

AVALIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLI (CLORETO DE VINILA) CONTENDO ARGILA ORGANOFÍLICA

EVALUATION OF POLY(VINYLCHLORIDE) NANOCOMPOSITES CONTAINING ORGANOCLAY

Jefferson Leixas Capitaneo

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela COPPE/UFRJ
Pós-doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de
Macromoléculas Profa. Eloisa Mano, IMA/UFRJ

Dian Souza Garcia

Bacharel em Nanotecnologia (Biotecnologia) pela UFRJ, Instituto de
Macromoléculas Profa. Eloisa Mano, IMA/UFRJ

Maria Inês Bruno Tavares

Instituto de Macromoléculas Profa. Eloisa Mano, IMA/UFRJ
Centro de Tecnologia, Bloco J, Ilha do Fundão, CP 68525, CEP: 21945-970,
Rio de Janeiro, RJ, Brasil
E-mail: mibtima@bol.com.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi incorporar a nanopartícula de argila modificada organicamente na matriz de PVC, visando gerar novos materiais para embalagens. Os nanocompósitos gerados a base de PVC e argila organicamente modificada (OMLS) foram obtidos variando-se a proporção de argila entre 1 a 10% w / w, empregando um misturador reométrico Haake a 160 °C por 7 min, com velocidade de rotação de 40 rpm. As técnicas de avaliação mostraram que o nanocompósito contendo 5% p/p de OMLS incorporada teve uma predominância da esfoliação das lamelas da argila na matriz de PVC, o que causou um reforço nas suas propriedades com relação ao aumento da resistência mecânica. Neste sistema, com o emprego da nanotecnologia houve uma redução no uso de aditivos e uma melhora nas propriedades mecânicas do sistema. Pode-se enfatizar que o objetivo do trabalho foi alcançado com sucesso.

Palavras-chave: PVC, argila, nanocompósitos

ABSTRACT

The objective of this work was to incorporate the nanoparticle of organically modified clay into the PVC matrix, aiming at generating new materials for packaging. Nanocomposites generated from PVC and organically modified clay (OMLS) were obtained by varying the proportion of clay between 1 and 10% w / w, using a Haake

rheometer mixer at 160 °C for 7 min, with a rotation speed of 40 rpm. The evaluation techniques showed that the nanocomposite containing 5% w / w of OMLS incorporated had a predominance of exfoliation of the lamellae of the clay in the PVC matrix, which caused reinforcement in its properties in relation to the increase of the mechanical resistance. In this system, with the use of nanotechnology there was a reduction in the use of additives and an improvement in the mechanical properties of the system. It can be emphasized that the objective of the work was successfully achieved.

Keywords: PVC, clay, nanocomposites

1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos apresentam inúmeras vantagens em relação ao polímero puro, desde que a adição de partículas em tamanhos nanométricos melhora as propriedades físicas (como a solubilidade, não absorção de luz UV), mecânica (como resistência ao impacto) propriedades térmicas (como resistência a degradação térmica) e propriedades químicas como resistência a chama e degradação química (OKADA; USUKI, 1995; KAWASUMI et al., 1997; KUROKAWA; YASUDA; OYA, 1996). Os métodos de obtenção desses nanocompósitos são divididos em três grupos como síntese, vazamento por solução e incorporação no fundido. Os nanomateriais a base de argila podem ser a) estrutura intercalado - neste caso as cadeias poliméricas estão entre as lamelas da argila, aumentando seu espaçamento basal, porém mantendo ainda alguma ordenação; b) estrutura esfoliada – neste caso as lamelas de argila foram separadas de tal forma que não há mais uma ordenação, estão dispostas aleatoriamente e c) estrutura mista - intercalados e esfoliados – neste caso há a formação de duas estruturas organizacionais como intercaladas e esfoliadas (OKADA; USUKI, 1995; KAWASUMI et al., 1997; KUROKAWA; YASUDA; OYA, 1996; OKAMOTO et al., 2001; MONTEIRO et al., 2012; SEBASTIÃO et al., 2016; MENDES; SILVA; LINO, 2012).

É sabido que o método de obtenção dos nanocompósitos interfere na organização estrutural do material formado de acordo com a nanopartícula utilizada. Um das nanopartículas mais empregadas é a argila por ter características interessantes como, por exemplo, uma alta razão de aspecto (relação espessura/comprimento), que geram propriedades importantes na nanotecnologia. Entretanto as argilas são materiais hidrofílicos e a maioria dos polímeros são hidrofóbicos, a organofilização desses materiais inorgânicos se faz necessária para ser obter uma boa dispersão entre a matriz e a nanopartícula (OKADA; USUKI, 1995; KAWASUMI et al., 1997; KUROKAWA; YASUDA; OYA, 1996; OKAMOTO et al., 2001; MONTEIRO et al., 2012; SEBASTIÃO et al., 2016; MENDES; SILVA; LINO, 2012; OLEJNICZAK et al., 2007; TAVARES; MONTEIRO, 1995;

TAVARES, 1997; TAVARES et al., 1993; SILVA; TAVARES, 1995; VANDERHART; ASANO; GILMAN, 2001).

De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho foi incorporar a nanopartícula de argila modificada organicamente na matriz de PVC, visando gerar novos materiais para embalagens.

2 ESTRATÉGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho os nanocompósitos gerados a base de PVC e argila organicamente modificada (OMLS) foram obtidos variando-se a proporção de argila entre 1 a 10% w / w, empregando um misturador reométrico Haake a 160°C por 7 min, com velocidade de rotação de 40 rpm.

Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) e, suas propriedades mecânicas (tensão x deformação) foram também avaliadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para o PVC, os nanocompósitos e para o OMLS.

Observa-se que o PVC puro apresenta certa cristalinidade, evidenciada pelos picos bem definidos presentes em seu difratograma. O aumento do percentual de argilomineral adicionado leva a uma diminuição da cristalinidade do polímero e, a partir de 5% p/p, a matriz torna-se completamente amorfa. Sendo esta proporção um fator de mudança na organização estrutural do PVC.

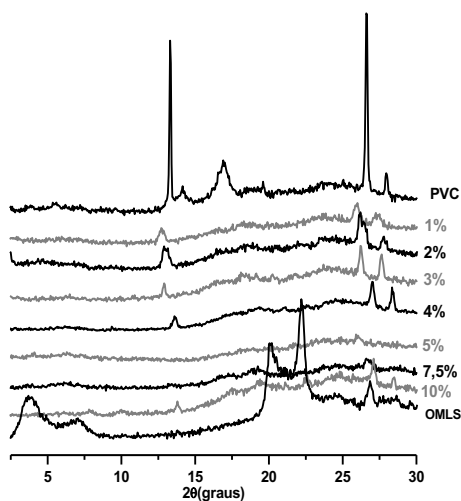


Figura 1 – Difratograma de raios X do PVC, dos nanocompósitos e do OMLS.

Para todos os nanocompósitos obtidos, nota-se o desaparecimento do pico referente ao plano $d(001)$ do OMLS, o que é um indicativo de que houve um aumento de sua distância interplanar basal. Esta variação pode ser atribuída à predominância da esfoliação das camadas do argilomineral pelas cadeias poliméricas do PVC. Além disso, houve um total desaparecimento dos picos de difração para a composição contendo 5% de OMLS incorporada a matriz de PVC, sugerindo um alto grau de esfoliação das lamelas de argila.

As análises de RMN no domínio do tempo permitiram um melhor entendimento da dispersão das fases orgânica-inorgânica nestes nanocompósitos, uma vez que foi possível obter informações acerca da mobilidade molecular por meio da interação criada entre seus componentes e da homogeneidade à nível molecular, face à boa dispersão e distribuição das partículas de argila na matriz de PVC. Foi verificada uma diminuição no valor do tempo de relaxação spin-rede dos sistemas, nos sistemas híbridos polímero-argila, a diminuição do tempo de relaxação é função da proximidade das cadeias poliméricas com a lamela da argila, pois os metais presentes na composição desta são agentes de relaxação e por isso diminuem o valor do tempo de relaxação, neste caso o tempo de relaxação diminuiu em função do aumento do grau de esfoliação da argila, até culminar na proporção de 5%, na qual houve a maior predominância da morfologia esfoliada, este comportamento também foi observado para outros sistemas (MONTEIRO et al., 2012; SEBASTIÃO et al., 2016; MENDES; SILVA; LINO, 2012; OLEJNICZAK et al., 2007; TAVARES et al., 1993). Sendo que para a proporção de 5% houve o ponto de inversão do sistema, corroborando as informações obtidas por DRX e complementando com as informações sobre a homogeneidade deste sistema.

A avaliação das propriedades mecânicas, por meio do teste de resistência à tração foi detectado que a maior resistência mecânica foi obtida para o nanocompósito contendo 5% p/p de OMLS incorporada a matriz polimérica, confirmando que nesta proporção houve uma predominância da esfoliação das lamelas da argila na matriz de PVC, o que causou um reforço nas suas propriedades com relação ao aumento da resistência mecânica. Este é um ponto fundamental para o sistema tendo em vista que a matriz isolada de PVC não apresenta boa resistência à tensão, como já foi observado em vários trabalhos na literatura (TAVARES; MONTEIRO, 1995; TAVARES, 1997; TAVARES et al., 1993; SILVA; TAVARES, 1995).

4 CONCLUSÃO

Todos os materiais a base de PVC são materiais compósitos, nos quais várias cargas e outros aditivos são incorporados. Neste sistema, com o emprego da nanotecnologia houve uma redução no uso de aditivos e uma melhora nas propriedades

mecânicas do sistema. Pode-se enfatizar que o objetivo do trabalho foi alcançado com sucesso.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pelas bolsas de estudo para a realização do projeto.

6 REFERÊNCIAS

KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. **Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene–Clay Hybrids**. *Macromolecules*, v. **30**, p. **6333-6338**, 1997.

KUROKAWA, Y.; YASUDA, H.; OYA, A. Preparation of a nanocomposite of polypropylene and smectite. *J Mater Sci Lett*, v. 15, p. 1481–1483, 1996.

MENDES, L.C.; SILVA, D.F.; LINO, A.S. Linear Low-Density Polyethylene and Zirconium Phosphate Nanocomposites: Evidence from Thermal, Thermo-Mechanical, Morphological and Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Techniques. *J. Nanosci. Nanotechnol.* v. 12 (12), p. 8867-8873, 2012.

MONTEIRO, M. S. S. B.; RODRIGUES, C. L.; CUCINELLI NETO, R., TAVARES, M. I. B. The Structure of Polycaprolactone-Clay Nanocomposites Investigated by ^1H NMR Relaxometry. *J. Nanosci. Nanotechnol.* v. 12 (9), p. 7307-7313, 2012.

OKADA, A.; USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. *Materials Science and Engineering: C* 3, p. 109-115, 1995.

OKAMOTO, M.; NAM, P.H.; MAITI, P.; KOTADA, T.; NAKAYAMA, T.; TAKADA, M.; OHSHIMA, M.; USUKI, A.; HASEGAWA, N.; OKAMOTO, H. A House of Cards Structure in Polypropylene/Clay Nanocomposites under Elongational Flow. *Nano Letters*, 1 (6), p 295-298, 2001.

OLEJNICZAK, S.; KAZMIERSKI, S.; PALLATHADKA, P.K.; POTRZEBOWSKI, M.J. A review on advances of high-resolution solid state NMR spectroscopy in structural studies of polymer/clay nanocomposites. *Polimery*, v. 52 (10), p. 711-792, 2007.

PASSOS, A. A.; TAVARES M.I.B.; CUCINELLI NETO, R. P.; FERREIRA, A. G. Solid State NMR Evaluation of EVA/silica nanocomposite. *J. Nano Res.*, v. 18 (19), p. 219, 2012.

SEBASTIÃO, P.J.O.; MONTEIRO, M.S.S.B.; BRITO, L.M.; RODRIGUES, E.; CHÁVEZ, F.V.; TAVARES, M.I.B. Conventional and Fast Field Cycling Relaxometry Study of the Molecular Dynamics in Polymer Nanocomposites for Use as Drug Delivery Systems. **Nanosci. Nanotechnol.** v. 16 (7), p. 7539-7545, 2016.

SILVA M.B.R.; TAVARES M.I.B.; JUNIOR, A.W.M.; CUCINELLI NETO, R.P. Evaluation of Intermolecular Interactions in the PHB/ZnO Nanostructured Materials. **Nanosci. Nanotechnol.** v.16 (7), p. 7606-7610, 2016.

SILVA, N.M.; TAVARES, M.I.B. Mobility study of amorphous polymers by high-resolution NMR at solid-state. **Polymer Bulletin**, v. 35 (1-2), p. 165-168, 1995.

TAVARES, M.I.B. Carbon-13 high resolution solid state NMR study of poly(vinyl chloride). **Polymer Testing**, v. 16 (3), p. 271-275, 1997.

TAVARES, M.I.B.; MONTEIRO, E.E.C. Material Characterisation NMR Studies of PVC Molecular Mobility. **Polymer Testing**, v. 14, p. 273-278, 1995.

TAVARES, M.I.B.; MONTEIRO, E.E.C.; KENWRITGH, A.; HARRIS, R.K. Interactions between PVC and solvents by longitudinal nuclear relaxation times. **Polymer Bulletin**, v. 30 (6), p. 677-684, 1993

VANDERHART, D.L.; ASANO, A.; GILMAN, J.W. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 2. Measurement of Clay Dispersion, Crystal Stratification, and Stability of Organic Modifiers. **Chem. Mater.** v. 13 (10), p. 3781-3809, 2001.

ZANETTIA, M.G.; CAMINO, A.R.; THOMANN, B.R.; MUËLHAU, P.T.B. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. **Polymer**, v. 42 (10), p. 4501-4507, 2001.