

# INFLUÊNCIA DOS NANOTUBOS DE HALOISITA EM COMPOSTOS DE POLICLORETO DE VINILA – PVC

**MONARI, Felipe Rodrigues; ANTONIO, Rodolfo Junior**

Felipe.liberto@hotmail.com

Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

**Resumo:** O PVC (Policloreto de Vinila) é considerado o mais versátil dentre os plásticos, podendo ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde um produto rígido ao extremamente flexível. Com um grande avanço tecnológico e um mercado amplo de crescimento no Brasil, houve a necessidade de se formular compostos cada vez mais baratos e que continuasse atendendo as qualidades exigidas pelos fornecedores. Buscando esta padronização de benefícios, são incorporadas nos compostos de PVC diversos aditivos, tais como as cargas minerais. Estes tipos de aditivos, quando apropriadamente selecionados e incorporados à resina de PVC, trazem diversos benefícios aos compostos de PVC além da redução de custos. Dentre os quais podemos citar: O aumento da estabilidade dimensional, aumento da rigidez, aumento da dureza, aumento da temperatura de amolecimento “Vicat” e até mesmo o aumento da tenacidade do produto. Em meu trabalho irei focar a influência dos nanotubos de haloisita dentro dos compostos de PVC. A partir disso foram produzidos 10 compostos de PVC constituídos por: resina de PVC valor K 61, estabilizante a base de Ca/Zn, auxiliar de fluxo a base de acrílico, lubrificante externo (óleo de mamona hidrogenado) e carga mineral (nanotubos de haloisita), onde a única variável está na dosagem das cargas nos compostos de PVC e na porcentagem de silano incorporado nos nanotubos de haloisita. A avaliação das características mecânicas e térmicas dos compostos foram verificadas através de ensaios realizados em laboratório conforme normas NBR e ASTM.

**Palavra-chave:** PVC, carga mineral, haloisita.

## 1 INTRODUÇÃO

Na história dos materiais, a grande maioria dos artefatos confeccionados com os denominados materiais clássicos como madeira, metais, rochas, cerâmica, vidro, passaram com o decorrer dos anos a serem substituídos com vantagens pelos plásticos ou borrachas. Por esta razão, o emprego destes últimos vem alcançando um papel cada vez mais importante ou até mesmo fundamental em nosso cotidiano.

Para estas duas categorias, o plástico, com suas aplicações abrangentes, possuem uma demanda crescente devido ao mercado consumidor seguro. Quando citamos o mercado dos plásticos, é inevitável a associação ao mercado e ao consumo de aditivos, os quais são aplicados para a melhoria de algumas propriedades específicas desejadas do polímero base. Um determinado material polimérico pode e muitas vezes deve receber um aditivo, seja no momento de sua síntese ou durante o seu processamento, e mediante a suas necessidades podem ser empregados diversos tipos de aditivos, tais como: cargas minerais, plastificantes, antioxidantes, lubrificantes, corantes, retardantes de chama, estabilizantes entre outros<sup>[1,2]</sup>. (RODOLFO, 2006; RABELLO, 2000).

Nesta imensa variedade de aditivos a serem empregados, existe um grande interesse da indústria por produtos inovadores, os quais possam ser empregados como alternativas para os usuais, considerando a necessidade e a exigência do mercado consumidor. Muitos estudos indicam e visam à busca de aditivos menos tóxicos e de caráter biodegradável, os quais além

destas características precisam ao serem aplicados no material polimérico, garantir as boas propriedades de respostas mecânicas e boa aparência<sup>[3]</sup> (MORAES, 2000).

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento da nanotecnologia, tem havido um crescimento e, portanto, um interesse crescente no campo dos nanocompósitos devido à suas propriedades equivalentes à dos compostos tradicionais, mas também por exibirem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas<sup>[4]</sup> (YANG, OU, YU, 1998). Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais mesmo com uma quantidade menor de reforço devido à área de contato maior entre o polímero e a fase neste dispersa. Com isso, o elevado fator de forma dos reforços incorporados propicia em muitos casos importantes propriedades de barreira. A baixa permeabilidade, melhor resistência química, melhor resistência mecânica, e maior retardância de chama são atribuídas as melhores propriedades de barreira dos nanocompósitos. O caminho para obtenção de tal desempenho consiste na habilidade de dispersar, individualmente, partículas com alto fator de forma dentro da matriz polimérica<sup>[5,6]</sup> (LAN, KAVIRATINA, PINNAVAIA, 1994; WANG, LAN, PINNAVAIA, 1996).

Nanocompósitos de polímeros e silicatos têm se tornado uma área importante de pesquisa de compósitos poliméricos<sup>[7,8,9]</sup> (GIANNELIS, 1992; ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; UTRACKI, 2004). Um dos mais promissores sistemas de compósitos seriam os compostos baseados em polímeros orgânicos e argilominerais de silicatos. Em geral, materiais inorgânicos não têm boa interação com polímeros orgânicos para alcançar boa dispersão, nem adesão adequada. Logo, como solução para este problema, tratamentos prévios de superfícies das argilas com modificadores orgânicos, são comuns para sanar ou minimizar esta deficiência. Estes modificadores permitem reduzir a energia superficial da argila, melhorando a sua molhabilidade com a matriz polimérica. Isto contribui para o aumento de adesão entre a fase inorgânica e a matriz, além de facilitar a penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila<sup>[9]</sup> (UTRACKI, 2004).

Neste trabalho nos concentraremos nos nanotubos de haloisita, silicato este que combina a química da montmorilonita e a geometria dos nanotubos de carbono. Formada semelhantemente como a caulinita através do intemperismo das rochas vulcânicas, os nanotubos de haloisita são compostos internamente por duas camadas de folhas tetraédricas (silício e oxigênio) e uma folha partilhada octaédrica (alumínio e oxigênio). A sua superfície externa é composta de grupos siloxano (Si-O-Si), enquanto a superfície interna consiste de uma matriz de aluminol (Al-OH), e realizando a separação dessas camadas encontram-se as monocamadas de moléculas de água. Logo a fórmula química dos nanotubos de haloisita é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Encontrado geralmente como tubos ocos de até 10  $\mu\text{m}$  de comprimento e com um diâmetro externo na ordem dos 30 à 100 nm<sup>[10]</sup> (SING B, 1996)

Desta forma, o objetivo será avaliar a influência dos nanotubos de haloisita nas propriedades mecânicas e térmicas em compostos de Policloreto de Vinila (PVC) plastificado. Pois além de ser um polímero com características muito variadas devido a sua grande aceitação de aditivos é também um dos polímeros mais importantes atualmente e que vem suprindo diversas necessidades em nosso cotidiano.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

Para avaliação das características obtidas nos compostos confeccionados, foram realizados ensaios em laboratório e os mesmos complementados com trabalhos de pesquisas em livros, sites e fabricantes de matérias primas destinados à aplicação em compostos de PVC.

As matérias-primas utilizadas neste projeto estão descritas abaixo:

- Poli (cloreto de vinila) Norvic<sup>®</sup> SP 800, com valor K  $61 \pm 1$ , fornecida pela Braskem S/A.
- Baropan CZ-1844 K, estabilizante térmico à base de sais metálicos de estearatos de cálcio e zinco, fornecidos pela Baerlocher.
- Paraloid K 120 ND, auxiliar de fluxo à base de acrílico, fornecido pela Rohm and Haas química LTDA.
- Óleo de mamona hidrogenado, lubrificante interno, fornecido pela A. Azevedo IND. E COM. de Óleos LTDA.
- Nanotubos de haloisita.

Na tabela 1 a seguir encontram-se os materiais e suas respectivas quantidades para confecção dos compostos a serem estudados.

**Tabela 1** Formulações preparadas em PCR para a parte experimental.

Material	F1	F2a	F2b	F2c	F3a	F3b	F3c	F4a	F4b	F4c
Resina Novic <sup>®</sup> SP 800	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Baropan CZ 1844 K	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Paraloid K 120 ND	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Óleo de mamona hidrogenado	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Halloysita referência (pura)	-	5	10	20	-	-	-	-	-	-
Halloysita 1% silano	-	-	-	-	5	10	20	-	-	-
Halloysita 2% silano	-	-	-	-	-	-	-	5	10	20

PCR = partes por cem de resina (também podemos encontrar phr = parts hundred resin).

Os compostos foram formulados conforme Tabela 1, em seguida o dry blend da fórmula um (F1) foi produzido em um misturador de laboratório (fabricação interna), misturado por 20 minutos e descarregados a uma temperatura de 120°C e posteriormente resfriados a 40°C.

Após a confecção do dry blend, o mesmo foi plastificado a 190°C por 5 minutos em uma calandra da marca Mecanoplast, modelo C 400. Em seguida o mesmo processo de plastificação foi realizado para as demais misturas, apenas adicionando na calandra as quantidades necessárias de carga mineral referente a cada fórmula conforme Tabela 1.

Para a produção dos corpos de prova, os mesmos foram moldados por compressão a 190°C durante 5 minutos com um período de pré-aquecimento de 2 minutos em uma prensa da marca Luxor modelo LPB. As placas prensadas para a realização do ensaio de tração teve uma etapa posterior que foi a estampagem dos corpos de prova conforme norma.

### **3 MÉTODOS DE ANÁLISE**

#### **3.1 Ensaio mecânico de resistência à tração**

As propriedades mecânicas de tração foram realizadas conforme norma ASTM D-638<sup>[11]</sup>, utilizando um dinamômetro Emic modelo DL 500 MF, com célula de carga de 200 Kgf e velocidade de 5 mm/min. Foram utilizados corpos de prova estampados das placas prensadas, de 6 mm de largura e espessuras previamente medidas antes do ensaio.

Os resultados extraídos deste ensaio foram: Tensão máxima e módulo elástico.

#### **3.2 Ensaio de mecânico de resistência ao impacto**

O ensaio mecânico de impacto Izod com entalhe foi realizado conforme norma ASTM D 256 (método A)<sup>[12]</sup>.

Para a realização do ensaio foi utilizado um equipamento CEAST modelo 6545, utilizando um pendulo de 2,75 J.

#### **3.3 Ensaio térmicos**

Para a avaliação do comportamento térmico dos compostos produzidos foram realizados os ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT) com uma carga aplicada de 1850 KPa e o ponto de amolecimento Vicat com uma aplicada de 50N, conforme norma ASTM D 648<sup>[13]</sup> e ASTM D 1525<sup>[14]</sup> respectivamente.

Para a realização destes ensaios foi utilizado um equipamento CEAST modelo 6911.

#### **3.4 Peso específico**

O peso específico dos compostos foi determinado pelo princípio de Arquimedes conforme norma ASTM D 792<sup>[15]</sup>.

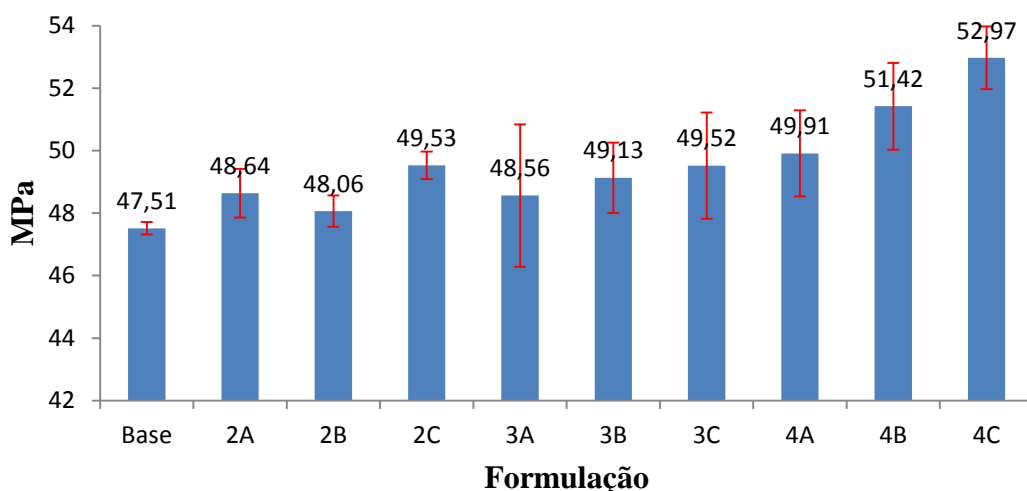
Para a execução deste ensaio foi utilizado uma balança analítica fabricada pela Toledo do Brasil modelo Ohaus AP 2500.

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.1 Ensaio mecânico de resistência à tração**

O ensaio de tensão máxima foi realizado com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas dos compostos formulados com as adições das cargas minerais em comparativo com a formulação base, formulação esta plastificada sem a adição de carga mineral, conforme Tabela 01.

A Figura 01 ilustra os valores médios e os respectivos desvios padrões obtidos para o ensaio de tensão máxima.



**Figura 1** Propriedades mecânicas de tensão máxima das diferentes formulações.

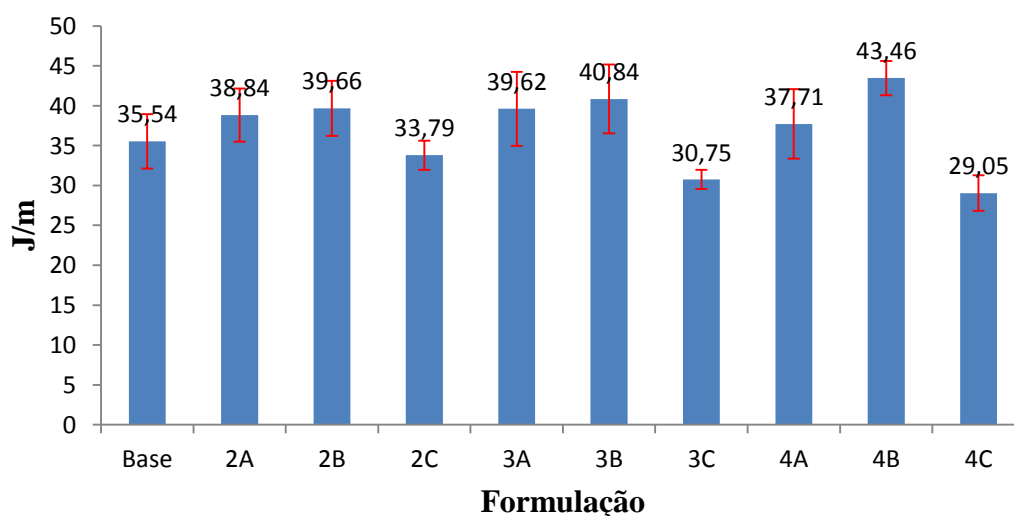
O registro gráfico de tensão máxima revela o comportamento dos compostos quando submetidos a uma força de tração.

Observando o comportamento dos compostos com relação à tensão máxima, notamos um acréscimo de tensão proporcional ao acréscimo de carga e tratamento da carga. Devido ao tratamento superficial da carga com silano, conseguimos melhorar a molhabilidade da carga com a matriz polimérica ajudando na adesão entre as fases. Obtendo assim um aumento de aproximadamente 6 MPa (12%) entre os dois extremos dos compostos (F. base e F4C).

#### 4.2 Ensaio mecânico de resistência ao impacto Izod

As propriedades mecânicas de Impacto Izod foram estudadas a fim de analisar o quanto o tipo da carga e o teor da carga mineral empregada influenciariam na tenacidade dos compostos estudados.

Na figura 2 encontrasse os valores obtidos de resistência ao Impacto Izod com entalhe, utilizando-se um martelo de 2,75 J.



**Figura 2** Propriedade mecânica de Impacto Izod com entalhe das diferentes formulações.

Através dos resultados obtidos observou-se que houve um ponto de ótimo antes que fosse adicionado a quantidade máxima de 20 pcr de cada carga.

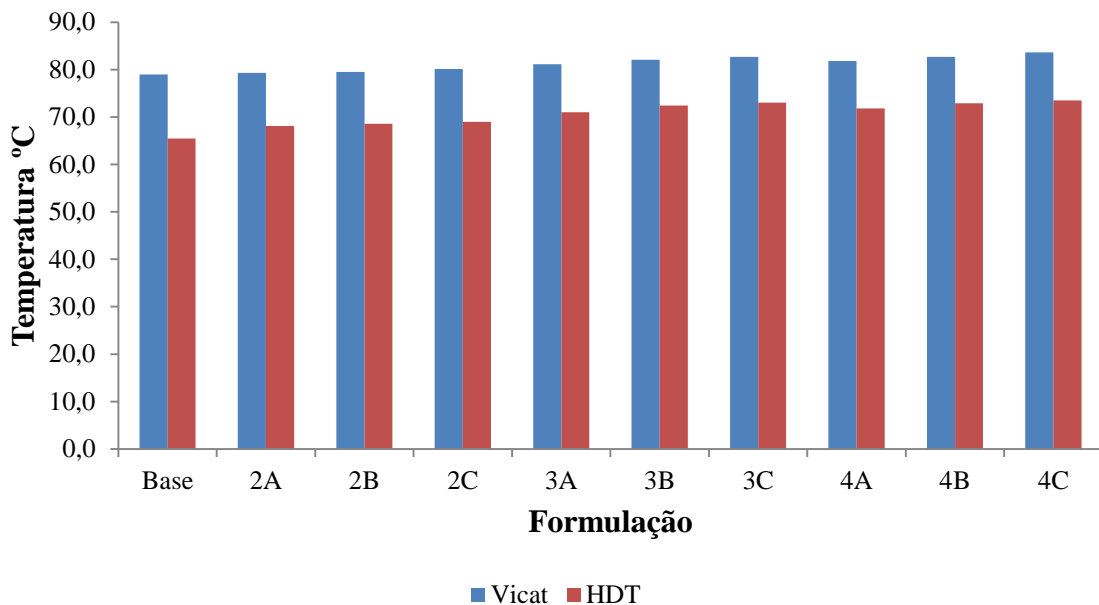
À medida que a fração de carga foi aumentada, obtivemos um pequeno acréscimo de valores quando comparado a formulação base, alcançando um máximo de aproximadamente 44 J/m (23%) na fórmula com adição de 10 pcr da carga tratada com 2% de silano (F4b). Enquanto que os valores dos compostos com 20 pcr de carga foram menores que os resultados da formulação base.

A justificativa para a diminuição da resistência ao impacto das formulações com 20 pcr de carga, é a aglomeração e má dispersão das cargas. Com isso a carga atua dentro da matriz polimérica como concentradores de tensão, pontos que diminuem a tenacidade do material. Ao invés de absorver o impacto gerado e evitar a iniciação da fissura.

### 4.3 Ensaios térmicos

As propriedades térmicas foram avaliadas através dos ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT) e o ponto de amolecimento Vicat.

Segue abaixo na Figura 3 os valores obtidos nos ensaios realizados:



**Figura 3** Propriedades térmicas das diferentes formulações.

Com base nos valores obtidos pudemos observar que tivemos um aumento constante no decorrer da adição e tipo de carga utilizada. Chegando a um máximo de aproximadamente 84°C na formulação 4C, cerca de 5°C a mais do que a nossa formulação base no ensaio de ponto de amolecimento Vicat. Seguindo o mesmo aumento constante do ensaio anterior temos os resultados do ensaio de temperatura de deflexão térmica, onde obtivemos um máximo de aproximadamente 74°C na formulação 4C, cerca de 8°C a mais do que a formulação base estudada.

### 4.4 Peso específico

A avaliação do peso específico foi realizado para verificarmos o quanto as cargas empregadas iriam afetar na densidade do composto base.

Na Tabela 2 encontram-se os valores médios e os seus respectivos desvios padrões referente ao peso específico dos compostos:

**Tabela 2** Propriedades do peso específico das diferentes formulações.

Compostos	Peso Específico (g/cm <sup>3</sup> )
Fórmula Base	1,362 ± 0,001
Fórmula 2A	1,391 ± 0,002
Fórmula 2B	1,410 ± 0,001
Fórmula 2C	1,440 ± 0,002
Fórmula 3A	1,390 ± 0,001
Fórmula 3B	1,403 ± 0,002
Fórmula 3C	1,452 ± 0,001
Fórmula 4A	1,391 ± 0,001
Fórmula 4B	1,412 ± 0,001
Fórmula 4C	1,452 ± 0,002

A Tabela 2 nos mostra que o aumento do peso específico é proporcional ao aumento da quantidade de carga mineral adicionada. Porém não tem uma diferença significativa no peso específico com relação aos diferentes tipos de cargas utilizadas.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a influência dos nanotubos de haloisita incorporados em compostos de PVC foi estudada através de ensaios mecânicos (tensão máxima e resistência ao impacto izod), ensaios térmicos (Vicat e HDT) e pelo peso específico. Após a avaliação dos dados obtidos, podemos afirmar que os nanotubos de haloisita agregam propriedades mecânicas e térmicas significativas aos compostos de PVC.

Um fator muito importante que foi verificado com a avaliação dos resultados foi o efeito negativo na adição excessiva das cargas. Foi observado no ensaio de resistência ao impacto que com a adição de 20 pcr de carga os valores obtidos foram menores que os valores encontrados na formulação base. Fato este que ocorre quando há a má dispersão da carga na matriz polimérica, formando assim aglomerados de nano partículas que atuam como pontos concentradores de tensão. Acarretando o fator inverso do esperado quando adicionamos as nono cargas, que por sua dimensão nanométrica facilitaria a sua dispersão na matriz polimérica e acarretaria uma boa adesão entre as fases.

O campo de pesquisa, porém, é extremamente novo, e alguns desafios como os efeitos negativos quando grandes quantidades forem incorporadas assim como o tratamento superficial dos nanotubos de haloisita ainda precisam ser resolvidos, abrindo possibilidades de novas pesquisas e trabalhos sobre o tema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODOLFO, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W.. Tecnologia do PVC. São Paulo:Braskem. 18ª Ed., 2006.
2. RABELLO, M. S. Aditivção de Polímeros. São Paulo: Artiber Editora, 2000.
3. MORAES, R.. Revista Plástico Moderno. Edição nº315. nov 2000.
4. YANG, F., OU, Y., YU, Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization. Journal of Applied Polymer Science, v.69, n.2, p.355-361, 1998.
5. LAN, T., KAVIRATNA, P. D., PINNAVAIA, T. J. On the nature of polyimide-clayhybrid composites. Chemistry of Materials, v.6, n.5, p.573-575, 1994.
6. WANG, Z., LAN, T., PINNAVAIA, T. J. Hybrid organic-inorganic nanocomposites formed from an epoxy polymer and layered silicic acid (magadiite). Chemistry of Materials, v.8, n.9, p.2200-2204, 1996.
7. GIANNELIS, E. P. Polymer-ceramics and metal-ceramic nanocomposites. Materials and Design, v.13, n.2, p.100, 1992.
8. ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation,properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering: R, v.28, n.1-2, p.1-63, 2000.
9. UTRACKI, L. A. Clay-containing polymeric nanocomposites. Vol. 1. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2004.
10. SINGH B. Clays Clay Miner 1996; 44 (2):191e 6.
11. American Society for Testing and Materials. “ASTM D-638-00: Standard test method for Tensile Properties of Plastics”. Annual Book (2001).
12. American Society for Testing and Materials. “ASTM D-256-00: Standard test method for Determining the Izod pendulum impact resistance of plastics”. Annual Book (2001).
13. American Society for Testing and Materials. “ASTM D-648-00: Standard test method for Deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position”. Annual Book (2001).
14. American Society for Testing and Materials. “ASTM D-1525-00: Standard test method for Vicat softening temperature of plastics”. Annual Book (2001).
15. American Society for Testing and Materials. “ASTM D-792-00: Standard test method for Density and specific gravity (Relative Density) of plastics by displacement”. Annual Book (2001).