

## PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS EVA/PVC/MMT EM EXTRUSORA DUPLA-ROSCA

A. Gehlen, W. R. Barbutti Filho, E. L. Francisquetti, M. Z. Andrade, A. J. Zattera\*  
Universidade de Caxias do Sul–UCS, Laboratório de Polímeros – Caxias do Sul/RS;  
ajzatter@ucs.br

### RESUMO

*Nanocompósitos poliméricos oferecem propriedades superiores aos compósitos convencionais, atraindo o interesse das indústrias e grupos de pesquisa. Em matriz polimérica de etileno co-acetato de vinila (EVA) / poli (cloreto de vinila), PVC foi incorporado diferentes tipos de argila, um inorgânica ( $\text{Na}^+$ ) e duas organicamente modificadas (15A e 30B). A mistura foi feita em extrusora dupla-roscas com velocidades de 200 e 400 rpm. Em análise térmica foi observado um aumento da temperatura de degradação com adição das argilas modificadas. Para difração de raio-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi observado uma intercalação para a adição da argila 15A, esfoliação para a 30B e microcompósito para a  $\text{Na}^+$ . Para todos os estudos, não foi observado nenhuma mudança significativa para aumento da velocidade de processamento.*

Palavras chave: EVA, PVC, MMT, dispersão

### INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são definidos como materiais reforçados com carga, onde a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões inferior a 100 nm <sup>(1,2)</sup>. Devido a isso, oferecerem melhorias tais como: propriedades óticas, térmicas, baixa inflamabilidade, resistência a solventes e barreira à gases <sup>(3,4)</sup>.

Nanocompósitos de polímeros e silicatos lamelares constituem uma nova classe de materiais caracterizados pela dispersão de partículas tamanho médio na escala nanométrica e com alta razão de aspecto <sup>(5)</sup>. Nesta classe está incluído a argila mineral montmorilonita (MMT) cujo espaçamento médio entre as camadas é 1nm. Podem ser obtidos inserindo-se o polímero entre as fendas nanométricas que existem entre as camadas, porém esses compósitos contêm aglomerados de nanocamadas sob forma de tactóides <sup>(6)</sup>, normalmente aumentam a rigidez, mas podem prejudicar a resistência, alongamento e tenacidade <sup>(7)</sup>. Para aumentar a compatibilidade entre argila e polímero, deve-se converter a superfície originalmente hidrofílica em organofílica <sup>(1,8)</sup>. Isso pode ser feito com a troca iônica com um surfactante catiônico, como o surfactante quaternário alquil-amônio <sup>(9)</sup>. Com isso, há uma redução da energia da superfície inorgânica resultando em um maior

espaçamento entre camadas <sup>(8)</sup>. A morfologia do nanocompósito pode ser intercalado ou esfoliado, dependendo do grau de dispersão <sup>(5,7,10)</sup>. Os nanocompósitos podem ser obtidos por três métodos: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução da matriz, ou a dispersão por fusão (no estado fundido). A partir da viabilização do processo de dispersão por fusão, tal método tem sido preferencialmente empregado para preparação de nanocompósitos poliméricos a base de poliolefinas <sup>(11)</sup>.

EVA com argila tem uma interação eficaz com a argila pois o EVA possui um grupo polar, acetato de vinila (VA), que pode variar de 1-50% em massa, dependendo da aplicação. Isso faz com que o EVA apresente melhor interação com argilas organofílicas do que os polietilenos <sup>(12)</sup>. O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o mais versátil entre os polímeros termoplásticos, e a variedade das suas aplicações é atribuída à estrutura polar da molécula que permite o uso de diversos aditivos <sup>(13)</sup>, e suas características são alteradas de acordo com a aplicação desejada <sup>(4)</sup>. A polaridade permite a inserção do polímero entre as camadas de argila, na obtenção de compósitos; porém, as argilas organofílicas mostram melhores resultados, pelo maior espaçamento entre camadas.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento e a dispersão da argila montmorilonita em matriz polimérica de EVA/PVC, obtidas pelo método de mistura mecânica no estado fundido, avaliando as propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas do nanocompósito.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### 2.1 Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos foram: poli(etileno-co-acetato de vinila) (HM 728, 28% de acetato de vinila, Polietilenos União S/A); poli(cloreto de vinila) (Norvic® SP1000, Braskem); argilas montmorilonita (Cloisite® Na<sup>+</sup>, Cloisite® 30B e Cloisite® 15A, *Southern Clay Products*).

### 2.2 Preparação dos Nanocompósitos

Foram processados nanocompósitos de EVA-28 90%, com 10% em massa de PVC e 5% em massa de argila montmorilonita. Foi observado o comportamento de três tipos de argilas Cloisite®: Na<sup>+</sup>, 15A e 30B. As argilas puras foram secas em estufa com circulação de ar e temperatura de 80°C durante 8 horas, antes de serem incorporadas à matriz EVA/PVC.

As amostras foram preparadas pelo processo de mistura no estado fundido. Primeiramente foi feita uma pré-mistura com EVA, PVC e a argila em extrusora monorosca SEIBT ES-35 F-R a 60 rpm. A pré-mistura foi moída e misturada em uma extrusora dupla rosca co-rotante MH-COR-20-32-1200 (extrusora com rosca de 20 mm componível e L/D de 32), variando-se a rotação da rosca em 200 e 400 rpm. As temperaturas usadas para extrusão foram: 70, 90, 110, 120, 130, 130, 130, 130°C do funil até a matriz respectivamente. Para a caracterização das amostras, foram prensadas de placas em uma prensa Schulz 15t com pressão de 4 ton. a 160°C por 2 min, depois levadas a uma prensa hidráulica fria com pressão de 4 ton., por 1 min.

### 2.3 Caracterização

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em uma termobalança TGA-50 SHIMADZU, utilizando 10 mg de amostra. O fluxo de nitrogênio usado foi de 50 ml/min e a taxa de aquecimento de 10 °C/min com uma faixa de 25 – 850°C. A morfologia dos nanocompósitos foi analisada por ensaio de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O ensaio de raios-X foi realizado utilizando um equipamento Siemens D500 no modo de reflexão radiação Cu, com comprimento de onda de 0,1541nm a uma taxa de varredura de 0,05 °/min e faixa 2 $\theta$  variando de 1° a 12°. Para as amostras a serem ensaiadas por TEM foram feitos cortes ultrafinos (100 nm), as amostras foram obtidas em um crio-ultra-micrótomo Leica EM UC a -80°C utilizando navalha de diamante. As observações foram realizadas em um microscópio Jeol JEM – 1200 Ex II , operando com tensão de aceleração de 80 kV.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados obtidos por TGA são apresentados na Fig. 1 e Tabela 1.

Para o EVA puro foi observada uma diminuição da temperatura da primeira perda de 345°C, relacionada à perda do ácido acético e para uma faixa entre 240 e 250°C nas amostras de com adição do PVC. Isso se deve a degradação do ácido clorídrico presente no PVC. A adição das argilas não mostrou diferenças significativas para a degradação do nanocompósito para a primeira perda, porém para a segunda houve um aumento da temperatura de degradação de 460 °C para 467-469 °C, com adição da argila organofílica.

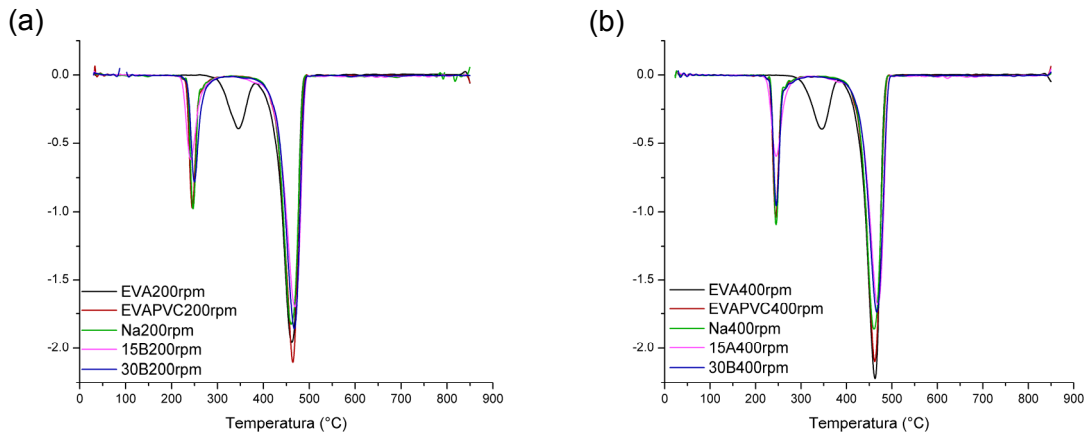


Figura 1 – Derivada da análise termogravimétrica (TGA) de EVA/PVC com e sem MMT processados a (a) 200 rpm e (b) 400 rpm

Esse aumento pode estar relacionado à atuação da argila com a propriedade de barreira ao calor e transporte de massa, aumentando a estabilidade térmica do sistema e diminuindo a velocidade de reação, conforme Advani <sup>(14)</sup> e Wan *et al* <sup>(15)</sup>.

Tabela 1 – Temperaturas de 1ª e 2ª perda e % em massa de EVA/PVC observadas em análise termogravimétrica (resultados obtidos pela derivada)

Amostra	1ª Perda (°C)	Perda de Massa (%)	2ª Perda (°C)	Perda de Massa (%)
EVA puro-200	345,4	17,9	462,0	79,4
EVA puro-400	342,9	17,7	463,1	80,5
EVA/PVC-200	244,8	18,1	462,9	75,9
EVA/PVC-400	243,3	17,6	462,4	75,4
EVA/PVC/Na+-200	246,8	16,8	460,5	70,5
EVA/PVC/Na+-400	245,0	17,1	460,4	71,4
EVA/PVC/15A-200	241,6	17,8	468,6	70,9
EVA/PVC/15A-400	245,6	17,3	468,9	68,6
EVA/PVC/30B-200	249,6	17,7	467,4	70,2
EVA/PVC/30B-400	246,0	16,9	466,8	69,3

### 3.2 Difração de Raios-X (XRD)

Nas Fig. 2 (a, b e c) pode ser observado o comportamento da adição dos diferentes tipos de argila na matriz EVA/PVC obtidos em XRD.

Nos nanocompósitos obtidos, pode ser observado uma diminuição do ângulo  $2\theta$ , demonstrando um aumento no espaçamento “d” do plano 001 da argila. A argila Na<sup>+</sup> mostrou um deslocamento pouco acentuado, porém isto não sugere formação de nanocompósito intercalado ou esfoliado. A argila 15A teve uma diminuição da intensidade do pico e deslocamento para a esquerda, sugerindo uma intercalação da argila com a matriz. O nanocompósito com a argila 30B mostrou uma redução significativa no seu deslocamento, sugerindo uma estrutura esfoliada.

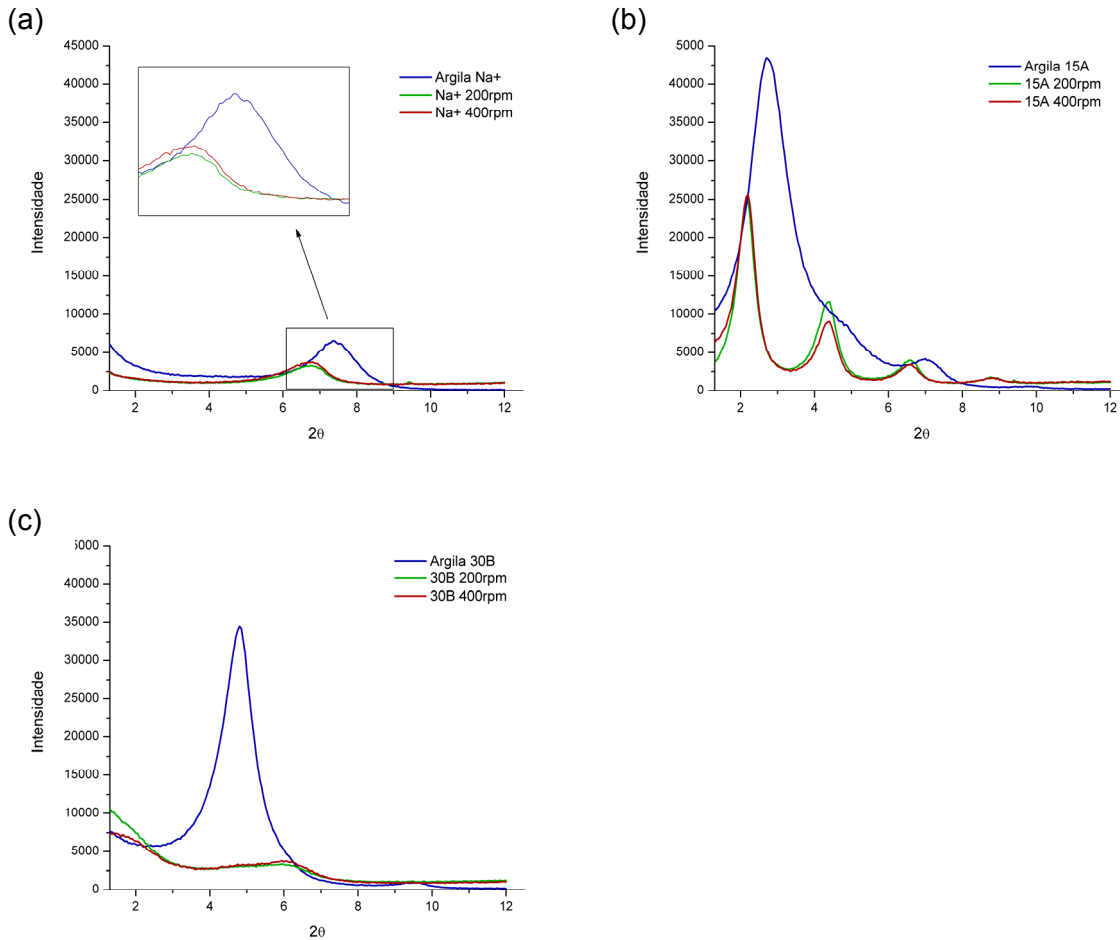


Figura 2 – Análise de raio-X de EVA/PVC processados a 200 e 400 rpm com a argila Na+ (a), 15A (b) e 30B (c)

A Tabela 2 demonstra que a adição da argila modificada aumenta o espaçamento entre camadas, sendo este fenômeno observado de maneira mais significativa na argila 30B, onde não foi possível identificar um pico para calcular o espaçamento, indicando uma possível esfoliação.

Tabela 2 – Análise de raio-X de EVA/PVC processados a 200 e 400 rpm com a argila Na+, 15A e 30B

Amostra	Ângulo 2θ	Distância d <sub>001</sub> (nm)
Na+ pura	7,4	1,1946
EVA/PVC/Na+-200	6,8	1,3095
EVA/PVC/Na+-400	6,75	1,2998
15A pura	2,7	3,2720
EVA/PVC/15A-200	2,2	4,1089
EVA/PVC/15A-400	2,15	4,0155
30B pura	4,8	1,8409
EVA/PVC/30B-200	-	-
EVA/PVC/30B-400	-	-

Em experimento com EVA e argilas Na<sup>+</sup> e 30B feito por Duquenesse *et al* <sup>(16)</sup>, foi observado um maior espaçamento entre camadas para a argila 30B devido a melhor compatibilidade pela presença do sal de amônio na sua estrutura. Em estudos feitos por Cui *et al* <sup>(17)</sup> foi observado também que a adição da argila organofílica demonstra uma possível intercalação das lamelas em matriz de EVA, devido ao deslocamento dos picos.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Os resultados das análises de TEM (aumento de 50.000x) podem ser observados nas Figuras 3 (a,b e c) e 4 (a,b e c).

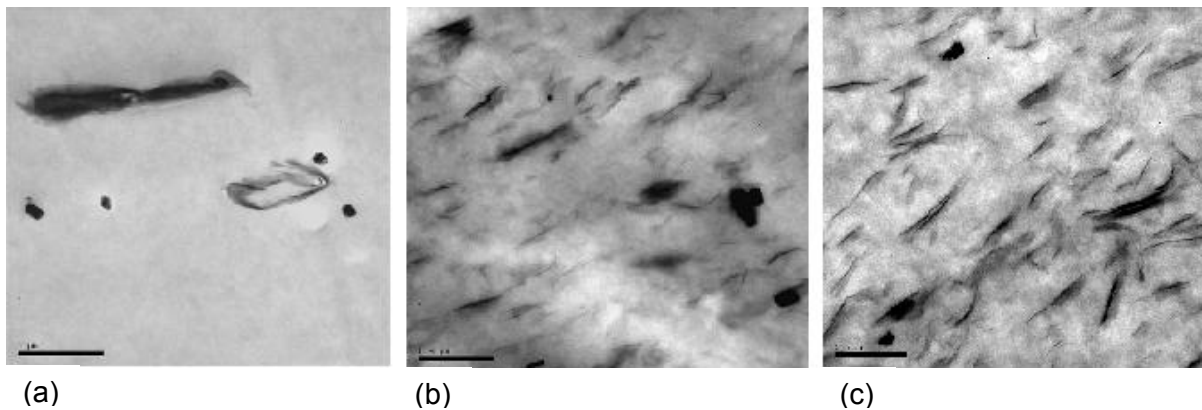


Figura 3– TEM de EVA/PVC com argilas Na<sup>+</sup> (a), 15A (b) e 30B (c) processados a 200 rpm

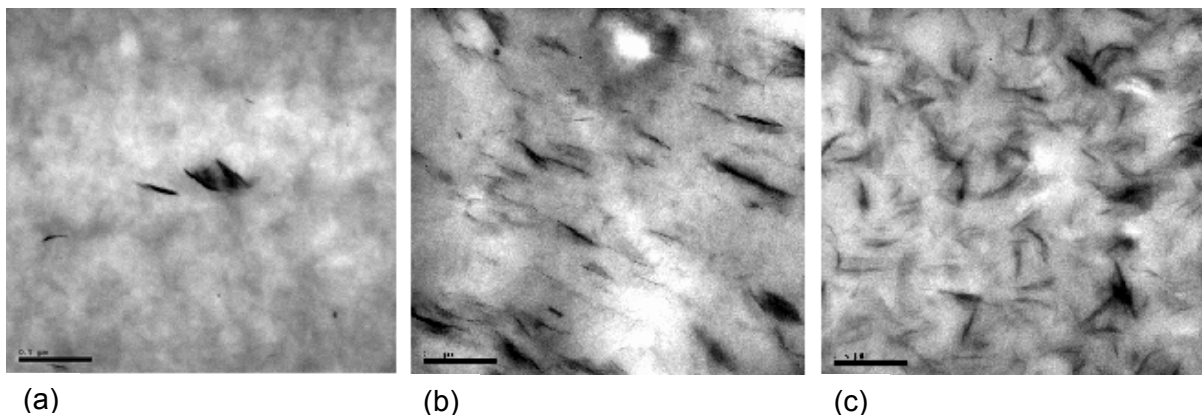


Figura 4– TEM de EVA/PVC com argila Na<sup>+</sup> (a), 15A (b) e 30B processados a 400 rpm

Pode ser observado, na Fig. 3 (a), com argila Na<sup>+</sup>, a presença de tactóides e nenhuma presença de lamelas de argila intercalada ou esfoliada. A adição da argila 15A mostram a presença de tactóides e também de alguma partes intercaladas, com orientação das lamelas. A argila 30B mostrou um melhor grau de esfoliação mesmo apresentando alguns aglomerados, e o aumento do cisalhamento mostra uma diferença nesse compósito, as lamelas não estão orientadas. Esses resultados corroboram com o que foi encontrado em difração de raio-X, que evidenciou a

presença de intercalação e esfoliação com a matriz. Zhang *et al* <sup>(18)</sup> analisou nanocompósitos de EVA28 com três diferentes tipos de argilas com uma, duas e três cadeias alquilas, onde foi observado que o aumento das cadeias do surfactante aumentou o espaço entre as camadas favorecendo a intercalação e esfoliação. Cui *et al* <sup>(16)</sup>, também observou a interação de três tipos diferentes de argilas, onde a argila 30B mostrou os melhores resultados de intercalação.

#### 4. CONCLUSÃO

Pode ser observado em análise térmica que a presença das argilas organicamente modificadas aumentaram a temperatura de degradação para segunda perda de massa, isso provavelmente pela dispersão da argila que está atuando como barreira. Para difração de raio-X foi observado diminuição dos picos para ângulos menores, mostrando um aumento dos espaçamentos entre as camadas de argila. Isso foi mais evidenciado para as argilas organofílicas, sugerindo melhor interação, estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas. Esses resultados corroboram com os encontrados para microscopia eletrônica de transmissão, onde através das imagens foi observada estrutura intercalada para argila 15A e intercalada e parcialmente intercalada para argila 30B.

#### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) FONSECA, M. G. Híbridos inorgânicos-orgânicos derivados de filossilicatos com organossilanos, *Química Nova*, v.26, n.5, p. 699-707, 2003.
- (2) SIEGEL, R.W.; CHANG, S.K.; ASH, B.J.; STONE, J.; AJAYAN, P.M.; DOREMUS, R.W.; SCHADLER, L.S. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. *Scripta Materialia*, v.44, p. 2061-2064, 2001.
- (3) GONZÁLEZ, J. C.; RETSOS, H.; VERDEJO, R.; ROKI, S.; HSIAO, B. S.; GIANNELIS, E. P.; MANCHADO, M. A. L. Effect of nanoclay on natural rubber microstructure. *Macromolecules*, v.41, p. 6763-6772, 2008.
- (4) YARAHMADI N.; JAKUBOWICZ I.; HJERTBERG T. Development of poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites using chelating agents. *Polymer Degradation and Stability*. v.95, p. 132-137, 2010.
- (5) CHACKO, A.; SADIKU E. R.; VORSTER O. C. The rheological and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymer and organoclay nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.29, n. 4, p. 431-442, 2008.
- (6) VARGAS, E. R.; ZARAGOZA, M. V.; VALDES, S. S.; VALDEZ, J. S. H.; CATILLO, F. F. I. Effect of processing conditions on the structural morphology of PP-EP/EVA/organoclay ternary nanocomposites. *Polymer Bulletin*. v.62, p. 391-403, 2009.
- (7) CALLISTER, W. D. *Materials science and engineering – an introduction*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- (8) RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v.28, p. 1539-1641, 2003.
- (9) MUNUSAMY, Y.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M. Ethylene vinyl acetate/natural rubber/organoclay nanocomposites: effects of sulfur and peroxide vulcanization. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.27, p. 1925-1945, 2008.

- (10) PAGACZ, J.; PIELICHOWSKI, K. Preparation and Characterization of PVC/Montmorillonite Nanocomposites – A Review. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v.15, p. 61-76, 2009.
- (11) LÓPEZ, D. G.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect and compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v.39, p. 945-950, 2003.
- (12) ZUJO, V. P.; GUPTA, R. K.; BHATTACHARYA, S. N. Effect of vinyl acetate content and silicate loading on EVA nanocomposites under shear and extensional flow. **Rheologica Acta**, v.43, n.2, p. 99-108, 2004.
- (13) SILVA, R. P.; SALLES C. A.; MAULER, R. S.; OLIVEIRA R. V. B. Avaliação da morfologia e propriedades termo-mecânicas em nanocompósitos de PVC, **Anais 10º Congresso de Polímeros**, Foz do Iguaçu, 2009.
- (14) ADVANI, S. G. **Processing and properties of nanocomposites**. World Scientific Publishing, Danvers, 2007.
- (15) WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v.22, p. 453-461, 2003.
- (16) DUQUENESE S.; JAMA, C.; LE BRAS, M.; DELOBEL, R.; RECOURT, P.; GLOAGUEN, J. M. Elaboration of EVA-nanoclay systems-characterization thermal behaviour and fire performance. **Composites Science and Technology**, v.63, p. 1141-1148, 2003.
- (17) CUI, L.; MA, X.; PAUL, D.R. Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays. **Polymer**, v.48, p. 6325-6339, 2007.
- (18) ZHANG, W.; CHEN D.; ZHAO Q.; FANG Y. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. **Polymer**, v.44, p. 7953-7961, 2003.

## PROCESSING OF NANOCOMPOSITES EVA/PVC/MMT IM TWIN-SCREW EXTRUDER

### ABSTRACT

*Polymeric nanocomposites have some superior properties when compared to conventional polymer composites and is one of the most promising fields in the nanotechnology research. In a EVA (ethylene vinyl acetate) /PVC (poly vinyl chloride) matrix was incorporated different types of montmorillonite clays (an inorganic ( $\text{Na}^+$ ) and two organic modified (15A and 30B nanoclays). The mixtures were processed in a co-rotating twin-screw extruder at processing speeds of 200 and 400 rpm. Thermogravimetric analysis (TGA) shown that the inorganic and organic modified clays promoted a shift to higher temperatures in the degradation temperature., X-ray diffraction (XRD) and transmission electronic microscopy (TEM) shows a possible intercalation with the 15A clay, exfoliation with the 30B clay and formation of clusters in the  $\text{Na}^+$  clay. For all clays studied, the increase in shear rate doesn't promote significant changes.*

Key-words: EVA, PVC, MMT, dispersion