

# Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas

Michelle A. Souza, Luiz A. Pessan  
DEMa, UFSCar

Antonio Rodolfo Jr.  
Braskem S/A

**Resumo:** O interesse pelo desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas aumentou significativamente nos últimos anos, levando a uma grande quantidade de trabalhos publicados e de grupos de pesquisa e desenvolvimento interessados e trabalhando nesta importante área. Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, o que é desejável para obter um bom estado de dispersão no sistema e otimização de desempenho. Em função desta característica dos sistemas polímeros orgânicos/materiais inorgânicos como argila, tem-se buscado uma solução para este problema através de tratamentos prévios de superfícies das argilas com modificadores orgânicos. Os nanocompósitos poliméricos utilizando argila usualmente apresentam propriedades mecânicas e térmicas bastante atrativas e superiores aos compósitos convencionais, bem como valores reduzidos de permeabilidade, melhor resistência química a solventes e maior retardância a chama. Nas últimas décadas, nanocompósitos de policloreto de vinila (PVC) também têm sido preparados através de intercalação no estado fundido e apresentam resultados interessantes mas ainda com possibilidades de melhoria em função do potencial do material e de estudos similares com outras matrizes termoplásticas. O PVC é um material muito mais versátil e devido à sua necessidade de formulação mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final e características finais desejadas. Entretanto, devido a suas desvantagens inerentes, tais como baixa resistência à fratura, baixa estabilidade térmica e produção de fumaça escura durante sua combustão, o PVC e seus compósitos estão sujeitos a algumas limitações em certas aplicações. Dessa forma, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos é uma alternativa promissora para tentar superar essas limitações e possibilitar o desenvolvimento de novos produtos com desempenho e propriedades diferenciados.

**Palavras-chave:** *Nanocompósitos, poli(cloreto de vinila), PVC, argila organofílica, modificadores orgânicos.*

## Poly(Vinyl Chloride) (PVC)/Organoclay Nanocomposites

**Abstract:** In recent years, organic-inorganic nanocomposites have received great attention due to the excellent possibility of improving the mechanical, thermal and barrier properties of polymer matrix by the addition of small amounts of nanoscaled inorganic fillers to it. Nanoscale silicate layers of organically modified clay are usually dispersed in a polymer matrix to improve its properties. Because of the nanoscale effects, polymer/silicate layers of organically modified nanocomposites often exhibit significant improvement in strength, modulus, thermal resistance, and gas permeability barrier properties with far less silicate content than regular filler used those in conventionally filled polymer composites. Poly(vinyl chloride) (PVC), as an important commercial polymer, has been studied and used widely in industrial fields for many years. However, due to its inherent limitations, such as low thermal stability, brittleness and smoke evolution, PVC and its composites usually face some limitations in certain applications. Therefore, it is necessary to develop new PVC products with differentiated properties and performance in order to yield high added values and broaden PVC applications and in this regard the development of nanocomposites of PVC / silicates presents a very interesting way to prepare high performance PVC composites.

**Keywords:** *Nanocomposites, poly(vinyl chloride), PVC, organoclays, organic modifiers.*

## Introdução

Compósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos especiais são de grande interesse devido a suas aplicações em indústrias automobilísticas, indústrias dos

setores elétricos e eletrônicos. O emprego de compósitos reforçados com materiais inorgânicos não apenas pode oferecer uma alternativa para melhorar as propriedades físicas dos materiais, as propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos, mas também pode

fornecer materiais de alto desempenho a um custo viável<sup>[1]</sup>. Compósitos poliméricos convencionais geralmente envolvem uma alta quantidade de reforços inorgânicos (mais que 10% em massa) para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Contudo, o alto teor de reforço mecânico (normalmente entre 20 e 30% em massa) pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, tais como, aumento na densidade do produto e perda de tenacidade devido à possível incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Além disso, a processabilidade do material com o elevado teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, levando a alto nível do torque do equipamento de mistura, maior dificuldade de dispersão do reforço inorgânico, e maior desgaste de equipamento<sup>[2]</sup>.

O interesse e desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas levou a um crescimento e grande interesse pela área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais: não apenas por estes possibilitarem a obtenção das propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas<sup>[1]</sup>.

Os nanocompósitos de polímeros e silicatos têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos<sup>[3]</sup>. Um dos mais promissores sistemas de compósitos são os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos consistindo de silicatos. Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, o que é desejável para obter um bom estado de dispersão no sistema e otimização de desempenho. Em função da característica dos sistemas polímeros orgânicos/materiais inorgânicos como argila, tem-se buscado uma solução para este problema através de tratamentos prévios de superfícies das argilas com modificadores orgânicos. Tratamentos prévios da superfície das argilas com sais quaternários de amônio, são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência.

Uma das vantagens dos nanocompósitos poliméricos em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas similares ou superiores aos compósitos convencionais mesmo utilizando uma quantidade baixa de argila. O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, dentro da matriz polimérica<sup>[4,5]</sup>.

## Silicatos como Agentes de Reforço

Uma variedade de materiais inorgânicos, tais como fibra de vidro, carbonato de cálcio e argilominerais, têm sido usados com sucesso como cargas ou agentes de reforço para melhorar a rigidez e a resistência mecânica de polímeros. A extensão do aumento das propriedades depende de muitos fatores incluindo área superficial, características geométricas e estruturais do reforço, a razão de aspecto do reforço, seu grau de dispersão e orientação na matriz, e a adesão na interfa-

ce matriz-reforço. Silicatos como a montmorilonita (MMT), hectorita e saponita têm recebido uma grande atenção nas últimas décadas, como materiais reforçantes para polímeros, devido a alta razão de aspecto características destes materiais e a possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do silicato na matriz polimérica. Tais argilominerais têm uma camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura, que se propriamente esfoliada pode levar a produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente 1 µm de dimensões laterais) na matriz polimérica<sup>[6,7]</sup>.

Geralmente, para permitir uma melhor interação da argila com polímeros orgânicos, os cátions (tipicamente sódio) presentes na superfície da montmorilonita, para balancear a carga negativa da camada de silicato de alumínio/ magnésio, são trocados por moléculas orgânicas contendo um grupo de cátions, isto é, íons de alquilamônio, para produzir uma argila organofílica. Estes íons alquilamônio permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade com a matriz polimérica além de facilitar a penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila<sup>[6]</sup>.

As argilas organofílicas como precursoras para formação de nanocompósitos têm sido utilizadas em vários sistemas poliméricos incluindo poliamidas, epóxi, poliuretanos, poliimidas, policloreto de vinila, borracha nitrílica, poliésteres, polipropileno, poliestireno e polisiloxanos, entre outros. As argilas esmectíticas organofílicas são preparadas pela adição de sais quaternários de amônio a dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas<sup>[8]</sup>. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas.

Segundo Laba<sup>[9 apud 8]</sup>, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. Estando a argila modificada na presença de um solvente orgânico adequado, esta adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando de volume e formando dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argila. Frequentemente, a esfoliação ou delaminação das lamelas do argilomineral só é obtida após forte agitação da dispersão.

## Métodos de Preparação de Nanocompósitos Polímero/Argila

A produção de nanocompósitos de polímero/argila pode ser realizada basicamente de três formas: através de polimerização *in situ*, em solução e através de preparação no estado fundido ou *melt blending*.

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero/ argila. É similar ao método de solução (que será comentado posteriormente),

exceto que no lugar do solvente é utilizado um monômero como meio para dispersão da argila. Portanto, a argila organofílica é inchada no monômero e a esfoliação completa ocorre em casos favoráveis.

Acredita-se que a força motriz indireta para a esfoliação é a polimerização. A argila, devido à sua alta energia de superfície, atrai moléculas monoméricas polares para suas galerias até o equilíbrio ser alcançado. As reações de polimerização ocorrem entre as camadas de polaridade mais baixas das moléculas intercaladas e deslocam o equilíbrio. Isto permite que novas espécies polares se difundam entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila<sup>[10]</sup>.

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

O aumento da entropia devido à desordem das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as camadas da argila, compensando para sua perda de entropia conformacional. Depois da evaporação do solvente é obtido um nanocompósito intercalado. Este método é adequado para intercalação de polímeros com pouca ou nenhuma polaridade nas galerias das camadas de silicato e facilita a produção de filmes finos com camadas de argila orientadas e intercaladas em polímeros<sup>[11]</sup>. Além disso, esta estratégia pode ser usada para sintetizar nanocompósitos de epóxi/argila, mas a grande quantidade de solvente necessária é uma grande desvantagem do ponto de vista comercial e ambiental<sup>[10]</sup>.

O processo de intercalação a partir do estado fundido, também conhecido por *melt blending*, tem sido estudado por diversos autores nas últimas décadas, entre eles, Vaia et al. <sup>[12]</sup> apud <sup>[10]</sup>. Neste processo, um polímero termoplástico é mecanicamente misturado com uma argila organofílica em elevadas temperaturas e através de interações químicas e cisalhamento, as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas individuais de silicato da argila, podendo levar também a esfoliação das camadas da argila.

A força motriz envolvida, neste processo, é a contribuição entálpica das interações polímero/argila organofílica. Este método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção<sup>[13]</sup>.

As vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido são várias. A intercalação no estado fundido é ambientalmente correta devido a não necessidade de uso de solventes orgânicos. Além disso, a intercalação a partir do estado fundido minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria.

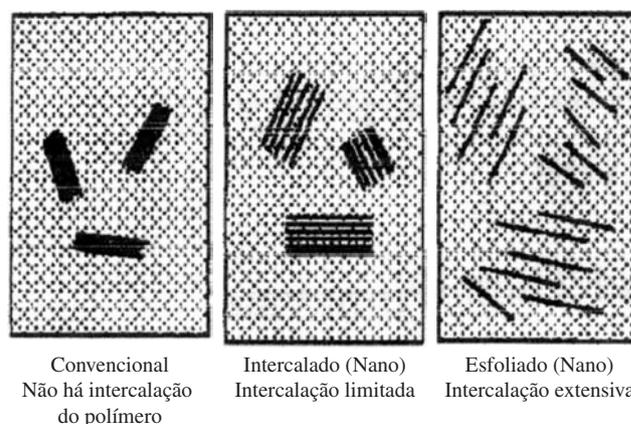
## Tipos de Nanocompósitos

Dependendo da natureza dos componentes usados (camadas de silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e dependendo da intensidade das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificadas ou não), a dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos gerais de materiais compósitos<sup>[14,15]</sup>, ilustradas na Figura 1.

Em um compósito convencional, a argila em forma de tactóides existe no seu estado agregado original com nenhuma intercalação da matriz polimérica dentro da argila. Em um nanocompósito intercalado, a inserção das moléculas de polímero na estrutura da argila ocorre de uma maneira cristalograficamente regular, independentemente da razão argila/ polímero. Em um nanocompósito do tipo intercalado, normalmente a intercalação da argila ocorre por apenas poucas camadas moleculares de polímero. No sistema intercalado, o polímero expande as galerias das camadas de silicato, mas preserva o empilhamento organizado das camadas, enquanto que em um sistema esfoliado as camadas de silicato são dispersas na matriz polimérica como camadas individuais<sup>[16]</sup>.

Em um nanocompósito esfoliado, as camadas individuais de argila de 10 Å de espessura são separadas numa matriz polimérica contínua por distâncias médias. Geralmente, o teor de argila de um compósito esfoliado, necessário para melhorar satisfatoriamente as propriedades desejadas, é bastante inferior ao teor de argila utilizado em um nanocompósito intercalado. Conseqüentemente, um nanocompósito esfoliado tem uma estrutura monolítica com propriedades relacionadas primariamente àquelas do polímero puro<sup>[17]</sup>.

As estruturas dos nanocompósitos têm sido caracterizadas principalmente pelas técnicas de Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A análise por MET dá informação qualitativa da amostra como um todo permitindo uma compreensão qualitativa da estrutura interna, distribuição parcial de várias fases, e uma visão do defeito estrutural através da visualização direta,



**Figura 1.** Diagrama esquemático de possíveis estruturas de nanocompósitos de polímero/camadas de silicatos<sup>[14]</sup>.

enquanto que picos de baixo ângulo em DRX permitem uma qualificação de mudanças no espaçamento interlamelar<sup>[11]</sup>.

## Propriedades dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos, com o teor de argila na ordem de 2 a 10%, podem apresentar significantes melhorias nas propriedades em relação às propriedades dos polímeros virgens. As melhorias incluem:

- Propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo, resistência à fratura;
- Propriedades de barreira, tais como a permeabilidade e resistência a solventes;
- Propriedades ópticas; e
- Condutividade iônica.

Esta vantagem de adição de menor teor de argila apresenta implicações significantes, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante. Além disso, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto<sup>[18]</sup>. Outras propriedades interessantes normalmente apresentadas pelos nanocompósitos de polímero/ argila incluem o aumento da estabilidade térmica e a habilidade para promover retardância a chama em níveis muito baixos de reforço. A formação de uma camada de cinzas a partir da degradação dos polímeros durante a combustão é responsável pela melhoria destas propriedades.

## Nanocompósitos de PVC/Argila Organofílica

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2005, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano. Dessa demanda total, cerca de 21% são consumidos na América do Norte (principalmente nos Estados Unidos), 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão. O Brasil é responsável pelo consumo de cerca de 2% da demanda mundial de resinas de PVC. Esses dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita*, na faixa de 4 kg/hab/ano, ainda é baixo se comparado com o de outros países<sup>[19]</sup>.

O PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser in-

jetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação. Uma vez que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres<sup>[19]</sup>.

O PVC é um termoplástico bastante utilizado também por causa de sua diversidade em propriedades apresentadas, tais como, propriedades mecânicas e físicas, resistência à abrasão, alta compatibilidade com aditivos, retardância de chamas e baixo custo, sendo largamente utilizado em aplicações de longo ciclo de vida tais como cabos e fios elétricos, materiais de construção, tubos, perfis de janela, etc. Entretanto, devido às suas inerentes limitações, tais como baixa estabilidade térmica, baixa resistência à fratura e produção de fumaça escura durante sua combustão, o PVC e seus compósitos estão sujeitos a algumas limitações em certas aplicações. Logo, o desenvolvimento recente de nanocompósitos poliméricos surgiu como alternativa para tentar superar essas limitações e produzir novos produtos com alta qualidade, bom desempenho e propriedades que atendam as necessidades das mais diversas<sup>[20,21]</sup>.

A exposição deste polímero sem adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de benzeno de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para amarelo, até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração<sup>[19]</sup>. A desidrocloração produz segmentos conjugados de polieno que produzem produtos aromáticos voláteis, tais como, o benzeno, durante a pirólise. A combustão destes aromáticos resulta na formação de fumaça. Uma maneira de limitar a formação de fumaça do PVC é minimizar a formação de combustíveis voláteis através de ligações cruzadas que produzem cinzas não-voláteis<sup>[22]</sup>. Os segmentos de polieno podem induzir a formação de ligações cruzadas, e a produção intramolecular de aromáticos voláteis será limitada, gerando cinzas termicamente estáveis. A camada de cinzas reduz a transmissão de calor e a transferência de massa que estão associadas à degradação térmica. Logo, no caso do PVC, as cinzas retardam efetivamente a produção de combustíveis aromáticos<sup>[23]</sup>.

Numerosos agentes químicos para supressão de fumaça em compostos PVC têm sido estudados. Muitos destes produtos que atuam primeiramente na fase condensada são metais de transição, particularmente óxidos e cloretos. Vários estudos examinaram um grande número e o potencial de supressores de fumaça para o PVC e os compostos de cobre se mostraram a classe mais efetiva de metais de transição<sup>[24]</sup>.

Uma outra alternativa para tentar suprimir a fumaça produzida pela combustão do PVC é a produção de nanocompósitos polímero/argila, levando a uma nova classe de

aditivos retardantes de chama e supressores de fumaça para os polímeros. Os retardantes de chama convencionais, tais como alumina trihidratada ou os compostos contendo halogênios são altamente efetivos. Entretanto, as propriedades mecânicas e o processamento dos polímeros com retardantes de chama são geralmente influenciadas negativamente pelas grandes quantidades que são necessárias. Além disso, muitos aditivos retardantes de chama contendo halogênios estão sob inspeção em muitos países devido às considerações ambientais. A adição de grandes quantidades de retardantes de chama geralmente aumenta a produção de fuligem e de monóxido de carbono durante a combustão. Os nanocompósitos apresentam muitas vantagens sobre os polímeros com aditivos retardantes de chama tradicionais, uma vez que pequenas quantidades de argilas modificadas organicamente são usadas como reforços para nanocompósitos, levando a propriedades mecânicas superiores em relação às propriedades dos polímeros virgens e compósitos convencionais. Em consequência desta pequena quantidade (0 a 10% em massa) de argilas modificadas serem usadas como reforço para os nanocompósitos, a processabilidade dos nanocompósitos é praticamente igual a matriz polimérica apresentando baixo nível do torque no equipamento de mistura e também ocorre uma menor dificuldade de dispersão do reforço inorgânico<sup>[24]</sup>.

O mecanismo da retardância de chama de nanocompósitos de polímeros/argila é baseado na formação de cinzas. As cinzas isolam a base do polímero do calor e formando uma barreira e reduzindo o escape de gases voláteis a partir da combustão do polímero. Embora ainda seja uma área de desenvolvimento relativamente nova, os nanocompósitos de polímero/ argila são altamente importantes como um novo sistema de retardantes de chama para polímeros com melhores propriedades. A combinação de argilas organofílicas com outros aditivos retardantes de chama, tais como, a alumina trihidratada, tem demonstrado promissoras propriedades<sup>[24]</sup>.

A literatura contém numerosos estudos sobre o método de intercalação no estado fundido para a preparação de nanocompósitos onde principalmente a poliamida, polipropileno, poliestireno, polietileno e resina epóxi são usadas principalmente como matrizes poliméricas. Apenas, mais recentemente, nanocompósitos de policloreto de vinila (PVC) têm sido preparados por intercalação no estado fundido<sup>[21]</sup>.

Estudos utilizando diretamente o PVC foram realizados para os sistemas whiskers de PVC/celulose, nanocompósitos de PVC/CaCO<sub>3</sub> e PVC/argila (MMT) com o objetivo de aumentar as possibilidades de aplicações deste polímero. Para a maioria dos nanocompósitos polímero/MMT (Montmorillonita), a MMT é previamente tratada com sais orgânicos de amônio antes da intercalação das moléculas poliméricas para tornar a argila suficientemente organofílica e então permitir a intercalação das moléculas poliméricas dentro das camadas de silicato de MMT. Sob algumas condições, a montmorillonita sódica (Na<sup>+</sup>-MMT) pode ser usada para preparar os nanocompósitos de polímero/ Na<sup>+</sup>-MMT, como por exemplo. Wang e colaboradores<sup>[25 apud 21]</sup> prepararam os nanocompósitos

de PVC/Na<sup>+</sup>-MMT por intercalação no estado fundido. É evidente que a polaridade do polímero é importante para permitir a inserção das moléculas dentro das galerias da Na<sup>+</sup>-MMT. A possibilidade de fortes interações polares entre as moléculas de PVC e as superfícies da argila nas regiões intercamadas de Na<sup>+</sup>-MMT pode favorecer a formação de nanocompósitos de PVC/Na<sup>+</sup>-MMT. Esta formação pode envolver as interações entre os cátions de MMT e os cloros eletronegativos da molécula de PVC. Zhang e colaboradores<sup>[26 apud 21]</sup> estudaram três tipos de nanocompósitos de PVC/MMT, que foram preparados por intercalação no estado fundido de PVC com Na<sup>+</sup>-MMT e também com duas argilas modificadas organicamente (O-MMT). Foi observado que estruturas desordenadas e parcialmente intercaladas parcialmente foram formadas em nanocompósitos de PVC/Na<sup>+</sup>MMT, enquanto estruturas parcialmente intercaladas e parcialmente esfoliadas coexistiram nos outros dois nanocompósitos de PVC/O-MMT. A rigidez e a resistência ao impacto dos três tipos de nanocompósitos foram melhoradas simultaneamente com a adição de 0,5-3% de Na<sup>+</sup>-MMT ou O-MMT na matriz de PVC. Além disso, foi observado que o teor de O-MMT adicionado deve ser mantido abaixo de 5% para aumentar as propriedades e a estabilidade de processamento dos nanocompósitos de PVC. Trilica e colaboradores<sup>[27 apud 21]</sup> utilizaram o DOP como um cointercalador para o compósito de O-MMT e PVC porque estes autores observaram que sais de alquilamônio entre as camadas de silicatos da O-MMT podem catalisar a degradação do PVC e que a O-MMT apenas atuou como um plastificante. Devido a isso, as propriedades mecânicas dos compósitos não aumentaram significativamente. Wang e colaboradores<sup>[28 apud 21]</sup> prepararam nanocompósitos de PVC/O-MMT para estudar as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos com/sem a presença do DOP. Foi concluído neste estudo que a argila pode servir como um plastificante para o PVC na ausência do DOP e que também tem um efeito na degradação do PVC. A resistência à tração dos nanocompósitos aumentou em função do teor de argila adicionado a matriz polimérica. Embora a adição de 2 pcr de argila tenha contribuído para aumentar a elongação na ruptura, esta propriedade foi reduzida com o aumento da quantidade de argila. Ambos estudos indicaram que os sais de amônio entre as camadas de silicato da O-MMT se tornaram uma variável importante na indução da degradação do PVC.

## Conclusões

De uma forma geral, o desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros com silicatos, levam a uma mudança nas propriedades térmicas, mecânicas, elétricas, ópticas e de barreira dos materiais poliméricos, mesmo com a adição de um teor relativamente baixo de reforço inorgânico, o qual varia de 1 a 10% em peso. A incorporação de argilas organofílicas em materiais poliméricos é conhecida há mais de 50 anos, entretanto, estes materiais têm recebido uma maior atenção mais recentemente como materiais reforçantes para polímeros, de-

vido a sua alta razão de aspecto e suas características únicas que podem levar ao fenômeno de intercalação e/ou esfoliação com as moléculas poliméricas. As argilas organofílicas como precursoras para a formação de nanocompósitos têm sido utilizadas em vários sistemas poliméricos tais como, poliamidas, epóxi, polipropileno incluindo o policloreto de vinila (PVC). Para a maioria dos nanocompósitos polímero/ argila organofílica estudados, a argila é previamente tratada com sais orgânicos de amônio, antes da intercalação das moléculas poliméricas, para conferir-lhe características organofílicas e assim permitir a inserção de moléculas poliméricas dentro das galerias da argila. Em contrapartida, estes sais, uma vez decompostos pela ação da temperatura, podem catalisar o processo de degradação do PVC, podendo levar ocorrendo a desidrocloração. Uma alternativa para evitar este problema é utilizar modificadores orgânicos mais estáveis termicamente no tratamento da argila. Poucos estudos estão sendo realizados atualmente com o policloreto de vinila (PVC) em relação aos trabalhos com outras matrizes poliméricas comerciais e, portanto, o desenvolvimento de nanocompósitos de PVC, com argila ou outro tipo de nanopartícula, é um campo com grandes possibilidades de exploração. Considerando a grande diversidade de aplicações do PVC, a nanotecnologia aplicada a este material pode levar a geração e difusão de conhecimento nesta área, levando a inovações em seu uso.

### Referências Bibliográficas

1. Yang, F.; Ou, Y. & Yu, Z. J. - J. Appl. Polymer Sci. 69, p.355 (1998).
2. Park, C. I. et al. - Polymer 42, p. 7465 (2001).
3. Fornes, T. D. et al. - Polymer 42, p. 9929 (2001).
4. Lan, T.; Kaviratna, P. D. & Pinnavaia, T. J. - Chemistry of Materials 6, p. 573 (1994).
5. Wang, Z.; Lan, T. & Pinnavaia, T. J. - Chemistry of Materials 8, p. 200 (1996).
6. Cho, J. W. & Paul, D. R. - Polymer 42, p. 1083 (2000).
7. Santos, P. S. - "Ciência e tecnologia de argilas: Fundamentos", v. 1, 2. ed., São Paulo, Edgar Blucher (1989).
8. Díaz, F. R. V. - "Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75", in: 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis (1999).
9. Laba, D. - "Rheological properties of cosmetics and toiletries", Nova York, Marcel Dekker (1993).
10. Kornmann, X.; Lindberg, H. & Berlund, L. A. - Polymer 42, p. 4493 (2001).
11. Ray, S. S & Okamoto, M. - Progress in Polymer Sci. 28, p.1539 (2003).
12. Vaia, R. A.; Ishii, H. & Giannelis, E. P. - Chemistry of Materials 5, p. 1964 (1993).
13. Coutinho, D. L. A. - "Desenvolvimento de nanocompósitos PP/ bentonita através da técnica de intercalação por fusão". Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (2003).
14. Lan, T.; Kaviratna, P. D. & Pinnavaia, T. J. - Chemistry of Materials 7, p. 2144 (1995).
15. Krishnamoorti, R.; Vaia, R. A. & Giannelis, E. P. - Chemistry of Materials 8, p. 1728 (1996).
16. Krishnamoorti, R. & Yurekli, K. Current Opinion in Colloid & Interface Sci. 6, p. 464 (2001).
17. Lan, T. & Pinnavaia, T. J. - Chemistry of Materials 6, p. 2216 (1994).
18. Fornes, T. D & Paul, D. R. - Polymer 44, p. 4993 (2003).
19. Rodolfo Jr. A.; Nunes, L. R.; Ormanji, W. - "Tecnologia do PVC", 2. ed., ProEditores, São Paulo (2006).
20. Wang, C. et al. - Polymer Testing 22, p. 453 (2003).
21. Chen, C.; Teng, C. & Yang, C. - J. Pol. Sci. B: Pol. Phys. 43, p. 1465 (2005).
22. Starnes, W. et al. - Pol. Degrad. Stab. 82, p. 15 (2003).
23. Pike, R. et al. - Macromolecules 30, p. 6957 (1997).
24. Beyer, G. - Plast. Add. Compounding, p. 22 (2002).
25. Wang, D.; Parlow, D.; Yao, Q. & Wilkie, C. - J. Vinyl AdditTechnol, 8, p. 139 (2002).
26. Wan, C.; Qiao, X. & Zhang, Y. - Polym Testing, 43, p. 453 (2003).
27. Trilica, J.; Kalendova, A; Malac, Z. & Simonik, J. SPE ANTEC 2001 Proceedings, Dallas, TX, May 6-10, p. 2162 (2001).
28. Wang, D.; Parlow, D.; Yao, Q. & Wilkie, C. - J. Vinyl AdditTechnol, 7, p. 203 (2001).