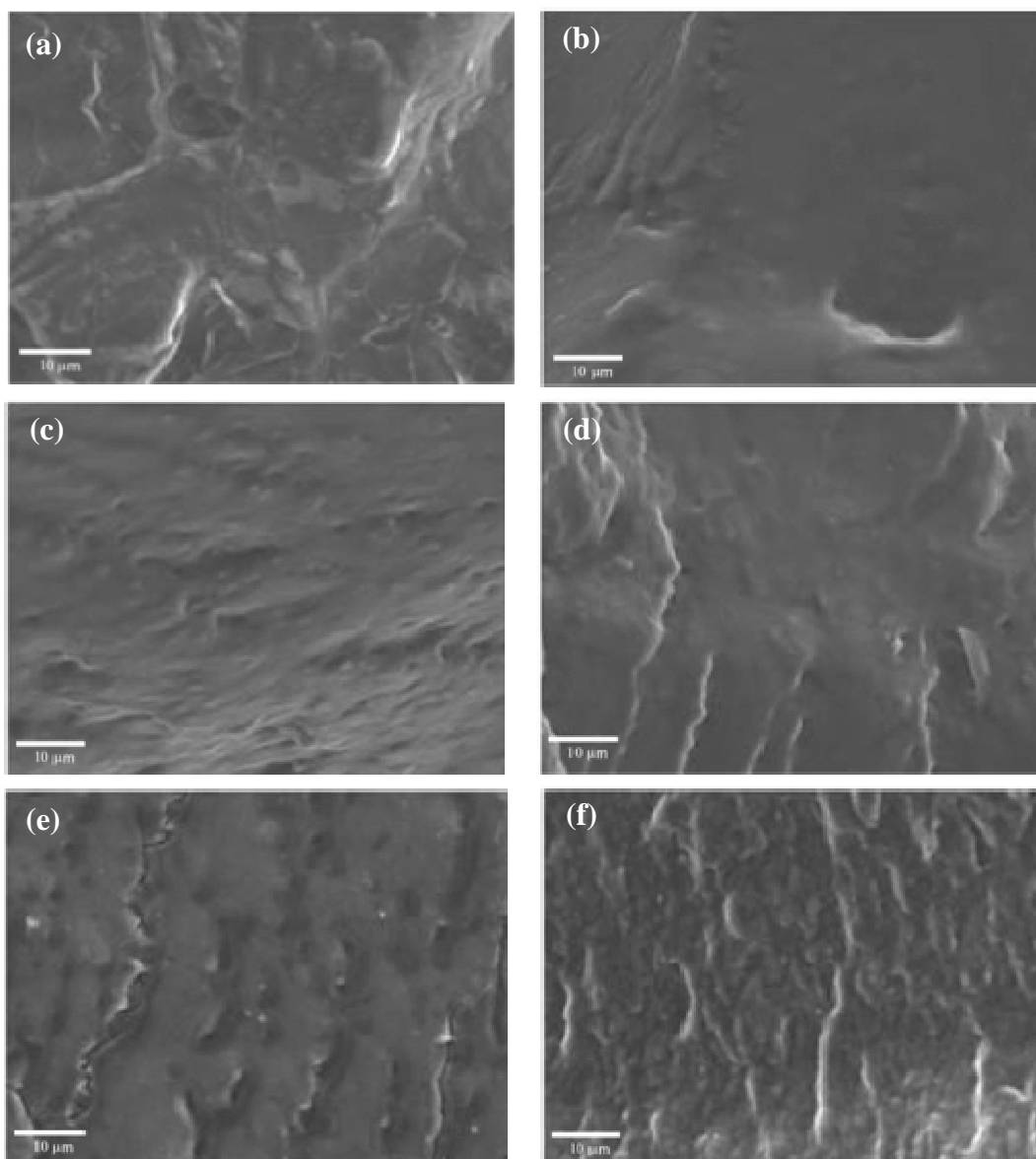


Figura 19. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMT1-110, (b) PVC/OMMT1-220, (c) PVC/OMMT2-110, (d) PVC/OMMT2-220, (e) PVC/OMMT5-110 e (f) PVC/OMMT5-220 das argilas não inchadas.

Como pode ser visualizada, a distribuição da argila na matriz do composto de PVC flexível tende a formar uma morfologia mais heterogênea com o aumento da concentração de 1% para 5% para o caso do nanocompósito processado na velocidade de 110 cm s^{-1} (Figuras 19a e 19e). Adicionalmente, parece ocorrer uma maior orientação dos aglomerados de argila.

Com o aumento da velocidade de injeção para 220 cm s^{-1} houve um incremento da heterogeneidade da morfologia dos nanocompósitos em relação à velocidade de 110

cm s^{-1} , sendo estes resultados, para o nanocompósito da argila não inchada. Por exemplo, na Figura 19e pode ser observada uma morfologia menos heterogênea das nanocargas comparado com a micrografia da Figura 19f. Pode estar relacionado ao fato de um maior cisalhamento ter induzido uma segregação de fases.

A Figura 20 apresenta as micrografias de MEV para os nanocompósitos de PVC com a argila inchada (PVC/OMMTi), também nas duas velocidades de injeção.

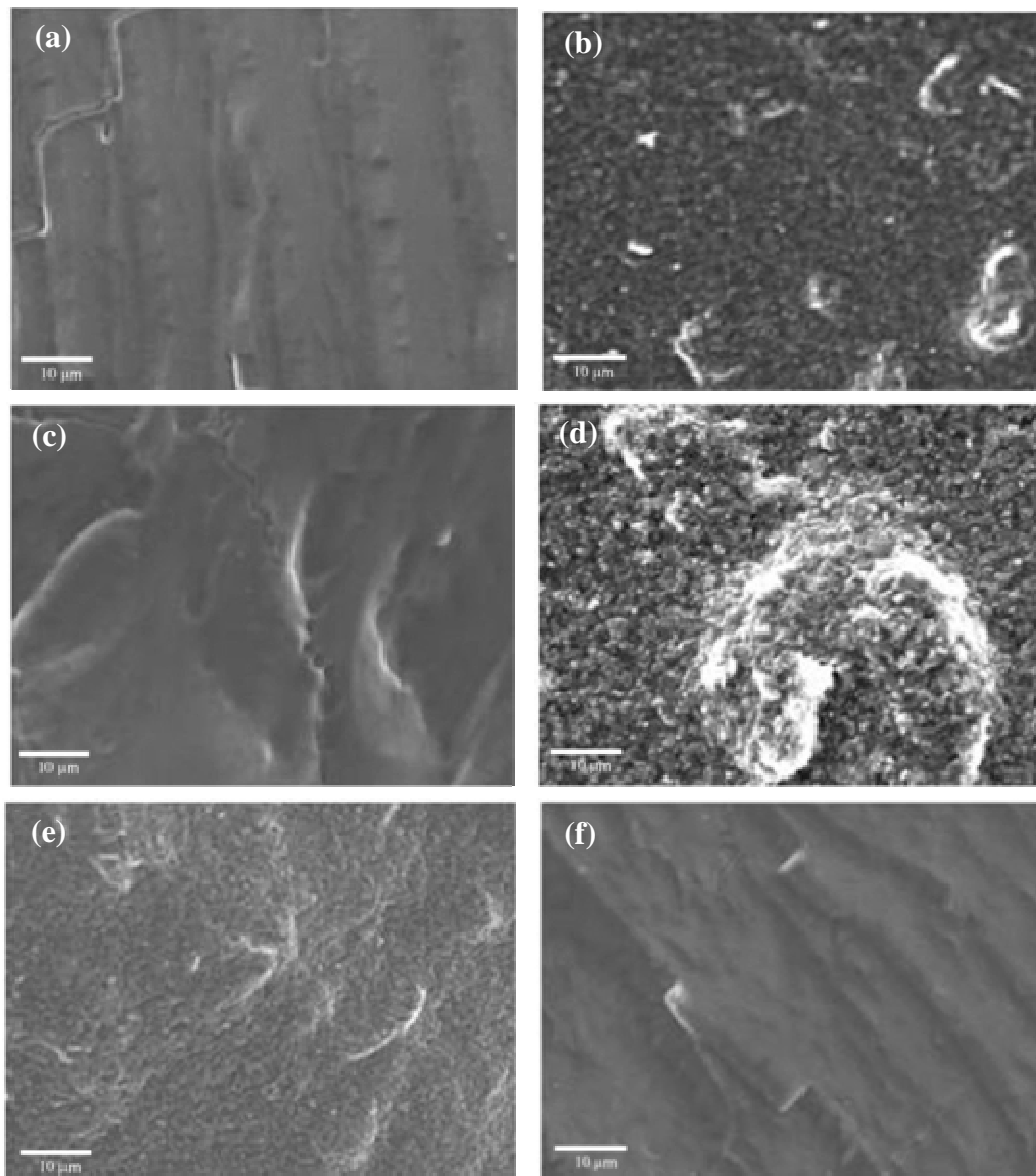


Figura 20. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura dos nanocompósitos:(a) PVC/OMMT1i-110, (b) PVC/OMMT1i-220, (c) PVC/OMMT2i-110, (d) PVC/OMMT2i-220, (e) PVC/OMMT5i-110 e (f) PVC/OMMT5i-220.

Para o caso dos nanocompósitos da argila inchada pode ser visualizada que o aumento da quantidade de OMMT de 1% para 5% resultou em uma maior homogeneidade para a velocidade de 110 cm s⁻¹. Na velocidade de 220 cm s⁻¹ (Figuras 20b e 20d), comparado aos nanocompósitos processados na velocidade de 110 cm s⁻¹ (Figuras 20a e 20c), demonstram um maior grau de heterogeneidade. Desta forma, isso pode estar relacionado ao fato de que a maior velocidade de injeção pode ter induzido uma segregação das fases por um maior efeito de cisalhamento.

Deste modo, os nanocompósitos preparados com a OMMT e OMMTi apresentaram em alguns casos comportamentos antagônicos entre si com o aumento da concentração de argila para cada velocidade de injeção. Isso pode ser melhor compreendido nas Figuras 19d e 19f quando comparadas às 20d e 20f.

As análises de difratometria de raios X da argila organofílica e dos nanocompósitos de PVC/OMMT1, PVC/OMMT5, nas duas velocidades de injeção, para os dois métodos de mistura estão demonstradas nas Figuras 21 a 23.

Nos difratogramas da argila pura (Figura 21a), pode ser observado um pico de difração (2θ) característico em 4,9°, relativo a uma distância basal do plano de reflexão (001) com espessamento de 1,8 nm. As distâncias basais foram calculadas conforme equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

onde:

$n = 1$ (plano dos átomos),

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (comprimento de onda da difração de raios X CuKα),

$d =$ distância basal do plano de reflexão,

$\theta =$ ângulo de difração.

Para o sistema PVC/OMMT1 pode ser observado um pico de difração 2θ característico em 4,6°, relativo a uma distância basal do plano de reflexão (001) de 1,9 nm. Em função da baixa intensidade deste pico, provavelmente ocorreu uma diminuição da quantidade de OMMT organizada da forma inicial. Contudo, observou-se, a ângulos

menores, um pico de difração em $2,1^\circ$, correspondente a uma distância interplanar de 4,2 nm. Este aumento da distância interplanar em relação a pura indica um afastamento das camadas pela inclusão do PVC nos interstícios da argila.

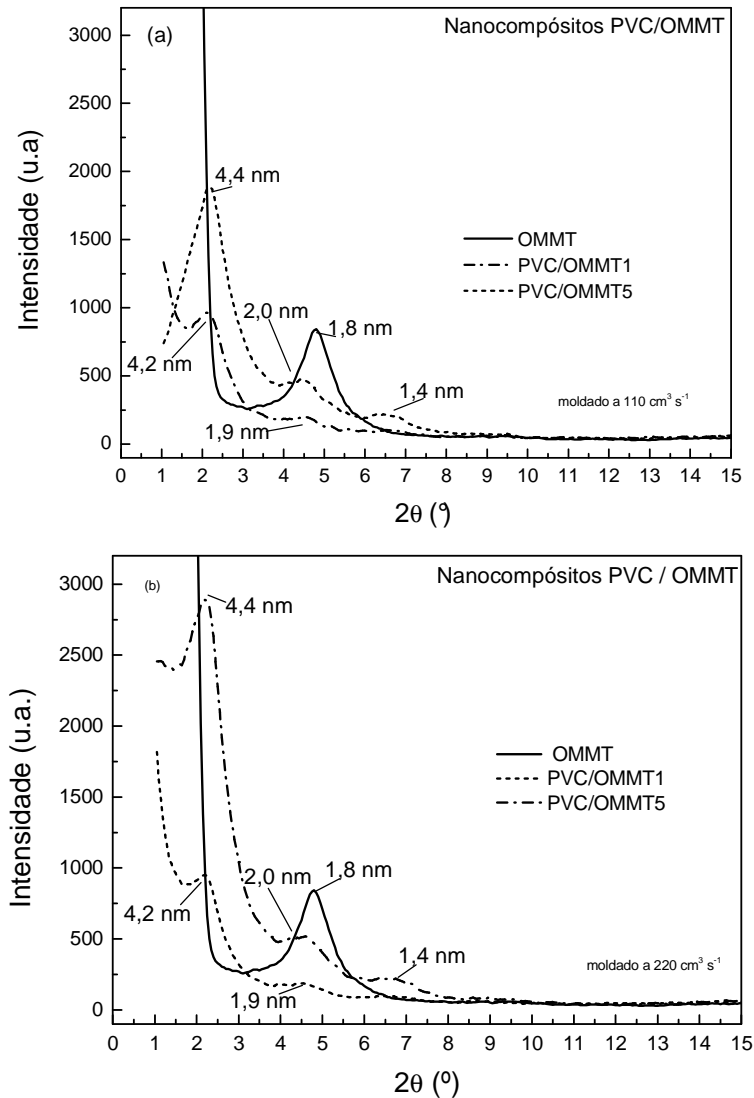


Figura 21. Difratoograma de raios X da OMMT e dos nanocompósitos de PVC/OMMT1 e PVC/OMMT5 moldados nas velocidades de (a) 110 e (b) $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

No caso do nanocompósito de PVC/OMMT5 a existência de um pico de difração em $6,5^\circ$ para a distância interplanar de 1,4 nm não existente na argila pura deve ser parte da argila não modificada ou de uma perda parcial do modificador orgânico. Pode ser observado também que houve uma pequena redução da intensidade em relação a pura em um pico de difração 2θ em $4,5^\circ$, resultando em uma distância basal do plano de reflexão (001) de 2,0 nm. Para o segundo pico mais a baixo ângulo, resultou em uma distância interplanar de 4,4 nm e com difração em $2,0^\circ$. A menor intensidade relativa de

pico para o caso de 1% em relação aos 5% é proveniente de uma menor quantidade de argila presente no nanocompósito.

Segundo Paul [56], na difratometria de raios X de nanocompósitos poliméricos demonstram um pico remanescente do pico da argila organofílica e uma mudança para menores valores de 2θ ou um maior espaçamento interplanar. O fato é que existe um pico indicando que as camadas não estão esfoliadas. A alteração do pico indica que as galerias estão expandidas, e isto é usualmente assumido que as cadeias do polímero estão dentro ou intercaladas nas galerias. Colocando as cadeias de polímeros em um espaço confinado envolvendo uma entropia significativa proporcionando uma maior atração energética entre o polímero e a argila organofílica.

O aumento da velocidade de injeção parece ter prejudicado na dispersão da OMMT nos nanocompósitos (Figura 21b), gerando aglomerações. Este aumento foi pouco significativo para auxiliar o processo de esfoliação da argila na matriz do PVC, para que ocorresse uma melhor interação entre ambos. Em contrapartida, houve um acréscimo da intensidade relativa do pico de difração em $2,0^\circ$ (4,4 nm) para o PVC/OMMT5 em função da velocidade de injeção, quando comparado à difração da argila não-intercalada ($4,6^\circ$; 2,0 nm). Este resultado pode estar relacionado que a velocidade de injeção resultou em um maior grau de intercalação nos nanocompósitos mais concentrados, onde a relação entre as intensidades dos picos $2,1^\circ$ e $4,6^\circ$ passou de cerca 4:1 para 5:1. Entretanto, não foram detectadas mudanças significativas na esfoliação da argila para os nanocompósitos em estudo, se isso ocorresse haveria o desaparecimento do pico.

Para Kin e colaboradores [57], o cisalhamento aplicado durante a mistura do fundido pode afetar a intercalação e/ou a esfoliação das camadas das argilas. Segundo os autores, é esperado que a esfoliação dos nanocompósitos possa ser atingida somente quando o cisalhamento aplicado seja o suficiente para superar as forças eletrostáticas das camadas de silicatos. Assim, é recomendável que as condições de mistura sejam otimizadas, como alta taxa de cisalhamento, baixa temperatura para manter a viscosidade do polímero alta e um longo tempo de mistura.

Em se tratando do nanocompósito com argila inchada (Figura 22), observou-se que tanto a velocidade de injeção quanto a concentração de argila tiveram pouca

influência no grau de intercalação/esfoliação. Por outro lado, o inchamento da argila, anterior ao processamento, parece ter induzido um maior grau de intercalação para todos os sistemas, nos quais foram observados aumentos da intensidade relativa do pico em $2,0^\circ$ (4,4 nm) em relação ao pico $4,6^\circ$, se atingiu razões superiores a 5:1.

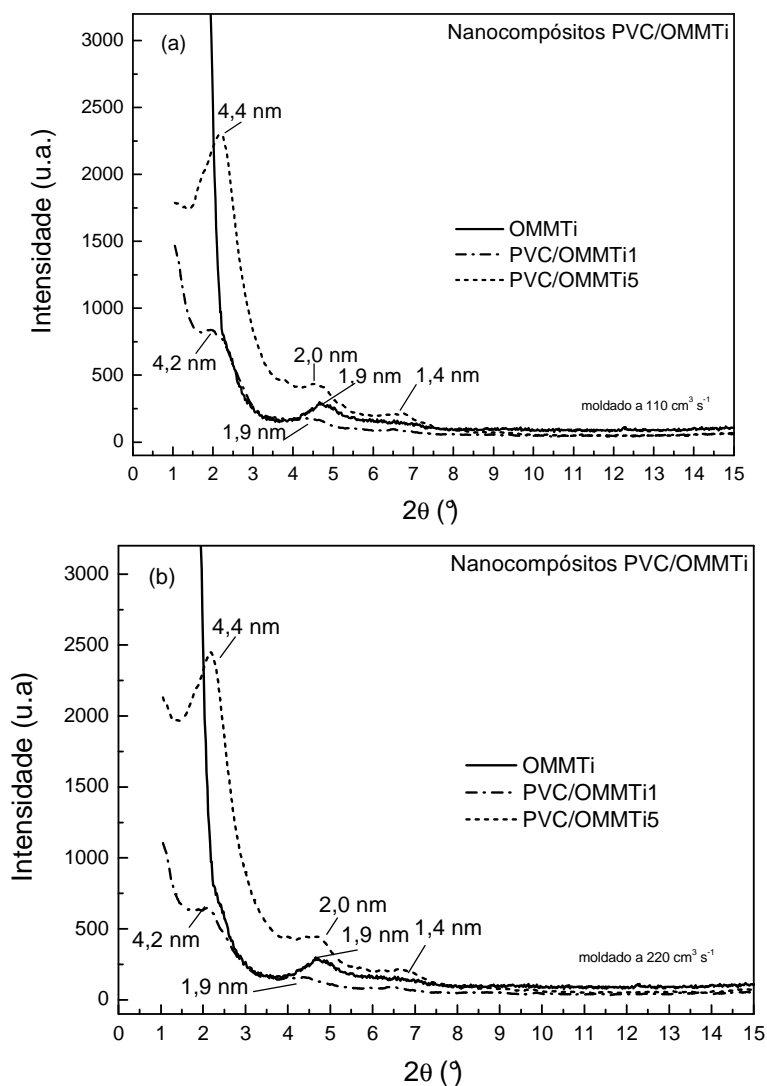


Figura 22. Difratomia de raios X dos nanocompósitos de PVC/OMMTi1 e PVC/OMMTi5 moldados a velocidades de (a) 110 e (b) $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Alguns autores [56, 58, 59] relatam o uso de compostos de baixa massa molar (oligômeros) para provocar o inchamento da argila, aumentando assim a expansão das galerias para melhorar a intercalação e/ou esfoliação das camadas da argila na matriz polimérica.

Avaliando a influência da velocidade de injeção e fixando a concentração de OMMT (Figura 23), pode ser observado para o nanocompósito de PVC/OMMT1 pouca

diferença na intensidade dos picos e na distância interplanar para o caso da argila não inchada. Com o nanocompósito de PVC/OMMT5, tendo um pico em $6,5^\circ$ e $4,6^\circ$ com distâncias interplanares de 1,4 nm e 1,9 nm respectivamente também houve um comportamento similar para as duas velocidades. Em contrapartida, surgiu uma diferença significativa de intensidades nos valores de 2θ igual a $2,0^\circ$ para ambas as velocidades com distâncias interplanares de 4,4 nm em velocidade de 110 cm s^{-1} e 220 cm s^{-1} . Este efeito pode ser devido ao fato de uma melhora na dispersão e intercalação da OMMT na matriz polimérica na menor velocidade de injeção.

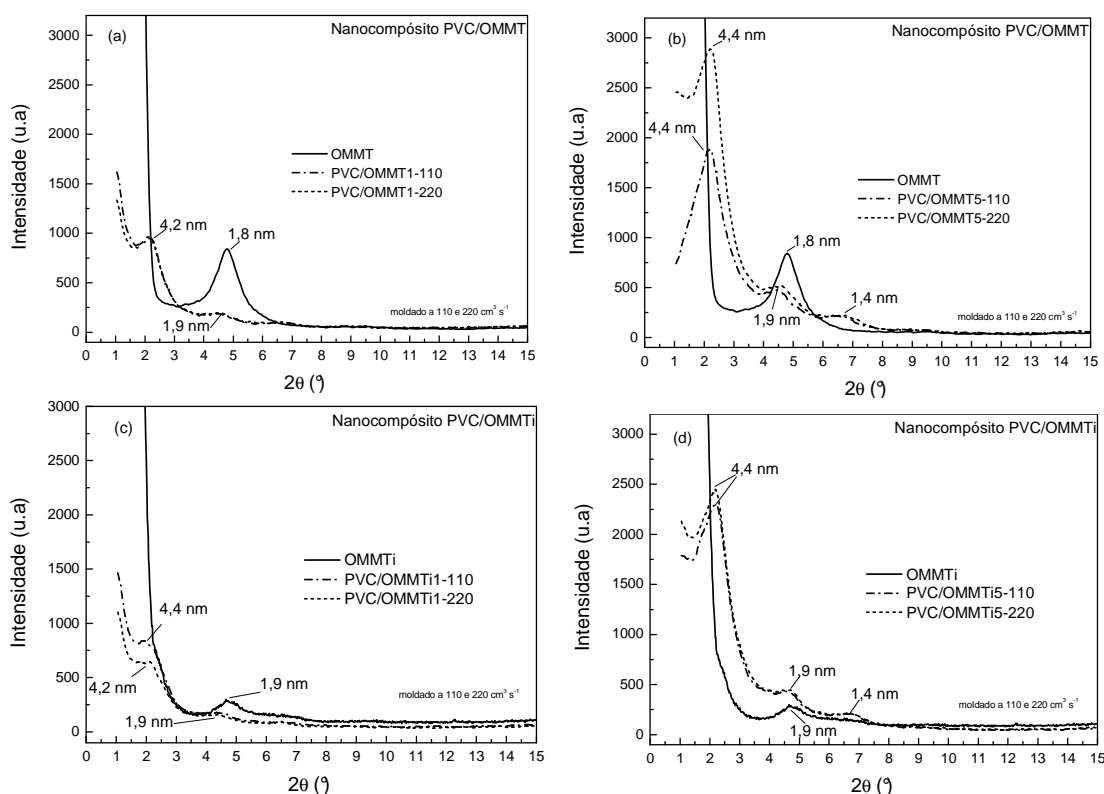


Figura 23. Difratomia de raios X da OMMT e dos nanocompósitos (a) PVC/OMMT1, (b) PVC/OMMT5, (c) PVC/OMMTi1 e (d) PVC/OMMTi5, moldados a 110 e $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Através de análise de DRX, pode-se perceber que o aumento da concentração da argila resultou o surgimento de aglomerados e/ou perda do modificador orgânico, com picos não existentes na argila pura e com maiores intensidades comparada a menores concentrações. A velocidade parece ter causado pouca influência na esfoliação, mas a baixo ângulo parece ter havido um efeito mais significativo. O inchamento da argila em moléculas pequenas como o DOP tiveram pouca influencia na intercalação/esfoliação das camadas de argila.

As micrografias de MET mostram as morfologias dos nanocompósitos de PVC/OMMT e PVC/OMMTi (Figuras 24 a 26) nas duas diferentes velocidades de injeção.

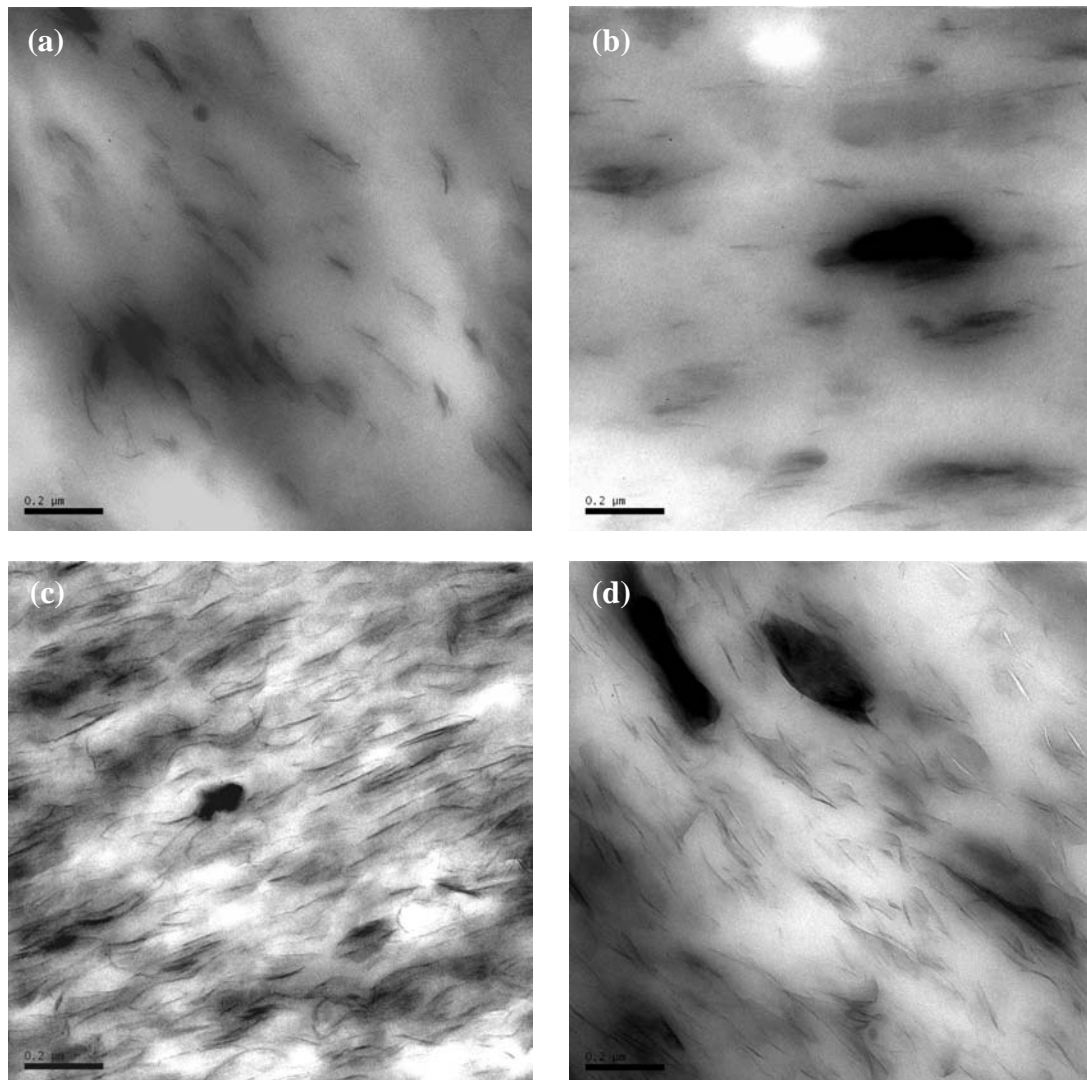


Figura 24. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMT1-110, (B) PVC/OMMT1-220, (C) PVC/OMMT5-110 E (D) PVC/OMMT5-220.

Como pode ser visualizada, a dispersão da argila na matriz do PVC tende a formar alguns aglomerados com o aumento da concentração de 1% para 5%, para o caso dos nanocompósitos processados na velocidade de 110 cm s^{-1} (Figura 24a e 24c). Por outro lado, parece apresentar um maior grau de intercalação da argila nesta velocidade.

Da mesma forma que visto por MEV, com o aumento da velocidade de injeção para 220 cm s^{-1} parece haver um incremento da heterogeneidade da mistura, ou seja, o

surgimento de maiores aglomerados comparados à velocidade de 110 cm s^{-1} , sendo estes resultados, para o nanocompósito da argila não inchada. Por exemplo, na Figura 24a pode ser observada uma morfologia mais homogênea, com maior grau de intercalações da argila quando comparado com a micrografia da Figura 24b. Entretanto, parece que a razão de aspecto também é modificada, onde o comprimento dos aglomerados de argila é aumentado de cerca de 100 para 200 nm.

A Figura 25 ilustra as micrografias de MET para os nanocompósitos de PVC com a argila inchada, também nas duas velocidades de injeção.

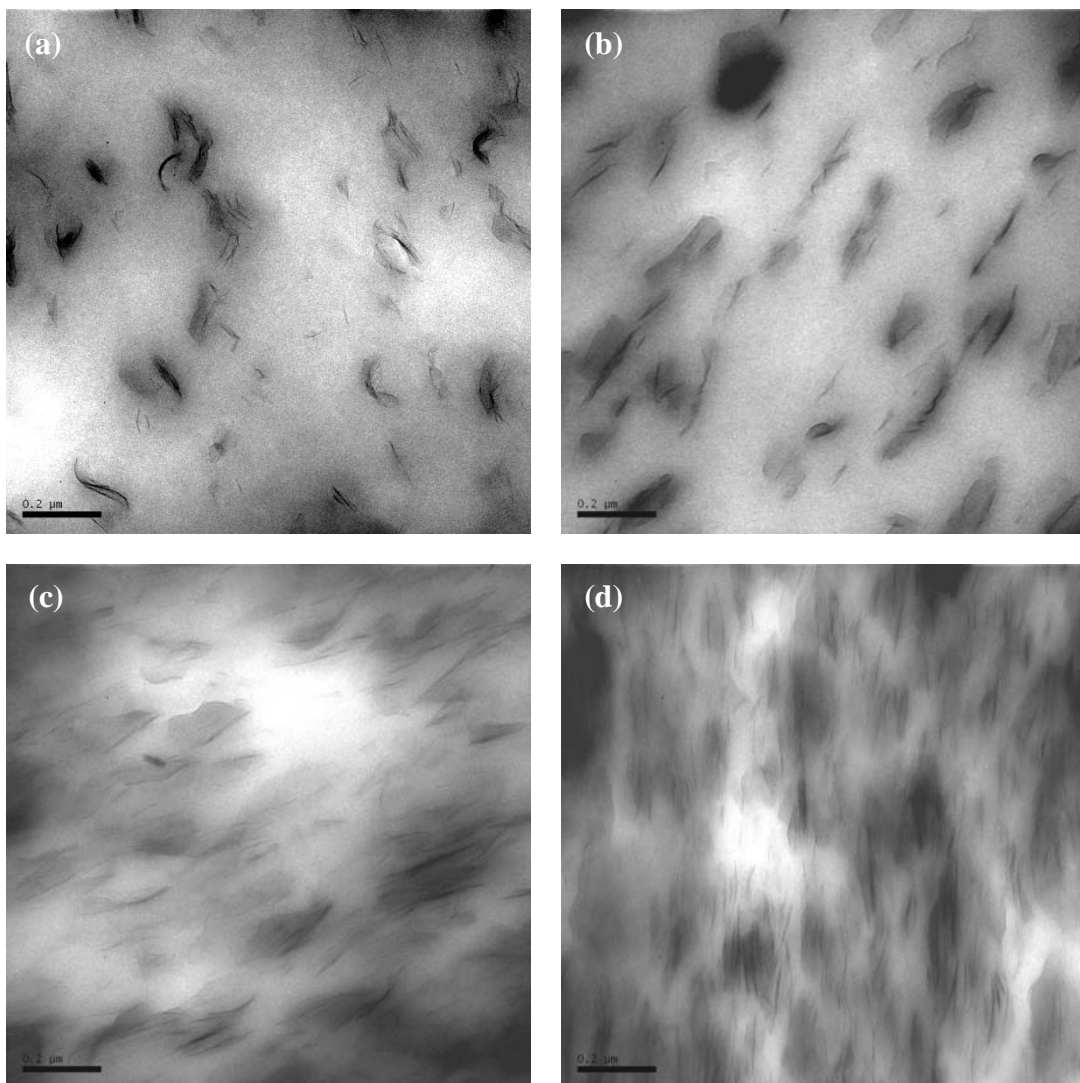


Figura 25. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMTi1-110, (B) PVC/OMMTi1-220, (C) PVC/OMMTi5-110 E (D) PVC/OMMTi5-220.

Pode ser observado que o aumento da concentração de OMMTi de 1% para 5% proporcionou um maior grau de intercalação, esfoliação e redução das regiões aglomeradas para as duas velocidades. Com o aumento da velocidade de injeção para $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, parece haver um maior grau de orientação das folhas da argila, pelo aumento de cisalhamento. Os nanocompósitos preparados com OMMT quanto OMMTi, apresentaram comportamentos opostos com o aumento da velocidades de injeção e da concentração de argila.

A Figura 26 ilustra as micrografias de MET para os nanocompósitos de PVC com a argila não inchada e inchada nas duas velocidades de injeção.

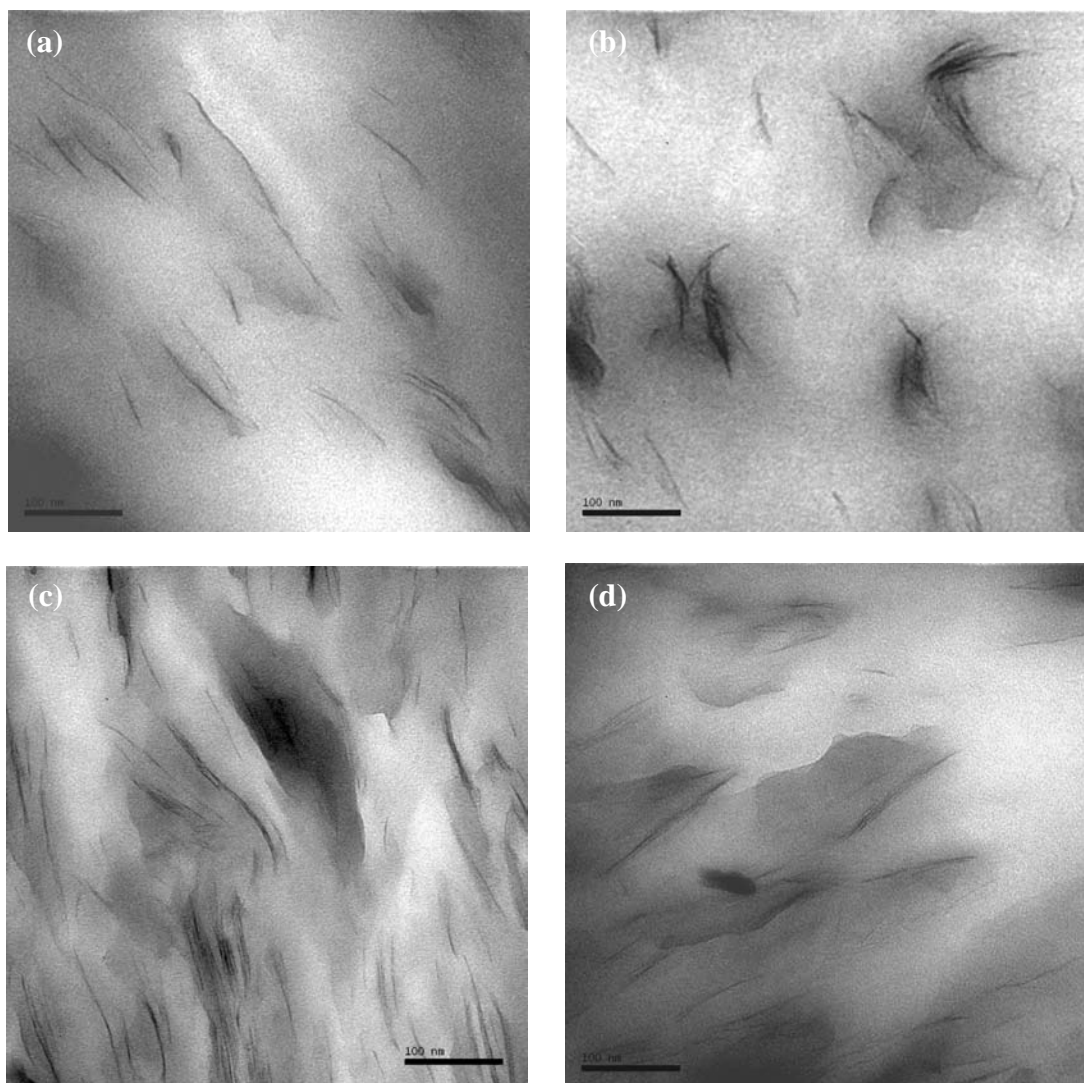


Figura 26. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos: (a) PVC/OMMT1-110, (b) PVC/OMMTi1-110, (c) PVC/OMMT5-110 E (d) PVC/OMMTi5-110.

Como pode ser visualizado na Figura 26a e 26c, com a variação na concentração de argila de 1 para 5% em massa, parece haver um aumento da desorientação das folhas e um aumento do grau de intercalação e formação de alguns aglomerados. Para a argila inchada, pode estar ocorrendo um comportamento oposto.

Nas Figuras 26b e 26d, parece que com o aumento da concentração de argila, ocorre uma melhor dispersão e distribuição das folhas da argila na matriz do PVC e uma orientação dessas folhas, com maiores regiões intercaladas e esfoliadas.

Segundo Yalcin e Cakmak [16], o aumento da concentração de argila não significa que haverá a formação de agregados, mas alguns aglomerados podem estar presentes. Por outro lado, com o aumento da concentração de plastificante, parece haver um aumento da separação das folhas. Isso pode estar relacionado ao fato do plastificante auxiliar na intercalação do PVC nas galerias da argila, facilitando o processo de esfoliação.

Zhao e colaboradores [26] demonstraram que em concentrações de OMMT inferiores a 0,5%, o sistema apresentava uma dispersão homogênea e parcialmente esfoliada. Aumentando a concentração de argila para 3%, os autores observaram um aumento do tamanho dos aglomerados da OMMT.

Os ensaios de análises termo-dinâmico-mecânica das amostras de composto de PVC e nanocompósitos de PVC nas duas diferentes velocidades de injeção e métodos de mistura estão demonstradas nas Figuras 27 a 30.

A Figura 27 apresenta os módulos de armazenamento, perda e $\tan\delta$ em função da temperatura para o composto de PVC e seus nanocompósitos (moldados na velocidade de $110 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Como pode ser observado na Figura 27a entre a faixa de temperatura de -80 e -45°C , ou seja, abaixo da temperatura de transição vítrea do PVC, o módulo de armazenamento do PVC/OMMT2-110 é discretamente menor que os outros nanocompósitos, sendo mais semelhante ao composto de PVC. Nesta região as cadeias moleculares estão estáticas, restritas a movimentações moleculares, onde a energia térmica fornecida não é suficiente para proporcionar os movimentos das cadeias moleculares.

Abaixo da T_g o comportamento do polímero é dominado pelo volume livre, V_f , o qual limita a habilidade de movimentação das cadeias, causando um efeito nas propriedades físico-mecânicas e no desempenho do polímero. [32, 60, 61]

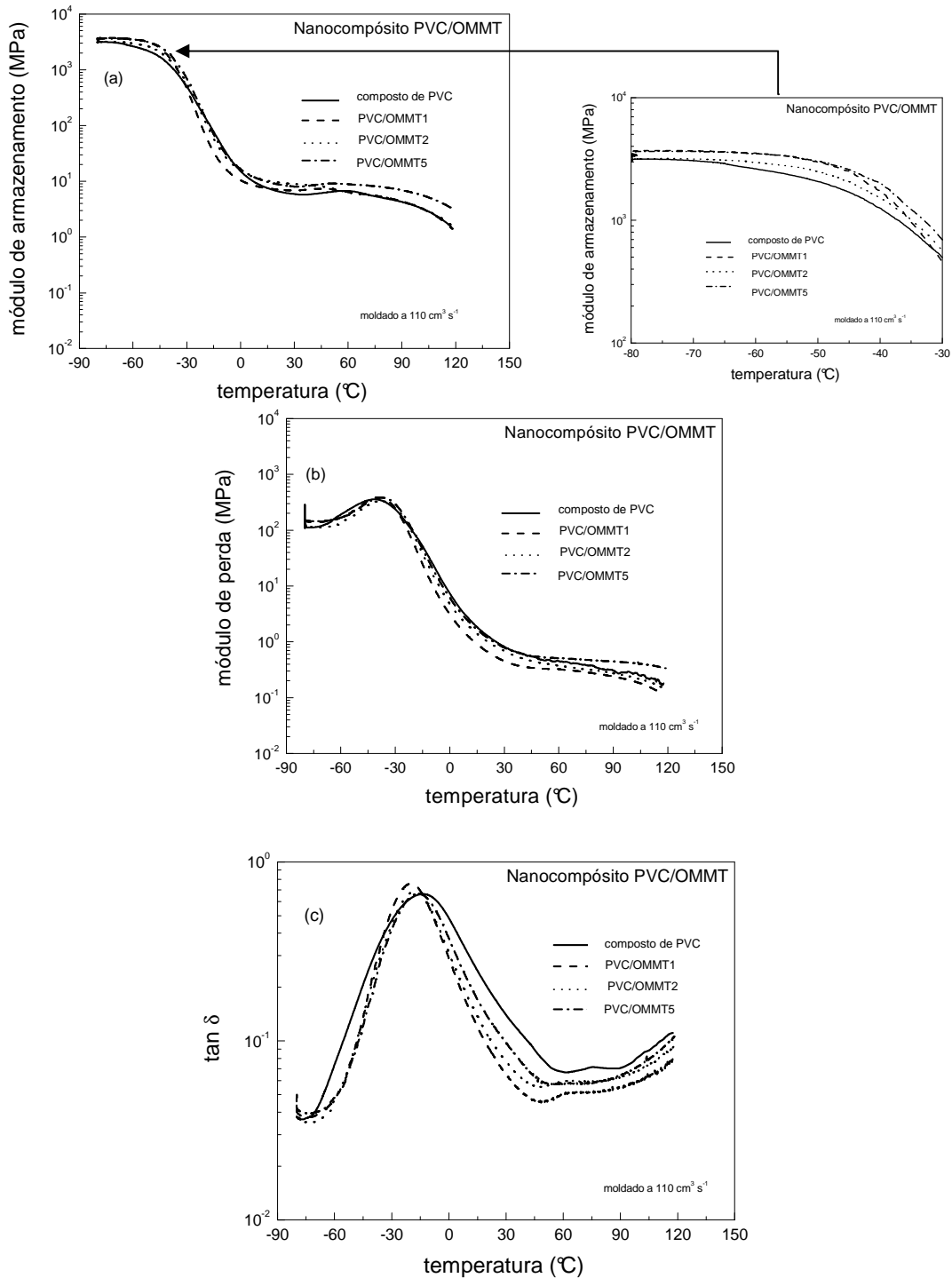


Figura 27. (a) Módulo de armazenamento, (b) perda e (c) $\tan \delta$ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos, moldados à $110 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Com o aumento da temperatura, o PVC/OMMT1-110 tende a uma maior sensibilidade à componente viscosa, entrando na região de transição vítrea em temperaturas menores quando comparado às outras amostras e ao composto de PVC. Nesta região o módulo tem uma queda de três ordens de grandeza, onde a energia térmica que está sendo fornecida possibilita a mobilidade das cadeias moleculares, também podendo ser considerado que a região da transição vítrea pode ser o início da movimentação molecular.

Enquanto que a baixas temperaturas apenas de 1 a 4 átomos da cadeia estão envolvidos na movimentação molecular, na T_g cerca de 10 a 50 átomos da cadeia polimérica alcançam energia suficiente para esta movimentação. [60, 62]

Isso quer dizer que o PVC/OMMT1-110 necessitou de uma menor energia térmica para dar início à mobilidade das cadeias do nanocompósito. Nesta mesma região da transição vítrea, o composto de PVC demonstrou maior resistência à mobilidade das cadeias. Dentre os nanocompósitos, o PVC/OMMT5-110 foi o que apresentou maior resistência de mobilidade das cadeias até uma temperatura de aproximadamente $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Depois da redução do módulo durante a transição vítrea, entra-se na região do platô elástico que permanece praticamente constante até aproximadamente $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os nanocompósitos. O comprimento do platô, assim como a viscosidade, é dependente da massa molecular entre os entrelaçamentos ou reticulações. Nesta região elástica, o composto de PVC teve os maiores valores de $\tan\delta$ (Figura 27c). Com isso, pode-se dizer que, a partir desta temperatura o composto de PVC já está com alta mobilidade das cadeias e com um módulo de perda significativamente menor, e também uma $\tan\delta$ menor.

Em contrapartida, os nanocompósitos apresentaram maiores módulos comparado ao composto de PVC, demonstrando indícios de um enrijecimento do material. O PVC/OMMT1-110 foi o que apresentou menor módulo em uma faixa de temperatura entre $5\text{ e }50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta mesma faixa de temperatura, houve um comportamento similar para os nanocompósitos de PVC/OMMT2-110 e PVC/OMMT5-110. A partir daí, o nanocompósito de PVC/OMMT5-110 foi o que apresentou maior resistência ao escoamento, devido provavelmente a um aumento da componente elástica, pelo fato dos

movimentos das cadeias terem sido restringidos pela formação de uma “rede física” mais compacta. Acima de 50 °C o PVC/OMMT1-110 e PVC/OMMT2-110 tiveram comportamentos e módulos semelhantes.

Como pode ser observada, na Figura 27c a temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos foi reduzida quando comparada ao composto de PVC em aproximadamente 4 °C. Isto pode estar acontecendo devido a uma redução da interação intermolecular das camadas da OMMT na matriz do PVC e/ou a argila estar atuando como plastificante aumentando a distância entre as cadeias do PVC, resultando em uma redução na interação entre as macromoléculas. [3, 48]

Além disso, os sais de amônio podem estar atuando como plastificantes e/ou lubrificantes, facilitando a mobilidade molecular a menores temperaturas, levando a uma redução da temperatura de transição vítrea nos nanocompósitos.

Como pode ser observado também, há um início de uma segunda transição (T_{β}) próximo a 40 °C para o composto de PVC, demonstrando um pico pouco intenso. Este comportamento pode estar relacionado a uma heterogeneidade na distribuição do plastificante na matriz polimérica e/ou as partículas de PVC ainda não estarem completamente gelificadas.

O comportamento dinâmico-mecânico ilustrado anteriormente pode ser explicado da seguinte forma: primeiramente, a área superficial das camadas da OMMT é na faixa de 700 à 800 m² cm⁻³, assim a imensa área interfacial entre as cadeias do polímero e da argila aumentam as limitações da conformação das cadeias do PVC nos nanocompósitos (região elástica – “rede física”). Segundo, o raio de giro das cadeias do polímero, os quais são da ordem de 10 nm, são maiores que a distância interlamelar da OMMT (1,8 nm), Figura 21. Assim, quando as cadeias do PVC estão intercaladas entre as folhas de argila o ambiente de confinamento provavelmente restringe a mobilidade das cadeias poliméricas [19].

Comportamento análogo foi observado Wan, Xu e colaboradores [19, 63], onde se verificou que com a presença da OMMT restringiu a mobilidade das cadeias de PVC, mas a baixas temperaturas. Por outro lado, Peprnicek e colaboradores [17], observaram para diferentes tipos de nanocompósitos um maior efeito acima da T_g . Diferenças

significativas puderam ser relatadas a maiores temperaturas, os quais podem estar associados a diferentes tipos e níveis de interações entre a argila e a matriz polimérica.

A Tabela 3 demonstra um resumo dos valores do módulo de armazenamento em diferentes temperaturas e a temperatura de transição vítrea para o composto de PVC e os nanocompósitos em estudo.

Tabela 3. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos na velocidade de $110 \text{ cm}^3/\text{s}$.

PVC/OMMT-110	E' (MPa)			T_g (°C)
	-80°C	25°C	100°C	
100/0	3.306	6	3	-14,4
99/1	3.662	7	3	-20,1
98/2	2.915	9	3	-18,1
95/5	3.570	8	6	-16,2

A Figura 28 representa as propriedades viscoelásticas do composto de PVC e seus nanocompósitos em função da temperatura, quando moldados a velocidade de $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

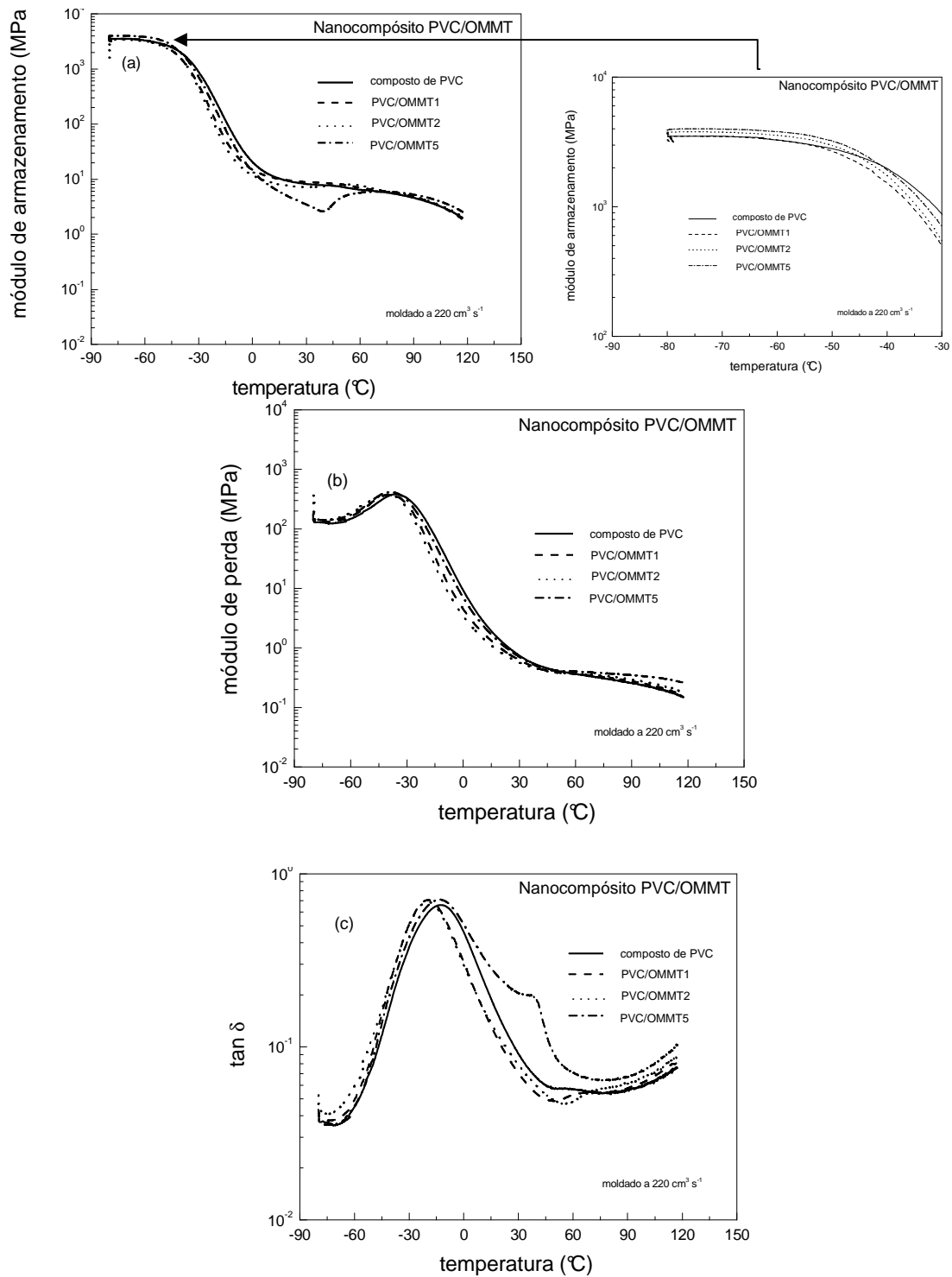


Figura 28. (a) Módulo de armazenamento, (b) Perda e (c) $\tan \delta$ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos, moldados à $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Da mesma forma para a velocidade de $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, pode ser observado na Figura 28a que entre a temperatura de -80 a -50°C (região vítrea), o módulo de armazenamento

do PVC/OMMT5-220 é discretamente maior. Já para as outras amostras, os módulos permaneceram semelhantes na parte da curva correspondente a região vítrea. Com o aumento da temperatura, o PVC/OMMT5-220 e o composto de PVC têm uma inversão deste comportamento. O nanocompósito com 5% em massa entra na região de transição vítrea a uma temperatura inferior ao composto de PVC. Isso quer dizer que o PVC/OMMT5-220 necessitou de uma menor energia térmica para dar início à mobilidade das cadeias do nanocompósito. Nesta mesma região, o composto de PVC foi a amostra que demonstrou maior resistência à mobilidade das cadeias. Em relação aos nanocompósitos, o PVC/OMMT5-220 foi o que apresentou maior resistência de mobilidade das cadeias até uma temperatura de mais ou menos -2°C . Para os nanocompósitos PVC/OMMT1-220 e PVC/OMMT2-220, ambos tiveram comportamentos semelhantes até uma temperatura de aproximadamente -16°C .

Entrando na região elástica, o PVC/OMMT2-220 apresentou uma queda, com comportamento semelhante ao ocorrido com o composto de PVC na velocidade de $110\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. Mas a uma temperatura inferior, iniciada em mais ou menos -5°C . Com isso, pode-se afirmar que, a partir desta temperatura, o PVC/OMMT2-220 já está com alta mobilidade das cadeias e com um módulo significativamente menor. Em contrapartida, o nanocompósito PVC/OMMT1-220 foi o que apresentou maior módulo comparado ao composto de PVC e as outras amostras, entre uma faixa de temperatura de 10 a 80°C . O PVC/OMMT2-220 foi o que apresentou menor módulo em uma faixa de temperatura entre -15 e 2°C . Na faixa de temperatura entre 2 e 73°C houve uma queda na curva para o nanocompósito de PVC/OMMT5-220 e a partir daí, o nanocompósito com 5% em massa foi o que apresentou maior módulo até seu escoamento.

A velocidade de injeção de $220\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ provavelmente induziu a formação de nanocompósitos com menor intercalação entre a matriz polimérica e a argila para as três amostras de nanocompósitos de PVC. Isto pode ser pelo fato do aumento da velocidade ter forçado uma segregação, e conseqüente agregação da argila. Por outro lado, para o composto de PVC foi obtido um maior valor de módulo para a velocidade de injeção mais alta, possivelmente devido a uma maior orientação molecular com o aumento da velocidade.

Como pode ser observada na Figura 28c, a temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos sofreu uma flutuação comparada ao composto de PVC.

Por outro lado, o composto de PVC teve o menor valor de $\tan\delta$. Em outras palavras, teve uma menor razão do módulo de perda (E'') pelo de armazenamento (E'), ou seja, teve uma menor dissipação viscosa de energia, como pode ser visto na Figura 28c. Em contrapartida, o nanocompósito PVC/OMMT2-220 obteve comportamento de modo contrário ao composto de PVC, onde o $\tan\delta$ foi o que apresentou o maior valor. Isso quer dizer que apresentou uma maior componente viscosa frente à elástica, devido a presença de argila.

Além disso, pode ser observado também um início de uma segunda transição (T_{β}) ente 30 e 45°C, demonstrando um pico largo e baixo para o PVC/OMMT5-220. Este fato pode ser explicado levando-se em conta os parâmetros de processamento. Com a velocidade de injeção, os nanocompósitos moldados nesta velocidade apresentaram ainda heterogeneidades e a presença de aglomerados na matriz polimérica, devido provavelmente a uma restrição da eficiência de mistura causada pela presença da argila, como pode ser observado na Figura 28c.

A Tabela 4 demonstra os valores de módulo de armazenamento em diferentes temperaturas e a temperatura de transição vítrea para o composto de PVC e os nanocompósitos moldados a 220 cm³ s⁻¹.

Tabela 4. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos na velocidade de 220 cm³/s .

PVC/OMMT-220	E' (MPa)			T_g (°C)
	-80°C	25°C	100°C	
100/0	3.110	9	4	-12,6
99/1	3.479	9	3	-19,5
98/2	3.387	7	4	-19,9
95/5	3.952	4	4	-13,2

A Figura 29 representa: (a) módulo de armazenamento, (b) perda e (c) $\tan\delta$ do composto de PVC e seus nanocompósitos com argila inchada em função da temperatura (moldados a velocidade de 110 cm³ s⁻¹).

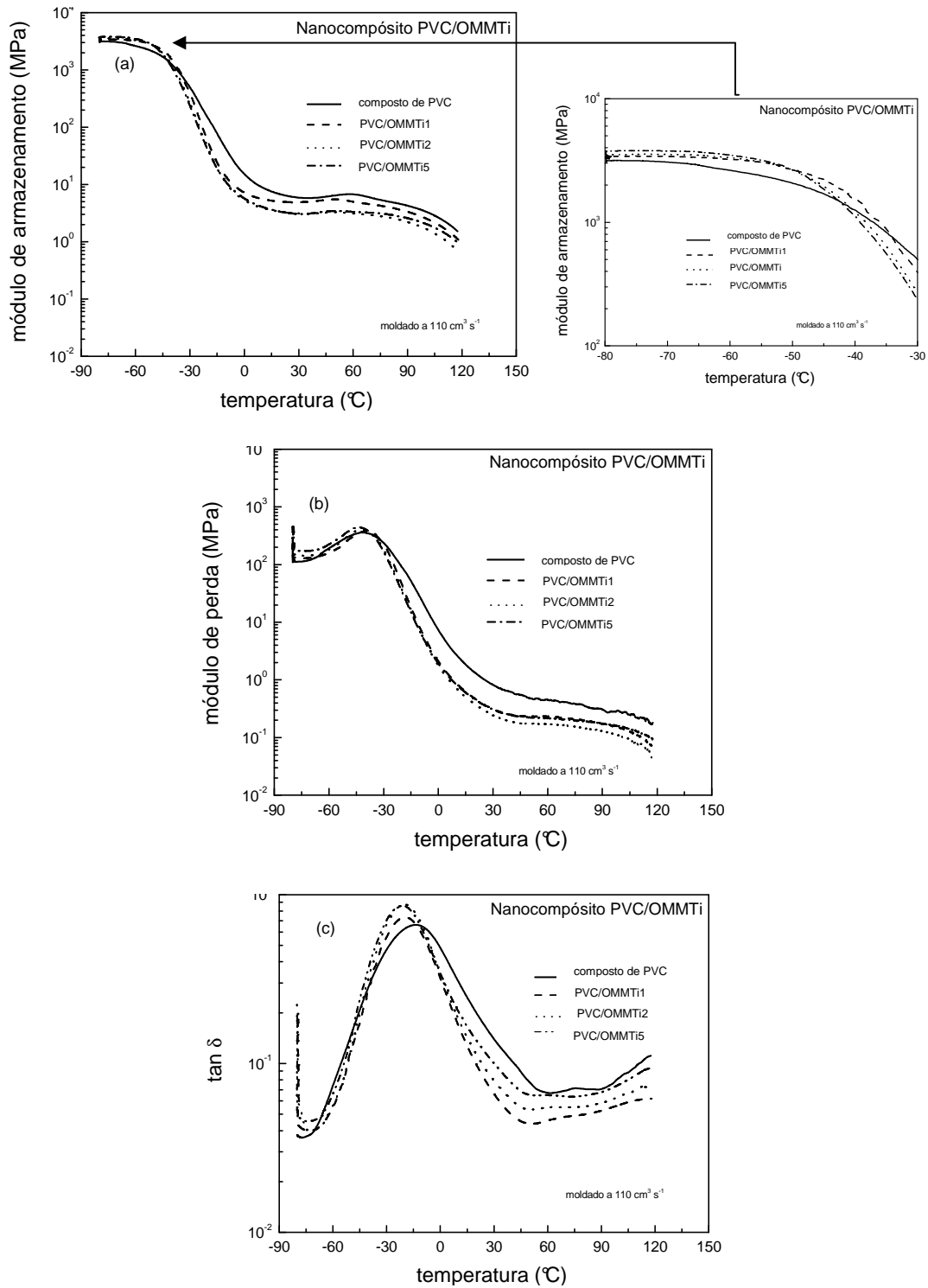


Figura 29. (a) Módulo de armazenamento, (b) perda e (c) $\tan \delta$ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos para a argila inchada, moldados á $110 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Conforme Figura 29a, o módulo de armazenamento para o PVC/OMMTi5 foi o que apresentou maior valor de módulo entre a temperatura de -80 e -48°C. Em contrapartida, o composto de PVC e os outros nanocompósitos apresentaram valores semelhantes. Com o aumento da temperatura houve uma queda mais abrupta dos nanocompósitos comparado ao composto de PVC, numa faixa de temperatura de -48 a 2°C. Isso já era esperado pelo fato de que o aumento da quantidade de plastificante (usado no inchamento da argila) proporcionou mais flexibilidade para as moléculas, por aumentar a distância intra- e intermolecular, reduzindo a T_g . [2, 64, 65]

Em temperaturas positivas, o nanocompósito com 1% em massa apresentou maior módulo. Mas com a adição de mais argila o valor do módulo foi reduzindo, pelo fato de haver uma menor interação entre o polímero e a nanocarga e/ou efeito do plastificante.

Na Tabela 5 podem ser observados os valores dos módulos viscoelásticos e a T_g para o composto de PVC flexível e os respectivos nanocompósitos.

Tabela 5. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos com OMMT inchada na velocidade de 110 cm³/s.

PVC/OMMTi-110	E' (MPa)			T_g (°C)
	-80°C	25°C	100°C	
100/0	3.306	2	1	-10,9
99/1	3.380	5	3	-20,1
98/2	3.250	3	2	-19,9
95/5	3.680	3	2	-20,8

A Figura 30 apresenta os valores dos módulos de armazenamento e de perda, bem como de $Tan\delta$ para o composto de PVC e os nanocompósitos com a argila inchada em função da temperatura, (moldados a velocidade de 220 cm³ s⁻¹).

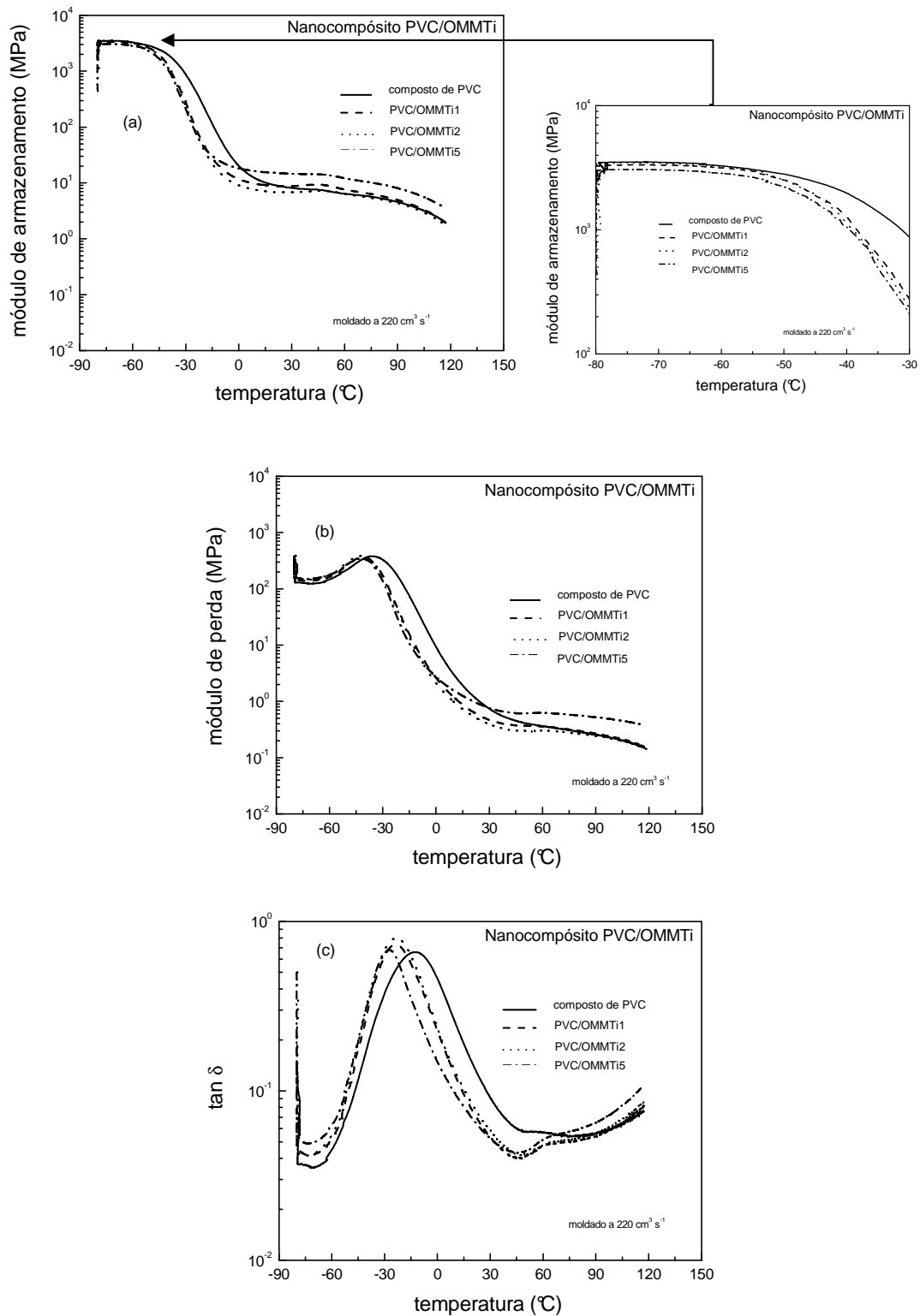


Figura 30. (a) Módulo de armazenamento, (b) perda e (c) $\tan \delta$ em função da temperatura do composto de PVC e nanocompósitos para a argila inchada, moldados a $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Como pode ser visualizado na Figura 30a, o PVC/OMMTi2-220 apresentou maior módulo até a temperatura de -48°C; acima desta, o composto de PVC apresentou maior módulo até a temperatura de 2°C. Nesta mesma faixa de temperatura (-48 a 2°C) foi observado que, os nanocompósitos obtiveram um valor inferior no módulo de armazenamento. O nanocompósito com 5% em massa foi o que apresentou maior módulo a partir dos 2°C, mas atingiu o platô elástico antes dos outros nanocompósitos e o composto de PVC.

O nanocompósito com 1% em massa apresentou maior módulo acima da temperatura ambiente, comparado ao composto de PVC e a 2% em massa. Nesta mesma temperatura o nanocompósito com 2% em massa apresentou menor valor de módulo, sendo acima de 50°C comportamento semelhante ao composto de PVC. A transição vítrea para esses nanocompósitos também reduziu e pode ser visualizado na Figura 30c e Tabela 6.

Esta diminuição da T_g de forma mais acentuada pode estar relacionada com uma possível segregação da argila da matriz de PVC pela maior velocidade de processamento. Assim, o maior cisalhamento pode ter induzido a uma maior expulsão do plastificante do interior da argila inchada, causando uma maior plastificação do PVC.

Na Tabela 6 podem ser observados os valores dos módulos viscoelásticos e a T_g para os sistemas em estudo. Como discutido anteriormente, ocorreu uma diminuição nos valores T_g em função da presença de argila, pelo efeito de plastificação.

Tabela 6. Módulo de armazenamento e T_g das amostras de composto de PVC e nanocompósitos com OMMT inchada na velocidade de 220 cm³/s.

PVC/OMMTi-220	E' (MPa)			T_g (°C)
	-80°C	25°C	100°C	
100/0	3.110	8	3	-12,6
99/1	3.210	9	3	-23,5
98/2	3.345	7	3	-23,2
95/5	2.150	10	6	-27,3

Wan e colaboradores [31], demonstraram que houve um aumento do módulo elástico e de perda para o nanocompósito de PVC/OMMT comparado ao nanocompósito de PVC/MMT e ao composto de PVC. Os autores concluem que no nanocompósito de PVC/OMMT, as cadeias do PVC podem entrelaçar-se com as longas cadeias do alquil quaternário de amônio do modificador orgânico e assim, modificar as propriedades mecânicas.

Ainda segundo Wan [19], abaixo da temperatura de transição vítrea os nanocompósitos de PVC com MMT e os dois diferentes tipos de MMT organofílica, demonstraram um valor de módulo elástico superior ao composto de PVC. Em contrapartida, os autores observaram com o aumento da temperatura que os dois tipos de nanocompósitos de PVC/OMMT apresentaram comportamentos análogos, sendo que o PVC/MMT mostrou valores de módulo elástico maior. Os autores acreditam que esses resultados podem estar indicando que a intercalação induziu uma fraca influência nas propriedades plásticas, mas tiveram uma maior influência nas propriedades elásticas.

No âmbito deste trabalho, os parâmetros de processamento parecem exercer uma influência sobre a microestrutura dos nanocompósitos. Entretanto, é difícil estabelecer uma relação direta entre os parâmetros de processamento e a estrutura resultante, como apontado por outros autores. [66, 67]

O ensaio de DSC foi realizado para o composto de PVC flexível com o objetivo de verificar o grau de cristalinidade da amostra. Através dessa análise, foi detectado que o composto de PVC flexível em estudo é completamente amorfo, pelo fato de não ter sido detectado nenhum pico de fusão e/ou cristalização.

A degradação térmica do composto de PVC e os nanocompósitos foram caracterizados por TGA sob atmosfera de nitrogênio. Assim, podem ser visualizados nas Figuras 31 a 34 os termogramas de TGA para o composto de PVC, OMMT e nanocompósitos (e as respectivas primeiras derivadas) em função das quantidades de argila não inchada e inchada.

Segundo Wei Xie [68] esta degradação pode ser dividida em quatro principais estágios. O primeiro estágio relatado se refere à perda de umidade em temperaturas da ordem de 100 °C. Os modificadores orgânicos apresentam degradação na faixa de 200 a 430°C. O estágio entre 550 a 660°C é proveniente da desidroxilação do alumino-silicato

e a evolução dos produtos associados aos resíduos carbonáceos ocorre entre 700 a 1000°C. [68]

Para a argila em estudo, foram observados estes mesmos estágios de decomposição, com exceção da perda de água, pois a argila foi seca em estufa a vácuo antes das análises.

Observaram-se, para todos os sistemas em estudo, dois estágios de degradação com comportamentos semelhantes. O primeiro estágio geralmente é atribuído à eliminação de HCl da cadeia do PVC, seguido pela formação de seqüências de polienos conjugados, enquanto que no segundo estágio corresponde à quebra dessas seqüências e conseqüentemente da cadeia principal. [46, 47, 69, 70]

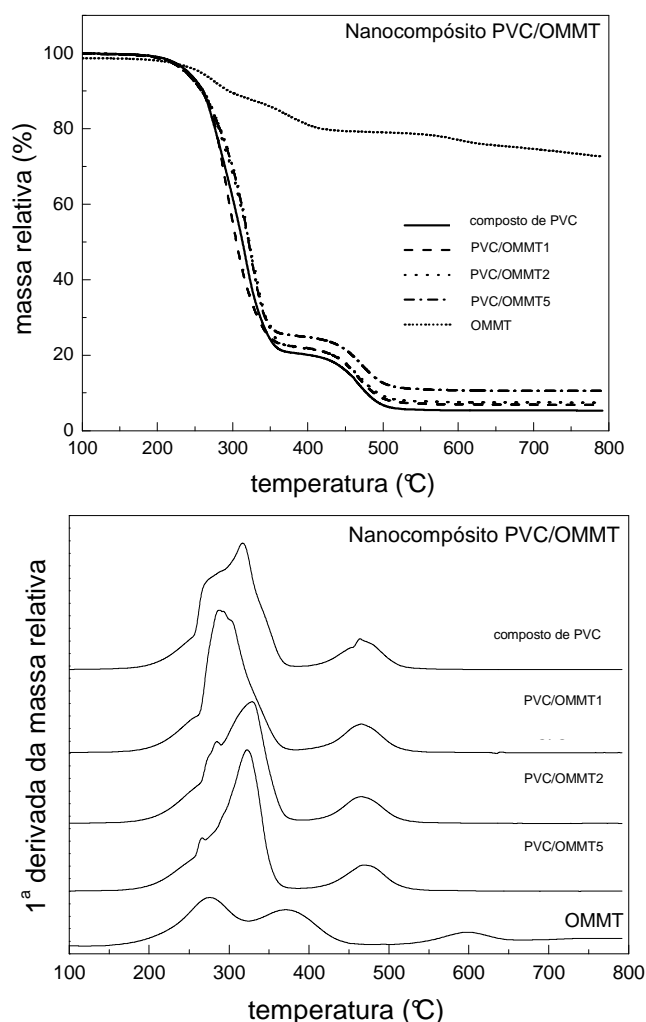


Figura 31. Termograma e derivada de TGA para o composto de PVC e nanocompósitos para argila não inchada.

Na Figura 31, a faixa da primeira perda de massa (eliminação de HCl) parece sofrer pouca influência na adição de argila. Um aumento da estabilidade térmica era esperado com o aumento da concentração de OMMT. A argila pode melhorar as propriedades de barreira ao calor e transporte de massa, aumentando a estabilidade térmica do sistema e diminuindo a velocidade de degradação do polímero, como sugerido por Advani [71].

Porém, alguns cátions metálicos presentes entre as camadas da OMMT podem catalisar a reação de desidrocloração das cadeias do PVC. [25] Além disso, os cátions orgânicos do modificador alquil amônio podem atuar como ácidos de Lewis e acelerar a liberação dos íons cloreto, removendo-os da cadeia do PVC, através da absorção na forma de um sal hidrocloreto de amina orgânica. Este sal facilmente libera o HCl em altas temperaturas e induz o PVC a degradar mais rapidamente. [20]

Nos sistemas em estudo, pode estar ocorrendo uma competição entre os dois efeitos, ou seja, entre a estabilização por aumento da barreira aos transportes de calor e massa e a catalisação da reação de degradação pela presença de ácidos de Lewis.

As nanopartículas podem inibir ou melhorar a degradação da matriz polimérica, pois quanto maior o grau de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila maior será sua razão de aspecto e a irá aumentar a estabilidade térmica do polímero. Além disso, a argila possui a capacidade de absorver moléculas pequenas (oligômeros), como por exemplo, plastificantes em sua superfície, tornando a matriz mais susceptível a degradação. [72-74]

No segundo estágio de degradação, o PVC/OMMT5 teve, como esperado, a menor perda de massa em relação aos outros nanocompósitos e ao composto de PVC. Isto se deve a maior quantidade de argila presente. Entretanto, pouca influência na estabilidade térmica deste estágio de decomposição foi detectada.

A Tabela 7 demonstra os valores das temperaturas iniciais dos dois estágios de degradação do composto de PVC e dos nanocompósitos de argila não inchada.

Tabela 7. Temperaturas iniciais de degradação do composto de PVC e nanocompósitos para a argila não inchada

PVC/OMMT	TEMPERATURA (°C)	
	T_{onset1}	T_{onset2}
100/0	252	331
99/1	261	319
98/2	252	341
95/5	253	336

O comportamento de degradação térmica da argila inchada pode ser visualizado na Figura 32. Foi observado apenas um estágio de decomposição térmica, proveniente da evaporação do plastificante DOP.

Da mesma forma para os nanocompósitos da argila inchada foram observados os mesmos dois estágios de degradação com comportamentos semelhantes. Na Figura 32 a faixa da primeira perda de massa também parece sofrer uma pequena influência com a adição da argila. Já a desidroxilação do alumino-silicato e a evolução dos produtos associados aos resíduos carbonáceos podem ter sido também catalisados ou não terem sido detectados.

No segundo estágio de degradação, assim como no sistema anterior, o PVC/OMMT5 teve também, a menor perda de massa em relação aos outros nanocompósitos e ao composto de PVC. Já os outros nanocompósitos, apresentaram comportamentos semelhantes. Entretanto, pouca influência na estabilidade térmica deste estágio de decomposição foi detectada.

A Tabela 8 demonstra os valores das temperaturas de degradação do composto de PVC e dos nanocompósitos de argila inchada.

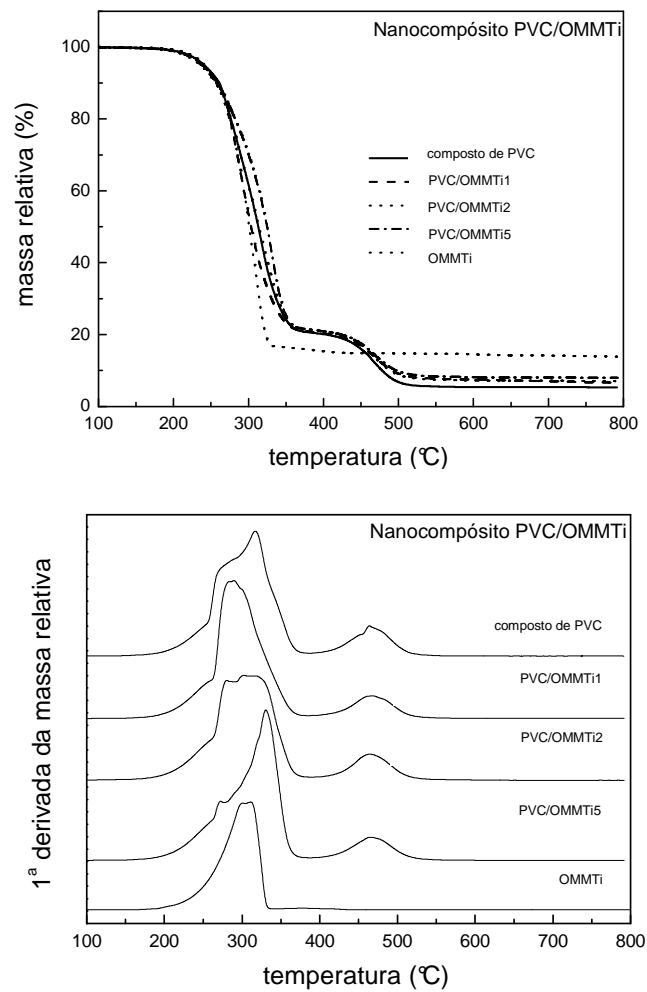


Figura 32. Termograma e derivada de TGA para o composto de PVC e nanocompósitos para argila inchada.

Tabela 8. Temperaturas iniciais de degradação do composto de PVC e nanocompósitos para a argila inchada

PVC/OMMTi	TEMPERATURA (°C)	
	T_{onset1}	T_{onset2}
100/0	252	331
99/1	258	323
98/2	253	336
95/5	249	342

As propriedades mecânicas do composto de PVC e dos nanocompósitos foram caracterizadas por dureza Shore A e ensaios de resistência à tração.

A Tabela 9 apresenta os valores de dureza das amostras de composto de PVC e dos respectivos nanocompósitos PVC/OMMT e PVC/OMMTi nas duas velocidades de injeção 110 e 220 cm³ s⁻¹.

Tabela 9. Valores de dureza das amostras de composto de PVC e dos nanocompósitos nas duas diferentes velocidades (110 e 220 cm³ s⁻¹) com a argila não inchada e inchada.

PVC/OMMT	DUREZA (SHORE A)	
	PVC/OMMT (110/220)	PVC/OMMTi (110/220)
100/0	49,1 ± 0,7 / 49,0 ± 0,7	49,1 ± 0,7 / 49,0 ± 0,7
99/1	47,8 ± 0,8 / 46,7 ± 0,6	43,9 ± 0,8 / 42,8 ± 0,7
98/2	49,6 ± 0,6 / 47,6 ± 0,3	42,9 ± 0,5 / 41,8 ± 0,9
95/5	53,5 ± 0,1 / 52,0 ± 1,0	42,0 ± 1,2 / 43,7 ± 0,7

A presença de baixas quantidades de argila não inchada nos nanocompósitos induziu flutuações pouco significativas nos valores de dureza. Entretanto, concentrações maiores de argila não inchada (5%) produziram um nanocompósito com dureza superior, para ambas as velocidades de injeção.

Segundo Agag e colaboradores [75], as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros são geralmente melhoradas com a presença de aditivos inorgânicos. De modo geral é atingida uma melhora nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos, tais como, módulos, resistência à tração e dureza.

Entretanto, para os sistemas em estudo, onde se utilizou argilas não inchadas, este aumento de dureza foi pouco significativo. Isso pode ser pelo fato da argila estar restringindo à mobilidade das cadeias do PVC, assim como, as regiões as quais foram

feitas as medições, existência de aglomerados que puderam aumentar levemente o valor de dureza.

Para o caso da argila inchada o efeito foi antagônico, ou seja, ocorreu uma pequena redução da dureza com a adição de argila para as duas velocidades de injeção.

Neste caso, era esperado que a presença de plastificante favorecesse a esfoliação da argila e, conseqüentemente, aumentasse a dureza do nanocompósito. Entretanto, a característica de plastificação do DOP (plastificante utilizado no inchamento) prevaleceu sobre o efeito da argila e os valores de dureza foram menores, assim como os valores resistência à tração e módulos.

Esta influência do plastificante pode ser relacionada ao afastamento das cadeias poliméricas do PVC pela presença do DOP, conforme discutido por Pita. [64]

A Figura 33 apresenta as curvas de tensão/deformação para o composto de PVC e nanocompósitos para argila não inchada e inchada nas duas diferentes velocidades de injeção.

Pode ser observado na Figura 33 e Tabela 10, para os nanocompósitos preparados com a argila não inchada, que o aumento da concentração de OMMT causou uma redução significativa do módulo de Young, com exceção do nanocompósito com 5% em massa onde a rigidez aumentou. Da mesma forma para a resistência à tração (tensão máxima), também houve uma redução em função da concentração de argila.

Na deformação na ruptura, o nanocompósito de PVC/OMMT5 apresentou menor deformação, enquanto os outros nanocompósitos apresentaram valores superiores ao composto de PVC. A argila neste caso pode estar atuando com certo efeito plastificante, conforme apresentado por Wan e colaboradores [31].

Um comportamento parecido ao apresentado neste trabalho foi demonstrado por alguns autores [8, 31]. Segundo Ren [8], o aumento da concentração de OMMT ocasiona decréscimos na resistência à tração e alongação na ruptura para os casos avaliados. A adição de compatibilizante provocou uma melhora nestes resultados, porem ainda inferiores aos valores para o polímero puro.

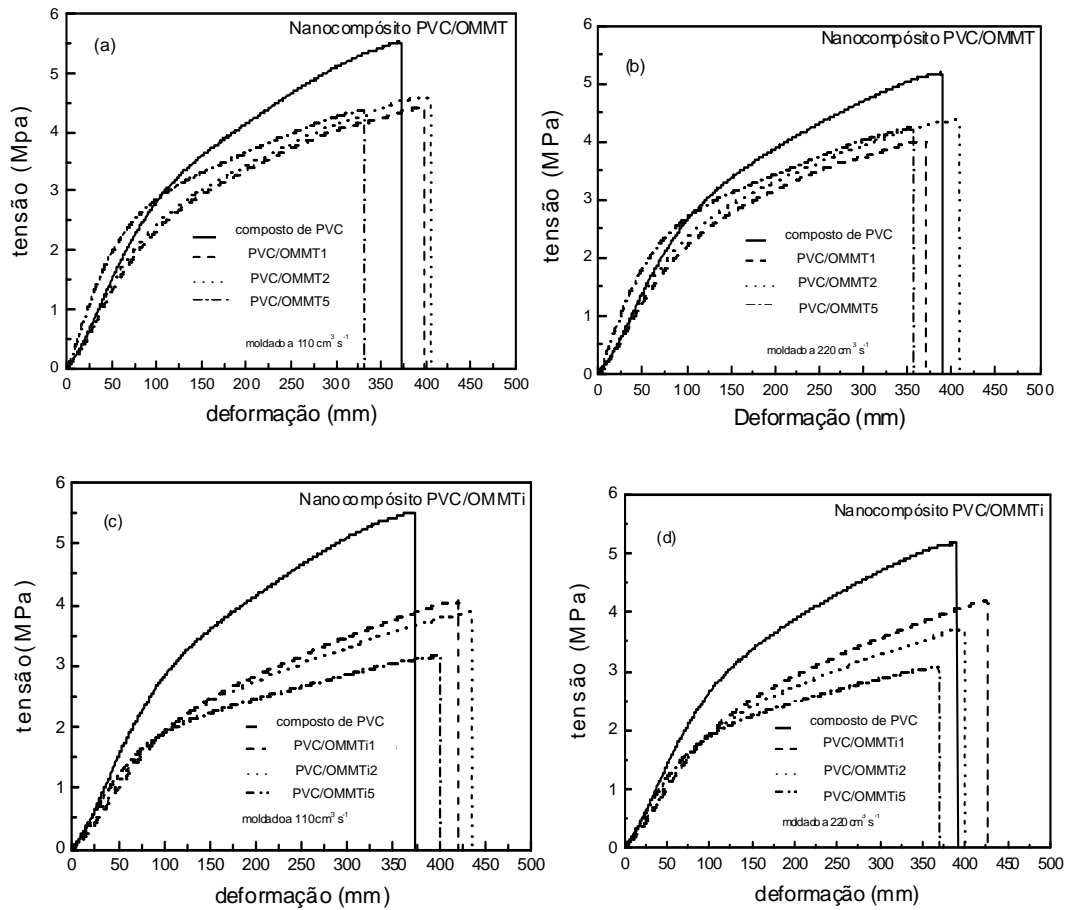


Figura 33. Curvas tensão/deformação para o composto de PVC e nanocompósitos para argila não inchada (a) e (b) e inchada (c) e (d) nas duas diferentes velocidades de injeção.

Tabela 10. Tensão/deformação para o composto de PVC e nanocompósitos para argila não inchada nas duas diferentes velocidades de injeção.

PVC/OMMT 110/220	MÓDULO (MPa)	TENSÃO MÁXIMA (MPa)	ELONGAÇÃO NA RUPTURA (%)
100/0	3,1 ± 0,04 / 2,9 ± 0,07	5,5 ± 0,1 / 5,1 ± 0,4	372 ± 8 / 390 ± 9
99/1	2,7 ± 0,1 / 2,5 ± 0,2	4,4 ± 0,1 / 4,0 ± 0,4	400 ± 10 / 370 ± 11
98/2	2,9 ± 0,1 / 2,8 ± 0,05	4,6 ± 0,05 / 4,4 ± 0,3	400 ± 8 / 407 ± 12
95/5	4,0 ± 0,1 / 3,7 ± 0,1	4,4 ± 0,05 / 4,2 ± 0,05	329 ± 7 / 356 ± 8

Um efeito contrário foi apresentado por Gong e colaboradores [30], onde estes autores salientaram que muitos estudos indicam que os nanocompósitos de MMT podem aumentar as propriedades mecânicas. Assim, o aumento da concentração de OMMT de 1 para 5% ocasionou um aumento substancial no módulo de Young e resistência à tração, quando comparado ao composto de PVC.

Com o aumento da velocidade de injeção, pode ser observada uma influência significativa no módulo de Young, enquanto que pouca variação na tensão máxima e alongação na ruptura foram detectadas.

Para o caso da argila inchada, pode ser visualizado na Figura 33(c-d) e Tabela 11, um efeito similar ao detectado para o sistema anterior em relação aos valores de módulo de Young e resistência à tração.

Em contrapartida, a deformação na ruptura parece aumentar em função da concentração de OMMT para todos os nanocompósitos nas duas velocidades de injeção, com exceção de 5% em massa para a velocidade de $220 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Nesta última condição, o que pode explicar a redução de deformação máxima é a presença de aglomerações da argila na matriz do composto de PVC. Isso, possivelmente, fez com que a capacidade de deformação do nanocompósito reduzisse, quando comparado com as outras amostras. Essa aglomeração pode ser visualizada na micrografia de microscopia eletrônica de transmissão do sistema (Figura 24d).

Tabela 11. Tensão/deformação para o composto de PVC e nanocompósitos para argila inchada nas duas diferentes velocidades de injeção.

PVC/OMMTi	MÓDULO (MPa)	TENSÃO MÁXIMA (MPa)	ELONGAÇÃO NA RUPTURA (%)
110/220			
100/0	$3,1 \pm 0,05 / 2,9 \pm 0,05$	$5,5 \pm 0,04 / 5,1 \pm 0,05$	$372 \pm 8 / 390 \pm 10$
99/1	$2,0 \pm 0,1 / 2,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1 / 4,2 \pm 0,1$	$420 \pm 9 / 426 \pm 11$
98/2	$2,2 \pm 0,1 / 2,2 \pm 0,05$	$3,9 \pm 0,07 / 3,7 \pm 0,08$	$434 \pm 12 / 398 \pm 10$
95/5	$2,5 \pm 0,08 / 2,5 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1 / 3,1 \pm 0,1$	$400 \pm 10 / 368 \pm 8$

5. CONCLUSÕES

Este trabalho procurou avaliar o efeito das rotas de preparação, concentrações de OMMT e velocidade de injeção, na morfologia, propriedades termo-mecânicas e termo-dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de PVC. Foram preparados os nanocompósitos de PVC/OMMT e PVC/OMMTi em três concentrações de argila: 1, 2 e 5% em massa em duas velocidades de injeção, 110 e 220 cm³ s⁻¹.

Os nanocompósitos estudados demonstraram uma morfologia com presença de aglomerados quando aumentado a concentração de OMMT. Em contrapartida, obteve-se maior grau de intercalação aumentado a concentração da argila, apresentando esse comportamento na velocidade de injeção de 110 cm³ s⁻¹. Para maiores velocidade, pode ser observada uma maior heterogeneidade da mistura, ou seja, com maiores surgimentos de aglomerados. Em se tratando da OMMTi, a argila inchada demonstrou um maior grau de intercalação e início de uma esfoliação para ambas as velocidades, orientado as folhas da argila em maior velocidade pelo efeito do cisalhamento.

Nas propriedades termo-dinâmico-mecânica, os nanocompósitos tiveram um comportamento pouco diferenciado em relação ao composto de PVC e entre os mesmos, em temperaturas abaixo da T_g . Apresentaram maiores valores de módulo elástico para 5% de argila e, aumentando a temperatura o nanocompósito com 1% teve menor resistência a componente viscosa entrando antes na região de transição vítrea. Em maiores temperaturas, o PVC/OMMT5 demonstrou maior resistência ao escoamento, em função possivelmente da argila ter restringido a mobilidade das cadeias. Estes resultados são referentes a OMMT e velocidade de 110 cm³ s⁻¹.

Para a maior velocidade de injeção, os nanocompósitos PVC/OMMT1 e PVC/OMMT2, obtiveram comportamentos semelhantes a baixas temperaturas. Houve um comportamento contrário entre o composto de PVC e os nanocompósitos para temperaturas acima da T_g , onde, o polímero puro apresentou maior valor de módulo elástico, possivelmente pelo fato de ter havido uma maior orientação molecular.

Nos nanocompósitos da argila inchada, com o aumento da temperatura obteve-se uma maior sensibilidade a componente viscosa nos nanocompósitos comparado ao

composto de PVC, numa faixa de temperatura de -48 a 2°C. Em maiores temperaturas o nanocompósito com 1% apresentou maior módulo. Na velocidade de 220 cm³ s⁻¹, a baixas temperaturas o nanocompósito de PVC/OMMTi2 apresentou maior valor de módulo. Acima de 2 °C o nanocompósito com 5% apresentou maior valor de módulo elástico e acima da ambiente o sistema com 2% apresentou menos valor.

A argila apresentou pouca influência no aumento da estabilidade térmica do composto de PVC. Nestes sistemas, como apresentado anteriormente, pode estar havendo uma competição entre a estabilização e a catalisação da reação de degradação do polímero em estudo tanto para o sistema com argila não inchada quanto inchada.

Com aumento da concentração de argila com exceção de 5%, detectou-se uma redução no módulo Young, resistência a tensão e um aumento da elongação na ruptura. Em maior velocidade de injeção, houve maior influência no módulo de Young e menor para tensão máxima e elongação na ruptura. Comportamento similar para argila inchada foi observado. Já para a elongação na ruptura nas duas velocidades houve um aumento com a variação da concentração de argila.

Por fim, com o interesse de encontrar o sistema ideal de nanocompósito com maiores valores de propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, o sistema de nanocompósito de PVC/OMMTi5-220 foi o que apresentou maior grau de intercalação e esfoliação. Esse sistema demonstrou ter maiores valores de módulo elástico a maiores temperaturas, menor T_g e com altos valores de elongação deformacional.

6. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Podem ser sugeridas algumas idéias para um próximo trabalho, dando continuidade a esse apresentado:

- ✓ Testar outras metodologias de inchamento da argila organofílica procurando aumentar mais os espaçamentos entre as galerias;
- ✓ Utilização de um compatibilizante para aumentar o sinergismo entre a matriz polimérica e a argila;

- ✓ Testar novas concentrações de mistura comparando diferentes tipos de argila não organofílica e organofílica;
 - ✓ Analisar o efeito do cisalhamento durante o processo de extrusão, mudando-se as velocidades ou utilizando-se uma extrusora de rosca dupla;
 - ✓ Avaliar outras variáveis do processo de injeção, como pressão.
-

7. REFERÊNCIAS

1. Etienne, P.; Phalippou, J.; and Sempere, R.; Mechanical properties of nanocomposite organosilicate films. *Journal of Materials Science*, 1998. 33(15): p. 3999-4005.
2. Junior, A.R.; Nunes, L.R.; and Ormanji W.; *Tecnologia do PVC*, Braskem. 2nd ed. 2006, São Paulo: Pro Editores Associados Ltda.
3. Mingliang, G.; and Demin, J.; Influence of Organoclay Prepared by Solid State Method on the Morphology and Properties of Polyvinyl Chloride/Organoclay Nanocomposites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2008. 40(3): p. 223-235.
4. Dennis, H.R.; et al.; Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 2001. 42(23): p. 9513-9522.
5. Yoo, Y.; et al.; Enhancement of the thermal stability, mechanical properties and morphologies of recycled PVC/clay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 2004. 52: p. 373-380.
6. Sinha R. S.; and M. Okamoto; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003. 28(11): p. 1539-1641.
7. Lepoittevin, B.; et al.; Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process. *Polymer*, 2003. 44(7): p. 2033-2040.
8. Ren, J.; et al.; Preparation, characterization and properties of poly (vinyl chloride)/compatibilizer/organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation. *Polymer Testing*, 2005. 24(3): p. 316-323.
9. Ferreira, C.I.; Nanocompósito PP/Grafite: Obtenção e Propriedades, PGCIMAT, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.
10. Tanniru, M.; Yuan, Q.; and Misra, R.D.K.; On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites. *Polymer*, 2006. 47(6): p. 2133-2146.
11. Castel, C.D.; Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita, IQ, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2008.
12. Callister Jr, W.D.; *Materials Science and Engineering* Wiley. 2007, New York.

13. Wu, Z., Zhou, C.; and Zhu, N.; The nucleating effect of montmorillonite on crystallization of nylon 1212/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Testing*, 2002. 21(4): p. 479-483.
14. Silva, P.A.; Nanocompósitos de Borracha Termoplástica do tipo Poli(estireno-butadieno-b-estireno) -SBS e Poli(estireno-butadieno) - SSB, IQ, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2007
15. Calcagno, C.I.W.; Estudo da Morfologia, do Comportamento de Cristalização e das Propriedades Mecânicas de Nanococompósitos de PET e PP/PET com Montmorilonita, PGCIMAT, Tese de Doutorado, UFRGS, 2007
16. Yalcin, B. and 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*, 2004. 45(19): p. 6623-6638.
17. Peprnicek, T.; et al.; Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(8): p. 1855-1860.
18. Peprnicek, T.; et al.; Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: Investigation of thermal and morphological characteristics. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(12): p. 3322-3329.
19. Wan, C.; et al.; Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. *Polymer Testing*, 2003. 22(4): p. 453-461.
20. Ismail, H.; and Munusamy, Y.; Polyvinyl Chloride/Organoclay Nanocomposites: Effects of Filler Loading and Maleic Anhydride. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2007. 26: p. 1681.
21. Gilman, J.W.; Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 1999. 15(1-2): p. 31-49.
22. Yurudu, C.; et al.; Preparation and characterization of PVA/OMMT composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 102(3): p. 2315-2323.
23. Bharadwaj, R.K.; Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. 2001. p. 9189-9192.
24. Paiva, L.B.D.; Morales, A.R.; and Díaz, F.R.V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. 2008, scielo. p. 213-226.
25. Leszczynska, A.; et al.; Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*, 2007. 453(2): p. 75-96.
26. Zhao, Y.; et al.; Properties of poly(vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: Effects of coupling agents and layered silicate. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(12): p. 2874-2883.
27. Alexandre, M.; and Dubois, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000. 28(1-2): p. 1-63.

28. Fu, X.; and Qutubuddin, S.; Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. *Polymer*, 2001. 42(2): p. 807-813.
29. Junior, A.R.; Souza, A.M.; and Pessan, A.L.; Nanocompósitos de Poli(cloreto de viníla) (PVC)/Argilas Organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006. 16: p. 257-262.
30. Gong, F.L.; et al.; Particle configuration and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites via in situ suspension polymerization. *Polymer Testing*, 2004. 23(7): p. 847-853.
31. Wan, C.; Zhang, Y.; and Zhang, Y.; Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites. *Polymer Testing*, 2004. 23(3): p. 299-306.
32. Jia, Q.M.; et al.; Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal*, 2007. 43(1): p. 35-42.
33. Ito, M.; and Nagai, K.; Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 2007. 92(2): p. 260-270.
34. Yurudu, C.; et al.; Preparation and Characterization of PVA/OMMT Composites. Wiley InterScience, 2006. 102(3): p. 2315 - 2323.
35. Xie, X.L.; et al.; Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Polymer*, 2004. 45(19): p. 6665-6673.
36. Alves, J.P.D.; and Rodolfo, Jr. A.; Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão. *Polímeros*, 2006. 16: p. 165-173.
37. Kricheldorf, H.R.; Nuyken, O.; and Swift, G.; Handbook of Polymer Synthesis. 2nd ed. 2005, New York: Marcel Dekker. 945.
38. Brandrup, J.; et al.; Polymer Handbook. 4th ed. 1999, New York: A Wiley Interscience Publication. 2366.
39. Goulas, A.; Salpea, E.; and Kontominas, M.; Di(2-ethylhexyl) adipate migration from PVC-cling film into packaged sea bream (*Sparus aurata*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets: kinetic study and control of compliance with EU specifications. *European Food Research and Technology*, 2008. 226(4): p. 915-923.
40. Endo, K.; Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). *Progress in Polymer Science*, 2002. 27(10): p. 2021-2054.
41. Wang, R.R.; Cloreto de Polivinil - PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 2005 71(3): p. 156-165.
42. Marcilla, A.; Garcia, S.; and Garcia-Quesada, J.C.; Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004. 71(2): p. 457-463.

43. Sunny, M.C.; Ramesh, P.; Use of Polymeric Plasticizers in Polyvinyl Chloride to Reduce Conventional Plasticizer Migration for Critical Applications. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2004. 36: p. 19-31.
44. Jiménez, A., Torre, L.; and Kenny, J.M.; Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols based on low-migration polymeric plasticizers. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. 73(3): p. 447-453.
45. Junior, A.R.; and MeiII, L.H.; Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. *SciELO - Scientific Electronic Library Online*, 2008. 17(3).
46. Marongiu, A.; et al.; Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003. 70(2): p. 519-553.
47. Gong, F.L.; et al.; Thermal properties of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. 84(2): p. 289-294.
48. Yang, D.Y.; et al.; Structure and thermal properties of exfoliated PVC/layered silicate nanocomposites via in situ polymerization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. 84(2): p. 355-359.
49. Gong, F.L.; et al.; Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Materials Science*, 2004. 39(1): p. 293-294.
50. Százdi, L.; Pozsgay, A.; and Pukánszky, B.; Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2007. 43(2): p. 345-359.
51. Yalcin, B.; and Cakmak, M.; Molecular Orientation Behavior of Poly(vinyl chloride) as Influenced by the Nanoparticles and Plasticizer during Uniaxial Film Stretching in the Rubbery Stage. *Journal of Polymer Science*, 2005. 43: p. 724-742.
52. Du, J.; et al.; An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly(vinyl chloride)-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 79(2): p. 319-324.
53. Southern Clay Products, I.P.B.; Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin, Rockwood Additives.
54. www.mhequipamentos.com.br, acessado em 08/04/09
55. www.beplast.com.br, acessado em 08/04/09
56. Paul, D.R.; and Robeson, L.M.; Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 2008. 49(15): p. 3187-3204.
57. Kim, S.W.; et al.; Effects of Shear on Melt Exfoliation of Clay in Preparation of Nylon 6/Organoclay Nanocomposites. *Polymer Journal*, 2002. 34(3): p. 103.
58. Zhang, Y.Q.; et al.; Preparing PP/clay nanocomposites using a swelling agent. *Composites Part B: Engineering*, 2004. 35(2): p. 133-138.
59. Kim, S.H.; Park, S.H.; and Kim, S.C.; Novel clay treatment and preparation of Poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite by In-situ polymerization. *Polymer Bulletin*, 2005. 53(4): p. 285-292.
60. Aklonis, J.J.; and Macknight, W.J.; *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. 2nd ed. 1983, New York: A Wiley Interscience Publication. 295.

61. Menard, K.P.; *Dynamic Mechanical Analysis: A practical Introduction*. 1999, New York: CRC Press. 205.
62. Sperling, L.H.; *Introduction to Physical Polymer Science*. 4nd ed. 2006, Bethlehem, Pennsylvania: Wiley Interscience Publication. 866.
63. Xu, W.B.; et al.; Polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites - Glass transition temperature and mechanical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. 78(1): p. 91-99.
64. Pita, V.J.R.R.; Sampaio, E.E.M.; and Monteiro, E.E.C.; Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. *Polymer Testing*, 2002. 21(5): p. 545-550.
65. Soong, S.Y.; Cohen, R.E.; and Boyce, M.C.; Polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer for poly(vinyl chloride). *Polymer*, 2007. 48(5): p. 1410-1418.
66. Almeida, A.M.; Branciforti, M.C.; and Bretas, R.E.S.; Influência da Variação da Velocidade de Injeção na Orientação Molecular de Moldados de Polipropileno. 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006: p. 1-10.
67. Zhu, J.; Chen, J.C.; and Kirby, E.D.; Tensile Strength and Optimization of Injection Molding Processing Parameters Using the Taguchi Method. *Journal of Modern Engineering*, 2004. 4(2).
68. Xie, W.; et al.; Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Mater.*, 2001. 13(9): p. 2979-2990.
69. Garcia, Q.J.C.; Marcilla, A.; and Gilbert, M.; Thermal degradation of silane crosslinked unplasticized PVC. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001. 60(2): p. 159-177.
70. Tawfik, S.Y.; Asaad, J.N.; and Sabaa, M.W.; Thermal and mechanical behaviour of flexible poly(vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(2): p. 385-392.
71. Advani, S.G.; *Processing and Properties of Nanocomposites*. 2007, Danvers, USA: world Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 463.
72. Ajayan, M.; Schadler, L.S.; and Braun, P.V.; *Nanocomposites Science and Technology*. Wiley-VCH, 2003. Verlag.
73. Nowicki, A.; et al.; *Radiation Physics and Chemistry*. 2007. 76: p. 893-900.
74. Santos, K.S.; Avaliação das Propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas, IQ, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2007.
75. Agag, T.; Koga, T.; and Takeichi, T.; Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites. *Polymer*, 2001. 42(8): p. 3399-3408.