

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EFEITOS DA ATAPULGITA NO ENVELHECIMENTO DE
COMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO
MOLDADOS POR INJEÇÃO

SUÉDINA MARIA DE LIMA SILVA RAMOS

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA

MAIO - 1994

SUÉDINA MARIA DE LIMA SILVA RAMOS

**EFEITOS DA ATAPULGITA NO ENVELHECIMENTO DE COMPÓSITOS
À BASE DE POLIPROPILENO MOLDADOS POR INJEÇÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Tecnologia dos Materiais
não Metálicos

Orientadora: Prof^a Dr^a Laura Hecker de Carvalho
DEMa/UFPB/CCT

Co-orientador: Eng^o Dr. Ernst Spieth
POLIBRASIL S.A.

Campina Grande-Paraíba

Maio - 1994



R175e Ramos, Suédina Maria de Lima Silva.
Efeitos da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno moldados por injeção / Suédina Maria de Lima Silva Ramos. - Campina Grande, 1994.
104 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 1994.

Referências.

"Orientação : Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho,
Prof. Dr. Ernst Spieth".

1. Compósitos Polipropileno - Atapulgita. 2. Atapulgita.
3. Materiais Não-Metálicos. 4. Dissertação - Engenharia
Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Spieth, Ernst.
III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB).
IV. Título

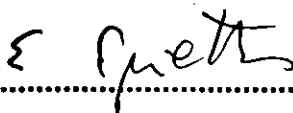
CDU 544.478.1(043)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16 | maio | 1994



Laura Hecker de Carvalho

ORIENTADORA



Ernst Spieth

CO-ORIENTADOR



Eve Maria Freire de Aquino

EXAMINADOR



Rômulo Feitosa Navarro

EXAMINADOR

Campina Grande-Paraíba

Mai - 1994

DEDICATÓRIA

A meus pais e irmãos

As minhas tias Prazeres e Nazaré

A Luis Eduardo

AGRADECIMENTOS

A Deus

À orientadora, professora Dr^a Laura Hecker de Carvalho, pelo incentivo, confiança, apoio e atenção dispensada durante toda a execução deste trabalho.

Ao co-orientador Dr. Ernst Spieth, por colocar a disposição o Laboratório de Tecnologia do Produto da Polibrasil, e pelo acompanhamento das atividades desenvolvidas ao longo do trabalho experimental.

Ao engenheiro MSc. Raul San Martin Rivadulla da Polibrasil, pela ajuda constante e pelas dúvidas esclarecidas.

Ao professor Dr. João Batista Baumgartner pela participação efetiva na etapa inicial deste trabalho.

Ao professor Dr. Ramdayal Swarnakar pelas valiosas sugestões.

Ao engenheiro MSc. Estevão Freire, pelo fornecimento de algum material bibliográfico.

Ao professor MSc. Marcelo Silveira Rabello, pelo incentivo e auxílio prestados.

Ao professor Dr. Jean-Pierre Trotignon do ENSAM-França, pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao professor Dr. Gouveia do Laboratório de Termoquímica da UFPB- João Pessoa, por permitir a realização dos espectros de FTIR em seu laboratório.

Ao engenheiro MSc. Nagel Alves Costa pela dedicação durante a fase de digitação da dissertação.

À coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química na pessoa dos professores Dr. Kepler Borges França e Dr^a Odelsia L. Sanches de Alsina, pelas condições oferecidas para a realização desta dissertação.

Aos professores, funcionários e alunos do curso de Pós-graduação em Engenharia Química, em particular as engenheiras Maria do Socorro Silva e Maria Roberta de Oliveira Pinto pela companhia constante.

Ao analista de sistema do Núcleo de Processamento de Dados (NPD) da UFPB/PRAI/CCT, José Jonas de Oliveira.

À Polibrasil S.A. Indústria e Comércio, pela concessão do material plástico utilizado.

À UBM - União Brasileira de Mineração S.A., pela concessão da atapulgita.

Ao Laboratório de Análises Minerais - UFPB/PRAI/CCT, na pessoa do Engenheiro Antônio Tomaz dos Santos pela realização dos ensaios de análise química.

Agradecimento especial ao meu irmão Suedêmio, pelo apoio irrestrito.

RESUMO

Este trabalho trata da influência do procedimento de mistura nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita com teores de carga variando entre 0 a 40% em peso. Utilizou-se extrusão em mono e dupla-rosca. A influência da estabilização térmica da matriz (Polipropileno HF-36 fornecido pela Polibrasil S.A.) nas propriedades mecânicas, térmicas, físicas e termo-mecânicas de compósitos moldados por injeção também foram investigadas. Os resultados mostram que as melhores propriedades foram obtidas para compósitos de polipropileno estabilizado/atapulgita misturados em extrusora dupla-rosca e com teor de carga de 5%, embora bons resultados tenham sido obtidos a teores de carga de até 20%. Os compósitos otimizados em relação à sua formulação e procedimento de mistura foram submetidos a envelhecimento térmico e por intemperismo natural e acelerado. Ficou evidenciado que a atapulgita exerce uma forte influência no envelhecimento destes compósitos e que 1200 horas de envelhecimento por intemperismo natural e 48 horas de envelhecimento térmico e acelerado foram suficientes para tornar as propriedades dos compósitos inadequadas para utilização em serviço. Isto foi atribuído a impurezas (ferro) presentes na carga, capazes de induzir reações foto-químicas secundárias, acelerando a foto-oxidação do polipropileno.

SUMMARY

This work deals with the influence of mixing procedure on the mechanical properties of polypropylene attapulgite composites having 0-40% filler content. Single and twin screw extrusion were employed. The influence of matrix thermal stabilization (Polibrasil's polypropylene HF-36) on the mechanical, thermal, physical and thermo-mechanical properties of injection moulded composites were also investigated. The results show that the best properties were obtained for thermally stabilised polypropylene/attapulgite composites obtained by twin-screw extrusion at 5% filler content, although good results were obtained up to 20% filler content. The composites at ideal formulation and mixing procedure were submitted to natural weathering, thermal and accelerated ageing. It was also shown that attapulgite had a strong effect on the ageing characteristics of the optimized composites and that 1200 hours of natural weathering and 48 hours of thermal and accelerated ageing were enough to render the composite's mechanical properties unfit for service. This was attributed to impurities (iron) present in the filler which are capable to induce secondary photo-chemical reactions, thus accelerating polypropylene photo-oxidation.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL | 4 |
| 2.1 Introdução | 4 |
| 2.2 Polipropileno | 4 |
| 2.3 Cargas Minerais | 6 |
| 2.4 Compósitos Poliméricos | 8 |
| 2.5 Fatores que Afetam as Propriedades de um Compósito | 9 |
| 2.5.1 Características da Carga | 9 |
| 2.5.1.1 Efeito do Tamanho da Partícula | 10 |
| 2.5.1.2 Efeito da Forma da Partícula | 11 |
| 2.5.1.3 Capacidade da Carga Agir como Agente de Nucleação | 13 |
| 2.5.1.4 Capacidade da Carga Aderir a Matriz | 17 |
| 2.5.2 Características do Polímero | 19 |
| 2.5.3 Formulação | 20 |
| 2.5.4 Condições de Processamento | 21 |
| 2.5.4.1 Introdução | 21 |
| 2.5.4.2 Mistura | 21 |
| 2.5.4.3 Moldagem | 24 |
| 2.6 Degradação de Polímeros Sintéticos | 25 |
| 2.6.1 Introdução | 25 |
| 2.6.2 Degradação durante o Processamento | 26 |
| 2.6.2.1 Princípios de Estabilização Térmica e de Processamento | 29 |
| 2.6.3 Degradação durante o Uso Final | 29 |
| 2.6.3.1 Princípios de Estabilização à Luz | 33 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA | 34 |
| 4 METODOLOGIA | 41 |
| 4.1 Materiais | 41 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.2 | Caracterização da Atapulgita | 41 |
| 4.3 | Preparação dos Compósitos | 41 |
| 4.3.1 | Utilização do Polipropileno em Pó HF-36 Não-Estabilizado | 41 |
| 4.3.2 | Utilização do Polipropileno em Pó HF-36 Estabilizado | 42 |
| 4.4 | Caracterização dos Compósitos | 44 |
| 4.4.1 | Caracterização Mecânica | 44 |
| 4.4.2 | Caracterização Térmica | 45 |
| 4.4.3 | Caracterização Termo-Mecânica | 45 |
| 4.4.4 | Caracterização Física | 46 |
| 4.4.5 | Análise Morfológica | 46 |
| 4.4.6 | Espectroscopia no Infravermelho | 46 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 5.1 | Caracterização da Atapulgita | 48 |
| 5.2 | Análise dos Processos de Mistura | 50 |
| 5.2.1 | Caracterização Mecânica | 50 |
| 5.2.2 | Caracterização Térmica | 54 |
| 5.2.3 | Caracterização Termo-Mecânica | 56 |
| 5.2.4 | Caracterização Física | 59 |
| 5.3 | Influência da Estabilização Térmica do Polipropileno | 60 |
| 5.3.1 | Caracterização Mecânica | 60 |
| 5.3.2 | Caracterização Térmica | 63 |
| 5.3.3 | Caracterização Termo-Mecânica | 65 |
| 5.3.4 | Caracterização Física | 67 |
| 5.3.5 | Caracterização Morfológica | 69 |
| 5.4 | Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento dos Compósitos em Estudo | 70 |
| 5.4.1 | Caracterização Mecânica | 70 |
| 5.4.2 | Caracterização Térmica | 73 |
| 6 | CONCLUSÕES | 77 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES | 79 |
| 8 | APÊNDICES | 80 |
| | APÊNDICE 1- Condições de Extrusão e Injeção | 80 |

| | |
|--|----|
| APÊNDICE 2 - Cálculos para Determinação do Grau de Cristalinidade | 83 |
| APÊNDICE 3 - Caracterização Morfológica | 87 |
| APÊNDICE 4 - Programa: Interpolação de Newton com Diferenças Divididas | 89 |
| 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 91 |

1 INTRODUÇÃO

A incorporação de cargas minerais aos materiais poliméricos tem se tornado cada vez mais frequente na indústria de polímeros. As cargas são adicionadas aos plásticos visando melhorar as propriedades térmicas e físico-mecânicas, mudando a aparência superficial e as características de processamento, e em particular reduzindo os custos da composição polimérica. Através desta prática, propriedades físicas e mecânicas tais como dureza e resistência à tração e propriedades térmicas tais como temperatura de cristalização (estabilidade dimensional) e grau de cristalinidade, foram significativamente melhoradas (Sheldon, 1982; Nielsen, 1982; Manson & Sperling, 1976; Seymour, 1974; Mancock & Rosevear, 1978).

Em geral, as propriedades dos produtos moldados dependem da natureza da matriz e da carga, sua concentração e condições de moldagem. As características mais importantes das cargas são o seu tamanho e forma, sua capacidade de agir como agente nucleante para a cristalização e sua capacidade de aderir a matriz (Morales & White, 1988). Diante da grande variedade de matrizes poliméricas, cargas minerais, formulações, condições de processamento e numerosas combinações possíveis, várias possibilidades de modificação das propriedades finais dos materiais podem ser obtidas.

As partículas de cargas apresentam uma grande variedade de forma e composição química. As formas variam de simétricas a irregulares, de esféricas a plaquetas ou fibrosas, e a composição química cobre muitas classes diferentes de cargas minerais, tais como óxidos (alumina), silicatos (talco) e carbonatos (carbonato de cálcio) (Wake, 1971; Olleski & Mohr, 1969).

A necessidade de desenvolver materiais com boa relação propriedades custos tem resultado no estudo da viabilidade e conveniência da utilização de cargas não convencionais. O custo da carga e seu efeito no preço final do compósito afeta fortemente sua escolha. Além disso, fatores como disponibilidade, baixo peso específico, facilidade de moagem e a não abrasividade ou ataque químico no misturador

ou equipamentos de mistura são requisitos de grande relevância na escolha de uma carga (Morales & White, 1988).

A atapulgita é um silicato hidratado de magnésio com substituição isomórfica parcial do magnésio por alumínio e/ou ferro, tendo fórmula ideal $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4.H_2O$ (Santos, 1984) apresenta uma morfologia fibrosa (com diâmetro variando entre 50 e 100Å e comprimento de 1 a 10 μm) com camadas octaédricas descontínuas, na direção da fibra, e tem uma grande concentração de grupos hidroxilas arranjados ao longo das extremidades do octaédro. Estes grupos fornecem os sítios para modificação da estrutura superficial, através de várias reações orgânicas, permitindo a formação de superfícies ativas adequadas para várias aplicações. Estas propriedades aliadas à elevada abundância na região Nordeste e o baixo custo da atapulgita, fornece a motivação para examiná-la como uma carga potencial para compósitos à base de polipropileno moldados por injeção. Ela tem boas propriedades de moldagem e a cor escura não é uma desvantagem, já que muitos produtos aplicados às indústrias automobilística e eletro-eletrônica são pretos devido a incorporação do negro de fumo. Obtem-se um material de cor marrom clara ou escura (dependendo do teor de atapulgita), com excelente homogeneidade de cor, liso e brilhante.

Estudos sobre a utilização da atapulgita como carga para compósitos de matriz termoplástica foram feitos inicialmente por Rabello (1989) que verificou as potencialidades da atapulgita, como elemento de reforço para o polipropileno e fez uma análise comparativa de algumas propriedades de compósitos de polipropileno/atapulgita com propriedades de outros compósitos de polipropileno comumente utilizados. Rabello fez também estudos sobre a influência da taxa de deformação no ensaio de tração, tratamentos superficiais da atapulgita com ácido clorídrico e efeito do tratamento térmico de recozimento nas propriedades de compósitos moldados por compressão. Laranjeira (1992) estudou o efeito da incorporação da atapulgita tratada com um agente de acoplamento (titanato) nas propriedades mecânicas de compósitos à base de polipropileno moldados por injeção.

Silva (1992) estudou o efeito da incorporação de atapulgita tratada com ácido clorídrico e ácido nítrico nas propriedades mecânicas de compósitos à base de polietileno de baixa densidade moldados por compressão. Até o momento não foi investigado os efeitos da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno.

O objetivo deste trabalho foi portanto:

Estudar os efeitos da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno HF-36 estabilizado termicamente, provenientes do melhor método de mistura e concentração ideal de atapulgita, sob condições ambientais natural e acelerada. Para tanto, foi necessário inicialmente:

Avaliar a qualidade do procedimento de mistura empregado (através da extrusão em mono-roscas e dupla-roscas), utilizando o polipropileno HF-36 não estabilizado como matriz e a atapulgita como carga.

Analisar a influência da estabilização térmica do polipropileno HF-36 e estabelecer o teor ótimo de carga a ser incorporado à matriz polimérica visando desenvolver compósitos com boas propriedades térmicas, físicas, mecânicas, e termo-mecânicas, adequadas para aplicações de peças moldadas por injeção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 Introdução

Este capítulo foi dividido em cinco partes. A primeira inclui uma descrição geral das propriedades químicas, físicas e mecânicas do polipropileno. A segunda parte trata dos principais tipos de cargas minerais incorporadas a termoplásticos. Na terceira foram incluídos conceitos básicos sobre compósitos. A quarta discute os principais fatores que afetam as propriedades de um compósito, descrevendo-se sobre os mais relevantes: características da carga (efeito do tamanho e forma de partícula, capacidade da carga aderir a matriz e agir como agente de nucleação), características do polímero, formulação e condições de processamento. A quinta trata da degradação dos polímeros sintéticos durante seu processamento e uso final. Portanto, o objetivo deste capítulo é apresentar as principais publicações sobre o tema abordado, de forma a embasar teoricamente o leitor e facilitar a compreensão e discussão dos resultados desta dissertação.

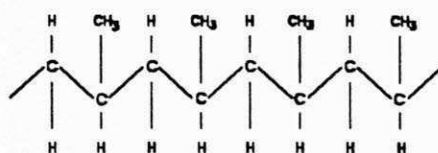
2.2 Polipropileno

As poliolefinas e as resinas vinílicas, constituem uma importante família de termoplásticos, tendo em comum a constituição básica de sua estrutura molecular, representada pela fórmula $(-CH_2-CHX-)_n$, onde X representa um radical monovalente e n indica o grau de polimerização. As resinas de maior interesse prático desta família são o polietileno, o polipropileno, o poli (cloreto de vinila), o poliestireno e o poli (acetato de vinila) (Blass, 1988).

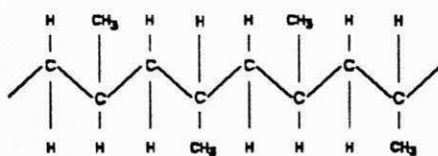
O polipropileno é um termoplástico semi-cristalino, produzido pela polimerização do monômero propileno na presença de um sistema catalítico estéreo-específico. Este tipo de sistema catalizador permite controlar a posição na qual

cada unidade monomérica é ligada a seguinte, dando origem à construção de longas cadeias nas quais o grupo metila da molécula de propileno se coloca de forma espacialmente ordenada, gerando estruturas iso ou sindiotáticas, dependendo do sistema catalizador e das condições experimentais empregadas.

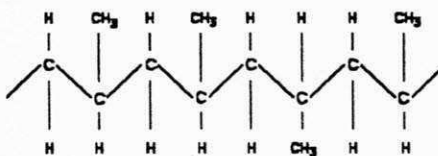
O polipropileno pode apresentar várias taticidades:



Isotático



Sindiotático



Atático

mas a estrutura predominante no polipropileno comercial é a forma isotática, embora haja também a presença de pequenas quantidades de estruturas diferentes (sindiotática e atática). O polipropileno isotático tem uma grande tendência para cristalizar (devido a sua estereoregularidade) e portanto, apresenta elevada densidade, baixa solubilidade e baixa transparência em relação aos polipropilenos sindiotático e atático (Machion & Simielli, 1980).

O polipropileno é um dos polímeros mais populares para a moldagem por injeção. Sua grande importância industrial é devido a elevada resistência química, elevada resistência a água, baixa densidade (cerca de $0,905\text{g/cm}^3$) e boa relação propriedades/custos. Apesar destas boas propriedades quando comparadas a outros termoplásticos, o uso do polipropileno puro é restrito. O átomo de hidrogênio associado ao carbono terciário presente na unidade de repetição do polipropileno é muito reativo, principalmente na presença de metais de transição como ferro, cobre e níquel (Machion & Simielli, 1980). É neste átomo reativo que por ação catalítica de metais, luz e/ou calor podem ser iniciadas uma série de reações químicas que levam à cisão e/ou reticulação da cadeia polimérica. Portanto, aditivos como antioxidantes, antiácidos, estabilizantes, entre outros, são usados para evitar ou retardar a degradação dos termoplásticos causada pela oxidação, pelo calor e pela radiação ultravioleta e para neutralizar resíduos de catalizador que podem acelerar o processo de degradação como visto por Guedes & Filkauskas (1986).

Algumas outras desvantagens tais como baixa dureza, baixa temperatura de distorção térmica e elevada retração do moldado podem ser melhoradas através da incorporação de cargas minerais, elevando o polipropileno aos padrões de desempenho de plásticos de engenharia e ampliando suas faixas de aplicação.

2.3 Cargas Minerais

As cargas minerais têm se tornado verdadeiros elementos funcionais para incorporação em polímeros e apresentam muitas propriedades específicas que tem sido estudadas por muitos autores (Lusis et al., 1978; Padawer & Beecher, 1970; Trotignon et al., 1982; Demdoun & Trotignon, 1989). O elevado crescimento do consumo de cargas minerais é o resultado da substituição de materiais não poliméricos por compósitos com estes tipos de cargas; sendo os segmentos mais representativos os das indústrias automobilística, eletroeletrônica e de utensílios domésticos (appliances) (Schober, 1991).

Cargas são substâncias insolúveis, não voláteis e inertes ao polímero na faixa da temperatura de processamento do mesmo. Elas podem ter muitas funções, por exemplo, introduzir variações no volume, aumentar as propriedades mecânicas, térmicas ou termo-mecânicas e diminuir os custos do produto final. Podem ser classificadas como ativas, semi-ativas e inertes, embora as diferenças entre as várias classes não possam ser rigorosamente fixadas. Assume-se geralmente que o grau de atividade é influenciado pelas forças de interação entre o polímero e a carga (Mushack et al., 1991).

As principais cargas minerais utilizadas em materiais poliméricos são à base de silicatos, carbonatos e óxidos.

A principal fonte de silicatos usados como cargas em polímeros é a caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$). Sua estrutura é lamelar e o tamanho médio das partículas encontra-se em torno de 1 e 5 micra.

Outro silicato natural é o talco. Este é um silicato de magnésio lamelar ($3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$) é comercialmente disponível com tamanho médio de partícula entre 2 e 15 microns. Dependendo do tamanho da partícula, o talco pode ser uma carga variando entre ativa e semi-ativa. Ele é largamente utilizado como carga para termoplásticos devido às suas características de processamento como baixa abrasividade, facilidade de incorporação e baixo custo, além de ser nucleante ao PP.

Além destes, existem também silicatos interessantes para o uso em termoplásticos como a sílica pura (SiO_2), uma carga do tipo inerte devido a área superficial ser muito menor que $5m^2/g$ e a volastonita, um silicato de cálcio ($CaSiO_3$) cujas partículas têm forma acicular e razão de aspecto típica de 15:1.

Dentre os carbonatos o mais utilizado é o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e pode ser considerado como uma carga inerte, barata, capaz de facilitar o processamento (Schober, 1991).

As micas ocorrendo naturalmente tais como flogopita e moscovita foram também largamente estudadas como cargas potenciais para termoplásticos (Busigin et al., 1983; Chiang & Yang, 1988; Xavier & Sharma, 1986; Faulkner, 1988; Adur et al.,

1989). A mica moscovita é geralmente incolor e a mica flogopita marrom escura. Quando delaminada em finas plaquetas com elevada razão de aspecto, a mica pode aumentar significativamente o módulo dos compósitos. Em comparação com outras cargas na forma de plaquetas (lamelar) tais como talco e caulinita, a mica pode levar à compósitos com módulo de flexão muito maior; provavelmente devido ao fato de que suas partículas apresentam uma razão de aspecto muito elevada. A razão de aspecto para a mica é da ordem de 50 a 120 (Fenton & Hawley, 1982), embora razões de aspecto da ordem de 200 tenham sido registradas (Lusis et al., 1973).

A sepiolita, um silicato hidratado de magnésio, com fórmula composicional ideal $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8 H_2O$, tem morfologia fibrosa com camadas octaédricas descontínuas com canais abertos estendidos longitudinalmente na direção da fibra, é também uma carga mineral de interesse para a indústria de polímeros, e tem sido amplamente estudada por Acosta et al. (1986 a-d).

A atapulgita, um silicato hidratado de magnésio, com fórmula ideal $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot H_2O$ (Santos, 1984), e diâmetro médio variando entre 50 e 100 Å e comprimento de 1 a 10 μm , foi inicialmente estudada como carga potencial para termoplásticos por Rabello (1989), Laranjeira (1992) e Silva (1992). Esta carga é de interesse para a indústria de polímeros, principalmente nos segmentos automobilístico e eletroeletrônico, devido a fatores como abundância na região Nordeste, baixo custo, disponibilidade e boas propriedades térmicas e físico-mecânicas que confere ao produto final.

2.4 Compósitos Poliméricos

Compósitos são definidos como uma combinação física de dois ou mais materiais para produzir um sistema multifásico com propriedades diferentes dos componentes individuais, onde cada substituinte permanece com suas características (Feldman, 1990; Flinn & Trojan, 1981). Um compósito polimérico é constituído por uma fase contínua, ou matriz polimérica, e uma fase dispersa que é a carga, que pode

ser de diferentes formas estruturais: esférica (particulada), lamelar (plaqueta) e fibrosa ou acicular (cilíndrica). Os componentes de um compósito não devem dissolver-se, ou fundir-se na faixa de temperatura de processamento do polímero (Castellanos, 1987).

Nos últimos anos, a incorporação de cargas ao polipropileno tem aumentado, principalmente em aplicações onde grande rigidez e estabilidade dimensional à elevadas temperaturas são requeridas. Além do mais, elevado módulo específico e resistência específica, em relação aos materiais tradicionais como os metais, são obtidos pela incorporação de cargas a polímeros. Isto é um fator de grande importância principalmente na indústria de transportes onde redução no peso resulta em grande eficiência e economia de energia (Hull, 1981).

Assim, da mesma forma que os copolímeros possibilitam o polipropileno estender suas aplicações em temperaturas de serviço abaixo de zero, os compósitos à base de polipropileno são largamente usados em aplicações onde temperaturas elevadas são requeridas (Reeves, 1975).

O grande interesse em compósitos à base de polipropileno se refere a aplicações onde os metais não devem ser usados, seja devido a ambientes corrosivos, seja devido a ambientes onde se requer elevada resistência, módulo específicos e estabilidade dimensional à elevadas temperaturas

2.5 Fatores que Afetam as Propriedades de um Compósito

Dentre os vários fatores que afetam as propriedades de um compósito pode-se citar como mais relevantes: características da carga, características do polímero, formulação e condições de processamento.

2.5.1 Características da Carga

As características da carga que exercem maior influência nas propriedades do compósito, são a constituição química e mineralógica e o tamanho e forma da

partícula. A constituição química e mineralógica são muito importantes, já que elas têm efeito na afinidade com o polímero e sua eficiência em nuclear polímeros cristalizáveis. A adesão polímero-carga, a morfologia cristalina e o grau de cristalinidade dos compósitos dependerá destes fatores.

2.5.1.1 Efeito do Tamanho da Partícula

O tamanho das partículas de carga afeta significativamente as propriedades mecânicas e reológicas dos materiais compósitos.

As vantagens no uso de cargas particuladas de pequenos tamanhos são numerosas. Partículas de carga pequenas, proporcionam uma maior eficiência na interação polímero-carga devido suas grandes áreas superficiais. Assim, em geral a resistência aumenta com a diminuição do tamanho de partícula (Busigin et al., 1983).

A área superficial de uma carga pode ser aumentada pela redução do tamanho da partícula ou aumento da rugosidade e porosidade. Este aumento proporciona um maior número de sítios ligantes e se consegue bons níveis de resistência devido a uma adsorção mais eficiente e até difusão das macromoléculas na estrutura da carga, permitindo o agarramento mecânico (Manrich, 1982). Por outro lado, se as partículas apresentarem tamanhos muito pequenos, menores que $1\mu\text{m}$, elas tendem a interagir fortemente e se aglomerar. Segundo Ferrigno (1978) e Bigg (1983) quando as partículas tornam-se muito pequenas os campos de força (forças de Van der Waals, forças de pontes de hidrogênio, forças eletrostáticas e de dipolo-dipolo) tornam-se mais eficientes; daí a sua tendência a formarem aglomerados.

Dolokova (1977), Alter (1965) e Hardy (1983) estudaram o efeito do tamanho das partículas de carga no módulo elástico de compósitos poliméricos, e os resultados mostraram um aumento no módulo elástico com o decréscimo do tamanho de partículas. A explicação para isto se baseia na hipótese da forte adesão entre a matriz e a carga, quando as cargas são de tamanhos pequenos.

A influência do tamanho de partícula na resistência à tração foi também largamente estudada. Geralmente, a resistência à tração aumenta quando o tamanho

das partículas diminui. Segundo a teoria de Griffith, partículas grandes aumentam a probabilidade de ocorrência de grandes falhas após molhamento, o que diminui a resistência à tração. Resultados interessantes sobre o assunto foram apresentados por Alter (1965).

A resistência ao impacto é uma propriedade controlada pela iniciação e propagação de falhas na estrutura, como estabelecido por Young (1986). Assim, o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas de carga são variáveis as quais influenciam na resistência ao impacto do material. As partículas grandes devem concentrar uma maior quantidade de tensões, levando a uma menor resistência ao impacto do compósito final.

O estudo do comportamento reológico de sistemas bifásicos é de grande importância na interpretação do desempenho do fluxo durante a fabricação de materiais compósitos. Fenômenos tais como inchamento, queda de pressão, vazão e instabilidade de fluxo dependem da viscosidade e elasticidade das suspensões (Clegg & Collyer, 1986).

É sabido que a adição de partículas de carga a uma matriz polimérica causa um aumento da viscosidade do sistema, reduzindo a elasticidade e conseqüentemente o inchamento após a extrusão. Sendo este efeito mais pronunciado com a diminuição do tamanho de partículas de carga.

O efeito do tamanho de partículas na viscosidade de suspensões foi discutido por White (1982) em uma revisão do comportamento reológico de polímeros com elevada concentração de carga e por Bigg (1982) que observou um aumento da viscosidade do sistema com diminuição do tamanho de partículas e atribuiu isto a tendência que as partículas de pequenos tamanhos têm para formar aglomerados de estrutura reticulada, sendo portanto necessário uma elevada energia por unidade de volume, para romper esta estrutura, como mostrado por White et al. (1980).

2.5.1.2 Efeito da Forma da Partícula

As formas das partículas variam de simétricas a irregulares, esféricas, lamelares (plaquetas) e mesmo fibrosas ou aciculares. Quando incorporadas a

polímeros, estas partículas têm grandes efeitos nas propriedades térmicas e físico-mecânicas dos compósitos obtidos. Alguns autores consideram que a forma das partículas determina se elas agirão como cargas ativas, semiativas ou inertes. A forma das partículas de carga é geralmente representada por sua razão de aspecto, ou seja, a razão entre a maior e a menor dimensão da partícula.

A influência da razão de aspecto das partículas de carga nas propriedades mecânicas dos materiais compostos foi extensivamente estudada. Como mostra a representação esquemática da Figura 1, compósitos com fibras curtas e com cargas na forma de plaquetas, representam um estado intermediário entre os compósitos com cargas esféricas (particuladas) e fibras contínuas. Os compósitos com cargas esféricas representam um caso extremo para o qual a razão de aspecto é igual a unidade, enquanto os compósitos contendo fibras longas, podem geralmente ser considerados como tendo uma razão de aspecto infinita. Entre estes limites estão os compósitos com fibras curtas e com cargas na forma de plaquetas (Richardson, 1977).

Compósitos com cargas esféricas (razão de aspecto aproximadamente igual a unidade) não apresentam boa resistência mecânica já que a carga aplicada não é transmitida diretamente para a inclusão, e quando a falha ocorre a mesma será ou na interface ou na matriz (assumindo-se que as partículas de carga são mais fortes do que a matriz). No outro extremo, quando a razão de aspecto tende a infinito, é possível assumir que a fibra e a matriz apresentam a mesma deformação, sendo a carga aplicada dividida entre as duas fases em proporções relativas à área da seção transversal e ao módulo elástico. Neste caso, pode-se notar que a incorporação de um elevado teor de fibra de elevada resistência e elevado módulo a uma matriz plástica, torna possível se fazer uso de sua resistência e dureza. No caso intermediário, fibras curtas e plaquetas, embora a carga seja aplicada diretamente à matriz, ela pode ser dividida com as fibras curtas ou plaquetas, desde que a ligação ou a fricção interfacial entre a matriz e as fibras seja suficientemente elevada para permitir a transferência de tensão da matriz para as fibras ou plaquetas. Assim sendo, em geral o módulo e a resistência à tração

aumentam e a resistência ao impacto diminui com o aumento da razão de aspecto da carga (Richardson, 1977).

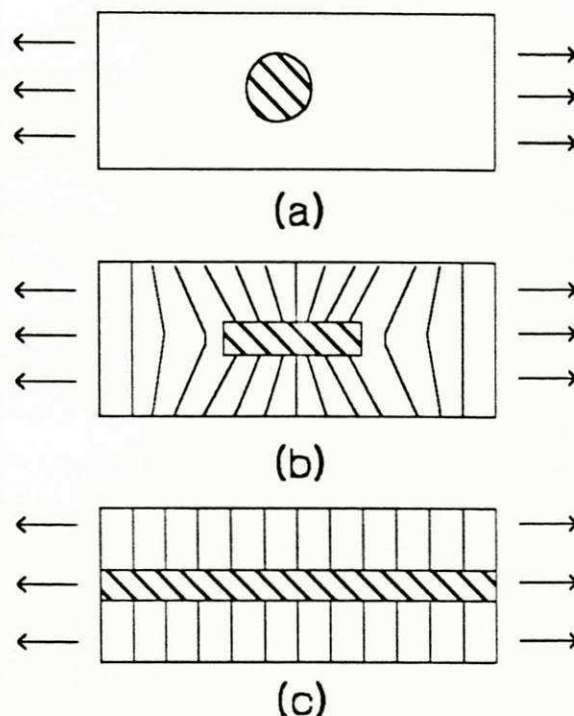


Figura 1. Efeito da razão de aspecto na distribuição de tensão: (a) partícula sólida rígida, $\frac{l}{d} = 1$; (b) fibra rígida curta, $\frac{l}{d} = 10$ à 1000 ; (c) fibra rígida contínua, $\frac{l}{d} = \infty$.

2.5.1.3 Capacidade da Carga Agir como Agente de Nucleação

O processo de cristalização de polímeros pode ser descrito como envolvendo duas etapas principais: nucleação e crescimento. Dois tipos de nucleação podem ser identificados: A nucleação homogênea e a heterogênea. Na nucleação homogênea, ou espontânea, ocorre uma agregação e orientação espontânea das moléculas no fundido devido às flutuações de temperatura que possibilitam continuamente a formação e desaparecimento dos aglomerados moleculares. Neste caso, a energia necessária para a nucleação é fornecida pelo superresfriamento (diferença entre a temperatura de fusão e

a de cristalização). Por outro lado, a nucleação heterogênea origina-se da presença de corpos estranhos, por exemplo, resíduos de catalizador, antioxidantes, cargas ou agentes de nucleação específicos, que servem como núcleos de cristalização, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo global de cristalização. A partir desta observação passou-se a tentar introduzir no material determinadas substâncias com a função de atuarem como núcleos heterogêneos: os agentes de nucleação (Cole & Pierr, 1978; Binsbergen, 1970).

Em geral acredita-se que a nucleação heterogênea é mais provável de ocorrer por ser termodinamicamente favorável, uma vez que parte da energia necessária à nucleação será fornecida pelo nucleante, requerendo assim um menor nível de superresfriamento. Em outras palavras, a nucleação heterogênea prescinde de grandes decrescimos de temperatura para que a energia de ativação necessária à nucleação seja atingida.

A adição de pequenas quantidades de agentes de nucleação tem sido usada pela indústria de polímeros para aumentar deliberadamente o número de núcleos de cristalização, e obter esferulitos com tamanhos controlados, produzindo materiais transparentes e brilhantes. Além disso, o grande interesse industrial da nucleação heterogênea, não está visando apenas às propriedades conferidas aos produtos, mas também à diminuição dos ciclos de produção. As composições com estes aditivos apresentam maiores temperaturas de cristalização. Isto significa que produtos moldados por injeção, por exemplo, podem ser retirados mais quentes dos moldes sem problemas de empenamento pois cristalizam a temperaturas mais elevadas. Os resultados são portanto diminuição da etapa de resfriamento (a mais longa do ciclo de injeção), maior estabilidade dimensional do produto, melhor brilho e menor incidência de defeitos de chupagem (Mills, 1986).

Os agentes de nucleação, em geral, são sólidos quimicamente inativos e insolúveis no polímero, podendo ser de natureza orgânica ou inorgânica; amorfos ou cristalinos. Sua temperatura de fusão seguidamente é superior à da matriz polimérica e pode ou não ser molhados pelo polímero. Alguns autores, Kargin et al. (1967)

consideram que certos líquidos agem como agentes de nucleação. Uma grande quantidade de cargas minerais comumente usadas, tais como sílica, argila, talco e mica, agem como agentes de nucleação para polímeros semicristalinos, como mostra Ibbotson & Sheldon (1979), aumentando a velocidade de cristalização e a temperatura de cristalização (T_c) do polímero. Por outro lado, algumas cargas minerais provocam efeito oposto na velocidade de cristalização de polímeros semicristalinos, como observado por Kennedy et al. (1983). Isto é atribuído a um aumento da viscosidade do sistema influenciando na mobilidade dos segmentos poliméricos cristalizáveis, podendo causar uma diminuição da velocidade de cristalização se o fator viscosidade for suficientemente alto para superar o efeito acelerador do fator nucleante.

A principal forma morfológica dos polímeros é a formação esferulítica que consiste de cristalitos que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si (intra e interesferuliticamente) por moléculas atadoras, isto é, moléculas que participam de mais de um cristalito, unindo-os. Os esferulitos são de grande importância prática pois são as formas obtidas em muitos processos de transformação de plásticos. A grande dependência do processo de cristalização com a etapa de nucleação reflete também a influência desta etapa nas propriedades dos polímeros e nos ciclos de produção industrial para os polímeros cristalizáveis (Tager, 1978).

A inclusão de agentes de nucleação aos polímeros fundidos afeta o grau de cristalinidade, o tamanho dos esferulitos, espessura lamelar, formas cristalinas e uniformidade da estrutura. O efeito mais evidente, é uma redução no tamanho dos esferulitos, pois o número de núcleos presentes durante a cristalização determinará o tamanho final do esferulito (Clegg & Collyer, 1986).

Narh et al. (1980) estudaram o efeito da densidade de núcleos na cinética de cristalização, morfologia e propriedades térmicas de polietileno cristalizado durante o resfriamento. Mostraram que o número de núcleos de cristalização influencia o tamanho dos esferulitos e a espessura lamelar, o que tem efeito no comportamento de fusão do material. Medidas de DSC foram feitas para determinar as temperaturas de

fusão e cristalização. Ficou evidenciado que o tamanho dos esferulitos decresce e a espessura lamelar aumenta com a densidade de núcleos. Amostras com elevada densidade de núcleos têm também mostrado elevadas temperaturas de cristalização e fusão, quando cristalizadas a taxas de resfriamentos constantes.

Uma teoria para explicar a influência das partículas de carga na microestrutura e propriedades dos compósitos poliméricos tem sido proposta por Solomko (1970). O aumento no grau de cristalinidade é explicado por Grigoriev et al. (1973), como sendo devido ao fato de que polímeros com agentes de nucleação cristalizam à elevadas temperaturas e que à elevadas temperaturas as moléculas poliméricas têm uma elevada flexibilidade e mobilidade, produzindo cristalitos grandes e mais perfeitos, que devem aumentar a quantidade total da fase cristalina.

O grau de cristalinidade é provavelmente o fator microestrutural que tem maior influência nas propriedades mecânicas de polímeros não carregados. É sabido que a resistência à tração e o módulo de flexão aumentam e a resistência ao impacto diminui com o aumento da cristalinidade. Por outro lado, a presença de cargas em uma matriz polimérica também influencia o grau de cristalinidade e conseqüentemente as propriedades mecânicas do polímero, como visto por Grigoriev et al. (1973). Seus estudos mostraram que para o sistema polipropileno sílica, o grau de cristalinidade e a espessura lamelar atingiram um máximo à baixas concentrações de carga e diminuíram a medida que a concentração de carga aumentava. A resistência à tração também atingiu um máximo à baixas concentrações de carga e diminuiu a medida que a concentração foi aumentada. Este comportamento foi atribuído ao fato de pequenas adições de carga iniciarem a cristalização a temperaturas elevadas, levando a formação de cristais maiores e mais perfeitos. A diminuição do tamanho dos cristalitos com o aumento da concentração de carga é atribuído à diminuição da flexibilidade e mobilidade das cadeias poliméricas, pois as cargas não fundem e bloqueiam a livre movimentação das cadeias poliméricas.

O efeito nucleante de uma carga pode ser avaliado por várias técnicas sendo que, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) é a mais amplamente utilizada pela

facilidade de manuseio experimental, quanto por ser uma técnica muito poderosa para a determinação do grau de cristalinidade.

2.5.1.4 Capacidade da Carga Aderir a Matriz

Materiais compósitos constituem de pelo menos duas fases distintas que, inevitavelmente, são separadas por uma interface ou região interfásica. A influência desta região nas propriedades do compósito final é significativa (Richardson, 1977). A estrutura da interface carga-matriz afeta fortemente as propriedades físicas e mecânicas dos materiais compósitos. Em particular as grandes diferenças entre as propriedades elásticas da matriz e das cargas são comunicadas através da interface ou, em outras palavras, as tensões agindo na matriz são transferidas para as cargas através da interface.

A interface é um fator dominante nas propriedades de tenacidade na fratura de materiais compósitos e em suas respostas para ambientes corrosivos e aquosos. Materiais compósitos com interfaces fracas têm resistência e dureza relativamente baixas, mas uma elevada resistência a fratura, ao passo que materiais com interfaces fortes têm elevada dureza e resistência e baixa resistência ao impacto. Atribui-se o aumento na resistência à tração às transferências de tensões através da interface como resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz (Morley & Millman, 1974). Segundo estes autores, existe um valor máximo de tensão de cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, que depende de efeitos de fricção. O efeito está relacionado com a facilidade de descolagem (debonding) e destacagem (pull-out) das cargas (fibras) da matriz durante a propagação de fissuras (Hull, 1981).

Numerosos estudos foram conduzidos nos últimos anos para investigar o efeito da interface polímero-carga no comportamento de compósito (Richardson, 1977). Ficou evidenciado (Piggott, 1986) que a rigidez e a resistência de um compósito são propriedades governadas pela resistência da interface, visto que, é através da interface que ocorre uma eficiente transferência de tensão da matriz para a carga. Considera-se

que a falha de um compósito origina-se da quebra da interface, e não devido a quebra de um dos componentes (Richard et al., 1985).

O estado da interface polímero-carga depende das interações que incluem forças interfaciais entre partículas de carga e cadeias poliméricas, orientação de cadeias nas vizinhanças da superfície da partícula e cristalização. Com base nisto a adesão carga-matriz pode ser atribuída a cinco mecanismos principais: adsorção e molhamento, interdifusão, atração eletrostática, ligações químicas e adesão mecânica (Hull, 1981).

A natureza da interface polímero-carga depende portanto do mecanismo de adesão. Assim, três casos extremos podem ser atingidos: o polímero pode não molhar a carga totalmente (como no caso onde a matriz apenas rodeia a carga), o polímero pode molhar a carga (e está ligado a ela através de ligações fracas tais como forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio) ou ele pode ser fortemente ligado as partículas através de ligações químicas.

Alguns autores acreditam que dependendo da natureza eletrostática da carga e do polímero, deve ser possível obter compósitos com boa adesão entre as fases. Acreditam que adesão significativa ocorre quando a carga e o polímero constituem um par doador-aceptor, como nos sistemas ácido-base ou sistemas com pontes de hidrogênio (Plueddermann, 1978). Assim, uma das maneiras de se conseguir boa adesão entre a carga e o polímero é através da escolha correta do par carga-polímero. Porém, o aumento da área superficial específica das partículas de carga, a modificação da natureza química do polímero e o tratamento superficial da carga, são também formas de se melhorar a adesão entre a carga e a matriz.

Com o uso de agentes de acoplamento, surfactantes e muitos tipos de tratamentos superficiais, a natureza da interface carga-matriz pode ser modificada visando provocar molhamento, adsorção ou mesmo reações químicas entre a carga e o polímero. Os tratamentos podem ser classificados como: a) agentes surfactantes, b) agentes de dispersão, c) agentes de acoplamento, dependendo da natureza da modificação que eles conferem à superfície das partículas de carga. O elevado número de novos agentes de acoplamento que tem se tornado disponível nos últimos anos é

uma indicação de sua importância para a indústria de polímeros (Inoue & Kohama, 1975).

Agentes químicos tais como silanos e titanatos são bem estabelecidos como agentes de acoplamento, embora muitos outros tipos como ceras de parafina clorada, derivados de ácidos carboxílicos e modificadores poliméricos tenham sido largamente usados. Entretanto, a adição destes agentes encarecem muito o produto final e só devem ser usados em quantidades mínimas.

2.5.2 Características do Polímero

As principais características dos polímeros são sua estrutura química (forças de ligação inter e intramoleculares), peso molecular, distribuição de peso molecular, grau de cristalinidade e presença de aditivos, o que influencia as propriedades de adesão polímero-carga no compósito final (Ogorkiewicz, 1974).

Existem vários tipos de polímeros desenvolvidos para atender aos diversos processos de transformação e às necessidades de amplas faixas de aplicações finais. Para se obter um determinado desempenho, é importante a escolha do tipo adequado de polímero. Na prática isto envolve a escolha entre homopolímeros e copolímeros; a definição do índice de fluidez e a seleção dos aditivos adequados. Os copolímeros oferecem maior resistência à baixas temperaturas do que os homopolímeros em aplicações, tais como caixas e garrafeiras. O uso dos copolímeros dão um toque macio a filmes e fibras. Por outro lado, os copolímeros têm um maior custo de produção do que os homopolímeros e esse fator deve ser levado em consideração quando da escolha do material a ser empregado.

Feita a opção por homopolímero ou copolímero, a variável seguinte a definir é o índice de fluidez. A escolha dependerá do processamento a ser usado: por exemplo, um polímero com baixo índice de fluidez é preferível na moldagem por sopro e na produção de tubos ou filmes resfriados por ar, enquanto que altos índices de fluidez são indicados para processos que requerem boa fluidez, como a moldagem por injeção de secções finas.

Polímeros, como o polipropileno, não se encontram na forma pura, ou seja, o polipropileno incorpora aditivos para melhorar seu desempenho, evitando efeitos sinérgicos negativos, que podem ocorrer nas diversas fases do seu ciclo de vida. Estes aditivos servem para melhorar a estabilidade térmica, a resistência a raios ultra violeta, as qualidades antiestáticas e retardamento de chama, entre outros (Machion & Simielli, 1980). A escolha dos tipos de aditivos é também função da aplicação a que se destina o produto final.

2.5.3 Formulação

Existem muitos fatores de formulação que influenciam as propriedades finais dos compósitos. Dentre estes fatores, a concentração de carga é provavelmente uma das principais variáveis a ser considerada quando uma nova carga mineral é avaliada no desenvolvimento de um compósito.

O nível ótimo de carga para cada sistema polímero-carga dependerá de vários fatores, tais como aplicação final do compósito, custo da carga e do polímero e fração máxima de empacotamento da carga. A aplicação final do compósito determinará a importância relativa de cada propriedade mecânica, embora um balanço perfeito entre o aumento do módulo e a deterioração da tenacidade deva ser atingido. O custo tem também uma influência no nível ótimo de carga, porque para cada sistema polímero-carga existe um diferente nível de cargas onde a economia obtida com a substituição de resinas caras por cargas baratas é compensada pelo custo do compósito.

Partículas de carga à elevadas concentrações geralmente têm uma grande tendência a formar aglomerados ou uma estrutura reticulada. A proximidade das partículas aumenta o efeito das forças de atração que existe entre elas. Também, acima de uma certa concentração de carga, o recobrimento da carga pelo polímero é incompleto, o que gera concentração de tensão excessiva e conseqüentemente fragilização do material (Lee, 1985).

A adição de partículas de carga a uma matriz polimérica leva ao crescimento de fissuras visto que partículas de carga concentram tensões e como tal,

fornece ao material compósito sítios potenciais para o crescimento de fissuras. Consequentemente, na maioria dos casos, a sua presença deve diminuir a resistência ao impacto do compósito e aumentar a probabilidade de ocorrência de fratura frágil, a uma certa temperatura (Manson & Sperling, 1976). O efeito da concentração de carga na resistência à tração no escoamento, de materiais compósitos, é visto geralmente como uma diminuição desta propriedade com o aumento da concentração de carga. Outra propriedade que diminui com o aumento da concentração de carga é o alongamento no escoamento. Isto é explicado com base na variação estrutural (cristalinidade e morfologia) da matriz provocada pela carga (van Schooten et al., 1961).

2.5.4 Condições de Processamento

2.5.4.1 Introdução

As propriedades térmicas, físicas, mecânicas e termo-mecânicas de materiais compósito são fortemente afetadas pelas condições de processamento a que os mesmos são submetidos. Isto porque a qualidade do compósito final é função, dentre outros requisitos, do comprimento e distribuição de comprimento das fibras e do grau de dispersão destas na matriz polimérica. A otimização destes requisitos é atingida quando da eficiente mistura e moldagem dos componentes.

2.5.4.2 Mistura

Mistura é um método usado para introduzir cargas e aditivos à matriz polimérica antes da moldagem dos componentes. Esta etapa tem um efeito marcante nas propriedades dos materiais moldados.

A seleção da técnica de mistura apropriada depende muito do comprimento, razão de aspecto, distribuição granulométrica e do grau de dispersão das cargas na matriz. Um dos métodos de mistura mais largamente usados comercialmente envolve o uso de extrusoras mono-rosca ou dupla-rosca (Wolff, 1988; Folkes, 1982), para misturar

carga e matriz polimérica e produzir um extrusado, que pode ser cortado na forma de grânulos aproximadamente esféricos (pellets) utilizados para a moldagem por injeção. A mistura em extrusora dupla rosca proporciona um melhor controle do cisalhamento e da temperatura (Clegg & Collyer, 1986).

Um cuidadoso controle das condições de mistura pode levar a um eficiente molhamento das cargas pela matriz; a uma dispersão uniforme das cargas e portanto à ausência de aglomerados de cargas não dispersas e a manutenção do tamanho das partículas (fibra) de maneira a permitir uma boa transferência de tensão da matriz para as cargas. A boa dispersão das partículas na matriz é portanto uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto moldado. Entretanto, tentativas para se obter boa dispersão das cargas leva também à cargas com pequena razão de aspecto por trituração das cargas durante o processo (Clegg & Collyer, 1986). Assim, mistura insuficiente pode levar a carga com elevada razão de aspecto mas com pobre dispersão na matriz e mistura excessiva a boa dispersão da carga na matriz mas à quebra excessiva das cargas (razão de aspecto muito pequena) e degradação do polímero (e também ao consumo de mais energia do que a necessária). A operação de mistura bem sucedida deve levar à boa dispersão de carga, evitando a sua aglomeração e ao mesmo tempo evitando a degradação da matriz e à redução excessiva da razão de aspecto da carga. Segundo McNally et al. (1978), boa dispersão resulta em uma interface forte, a qual pode levar a um compósito altamente resistente mesmo que o comprimento da fibra seja degradado. Esta resistência está relacionada com o melhor molhamento das cargas pela matriz e a ausência de microvazios, como detectado por Darlington & Smith (1975).

Macroscopicamente, o estado de dispersão da carga dependerá do procedimento de mistura adotado. Contudo, microscopicamente, o estado de dispersão também dependerá da natureza da carga e do polímero. Partículas de carga com elevada energia superficial terão uma grande tendência à formar aglomerados. Além disso, se o polímero não molhar completamente as partículas, sua capacidade de evitar a formação de aglomerados durante o processamento será nitidamente reduzida.

A dispersão também dependerá do tamanho e concentração das partículas de carga. As pequenas dimensões das partículas aumentam a variação de densidade específica e tornam mais severa a sua aglomeração. As partículas tendem a formar aglomerados visando minimizar a energia livre do sistema. Por outro lado, a elevada concentração de cargas provoca um aumento da área superficial total das partículas e, por conseguinte haverá menor quantidade de polímero para molhá-las. O número de aglomerados por unidade de volume de material pode ser elevado, o que influencia às propriedades do compósito, como mostrado por Nielsen (1982).

Como dito anteriormente, as condições de mistura envolvendo altas taxas de cisalhamento, por vezes necessárias à boa dispersão da carga, podem causar cisão das cadeias e reduzir o peso molecular da matriz polimérica (Hornsby & Sothern, 1984). Outro efeito do cisalhamento é originar locais super-aquecidos na massa polimérica, levando à degradação significativa da matriz, conforme reportado por Billingham & Calvert (1978).

É sabido que o peso molecular pode afetar marcadamente as propriedades mecânicas de um polímero. Em geral, as propriedades mecânicas se deterioram quando o peso molecular diminui. Entretanto, este efeito só é significativo abaixo de um valor limite de peso molecular (Nunes et al., 1982).

Polímeros semi-cristalinos tais como o polipropileno (PP) podem ter o seu grau de cristalinidade afetado pelo peso molecular do polímero. O grau de cristalinidade pode aumentar com o decréscimo do peso molecular, causando uma diminuição na tenacidade do polímero. Todavia um decréscimo no peso molecular, pode também levar a um decréscimo no número de cadeias intercristalinas, diminuindo a resistência à tração e ao alongamento do material (Nunes et al., 1982; Perkins et al., 1976).

Outra fonte de degradação molecular é a oxidação térmica que pode ocorrer durante as etapas de mistura e moldagem (Frank, 1976). Nas condições normais de processamento sempre há probabilidade de formação de pequenas quantidades do radical alquil, devido a cisão da cadeia causada por efeitos de cisalhamento ou efeitos térmicos. À elevadas temperaturas, mesmo pequenas quantidades de oxigênio podem

ter um efeito catalítico na degradação do polímero fundido, aumentando a cisão da cadeia e promovendo reações que leve a vários produtos de degradação, contendo grupos carbonila e também insaturações.

Óxidos metálicos e metais de transição geralmente exibem efeito catalítico e promovem a oxidação de poliolefinas (Simielli, 1980).

2.5.4.3 Moldagem

Um dos processos mais largamente usados para a fabricação de compósitos à base de termoplásticos é a moldagem por injeção. O ciclo de moldagem normal que é usado para termoplásticos é também usado para compósitos, mas as condições de processamento podem ser bastante diferentes, já que a incorporação de cargas a termoplásticos leva a campos de fluxo e condições térmicas diferentes quando comparadas a de termoplásticos não carregados (Folkes, 1982).

Durante o processo de moldagem por injeção, as cargas (principalmente as fibras) podem se orientar de uma forma complexa e conferir ao moldado uma acentuada anisotropia das propriedades mecânicas. A magnitude desta anisotropia dependerá do comprimento e distribuição de orientação das fibras. Com isto fica claro que as propriedades dos compósitos moldados por injeção dependem não apenas das propriedades da matriz, mas também da concentração de carga, orientação e distribuição das cargas (Carling & William, 1990).

Peças moldadas por injeção possuem morfologia superfície-núcleo (skin-core) pronunciada. Quando o fundido entra no molde o material próximo a superfície resfria rapidamente e pode manter alguma orientação molecular que é causada pelo fluxo durante a injeção. O material no interior do molde resfria muito mais lentamente, sendo comum a ocorrência de rearranjos moleculares. Assim, a distribuição de orientação molecular varia em todo o moldado. A pressão na cavidade do molde cai em função do encolhimento. Desta forma, o material à diferentes localizações dentro do molde solidifica a diferentes pressões produzindo variações na densidade. As variações na orientação e densidade são suficientes para causar fortes variações nas

propriedades dos moldados feitos à base dos polímeros amorfos (Isayev & Hariharan, 1985; Greener, 1986; Iacopi & White, 1987). No caso de polímeros cristalizáveis tanto a orientação molecular quanto a pressão influenciam o processo de cristalização, levando a variações na morfologia e propriedades à diferentes localizações (Kantz et al., 1972; Fitchmun & Mencik, 1973). Quando as cargas fibrosas estão presentes, a distribuição de orientação das fibras varia significativamente em todo moldado e a distribuição de orientação varia marcadamente e subitamente de um estado (superfície) para outro (núcleo). É inevitável que isto provoque grandes variações nas propriedades à diferentes profundidades dentro do moldado (Trotignon & Verdu, 1987).

Assim, a moldagem por injeção de compósitos à base de termoplásticos semi-cristalinos com a adição de cargas minerais sempre requer atenção considerável. A realização do melhor balanço de propriedades depende do efeito das condições de moldagem nas propriedades mecânicas de um sistema particular. O aumento na resistência à tração de um polímero pela adição de carga pode ser devido à orientação das cadeias da matriz entre partículas adjacentes de carga, resultante de esforços de cisalhamento entre as partículas (Duarte, 1982).

2.6 Degradação de Polímeros Sintéticos

2.6.1 Introdução

Os polímeros sintéticos estão sujeitos à degradação durante os diferentes estágios de seu ciclo de vida, ou seja, durante a produção, estocagem, processamento e uso final. Entretanto, a degradação polimérica pode ser controlada (adiada), através de duas formas: 1ª) modificação do polímero, como por exemplo: copolimerização com comonômeros estabilizantes para inibir as reações heterolíticas (pirólise e hidrólise) e 2ª) adição de estabilizantes. Esta última possibilidade é mais utilizada, visto que a modificação de um polímero nem sempre é conveniente.

2.6.2 Degradação durante o Processamento

A degradação térmica é usualmente acompanhada pela formação de pequenas moléculas como ácido acético, ácido fórmico, acetona, metanol, metano, etileno, hidrogênio e CO_2 , e a natureza dos produtos resultantes depende se a degradação ocorre em atmosfera de gás inerte (nitrogênio) ou em presença de oxigênio. No último caso, além da degradação puramente térmica, obtém-se a degradação oxidativa, que tem uma influência considerável no envelhecimento de polímeros, ou seja, na degradação lenta de polímeros (meses e anos) influenciada pela luz, ar, CO_2 e água, que resulta na perda das propriedades mecânicas até sua completa destruição (Gachter & Muller, 1983).

Nem todos os polímeros são igualmente sensíveis à oxidação. Alguns deles, tais como o polimetilmetacrilato (PMMA) e politetrafluoretileno (PTFE) demonstram razoável estabilidade e retêm suas propriedades, por anos, às intempéries e são usados sem estabilizantes. Outros, como por exemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS) e poliamidas (PA), têm baixa estabilidade e devem ser estabilizados sistematicamente para suportar a etapa de processamento e aumentar o seu tempo de vida útil (Schodenberg, 1988).

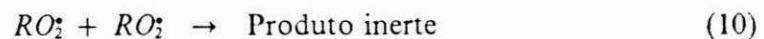
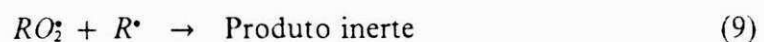
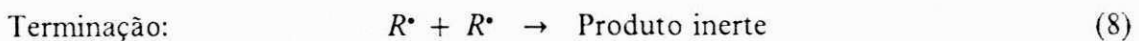
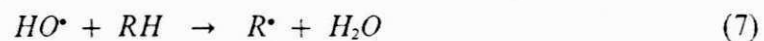
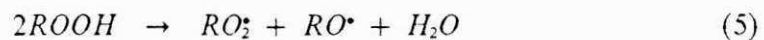
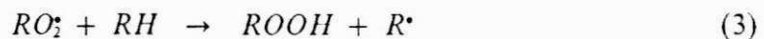
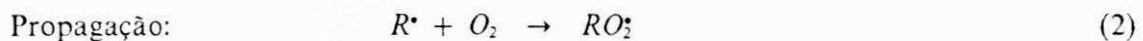
A degradação oxidativa pode ocorrer na etapa final de produção durante o processamento, devido à elevadas temperaturas envolvidas e durante a aplicação final, principalmente se utilizados a altas temperaturas. Como consequência tem-se: aumento do índice de fluidez, descoloração, perda de brilho (superfície) e perda de propriedades mecânicas (impacto, tração e alongamento).

É prática comum adicionar substâncias para prevenir a degradação de polímeros. Estas substâncias são chamadas estabilizantes. As duas classes mais importantes são: antioxidantes e estabilizantes à luz.

Em se tratando de estabilização térmica, os estabilizantes usados são os antioxidantes, que são classificados de acordo com sua estrutura química em antioxidantes primários (fenóis estericamente bloqueados e aminas aromáticas

secundárias) e antioxidantes secundários (tioéteres e fosfitos/fosfonitos) (Gachter & Muller, 1983).

Existem muitos mecanismos em cadeia que foram propostos pela literatura para as reações de oxidação do polipropileno, e a maioria deles descreve a etapa inicial como envolvendo a cisão da cadeia polimérica (devido ao cisalhamento e/ou aquecimento) e a formação de radicais alquil poliméricos. Existe consenso geral que o processo de oxidação em poliolefinas ocorre através de um mecanismo em cadeia via radicais livres. Bolland & Gee (1946) propuseram as reações do Esquema 1 para oxidação térmica.



Esquema 1. Oxidação por mecanismo em cadeia via radicais livres.

Após a formação de radicais livres na etapa de iniciação, que podem ser formados por fatores tais como: calor, luz ou íons metálicos que possam estar contidos no polímero (resultante da polimerização via catalizadores ou da presença de aditivos - cargas e modificadores), seguem as reações de propagação. Estas são reações em

cadeia que podem envolver muitas moléculas no processo após uma única iniciação ter acontecido.

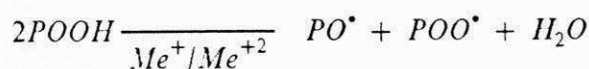
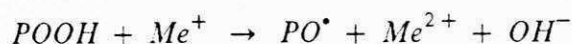
O esquema acima sugere que os radicais P^\bullet e POO^\bullet foram o pilar da reação em cadeia. O estágio de propagação (2) ocorre rapidamente, enquanto que a etapa (3) é determinante. A concentração POO^\bullet será maior (em presença de oxigênio) do que P^\bullet .

Na reação (4), a decomposição monomolecular dos hidroperóxidos necessita de elevada energia de ativação e se torna importante somente a temperaturas superiores a 105°C ou sob a influência da luz. Entretanto, em presença de certos íons metálicos, os hidroperóxidos se decompõem a temperatura ambiente por reações de oxiredução, formando radicais, como visto no Esquema 2.

A chave das reações de ramificação (4) e (5) foram PO^\bullet e HO^\bullet , estes radicais podem atacar a cadeia polimérica assim como o radical PO_2

O caráter autocatalítico da autoxidação é determinado por estas reações de ramificação.

Íons metálicos tais como: *Ti, Cr, Mn, Co, Cu e Fe*, presentes em alguns aditivos (cargas e modificadores) podem acelerar a reação de oxidação como segue (Gachter & Muller, 1983).



Esquema 2. Reação de oxidação em presença de íons metálicos.

Os metais também podem levar ao desenvolvimento de cor.

2.6.2.1 Princípios de Estabilização Térmica e de Processamento

O antioxidante deve prevenir, o quanto possível, que as reações de ramificação (4) e (5) ocorram. De fato, eles interferem na reação (3). Um antioxidante primário reage de uma maneira competitiva na reação (2), ou seja, se o PO_2 reagir com uma molécula AH (antioxidante primário) ao invés de reagir com uma molécula PH , isto gera uma espécie A^* menos reativa do que POO^* , ocorrendo assim a interrupção da reação em cadeia e o polímero sendo portanto protegido, com mecanismo conforme descrito por (Gachter & Muller, 1983).

Os antioxidantes secundários intervêm na reação (3), interrompendo as reações de ramificação conforme mecanismo descrito por Gachter & Muller (1983).

Frequentemente a combinação de antioxidantes primários e secundários é utilizada e também é frequentemente observado o efeito sinérgico desta mistura.

2.6.3 Degradação durante o Uso Final

Todos os polímeros orgânicos se degradam em maior ou menor extensão quando expostos à luz. O processo de degradação por luz natural ou artificial é chamado de foto-degradação. Degradação por intempéries, incluindo efeitos de temperatura e umidade, é geralmente denominada de envelhecimento por intemperismo.

A foto-degradação e foto-estabilização de poliolefinas (especialmente PE e PP) foi extensivamente estudada. Estes são polímeros de baixo custo e largamente aplicados em condições de intemperismo. Entretanto, sua estabilidade intrínseca é baixa, e a estabilização torna-se indispensável (Schodenberg, 1988).

A luz ultravioleta é considerada o componente mais importante do envelhecimento de polímeros. Uma reação foto-química ocorre quando as seguintes condições são encontradas: 1ª) o comprimento de onda da luz incidente é tal que pode ser absorvido pelo polímero e 2ª) a energia dos ftons absorvidos é suficiente para dissociar ligações nas moléculas poliméricas.

A primeira condição é encontrada apenas se a diferença entre os dois níveis de energia o qual a molécula pode ocupar for igual a energia do foton.

Na segunda condição, a dissociação de uma ligação molecular ocorre quando a quantidade de energia vibracional atinge a energia de dissociação. A dissociação da ligação pela absorção de luz, precede o processo de foto-degradação e é chamado fotoiniciação.

Informações sobre energia de dissociação para muitos compostos orgânicos foram publicados por Calvert & Pitts (1966), e outros. A energia de um foton é $E = hv$ onde h é a constante de Plank e v é a frequência. O foton tem uma elevada energia quando o comprimento de onda é curto. As elevadas frequências são, entretanto, as mais prejudiciais. Comprimentos de onda da luz ultravioleta menor que 400nm (Hawkins, 1984), tem uma energia do foton elevada o suficiente para dissociar ligações nas moléculas poliméricas. Os comprimentos de onda relevantes estão entre 295 e 400nm, porque comprimentos de onda menores que 295nm são filtrados pela atmosfera. A foto-sensibilidade de polimeros é devido a absorção, pelo polimero, de luz com comprimento de onda entre 295 e 400nm.

As espécies fotoiniciadoras propostas para o polipropileno são as seguintes:

- formação de peróxidos e hidroperóxidos devido a oxidação térmica durante o processamento;
- resíduos catalíticos;
- compostos aromáticos;
- grupos carbonila;
- dupla ligação conjugada;
- oxigênio reativo;
- impurezas e aditivos (pigmentos, cargas e metais de transição).

Portanto a diferença básica entre termo-oxidação e foto-degradação é a etapa inicial.

Depois da iniciação por alguma das espécies fotoiniciadoras mencionadas, as reações subseqüentes geram hidroperóxidos. Daí, mesmo se os hidroperóxidos não

estiverem presentes nos processos iniciais eles se formarão rapidamente e, são dominantes na fotoiniciação depois de um período de tempo curto. Após longa exposição, grupos carbonila são formados nas reações secundárias e acima de uma certa quantidade, eles também se tornam fotoiniciadores importantes (Shodenberg, 1988).

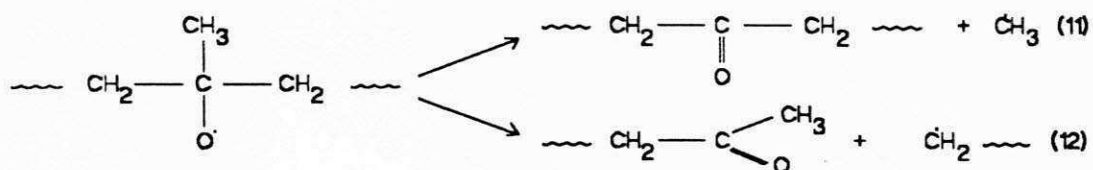
Hidroperóxidos e grupos peróxido estão sempre presentes no polipropileno, devido a degradação térmica durante o processamento ou estocagem.

Devido às ligações de hidrogênio terciário serem facilmente dissociadas, radicais peróxidos terciários são formados na reação (1) do Esquema 1.

Radicais alcoxi são formados pela equação (4), Esquema 1, ou pela fotodissociação do produto da equação (5) do Esquema 1.

As reações ocorrem depois da formação dos radicais alcoxi aumentando a formação de compostos contendo hidroxila ($-OH$) e carbonila ($C=O$).

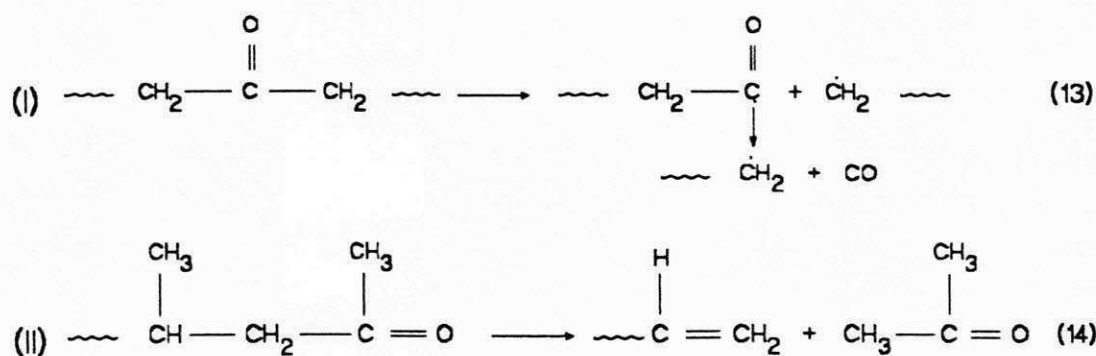
Os processos de cisão- β (reações (11) e (12) do Esquema 3) são exemplos. A reação (12) é a mais importante porque ela leva a cisão da cadeia polimérica.



Esquema 3. Processo de cisão- β do polipropileno

O processo *Norrish tipo I* (reação (13) do Esquema 4) para a reação (11) do Esquema 3, onde houve a formação de cetona, gera radicais livres e causa a cisão da cadeia, mas tem uma eficiência muito baixa. Foi observado por Garton et. al. (1980) que, em PP e PE, a maioria das espécies cetônicas estão na cadeia principal do polímero. Neste caso os dois macroradicaís adjacentes formados em (13) provavelmente se recombinarão antes da iniciação de cadeias oxidativas poder ocorrer pela interação de O_2 , por isso este processo não é importante na foto-iniciação.

O processo *Norrish tipo II* (reação 14 do Esquema 4) tem uma eficiência (do quantum) muito elevada, mas não gera radicais livres. Compostos carbonila são portanto, sem importância como foto-iniciadores para polipropileno e contribuem para um processo de degradação apenas depois de exposição prolongada, quando uma grande quantidade destes tem sido formada.



Esquema 4. Processo Norrish tipo I e II para a cetona formada na reação (12).

A fotodegradação altera a estrutura molecular do polímero e assim altera suas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas. Os efeitos na estrutura molecular são:

- Cisão de cadeia
- Reticulação

Cisão de cadeia resulta em peso molecular baixo causando uma perda de ductilidade. Isto é observado por uma redução do alongamento e tensão na ruptura. O efeito de extensiva reticulação é uma elevada tensão de escoamento e módulo de elasticidade (Akay et al., 1980).

Na maioria dos polímeros, tanto cisão de cadeia quanto reticulação ocorrem, mas reações de cisão de cadeia geralmente prevalecem após algum tempo e o efeito principal de foto-degradação em polímeros sólidos é o enrijecimento. Em polipropileno degradado por luz ultravioleta, a cisão da cadeia é dominante. Reticulação é raramente observada (Schodenbug, 1988).

2.6.3.1 Princípios de Estabilização à Luz

Existem várias maneiras de proteger um polímero contra a radiação ultravioleta. Primeiro, a luz ultravioleta tem que atingir um grupo cromóforo no polímero. Os absorvedores de ultravioleta reduzem a probabilidade do fóton ativar este grupo porém, nas concentrações utilizadas de absorvedores de ultravioleta não é possível alcançar a total proteção. Se a luz ultravioleta atingir o grupo cromóforo isto pode iniciar o estado ativado e levar à formação de radicais o que pode ser prevenido por um aditivo capaz de conter estes estados ativados. Se radicais forem formados, então serão necessários aditivos bloqueadores de radicais (Scavengers).

Os três principais grupos de estabilização à luz são: absorvedores de ultravioleta; decompositores de hidroperóxidos e captadores de radicais livres (Scavengers). O objetivo dos absorvedores de ultravioleta é transformar a energia ultravioleta em energia calorífica inofensiva, agindo basicamente como um filtro (Gachter & Muller, 1983).

Os métodos empregados para avaliar a eficiência da estabilização à luz ultravioleta são os seguintes:

- exposição natural;
- exposição artificial (em equipamento do tipo Wether-o-Meter, Xenotest, etc.).

Em geral, a degradação ultravioleta de partes poliméricas espessas ($> 1\text{mm}$) é limitada a uma camada superficial fina, que atinge uma espessura pouco maior que $100\mu\text{m}$. Entretanto, ela tem grandes efeitos nas propriedades mecânicas e causa enrijecimento do material, levando a uma diminuição considerável de sua resistência (Schoolenberg & Vink, 1990; Schoolenberg & Meijer, 1990).

O grande interesse de se estudar o comportamento de compósitos poliméricos quando expostos às intempéries é devido ao seu crescente uso em muitas aplicações de engenharia, como no caso de peças para as indústrias automobilística, eletroeletrônica e de utensílios domésticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Este trabalho trata da otimização do método de mistura empregado e analisa a influência da estabilização de polipropileno nas propriedades dos compósitos de polipropileno/atapulgita bem como da influência da carga no envelhecimento dos compósitos na formulação otimizada.

Muitos são os trabalhos publicados tratando de compósitos de polipropileno com cargas minerais. As cargas minerais mais largamente utilizadas são: caulim, carbonato de cálcio, talco, mica e volastonita (Trotignon, 1991). Além destas a sepiolita também tem sido amplamente estudada por Acosta et al. (1986 a-d). Poucos são os registros tratando da utilização da atapulgita como carga para polipropileno; resultados tem sido reportados por Rabello (1989) e Laranjeira (1992).

Maiti & Lopes (1992) investigaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com caulim e observaram que o módulo de elasticidade aumentou com a concentração de carga enquanto que o alongamento e a resistência à tração na ruptura diminuíram. O aumento no módulo foi atribuído à restrição da mobilidade molecular do polímero imposta pelas partículas de caulim. O decréscimo do alongamento na ruptura foi também um efeito desta restrição juntamente com interferências da transferência de tensão pelas partículas de carga. Geração de descontinuidade na estrutura de compósitos através da formação de pontos concentradores de tensão levam ao decréscimo da resistência à tração. À elevados teores de carga as partículas tendem a formar aglomerados diminuindo assim as interações polímero-carga. Alguns aglomerados de carga são encontrados, estes aglomerados são apontados como concentradores de tensão causando descontinuidade na estrutura, como foi mostrado através de estudos morfológicos por microscopia eletrônica de varredura. O aumento da concentração de tensão na presença de partículas grandes (aglomerados), também foi mostrado por vários autores (Gupta & Purwar, 1984; Kunori & Geil, 1980; Piggott & Leidner, 1974; Sahu & Broutman, 1972).

Xavier et al. (1990) estudaram compósitos de polipropileno isotático com 40% em peso de diferentes cargas minerais (talco, carbonato de cálcio e mica), preparados por moldagem por injeção. Os autores mostraram que a incorporação de carbonato de cálcio ao polipropileno evita sua fratura à baixas temperaturas (-30°C). Um estudo comparando as propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno carregado com talco e carbonato de cálcio foi feito por Radosta (1978) e Hancock & Rosevear (1978) que encontraram, como esperado, que os compósitos com talco apresentaram elevado módulo e baixa resistência ao impacto, o que foi atribuído à elevada razão de aspecto das partículas de talco quando comparadas às de carbonato de cálcio.

Há mais de dez anos o talco vem sendo usado como carga para o polipropileno (Schober, 1991). Os compósitos de polipropileno/talco são largamente usados pelas indústrias automotivas e de aparelhos domésticos (appliances). Os compósitos para a indústria automotiva geralmente contém de 30 a 40% em peso de talco. Compósitos para a indústria de aparelhos domésticos (appliances) e partes internas dos automóveis geralmente contém de 10 a 20% em peso de talco. Estes compósitos foram desenvolvidos para substituir materiais poliméricos mais caros tais como ABS e HIPS, apresentam boa superfície final e melhor resistência ao impacto quando da adição de pequenas quantidades de carga.

Morales & Write (1988) mostraram que as propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno/talco são superiores às de polipropileno/sepiolita. Este efeito é atribuído a orientação das partículas de talco durante o processo de moldagem, evidenciado por análise microscópica. Orientação paralela à direção do fluxo fornece reforçamento na direção do eixo da barra e pode-se esperar melhoria das propriedades tênséis uniaxiais medidas nesta direção. Ao contrário do talco, a sepiolita não apresenta esta forte tendência à orientação.

Delphin (1991) verificou que a adição de 40% em peso de talco praticamente triplica o módulo de flexão sem afetar significativamente a resistência à

tração. Entretanto, apesar da resistência ao impacto diminuir, esta permanece dentro de uma faixa considerada aceitável.

A volastonita (silicato de cálcio) é uma carga largamente usada para termoplásticos. É geralmente obtida pela cominuição do mineral natural. Antes de ser incorporada aos plásticos, as propriedades físicas e mecânicas da superfície da volastonita são modificadas visando facilitar a dispersão na matriz polimérica e evitar perdas das propriedades mecânicas tais como resistência à tração e ao impacto. Os compósitos contendo volastonita tratada apresentam boas propriedades de tração devido a forte adesão interfacial (Jian et al., 1992).

As micas ocorrendo naturalmente tais como flogopita e moscovita foram largamente estudadas como cargas potenciais para termoplásticos (Maine & Shepherd, 1974; Xanthos, 1979; Hawley, 1983). Quando delaminadas em finas plaquetas com elevada razão de aspecto, a mica pode aumentar significativamente o módulo dos materiais compósitos. Quando comparada com outras cargas na forma de plaquetas tais como o talco, a mica pode levar a compósitos com módulo de flexão muito maior, provavelmente devido a razão de aspecto ser maior.

Busigin et al. (1983) também publicaram trabalhos sobre compósitos de polipropileno/mica. Eles analisaram o efeito do tamanho e razão de aspecto das partículas de mica flogopita no polipropileno. Como era de se esperar, maior razão de aspecto e menor tamanho de partícula aumentaram a resistência à tração e o módulo de elasticidade. Em comparação com o polipropileno puro, a incorporação de mica aumentou o módulo de elasticidade e a temperatura de deflexão térmica, diminuindo significativamente a resistência ao impacto, mantendo-se aproximadamente os mesmos níveis de resistência à tração do polímero sem carga.

Acosta et al. (1986a-d) e Morales & White (1988) fizeram estudos sobre sepiolita, argilomineral do mesmo grupo classificatório da atapulgita. Com relação ao comportamento mecânico, observou-se um aumento progressivo na resistência à tração com o aumento na fração em peso de carga, atingindo 17% de melhoria em relação ao polímero com 40% de carga incorporada. Os tratamentos realizados diminuíram a

resistência em comparação com o material não modificado. Verificou-se também aumentos no módulo de elasticidade e temperatura de amolecimento Vicat, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu acentuadamente. Segundo estes autores, a sepiolita é uma carga adequada para termoplásticos, pois exibe boas propriedades de adesão e compatibilidade com a matriz de polipropileno, tanto para sepiolita tratada quanto para a não-tratada.

São poucos os registros que tratam da incorporação da atapulgita ao polipropileno. Rabello (1989) estudou o efeito da incorporação da atapulgita nas propriedades do polipropileno isotático e comparou com compósitos deste mesmo polímero usando cargas convencionais (fibra de vidro e mica moscovita). Os resultados experimentais mostraram que a atapulgita apresentou um nível de reforço relativamente bom, com pequenos aumentos na resistência até aproximadamente 15% do teor de carga. Observou-se que, tanto a atapulgita como a fibra de vidro e a mica, proporcionaram aumentos na dureza e na temperatura de amolecimento Vicat, conferindo maior estabilidade térmica e dimensional ao compósito. Laranjeira (1992) avaliou os efeitos do agente de acoplamento (titanato) nos compósitos de polipropileno/atapulgita. Os resultados experimentais mostraram que o tratamento da carga com titanato diluído não afetou, de modo significativo, a dureza e a resistência à tração do compósito, mesmo com o aumento do teor de carga. A adesão polímero-carga se mostrou mais eficiente nos compósitos com cargas tratada com titanato diluído.

Numerosas cargas minerais comumente usadas tais como sílica, talco, caulim, carbonato de cálcio e mica agem como agentes de nucleação para polímeros semicristalinos (Ibbotson & Smeldon, 1979), aumentando a velocidade e a temperatura de cristalização do polímero. A presença de cargas aumentando a viscosidade e restringindo a mobilidade dos segmentos poliméricos cristalizáveis, pode causar uma diminuição da velocidade de cristalização, caso o aumento de viscosidade seja suficientemente alto para superar a aceleração da velocidade de cristalização atribuído aos agentes de nucleação.

Mc Genity et al. (1991), mostram que cargas como carbonato de cálcio e talco agem como agentes de nucleação e também influenciam na velocidade de cristalização do polipropileno. O grau de cristalinidade, orientação e a proporção das fases cristalinas presentes, também foram afetadas, sendo estes fatos mais notadamente observados nos compósitos com talco. Pequenas quantidades de talco provocam um aumento considerável na temperatura de cristalização do polipropileno, indicando que as partículas de talco agem como agentes de nucleação, variando a morfologia cristalina do polipropileno. Segundo Narh et al. (1980) é possível sugerir que as partículas de talco modificam a estrutura cristalina do polipropileno pelo aumento de sua cristalinidade relativa e também variando sua morfologia cristalina, possivelmente pelo aumento da espessura lamelar do cristalito.

A diminuição do grau de cristalinidade do polipropileno com a adição de mica foi observado por Xavier & Sharma (1986), que verificaram inclusive que a modificação superficial da mica com TTS (trioesteraoil isopropil titanato) reduziu simultaneamente o grau de cristalinidade da matriz e a resistência à tração do compósito; fatos atribuídos a uma menor adesão interfacial após a modificação com TTS.

Jingjiang et al. (1990) mostraram que compósitos de polipropileno/volastonita apresentam maior temperatura de cristalização do que o polímero puro, o que implica que a volastonita age como um agente nucleante para o polipropileno.

Acosta et al. (1986c) observaram que a sepiolita, argilomineral do mesmo grupo da atapulgita, também é um nucleante heterogêneo para o polipropileno, aumentando o grau de cristalinidade da matriz. Este fato também foi observado por Morales & White (1988) neste mesmo sistema moldado por injeção.

Rabello (1989), o primeiro a avaliar o efeito da incorporação da atapulgita ao polipropileno, verificou que esta carga age como agente nucleante heterogêneo na matriz polimérica. Mesmo sem o uso de agentes de acoplamento, a atapulgita mostrou boa compatibilidade com o polipropileno.

O polipropileno tem sido extensivamente usado na indústria de embalagens, indústria de fibras para carpetes e indústria de aparelhos domésticos (household), isto se deve as suas boas propriedades mecânicas, elevada temperatura de fusão e facilidade de processamento. Uma das suas limitações, contudo, é não ser adequado como um material estrutural de engenharia devido a sua grande tendência ao envelhecimento. Jiangqing et al. (1991) estudaram a resistência ao envelhecimento de compósitos de polipropileno/carbonato de cálcio. A partir deste estudo ficou evidenciado que a foto-oxidação do polipropileno é levemente acelerado pelo carbonato de cálcio. Isto pode ser associado com as impurezas presentes no carbonato de cálcio, como Mn, Fe, Zn e Al. Estes íons metálicos podem absorver a luz ultravioleta e podem induzir reações fotoquímicas secundárias, acelerando a foto-oxidação do polipropileno. Por outro lado, a termo-oxidação do polipropileno pode ser inibida pela presença do carbonato de cálcio. Os autores atribuem isto a presença do estearato de cálcio (em torno de 3%) no carbonato de cálcio industrial. Ficou evidenciado que, durante o processamento do polipropileno, formam-se pequenas quantidades de ácido clorídrico (HCl) oriundo da decomposição de resíduos de catalizadores Ziegler-Natta e que o HCl acelera a sua termo-oxidação. O estearato de cálcio pode reagir com o HCl e a termo-oxidação do polipropileno pode ser inibida.

O principal mecanismo químico de degradação é a foto-oxidação. Existem no mercado, aditivos destinados especialmente para evitar a foto-oxidação e aumentar o tempo de vida útil dos polímeros em aplicações externas. Outros aditivos usados, por exemplo, como cargas, podem também afetar a durabilidade do material. Um importante exemplo é o carbonato de cálcio, citado anteriormente, que comumente absorve o componente ultravioleta da luz solar (Qayyum & White, 1989) e acelera a foto-oxidação dos polímeros.

A degradação causada por exposição às intempéries de compósitos de polipropileno/cargas minerais, tem sido assunto de pequeno número de publicações. Até o presente, os efeitos da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno não foi investigado. Considerando que esta carga apresenta boa

compatibilidade com o polipropileno, conferindo boas propriedades mecânicas como também boas propriedades térmicas (devido ao efeito nucleante da atapulgita) ao produto final, os compósitos polipropileno/atapulgita podem ser adequados como material estrutural de engenharia desde que apresente um tempo de vida útil elevado. Portanto, antes de partir para confecção de peças industriais, é necessário avaliar seu comportamento quando exposto à intempéries.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Utilizou-se o polipropileno em pó (HF-36 da Polibrasil S.A. Indústria e Comércio - Camaçari, BA) e a atapulgita (fornecida pela União Brasileira de Mineração - Campina Grande, PB) proveniente de Nova Guadalupe, PI; sem qualquer tratamento. O polipropileno em questão, quando não-estabilizado, apresentou índice de fluidez em torno de 27 g/10min e, quando estabilizado, índice de fluidez em torno de 10g/10min. Neste último caso, utilizou-se um antioxidante primário, pertencente à classe dos fenóis estericamente bloqueados e um antioxidante secundário, pertencente à classe dos fosfitos, na proporção de 1:2.

4.2 Caracterização da Atapulgita

Na caracterização da atapulgita como um argilomineral, empregou-se a técnica de análise química, segundo procedimento descrito por Santos (1975). A análise química foi realizada no Laboratório de Análises Mineraias da UFPB. A caracterização morfológica foi realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo-SP, por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-x.

4.3 Preparação dos Compósitos

4.3.1 Utilização do Polipropileno em Pó HF-36 Não-Estabilizado

A atapulgita passada em peneira ABNT Nº 200 ($D = 75\mu\text{m}$) e seca em estufa a 110°C por 48h foi incorporada ao polipropileno, por tamboreamento, à temperatura ambiente, em proporções de 10, 20, 30 e 40% em peso.

Depois de 1h de mistura a frio, todas as composições, bem como o material não carregado, usado como amostra de controle, foram submetidas a uma mistura dispersiva, onde utilizou-se um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Buchler com os seguintes acessórios:

- extrusora mono-rosca;
- extrusora dupla-rosca.

As condições de extrusão estão mostradas na Tabela 1 (Apêndice 1). Através desta mistura foram obtidos monofilamentos, de seção circular e diâmetro médio 1,5mm, os quais foram triturados em um moinho de facas, obtendo-se grânulos com tamanho médio de 3,0mm. Os grânulos obtidos foram secos em estufa, posteriormente moldados por injeção, na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo ASTM D-638 e D-256, respectivamente. Estas moldagens foram feitas em uma injetora Battenfeld modelo FB-1450/230. Os primeiros dez corpos de prova injetados (para cada composição) foram sempre descartados visando estabilizar as condições de injeção e temperatura do molde, e também minimizar possíveis contaminações com materiais anteriores. As condições de injeção utilizadas estão descritas nas Tabelas 2 e 3 (Apêndice 1).

As propriedades testadas foram: mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de flexão e resistência ao impacto), térmicas (temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade), termo-mecânicas (temperatura Vicat de amolecimento térmico e índice de fluidez) e físicas (dureza).

Utilizou-se o polipropileno em pó HF-36 não-estabilizado, visando avaliar a eficiência do processo de mistura, devido sua grande sensibilidade aos efeitos de temperatura e cisalhamento, durante o processamento.

4.3.2 Utilização do Polipropileno em Pó HF-36 Estabilizado

A metodologia e condições de processamento empregadas, foram as mesmas descritas anteriormente (para o caso do polipropileno não-estabilizado). Entretanto,

neste caso, a mistura dispersiva foi feita apenas na extrusora dupla-rosca, por esta ter proporcionado uma mistura mais eficiente.

Nesta etapa, compósitos com seis diferentes concentrações de carga foram obtidos: 5, 10, 15, 20, 30 e 40% em peso, visando determinar o teor ótimo de carga admissível.

Todas as amostras obtidas foram acondicionadas em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ por um período de 48h antes dos testes.

A partir do melhor método de mistura e da concentração ótima de carga, verificou-se a influência da atapulgita na degradação de compósitos à base de polipropileno HF-36 estabilizado, durante seu uso final. Para tanto, corpos de prova de tração (tipo I, ASTM D-638) foram submetidos a envelhecimento natural, térmico (em estufa) e acelerado (no Weather-o-Meter) e caracterizados mecanicamente (resistência à tração no escoamento, na ruptura e alongamento na ruptura) e termicamente (temperatura de fusão, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade). Espectroscopia no infravermelho foi também usada para a caracterização dos compósitos envelhecidos.

As amostras (compósitos de polipropileno HF-36 estabilizado/atapulgita - 5% em peso) foram submetidas a envelhecimento natural durante 720, 1200, 1680, 3072 e 3552 horas, segundo ASTM 1435-75 e ISO 4607, visando avaliar o desempenho dos materiais poliméricos carregados destinados à aplicações ao ar livre. Este método é geralmente indicado para expor os materiais aos mais severos efeitos associados com qualquer clima específico. Para este estudo, foram utilizadas estantes de intemperismo natural, localizadas sobre uma área de revestimento natural (grama cortada baixa, limpa, longe de árvores e edifícios) em Camaçari-BA. O material de construção das estantes é não-corrosivo e as prateleiras mais baixas têm uma altura mínima em torno de 760mm acima da área limpa. Estas estantes foram ajustadas de modo que os corpos de prova foram montados sem tensão, em suportes de madeira inclinados 13° em relação ao plano horizontal, não havendo assim nenhuma sombra incidindo sobre qualquer amostra. Além disso, os suportes foram projetados de tal forma que apoiam corpos de prova com o mínimo contato com a sua superfície inferior, afim de evitar a retenção de água pluvial.

O envelhecimento térmico foi realizado em estufa Brasimet - modelo B-UT 50.60 a uma temperatura de 150°C com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$ e velocidade de circulação de ar de 3m/s. Este método é usado no desenvolvimento de materiais que suportem altas temperaturas por um longo tempo de vida útil. Também avalia a performance de aditivos estabilizantes térmicos.

No teste de envelhecimento acelerado o aparelho utilizado foi um Weather-o-Meter CI-65, cujas condições utilizadas foram:

- temperatura da água de condicionamento: 60°C.;
- temperatura do painel negro: $55\pm 3^\circ\text{C}$ (ABNT 10:07. 101-304);
- umidade relativa: $50\pm 5\%$ (ABNT 10:07. 101-034);
- irradiância: $0,35\text{w}/\text{m}^2$;
- tempo de teste: 720, 1200 e 2880 horas.

Este método simula a deterioração através dos efeitos de luz e da dispersão de água sob condições controladas de temperatura e umidade. Os corpos de prova utilizados foram gravatas moldadas por injeção tipo (ASTM D638)

4.4 Caracterização dos Compósitos

4.4.1 Caracterização Mecânica

Os testes de resistência à tração foram conduzidos em máquina universal de ensaio tipo Instron modelo 1122 a uma velocidade de deformação de 50mm/min, temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar em torno de $50 \pm 5\%$, segundo a ASTM D-638, com corpos de prova tipo I (com dimensões nominais de 155mm de comprimento, 13mm de largura e 3mm de espessura). O módulo de flexão foi também obtido na Instron, segundo a norma ASTM D-790. O tipo de teste empregado neste trabalho foi o teste de flexão de três pontos: o teste padrão mais comumente usado. As amostras usadas foram gravatas moldadas por injeção segundo ASTM D-638, tipo I, com as extremidades removidas para produzir barras de seção retangular. A velocidade de flexão foi de 10mm/min. A resistência ao impacto Izod de corpos de

prova entalhados e com dimensões: 63,5 × 12,7 × 3,2 mm e entalhe à 2,5mm de profundidade, foi determinada segundo ASTM D-256, obedecendo as tolerâncias estipuladas pela norma. Para tanto, utilizou-se uma máquina de impacto Izod TMI modelo 43-02, com pêndulo de impacto de 2J.

Todas estas propriedades estão apresentadas como a média de pelo menos seis determinações. A largura e espessura das amostras foram medidas cuidadosamente com um micrômetro imediatamente antes dos testes.

4.4.2 Caracterização Térmica

As curvas de calorimetria diferencial de varredura, DSC, foram obtidas através de um aparelho Perkin-Elmer DSC-7. A cristalinidade foi calculada de acordo com a equação:

$$g_c = \frac{\Delta H_{fam}}{\Delta H_{f100}} \cdot 100\%$$

onde g_c é o grau de cristalinidade do polímero, ΔH_{fam} , variação da entalpia de fusão da amostra e ΔH_{f100} é a entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino, sendo considerado para o cálculo o valor de 39,42 cal/g (Hage et al., 1988). Como o calor de fusão é inversamente proporcional à massa da amostra, foi feita uma correção no valor da entalpia de fusão da amostra, considerando a quantidade de polímero no compósito. Por exemplo, no compósito com 60% de polímero, a entalpia de fusão foi dividida por 0,6.

4.4.3 Caracterização Termo-Mecânica

As medidas de índice de fluidez (MFI) foram conduzidas em um plastômetro Davenport, modelo 3, utilizando amostras extrusadas e trituradas, conforme a norma ASTM D-1238. As condições utilizadas foram: temperatura do cilindro igual a 230 °C e carga de 2,16 Kg.

A temperatura de amolecimento Vicat foi determinada segundo ASTM D-1525 em uma máquina Davenport, com taxa de aquecimento de 50°C/h e peso da carga de 1kg; o fluido utilizado foi óleo de silicone.

4.4.4 Caracterização Física

A dureza dos materiais foi determinada segundo ASTM D-2240, utilizando corpos de prova de tração, tipo I. O equipamento utilizado para este fim foi um durômetro Shore Microtest modelo 7206D e escala D, com tempo de aplicação de carga de 3s. Foram feitas quatro determinações para cada material.

4.4.5 Análise Morfológica

As superfícies de fratura dos compósitos, como obtidos a partir da máquina de teste Instron, foram metalizados e examinados em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) Jeol ISM T200.

4.4.6 Espectroscopia no Infravermelho

As amostras contendo 5% em peso de atapulgita foram preparadas pela prensagem de uma pequena quantidade de material colocado entre duas placas de alumínio e aquecidas à 180°C. Os filmes com espessura em torno de 0,05mm, foram analisados por espectroscopia no infravermelho utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer (região de 6000 a 400 cm^{-1} e resolução 4 cm^{-1}).

A metodologia de preparação e caracterização dos compósitos está mostrada de forma resumida no fluxograma da Figura 2.

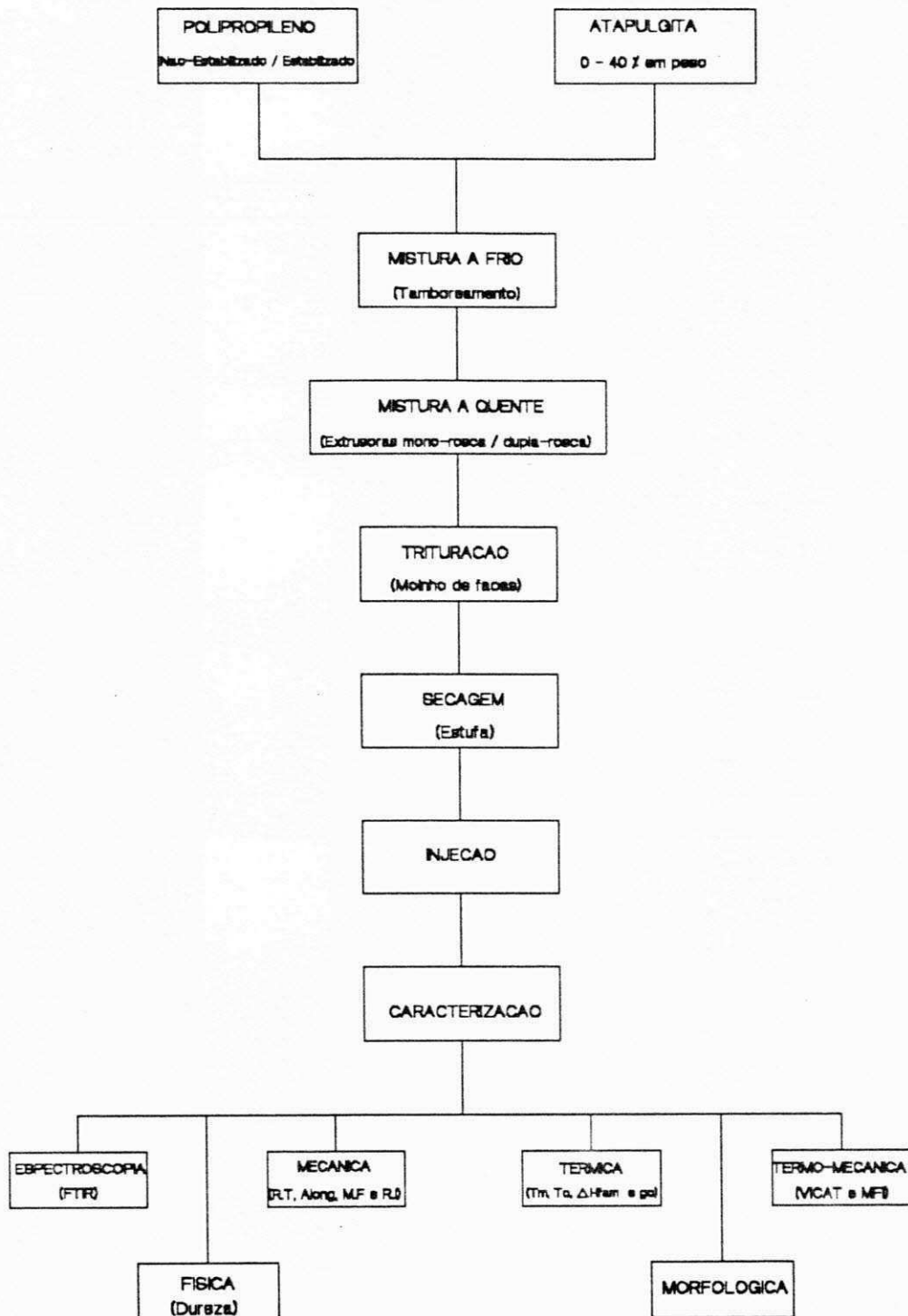


Figura 2. Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos de polipropileno/atapulgita

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Atapulgita

Os resultados da análise química da atapulgita estão mostrados na Tabela 4, onde verifica-se o predomínio de silício e presença de ferro em teor considerável. A perda ao fogo ocorrida, é atribuída principalmente a umidade.

Tabela 4- Análise química da atapulgita

| Componente | Teor (%) |
|-------------------------------|----------|
| PR (Perda ao rubro) | 18,30 |
| RI (Resíduo insolúvel) | 0,38 |
| SiO_2 (Óxido de silício) | 59,72 |
| Fe_2O_3 (Óxido de ferro) | 3,86 |
| Al_2O_3 (Óxido de alumínio) | 12,49 |
| CaO (Óxido de cálcio) | Traços |
| MgO (Óxido de magnésio) | 5,45 |
| Na_2O (Óxido de sódio) | 0,03 |
| K_2O (Óxido de potássio) | 0,12 |

A Figura 2 mostra a fotomicrografia de partículas de atapulgita obtida a partir de um microscópio eletrônico de transmissão. Verifica-se um padrão morfológico essencialmente fibroso e também a tendência que estas fibras têm de se agregar, que é considerado típico da atapulgita. Esta figura mostra também traços de partículas lamelares de perfis hexagonais, tratando-se provavelmente de caulinita, como afirma Rabello (1989). Os resultados da difração de raios-x estão mostrados na Figura 3, onde verifica-se, de acordo com as reflexões basais, a presença de atapulgita, caulinita e quartzo.



Figura 2. Microscopia eletrônica de transmissão da atapulgita em estudo. Aumento: 26.000X.

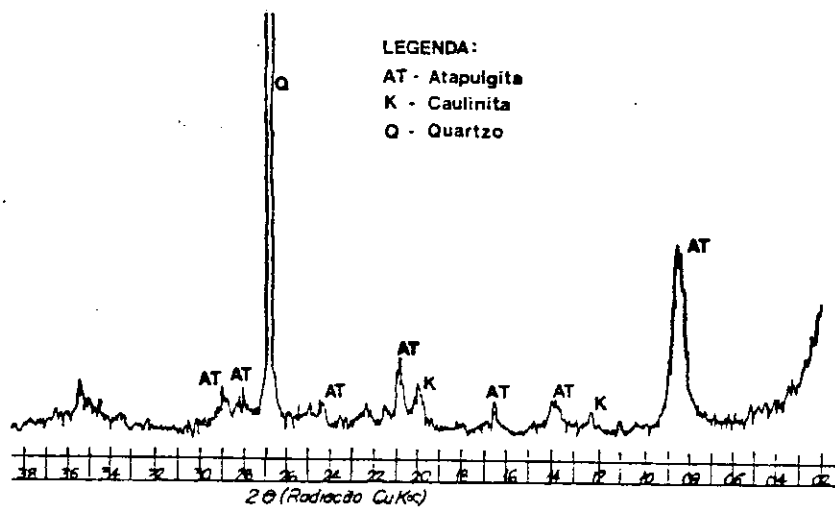


Figura 3. Difratoograma de raios-x da atapulgita.

5.2 Análise dos Processos de Mistura

Na avaliação da eficiência dos processos de mistura empregados (extrusão em mono-rosca e dupla-rosca) para a obtenção de compósitos de polipropileno/atapulgita, utilizou-se o polipropileno em pó(HF-36) não-estabilizado. Este material sofre forte influência dos efeitos de temperatura e cisalhamento durante o processamento e assim, quaisquer alterações da matriz provocadas pelas condições de processamento são mais facilmente monitoradas.

A eficiência dos processos de mistura empregados para cada material foi avaliada através do estado de degradação molecular da matriz polimérica. Para tanto fez-se caracterização mecânica, térmica, termo-mecânica e física do produto final.

5.2.1 Caracterização Mecânica

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos compósitos em estudo estão sumarizados na Tabela 5. A Figura 4 ilustra o comportamento de resistência à tração no escoamento destes compósitos a 23°C. Observa-se que esta propriedade atinge um valor máximo quando da adição de atapulgita em torno de 10% em peso, tanto para o caso onde a mistura dispersiva foi feita em extrusora dupla-rosca quanto em mono-rosca.

Acima da concentração ótima de 10% em peso, a resistência do material mostra um leve decréscimo. Isto pode ser devido as dificuldades de dispersão e envolvimento total das partículas de carga pela matriz levando a descolagem das partículas e conseqüentemente a uma diminuição da resistência à tração. Segundo Maiti & Lopez (1992) em elevados teores de carga as partículas tendem a formar aglomerados diminuindo assim as interações carga-matriz. Estes aglomerados são apontados como concentradores de tensão causando descontinuidade da estrutura, impedindo portanto a eficiente transferência de tensão da matriz para a carga. Observa-se também que os valores de resistência à tração no escoamento, quando a mistura dispersiva é feita em extrusora dupla-rosca, são levemente maiores em todas as concentrações de carga. Isto pode ser atribuído às características específicas deste método de mistura que é menos

abrasivo e promove melhor dispersão da carga, levando a um menor número de aglomerados de partículas e uma menor degradação da matriz polimérica. Segundo Mc Nally et al. (1978), boa dispersão resulta em uma interface forte, a qual pode levar a um compósito um tanto resistente mesmo que o comprimento da fibra seja degradado. Esta resistência esta relacionada com o melhor molhamento das cargas pela matriz e ausência de microvazios.

Tabela 5. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva | | | | | |
|----------------|----------------------|--------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------|
| | Extrusora mono-rosca | | | Extrusora dupla-rosca | | |
| | R.T (MPa) | M.F (GPa) | R.I (J/m) | R.T (MPa) | M.F (GPa) | R.I (J/m) |
| PP | 28,5 | 1,31 | 20 | 28,9 | 1,34 | 21 |
| PP + 10% Atap. | 30,8 | 1,96 | 20 | 32,3 | 2,23 | 21 |
| PP + 20% Atap. | 30,8 | 2,52 | 17 | 31,3 | 2,45 | 19 |
| PP + 30% Atap. | 29,9 | 2,89 | 11 | 30,8 | 3,12 | 19 |
| PP + 40% Atap. | 28,8 | 4,93 | 13 | 31,0 | 4,02 | 17 |

PP → Polipropileno

Atap. → Atapulgita

M.F → Módulo de Flexão

R.T → Resistência à tração no escoamento

R.I → Resistência ao impacto

Através da Tabela 5 e Figura 5 observa-se que o módulo de flexão aumenta com a concentração de carga. Isto é devido a presença de cargas rígidas na matriz impedirem a mobilidade livre da mesma. Nos casos onde a mistura dispersiva foi realizada em extrusora dupla-rosca, estas propriedades foram levemente superiores em relação aos compósitos misturados em extrusora mono-rosca. Isto pode ser devido a mistura em dupla-rosca levar a um melhor molhamento da carga pela matriz e assim a uma maior adesão entre os componentes devido a maior eficiência deste processo de mistura.

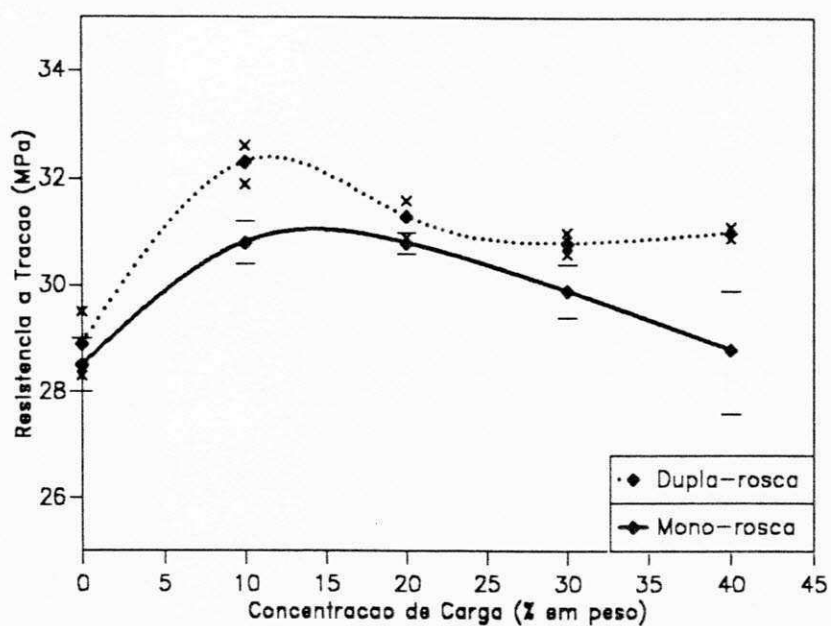


Figura 4. Resistência a tração de composto de polipropileno/atapulgita.

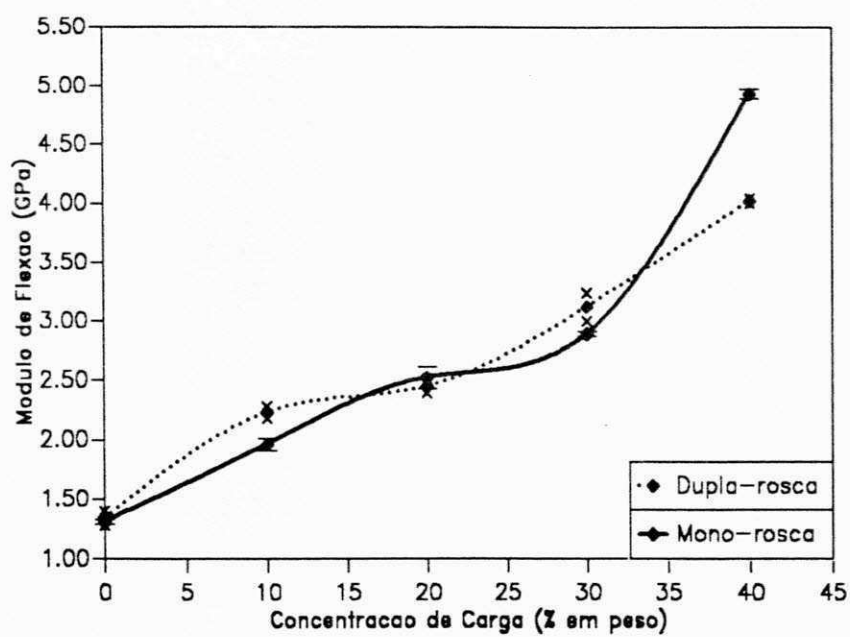


Figura 5. Módulo de flexão de composto de polipropileno/atapulgita.

Conforme esperado, a resistência ao impacto diminui com o aumento da concentração de carga, tanto para compósitos misturados em extrusora dupla-rosca quanto em mono-rosca. Cargas minerais são concentradores de tensão e como tais elas fornecem aos materiais compósitos sítios potenciais para o crescimento de fissuras e conseqüentemente, na maioria dos casos, sua presença deve diminuir a resistência ao impacto dos compósitos e aumentar a probabilidade de ocorrência de fratura frágil.

O estado de dispersão das partículas de carga, seu tamanho e distribuição de tamanho, têm uma grande influência na resistência ao impacto. A maior eficiência do processo de mistura (extrusora dupla-rosca) proporciona a formação de partículas pequenas (devido a presença de poucos aglomerados), as quais concentram poucas tensões e levam à valores de resistência ao impacto levemente maiores, quando comparado a mistura em extrusora mono-rosca, em todas as concentrações de carga estudadas, como pode ser visto através da Tabela 5 e Figura 6. Estes resultados estão de acordo com os observados por Rosevear (1978).

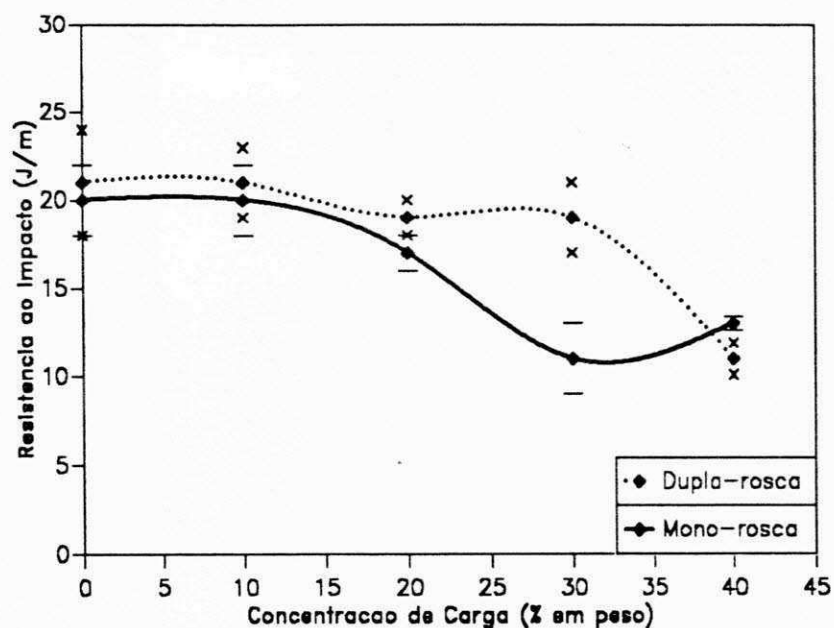


Figura 6. Resistência ao impacto de compósito de polipropileno/atapulgita.

Em resumo, o módulo de flexão aumenta e a resistência ao impacto diminui com o teor de carga para todos os compósitos investigados. Outra observação de ordem geral é que todas as propriedades mecânicas foram mais elevadas para os compósitos obtidos por extrusão em dupla-rosca.

Estes resultados são característicos de compósitos de poliolefinas/cargas minerais. Cargas minerais são mais rígidas do que as poliolefinas e o efeito final de sua inclusão em matrizes termoplásticas é o enrijecimento do material e, conseqüentemente um aumento no módulo com o teor de carga. Por outro lado, a resistência ao impacto é reduzida, justamente devido a este aumento de rigidez. As propriedades superiores obtidas para os compósitos misturados em extrusora dupla-rosca podem ser atribuídas às características específicas deste método de mistura que é menos abrasivo e promove melhor dispersão da carga.

Os resultados referentes à resistência máxima à tração (no escoamento) refletem o caráter reforçante da atapulgita para com o polipropileno e indicam que a concentração ótima de carga situa-se por volta de 10 a 20%. A análise mais detalhada da Tabela 5 no que se refere à resistência à tração dos compósitos mostra um aumento discreto (em torno de 10 a 12%) com teores de carga em torno de 10%. Estes valores tendem a ficar relativamente estáveis ou a decrescerem muito levemente com teores maiores de carga.

Em princípio, cargas reforçantes provocam o aumento da resistência tênsil e do módulo de seus compósitos. Cargas inertes, por outro lado, podem causar um decréscimo gradativo da resistência à tração em seus compósitos.

5.2.2 Caracterização Térmica

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi usada na determinação da temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade de compósitos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 6 e Figura 7. Observa-se que a atapulgita age como um forte agente nucleante para a cristalização, ou seja, provoca um aumento da temperatura de cristalização do material, fazendo com que o mesmo cristalize em temperaturas mais elevadas. Foi também observado que o grau de cristalinidade atinge

um máximo à baixas concentrações de carga e diminui à concentrações mais elevadas. Estes resultados estão de acordo com os observados por Grigoriev et al. (1973), que verificaram a formação de cristais grandes e perfeitos nucleados por pequenas adições de carga. Segundo Grigoriev, teores mais elevados de carga implicariam na formação de cristais menores e menos perfeitos, uma vez que um número maior de sítios seriam nucleados, havendo portanto, maior número de impedimentos ao seu crescimento, resultando eventualmente num decréscimo no grau de cristalinidade.

A mistura dispersiva feita em extrusora dupla-rosca favorece a boa dispersão das partículas de carga na matriz, e assim um maior grau de cristalinidade, quando comparado à mistura feita em extrusora mono-rosca. Isto é observado para todas as concentrações de carga estudadas e pode ser atribuído a melhor dispersão da carga proporcionar a formação de cristais com tamanhos mais uniformes e portanto mais perfeitos.

Os cálculos efetuados na determinação do grau de cristalinidade estão apresentados no Apêndice 2.

Tabela 6. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva | | | | | | | |
|----------------|----------------------|------------|--------------------|-----------|-----------------------|------------|--------------------|-----------|
| | Extrusora mono-rosca | | | | Extrusora dupla-rosca | | | |
| | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (J/g) | g_c (%) | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (J/g) | g_c (%) |
| PP | 162,3 | 105,5 | 88,85 | 53,9 | 161,9 | 103,8 | 91,63 | 55,6 |
| PP + 10% Atap. | 161,4 | 108,7 | 105,7 | 64,1 | 164,5 | 123,0 | 117,67 | 71,4 |
| PP + 20% Atap. | 163,1 | 115,4 | 84,62 | 51,4 | 164,1 | 113,8 | 84,03 | 50,9 |
| PP + 30% Atap. | 158,7 | 112,2 | 73,15 | 44,4 | 163,1 | 114,1 | 90,31 | 54,8 |
| PP + 40% Atap. | 152,4 | 112,4 | 84,54 | 51,3 | 157,8 | 113,1 | 86,23 | 52,3 |

PP → Polipropileno

Atap. → Atapulgita

T_m → Temperatura de fusão

T_c → Temperatura de cristalização

ΔH_f → Calor de fusão da amostra

g_c → Grau de cristalinidade

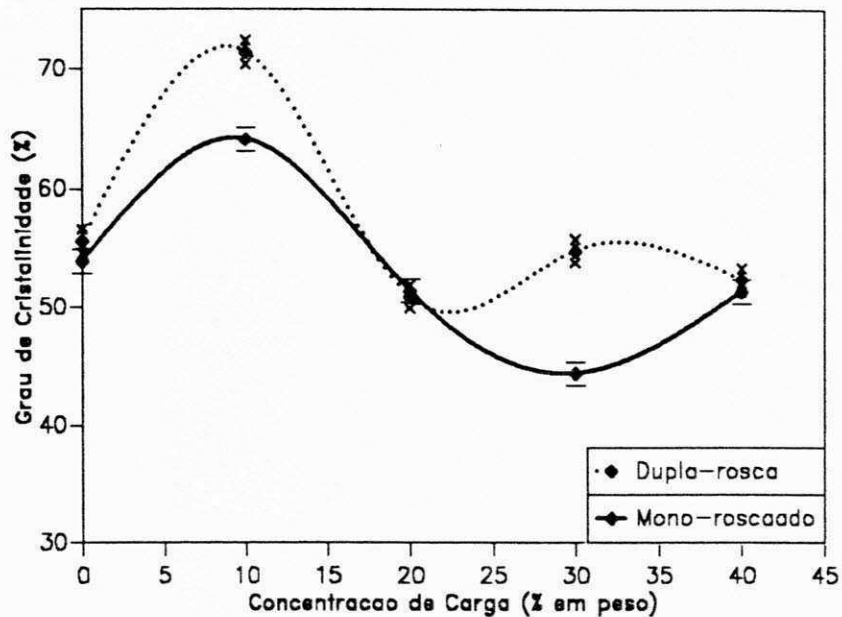


Figura 7. Grau de cristalinidade de composto de polipropileno/atapulgita.

5.2.3 Caracterização Termo-Mecânica

Os resultados obtidos para as propriedades termo-mecânicas dos compostos em estudo estão mostrados na Tabela 7.

Uma das maneiras de se avaliar a eficiência do procedimento de mistura é através da medida do índice de fluidez, uma medida indireta do peso molecular. O aumento no índice de fluidez, em se tratando de uma resina virgem, indica alguma degradação, e no caso de materiais compostos, além do efeito de cisão de cadeia há também o efeito da quantidade de carga incorporada à matriz polimérica. Assim, através da Tabela 7 e Figura 8 observa-se uma diminuição no índice de fluidez com o aumento da concentração de carga quando a mistura dispersiva é feita em extrusora dupla-rosca, para todas as concentrações de carga estudadas. Entretanto, quando a mistura é feita em extrusora mono-rosca, observa-se uma não-uniformidade nos valores do índice de fluidez com o aumento da concentração de carga, o que pode ser atribuído à não-uniformidade das partículas de carga na matriz, além da degradação excessiva do polímero.

Isto evidencia que a utilização da extrusora mono-rosca leva a um produto com baixo peso molecular (devido a maior degradação da matriz) e conseqüentemente a um maior índice de fluidez.

A inclusão de cargas minerais rígidas e infusíveis, em princípio deve provocar um decréscimo no índice de fluidez dos compósitos, enquanto que um decréscimo no peso molecular das cadeias da matriz leva a um aumento desta propriedade. Os resultados apresentados na Tabela 7 são indicativos que no caso de extrusão em dupla-rosca a degradação da matriz foi minimizada. Os resultados obtidos para extrusão em mono-rosca, por outro lado, indicam que, a partir de 20% de carga a degradação da matriz deve ter sido bastante extensa pois, apesar dos maiores teores de carga, houve aumento no índice de fluidez do material. O decréscimo no índice de fluidez a partir de 30% de atapulgita deve ser atribuído ao aumento do teor de carga suplantando o efeito da diminuição do peso molecular.

Tabela 7. Propriedades termo-mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva | | | |
|----------------|----------------------|---------|-----------------------|---------|
| | Extrusora mono-rosca | | Extrusora dupla-rosca | |
| | MFI (g/10min) | Tv (°C) | MFI (g/10min) | Tv (°C) |
| PP | 28 | 148,0 | 27 | 148,0 |
| PP + 10% Atap. | 14 | 151,0 | 11 | 151,0 |
| PP + 20% Atap. | 46 | 150,0 | 10 | 150,5 |
| PP + 30% Atap. | 116 | 150,5 | 7,5 | 153,0 |
| PP + 40% Atap. | 46 | 150,0 | 0,7 | 154,0 |

PP → Polipropileno

Atap. → Atapulgita

MFI → Índice de fluidez

Tv → Temperatura de amolecimento Vicat

O efeito da concentração de atapulgita e das condições de mistura na temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos à base de polipropileno estão mostrados na Tabela 7 e Figura 9. Verifica-se que a temperatura de amolecimento Vicat permanece quase constante para os compósitos com até 20% em peso de carga. A partir deste teor, observa-se um discreto aumento nesta propriedade quando a mistura é feita em extrusora dupla-rosca. Isto pode ser atribuído a melhor dispersão da carga na matriz, quando da mistura neste equipamento. Portanto, quando o material é

aquecido, as taxas de vibração dos átomos e das distâncias interatômicas são menores, o que limita a expansão da matriz conferindo ao material composto uma maior temperatura de amolecimento Vicat (Acosta et al., 1986b).

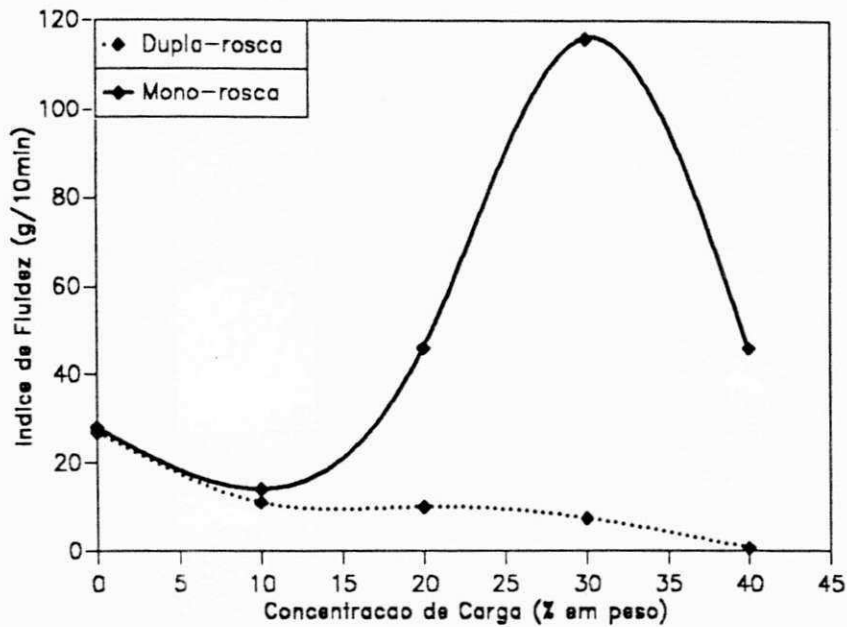


Figura 8. Índice de fluidez de composto de polipropileno/atapulgita.

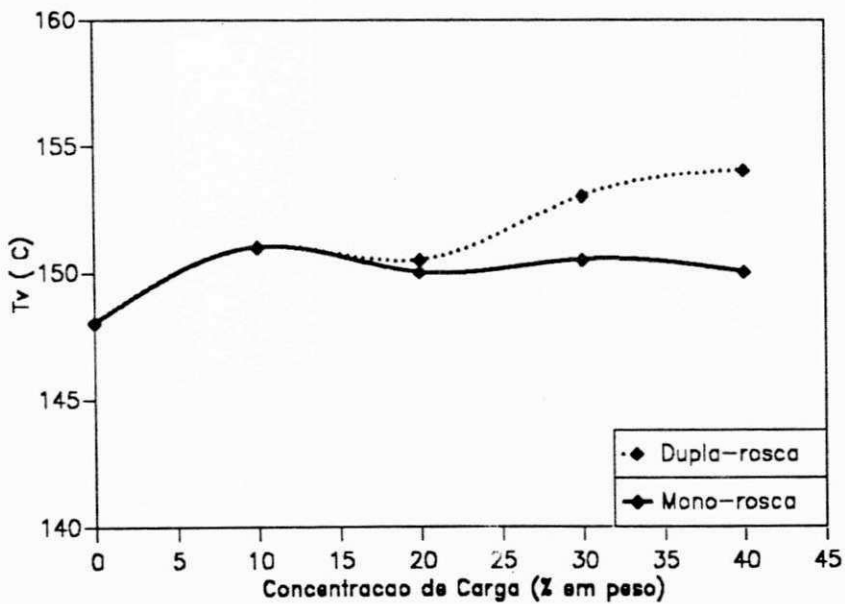


Figura 9. Temperatura de amolecimento Vicat de compósitos de polipropileno/atapulgita.

5.2.4 Caracterização Física

A Tabela 8 e Figura 10 mostram que a elevação da dureza dos compósitos com atapulgita é proporcional ao teor de carga incorporada. Isto pode ser atribuído a maior dureza da carga em relação ao polímero. Observa-se também que esta propriedade não variou com o grau de dispersão, embora seja evidente que maior adesão entre as fases de um compósito provoque um maior aumento na dureza, devido a redução no número de vazios como observado por Manrich (1982).

Tabela 8. Propriedade física de compósitos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva | |
|----------------|----------------------|-----------------------|
| | Extrusora mono-rosca | Extrusora dupla-rosca |
| | Dureza (Shore D) | Dureza (Shore D) |
| PP | 71 | 72 |
| PP + 10% Atap. | 75 | 76 |
| PP + 20% Atap. | 77 | 77 |
| PP + 30% Atap. | 78 | 78 |
| PP + 40% Atap. | 80 | 80 |

PP → Polipropileno

Atap. → Atapulgita

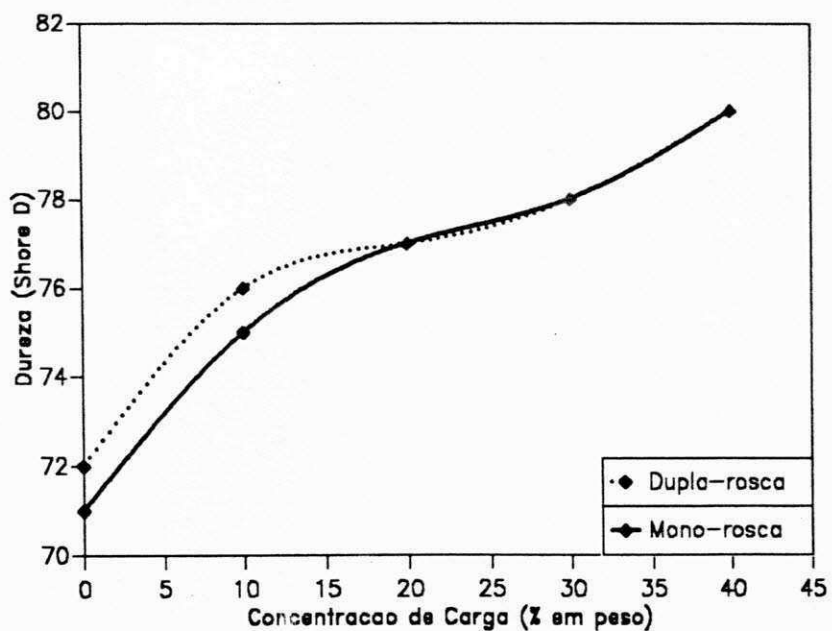


Figura 10. Dureza de compósitos de polipropileno/atapulgita.

5.3 Influência da Estabilização Térmica do Polipropileno

A baixa estabilidade intrínseca do polipropileno exige a sua estabilização para que possa ser usado como material estrutural de engenharia. A transformação de compósitos à base de polipropileno (muito sensíveis aos efeitos de temperatura) acarreta drásticas alterações nas suas propriedades mecânicas, térmicas, termo-mecânicas e físicas. Com base nisto, avaliou-se os efeitos da estabilização do polipropileno nas propriedades mecânicas, térmicas, termo-mecânicas e físicas de compósitos de polipropileno/atapulgita, moldados por injeção. Além disso, determinou-se também o teor ótimo de carga para o polipropileno. Para tanto, incorporou-se atapulgita à matriz polimérica também na proporção de 5% e 15% em peso, visto que os melhores resultados das propriedades estudadas em matriz não estabilizada ocorreram com teores na faixa de 10% em peso.

5.3.1 Caracterização Mecânica

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos compósitos em estudo estão sumarizados na Tabela 9. Conforme esperado, os valores da resistência à tração (Tabela 9 e Figura 11) quando o polipropileno é estabilizado são maiores, em todas as concentrações de carga, visto que o polipropileno não estabilizado sofre maior degradação (menor peso molecular) e conseqüentemente, propriedades mecânicas reduzidas. Conforme descrito por Gachter & Muller (1983) a degradação térmica é usualmente acompanhada pela formação de pequenas moléculas como ácido acético, ácido fórmico, metanol, CO_2 , entre outros e na presença de oxigênio ocorre a chamada degradação termo-oxidativa que resulta na perda das propriedades mecânicas do material. A adição de antioxidante previne esta degradação. Assim, mesmo em presença de calor e íons metálicos (Fe) contido na atapulgita e portanto no compósito, a existência de antioxidante previne a degradação o que resulta em materiais com boas propriedades mecânicas. Observa-se também que a resistência à tração atinge um valor máximo quando da adição de 5% em peso de atapulgita, mas bons resultados ainda são obtidos para teores de carga de até 20% em peso.

Tabela 9. Propriedades mecânicas de compostos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva em extrusora dupla-roscas | | | | | |
|----------------|--|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|
| | PP não-estabilizado | | | PP estabilizado | | |
| | R.T (MPa) | M.F (GPa) | R.I (J/m) | R.T (MPa) | M.F (GPa) | R.I (J/m) |
| PP | 28,90 | 1,34 | 21 | 34,6 | 2,00 | 24 |
| PP + 5% Atap. | — | — | — | 37,7 | 2,58 | 25 |
| PP + 10% Atap. | 32,30 | 2,23 | 20 | 37,0 | 2,87 | 23 |
| PP + 15% Atap. | — | — | — | 36,6 | 2,99 | 21 |
| PP + 20% Atap. | 31,30 | 2,45 | 19 | 36,1 | 3,21 | 20 |
| PP + 30% Atap. | 30,80 | 3,12 | 19 | 34,1 | 3,62 | 19 |
| PP + 40% Atap. | 31,00 | 4,02 | 11 | 33,4 | 4,01 | 14 |

PP → Polipropileno

Atap. → Atapulgita

M.F → Módulo de Flexão

R.T → Resistência à tração no escoamento

R.I → Resistência ao impacto

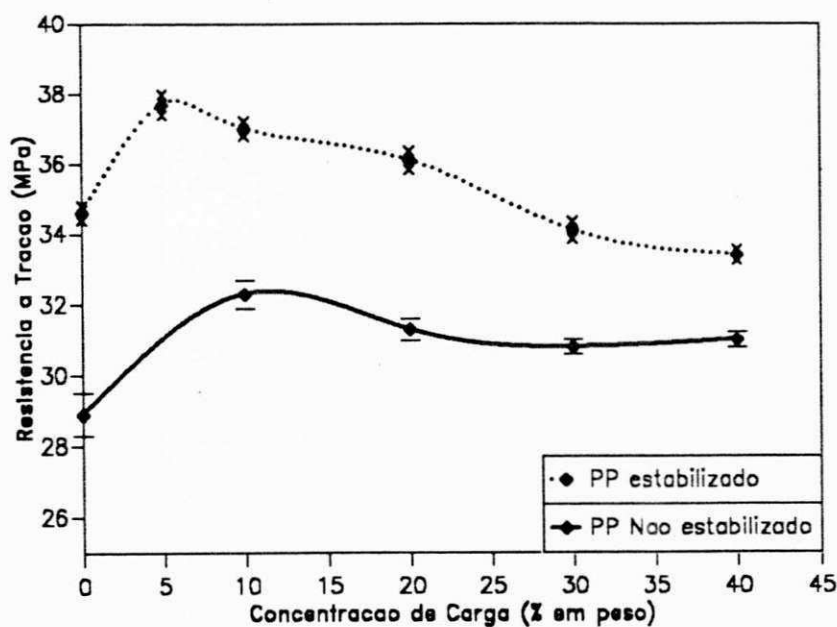


Figura 11. Resistência a tração de composto de polipropileno/atapulgita.

Através da Tabela 9 e Figura 12, observa-se que os valores do módulo de flexão, quando o polipropileno usado é estabilizado, são maiores em todas as concentrações de carga. O aumento nesta propriedade está relacionado com a maior restrição da mobilidade livre da matriz, pois neste caso (polipropileno estabilizado) as cadeias são mais longas (maior peso molecular), em comparação ao polipropileno não-estabilizado, o que resulta em uma maior viscosidade do compósito final e consequentemente em uma menor mobilidade da matriz.

Como discutido anteriormente, a resistência ao impacto diminui a medida que a concentração de carga aumenta. Esta diminuição é mais acentuada quando da utilização do polipropileno não-estabilizado (Tabela 9 e Figura 13) visto que neste caso, há degradação da matriz e o compósito resultante é de baixo peso molecular o que favorece maiores contatos partícula-partícula que são mais propensos a concentração de tensão (diminuição da resistência ao impacto). Observa-se também que esta propriedade se mantém praticamente constante quando da adição de 5% em peso de atapulgita.

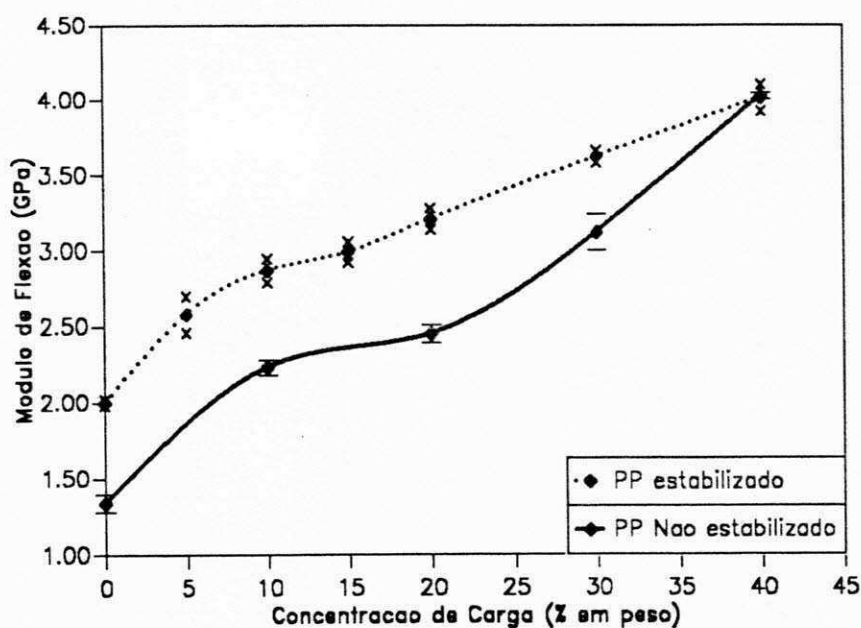


Figura 12. Módulo de flexão de compósito de polipropileno/atapulgita.

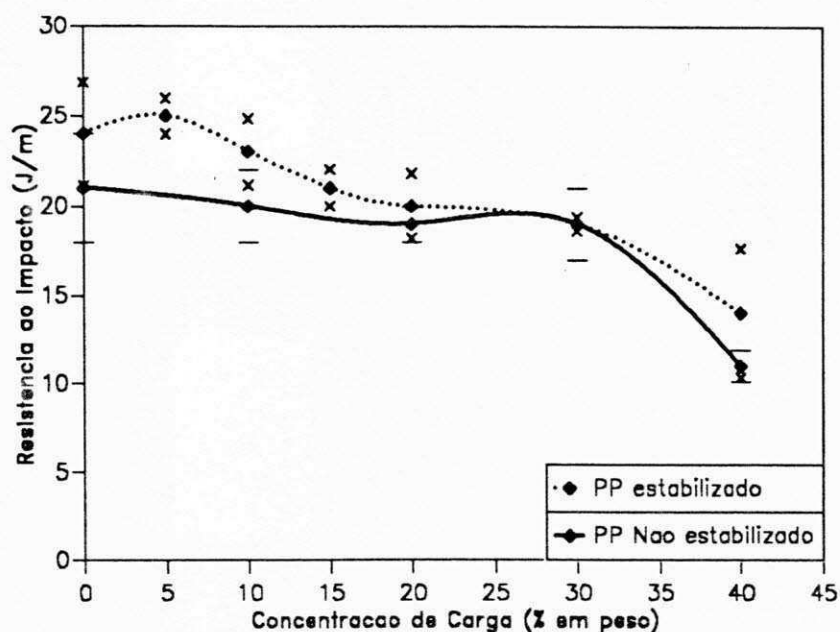


Figura 13. Resistência ao impacto de composto de polipropileno/atapulgita

5.3.2 Caracterização Térmica

Os dados de temperatura de fusão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade, obtidos a partir de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para os compósitos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção, estão mostrados na Tabela 10. O efeito nucleante da atapulgita é mais uma vez evidenciado. A adição de atapulgita provoca um aumento considerável na temperatura de cristalização do polipropileno, sendo este efeito mais pronunciado para teores de carga de até 15% em peso. Isto indica que as partículas de atapulgita agem como agente de nucleação, variando a morfologia cristalina do polipropileno.

A partir da Tabela 10 e Figura 14 observa-se que o grau de cristalinidade do polipropileno também atinge valores máximos para teores de atapulgita de até 15% em peso e diminui a partir desta concentração. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Xavier & Sharma (1986).

Como discutido anteriormente (seção 5.2.2), elevados teores de carga implicam na formação de cristais menores e menos perfeitos, uma vez que um número

maior de sítios seriam nucleados, havendo portanto, maior número de impedimentos ao seu crescimento, resultando eventualmente num decréscimo no grau de cristalinidade (Grigoriev et al., 1973). Observa-se também que maiores valores do grau de cristalinidade são obtidos quando da utilização do polipropileno não-estabilizado, pois neste caso, ao contrário do polipropileno estabilizado, há um maior decréscimo no peso molecular do polímero e segundo Nunes et al. (1982) e Perkins et al. (1976) polímeros semi-cristalinos tais como o polipropileno podem ter seu grau de cristalinidade afetado pelo peso molecular do polímero. Estes autores afirmam que o grau de cristalinidade pode aumentar com um decréscimo no peso molecular, causando uma diminuição da tenacidade do polímero. Afirmam ainda que um decréscimo no peso molecular pode levar a um decréscimo no número de cadeias inter cristalinas, diminuindo a resistência à tração do material.

Tabela 10. Propriedades térmicas de compostos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva extrusora dupla-rosca | | | | | | | |
|----------------|--|------------|--------------------|-----------|-----------------|------------|--------------------|-----------|
| | PP não-estabilizado | | | | PP estabilizado | | | |
| | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (J/g) | g_c (%) | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (J/g) | g_c (%) |
| PP | 161,90 | 103,80 | 91,63 | 55,60 | 161,31 | 108,69 | 64,12 | 38,91 |
| PP + 5% Atap. | — | — | — | — | 163,91 | 119,51 | 103,08 | 62,56 |
| PP + 10% Atap. | 164,50 | 123,00 | 117,67 | 71,40 | 164,21 | 115,62 | 94,39 | 57,28 |
| PP + 15% Atap. | — | — | — | — | 164,98 | 124,20 | 98,68 | 59,89 |
| PP + 20% Atap. | 164,10 | 113,80 | 84,03 | 50,90 | 162,71 | 115,14 | 93,15 | 56,53 |
| PP + 30% Atap. | 163,10 | 114,10 | 90,31 | 54,80 | 160,71 | 115,47 | 85,87 | 52,11 |
| PP + 40% Atap. | 157,80 | 113,10 | 86,23 | 52,30 | 160,52 | 115,54 | 81,67 | 49,56 |

PP → Polipropileno

T_m → Temperatura de fusão

ΔH_f → Calor de fusão da amostra

Atap. → Atapulgita

T_c → Temperatura de cristalização

g_c → Grau de cristalinidade

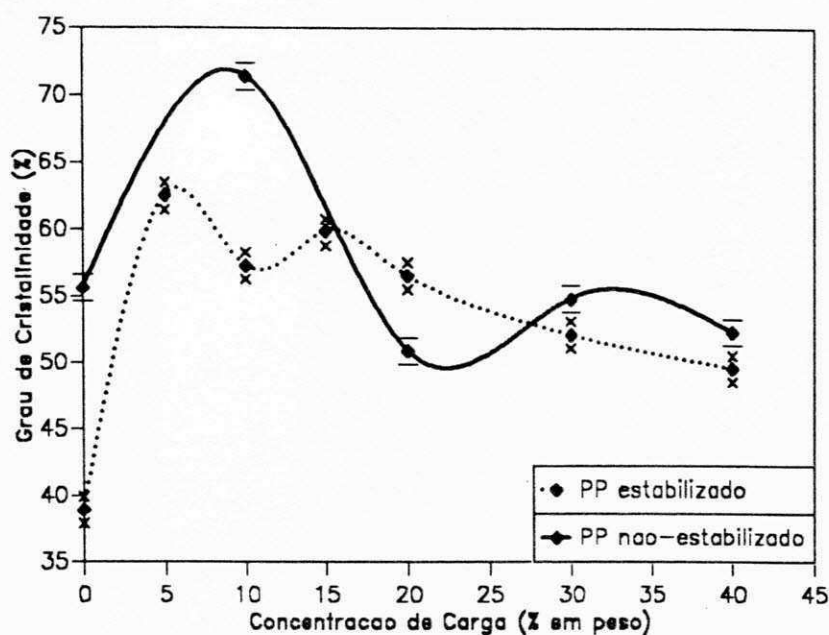


Figura 14. Grau de cristalinidade de composto de polipropileno/atapulgita.

5.3.3 Caracterização Termo-Mecânica

As propriedades termo-mecânicas dos compósitos de polipropileno/atapulgita em estudo, estão apresentadas na Tabela 11 e Figuras 15 e 16.

O índice de fluidez, uma medida indireta do peso molecular, diminui com o aumento da concentração de carga, como já discutido anteriormente na seção 5.2.3. Esta diminuição é mais acentuada quando da utilização do polipropileno estabilizado pois neste caso a estrutura molecular é formada por cadeias poliméricas longas, ao contrário do observado quando da utilização do polipropileno não-estabilizado (Figura 15). Neste último caso a estrutura molecular é formada por cadeias poliméricas mais curtas já que o efeito predominante da degradação do polipropileno é a cisão de cadeia como afirma Schodenbug (1988).

O efeito da estabilização do polipropileno na temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos em estudos está mostrado na Tabela 11 e Figura 16. Verifica-se um aumento considerável da temperatura de amolecimento Vicat quando da utilização do polipropileno estabilizado. Isto se deve a menor fluência deste material devido a

presença de cadeias poliméricas longas, o que leva a uma maior resistência à penetração e portanto a uma maior temperatura de amolecimento Vicat.

Tabela 11. Propriedades termo-mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva em dupla-rosca | | | |
|----------------|-----------------------------------|---------|-----------------|---------|
| | PP não estabilizado | | PP estabilizado | |
| | MFI (g/10min) | Tv (°C) | MFI (g/10min) | Tv (°C) |
| PP | 27 | 148,0 | 10,5 | 154,0 |
| PP + 5% Atap. | — | — | 6,3 | 158,0 |
| PP + 10% Atap. | 11 | 151,0 | 4,1 | 158,0 |
| PP + 15% Atap. | — | — | 5,0 | 158,0 |
| PP + 20% Atap. | 10 | 150,5 | 4,6 | 158,0 |
| PP + 30% Atap. | 7,5 | 153,0 | 3,9 | 157,0 |
| PP + 40% Atap. | 0,7 | 154,0 | 2,7 | 157,0 |

PP → Polipropileno

Atap. → Atapulgita

MFI → Índice de fluidez

Tv → Temperatura de amolecimento Vicat

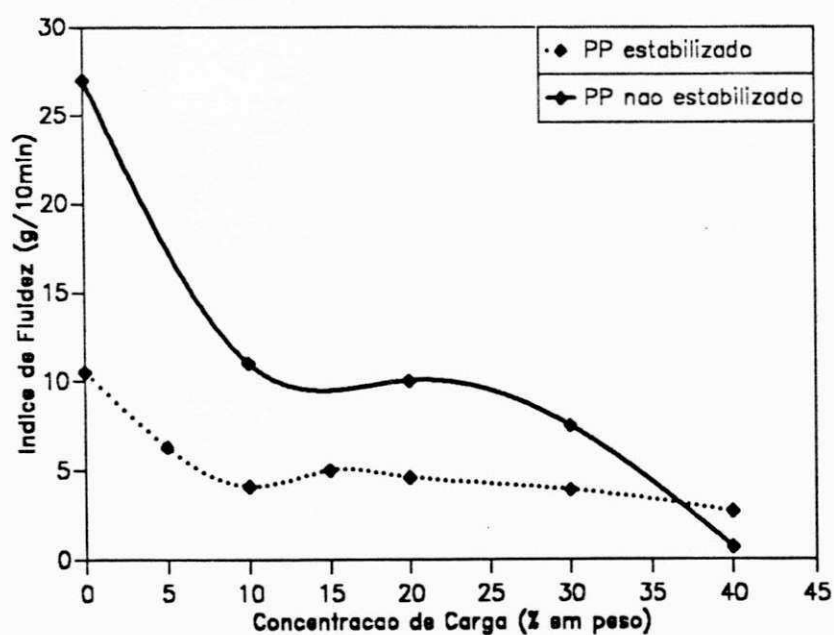


Figura 15. Índice de fluidez de composto de polipropileno/atapulgita.

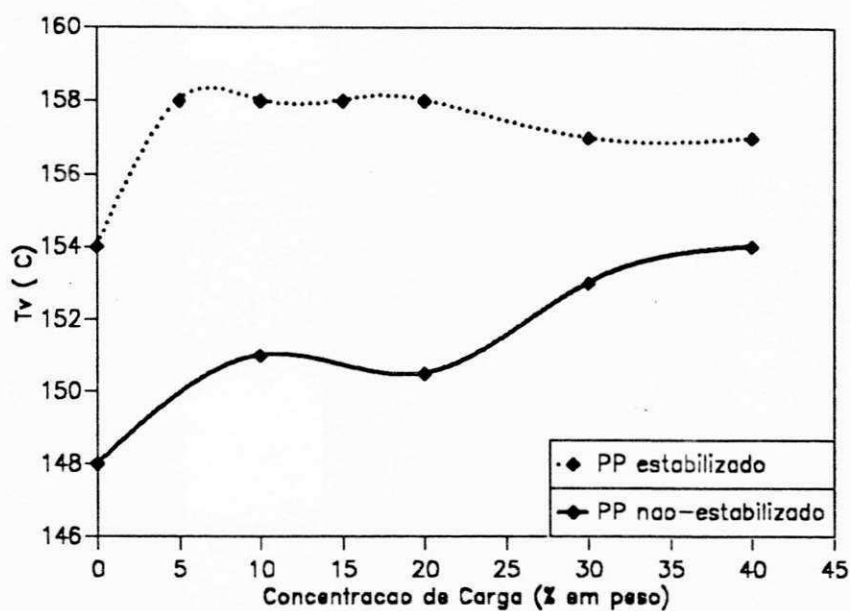


Figura 16. Temperatura Vicat de amolecimento termico de compositos de polipropileno/atapulgita.

5.3.4 Caracterização Física

A Tabela 12 e Figura 17 mostram que os valores da dureza, para os compósitos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção, aumentam discretamente quando da utilização do polipropileno estabilizado. Entretanto, o aumento nesta propriedade deveria ser maior do que o apresentado, uma vez que o processamento não provoca grandes quebras das cadeias poliméricas, pois o polipropileno, em estudo, está estabilizado termicamente. Desta forma fica evidenciado que para cadeias suficientemente longas, esta propriedade está mais diretamente relacionada com a concentração de carga.

Tabela 12. Propriedade física de compósitos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | Mistura dispersiva dupla-rosca | |
|----------------|--------------------------------|------------------|
| | PP não estabilizado | PP estabilizado |
| | Dureza (Shore D) | Dureza (Shore D) |
| PP | 72 | 74 |
| PP + 5% Atap. | – | 76 |
| PP + 10% Atap. | 76 | 77 |
| PP + 15% Atap. | – | 78 |
| PP + 20% Atap. | 77 | 78 |
| PP + 30% Atap. | 78 | 79 |
| PP + 40% Atap. | 80 | 80 |

PP → Polipropileno

Atap. → Atapulgita

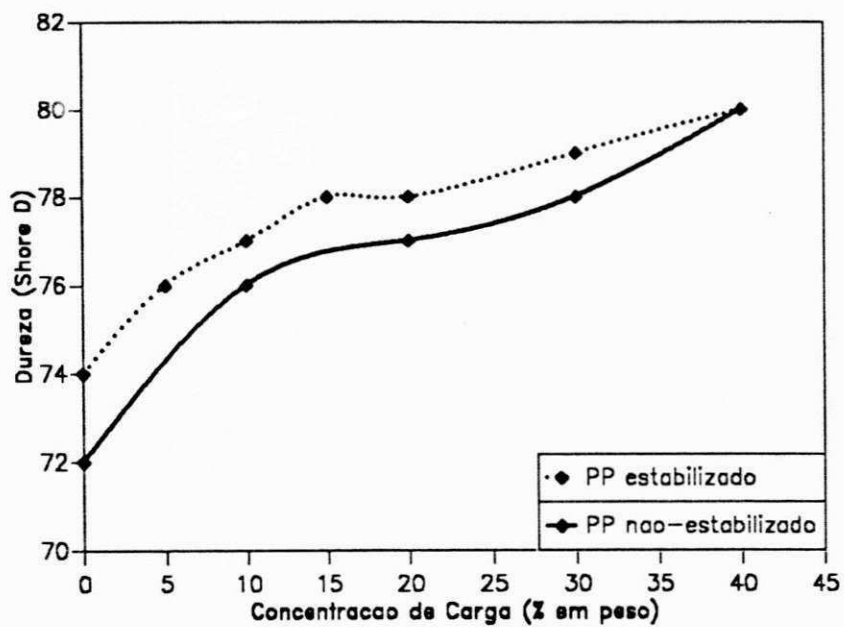
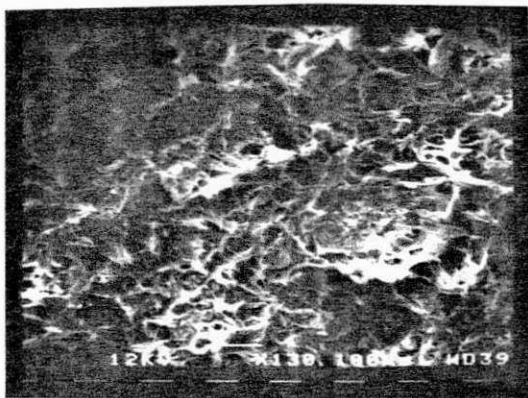


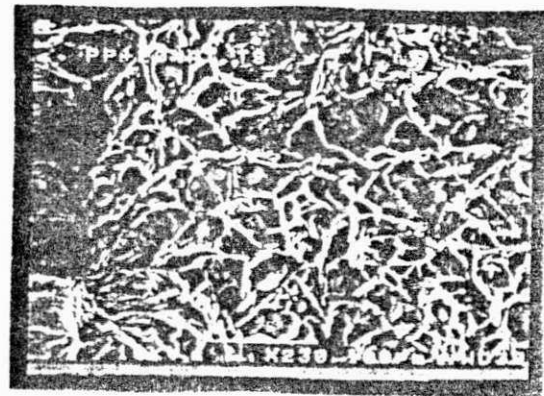
Figura 17. Dureza de compósitos de polipropileno/atapulgita.

5.3.5 Caracterização Morfológica

A Figura 18 mostra as eletromicrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies de fratura das amostras de polipropileno estabilizado (Figura 18a) e polipropileno não-estabilizado (Figura 18b) com 20% em peso de atapulgita, provenientes de ensaios de resistência à tração. Através da Figura 18a observa-se que a amostra contendo polipropileno estabilizado apresenta uma melhor interação carga-matriz devido ao reduzido número de aglomerados em comparação as amostra de polipropileno não-estabilizado (Figura 18b)



(a)



(b)

Figura 18. Eletromicrografias de amostras de: (a) polipropileno estabilizado e (b) polipropileno não-estabilizado com 20% em peso de atapulgita.

As eletromicrografias das superfícies de fratura das amostras de polipropileno estabilizado e com 10, 20, 30 e 40% em peso de atapulgita estão apresentados no Apêndice 3.

5.4 Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento dos Compósitos em Estudo

Nesta seção trataremos dos efeitos da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno HF-36 estabilizado, provenientes do melhor método de mistura (extrusora dupla-rosca) e da concentração ideal de atapulgita (5% em peso). Os efeitos da foto-oxidação em diferentes períodos de envelhecimento natural e acelerado, foram analisados em relação as propriedades mecânicas (resistência à tração no escoamento, na ruptura e alongamento na ruptura) e térmicas (temperatura de fusão, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade) dos compósitos de polipropileno/atapulgita (moldados por injeção) em estudo.

5.4.1 Caracterização Mecânica

A Tabela 13 apresenta os resultados das propriedades mecânicas (resistência à tração no escoamento, na ruptura e alongamento na ruptura) para os compósitos de polipropileno/atapulgita sob envelhecimento natural e acelerado. As Figuras 19 e 20 apresentam o comportamento da resistência à tração no escoamento e na ruptura respectivamente, com o tempo de envelhecimento, onde são comparadas as amostras envelhecidas por meios natural e acelerado. Com o envelhecimento a resistência à tração no escoamento e na ruptura é reduzida, sendo que as maiores reduções são observadas nas amostras envelhecidas no Weather-o-Meter (acelerado).

Tabela 13. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita envelhecidos.

| Tempo de exposição (h) | Envelhecimento | | | | | |
|------------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|
| | Natural | | | Acelerado | | |
| | R.T esc. (MPa) | R.T rupt. (MPa) | Along. rupt. (%) | R.T esc. (MPa) | R.T rupt. (MPa) | Along. rupt. (%) |
| 0 | 37,7 | 16,9 | 28 | 37,7 | 16,9 | 28,0 |
| 720 | 34,8 | 33,3 | 10 | 29,0 | 28,5 | 9 |
| 1200 | 32,9 | 31,8 | 6 | 26,4 | 25,4 | 8,11 |
| 1680 | 32,5 | 31,0 | 7 | 23,8 | 22,2 | 7,2 |
| 2880 | 28,4 | 28,5 | 5,5 | 17,4 | 14,4 | 5 |
| 3072 | 27,0 | 27,0 | 4,0 | 16,4 | 13,1 | 4,6 |
| 3552 | 26,4 | 26,4 | 4,0 | 13,8 | 10,0 | 3,7 |

R.T esc. → Resistência à tração no escoamento R.T rupt. → Resistência à tração na ruptura

Along. rupt. → Alongamento na ruptura

A redução na resistência à tração com o tempo de envelhecimento é inicialmente acentuado, atingindo em seguida um valor aproximadamente constante. A redução inicial da resistência à tração é tão mais acentuada quanto maior a degradação da matriz (cisão das cadeias poliméricas). Conforme a foto-oxidação ocorre, a superfície do material torna-se opaca e como descrito por Geuskens (1983), esta camada superficial formada é muito frágil, mas impede que a luz penetre no material e portanto, que qualquer degradação posterior ocorra no interior do material. Conseqüentemente a resistência à tração permanece praticamente inalterada após uma redução inicial acentuada. Contudo, quando esta situação é atingida, o polímero já não tem mais propriedades exigidas para utilização em serviço.

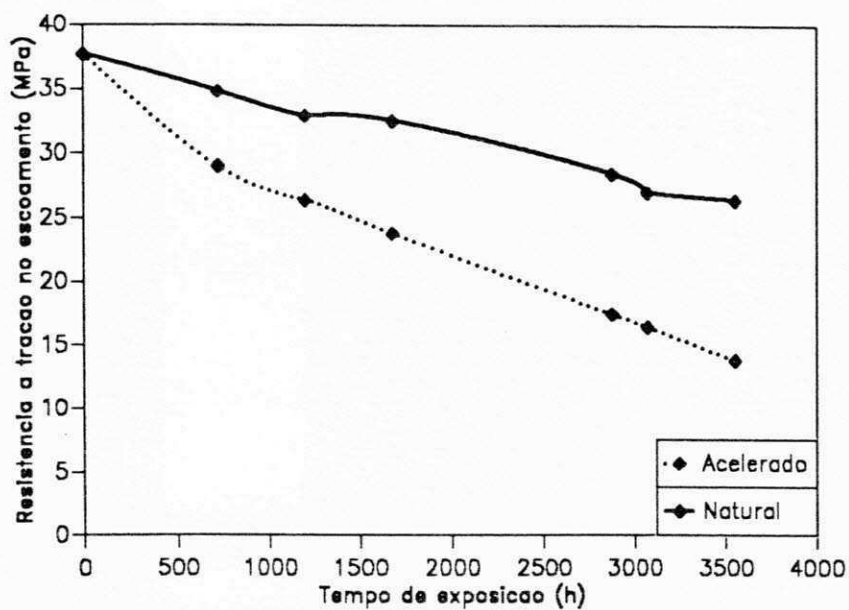


Figura 19. Resistência a tração no escoamento de compostos de polipropileno/atapulgita envelhecidos.

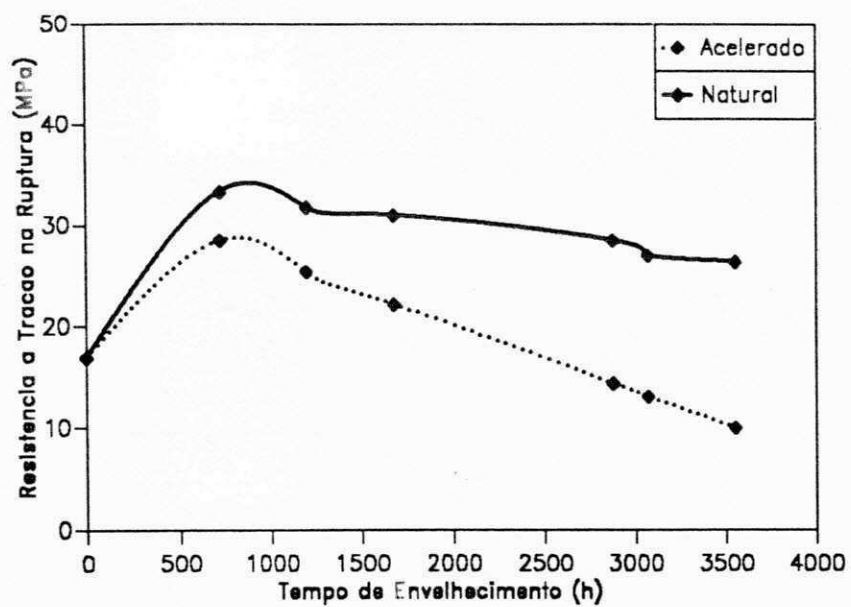


Figura 20. Resistência a tração na ruptura de compostos de polipropileno/atapulgita envelhecido.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para alongamento em função do tempo de envelhecimento dos compósitos em estudo, sob envelhecimento natural e acelerado. Observa-se que com o envelhecimento, tanto natural quanto acelerado, os valores do alongamento caem a níveis muito baixos e próximos. Apenas 1200 h de envelhecimento são suficientes para reduzir drasticamente o alongamento para os dois casos analisados (envelhecimento natural e acelerado). A partir de 1200 h de envelhecimento, os valores de alongamento das amostras envelhecidas de forma natural e acelerada permanecem praticamente constante e muito próximos.

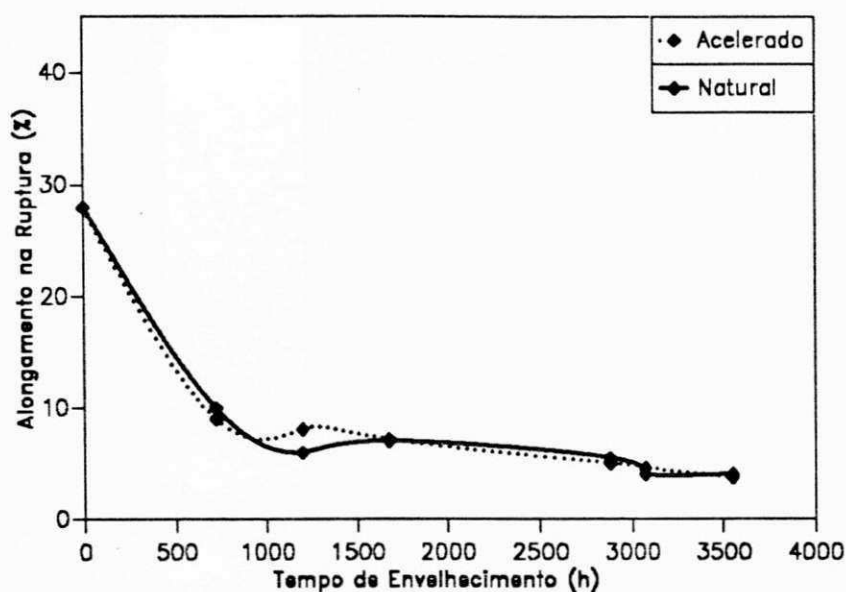


Figura 21. Alongamento na ruptura de compósitos de polipropileno/ataulgita envelhecido.

A partir deste estudo ficou evidenciado que a foto-oxidação do polipropileno é acelerada pela atapulgita. Isto pode ser associado com as impurezas presentes na atapulgita, como Al e Fe. Como descrito no trabalho de Jiangqing et al. (1991) estes íons metálicos podem absorver a luz ultravioleta e podem induzir reações fotoquímicas secundárias, acelerando a foto-oxidação do polipropileno.

5.4.2 Caracterização Térmica

Os resultados das propriedades térmicas (temperatura de fusão, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade) para os compósitos de

polipropileno/atapulgita, sob envelhecimento natural e acelerado, estão apresentados na Tabela 14. Através desta tabela observa-se que a foto-oxidação induzida pelo envelhecimento também alterou significativamente as propriedades térmicas dos compósitos em estudo. Os resultados obtidos para o grau de cristalinidade dos compósitos em estudo, em função do tempo de envelhecimento também estão apresentados na Figura 22. Assim como no alongamento, com o envelhecimento (natural e acelerado) os valores do grau de cristalinidade caem a níveis relativamente baixos e próximos. Inicialmente, até 1200 h ocorre uma redução drástica desta propriedade e a partir deste tempo de envelhecimento os valores do grau de cristalinidade das amostras sob envelhecimento natural e acelerado permanecem praticamente constante.

Tabela 14. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno/atapulgita envelhecidos.

| Tempo de envelhecimento (h) | Envelhecimento | | | | | | | |
|-----------------------------|----------------|------------|--------------------|-----------|------------|------------|--------------------|-----------|
| | Natural | | | | Acelerado | | | |
| | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (J/g) | g_c (%) | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (J/g) | g_c (%) |
| 0 | 163,9 | 119,5 | 103,1 | 62,6 | 163,9 | 119,5 | 103,1 | 62,6 |
| 720 | 160,7 | 117,1 | 87,6 | 53,2 | 162,8 | 118,9 | 82,2 | 49,9 |
| 1200 | 158,5 | 114,7 | 92,8 | 56,3 | 162,9 | 119,2 | 82,1 | 49,8 |
| 1680 | 160,2 | 117,2 | 82,4 | 49,9 | 162,7 | 118,7 | 81,7 | 49,6 |
| 2880 | 158,9 | 115,7 | 74,9 | 45,5 | 160,4 | 114,6 | 79,6 | 48,3 |
| 3072 | 157,5 | 113,2 | 77,7 | 47,2 | 159,8 | 113,6 | 79,1 | 48,0 |
| 3552 | 160,2 | 114,4 | 81,1 | 49,2 | 158,2 | 110,5 | 77,6 | 47,1 |

T_m → Temperatura de fusão

T_c → Temperatura de cristalização

ΔH_f → Calor de fusão da amostra

g_c → Grau de cristalinidade

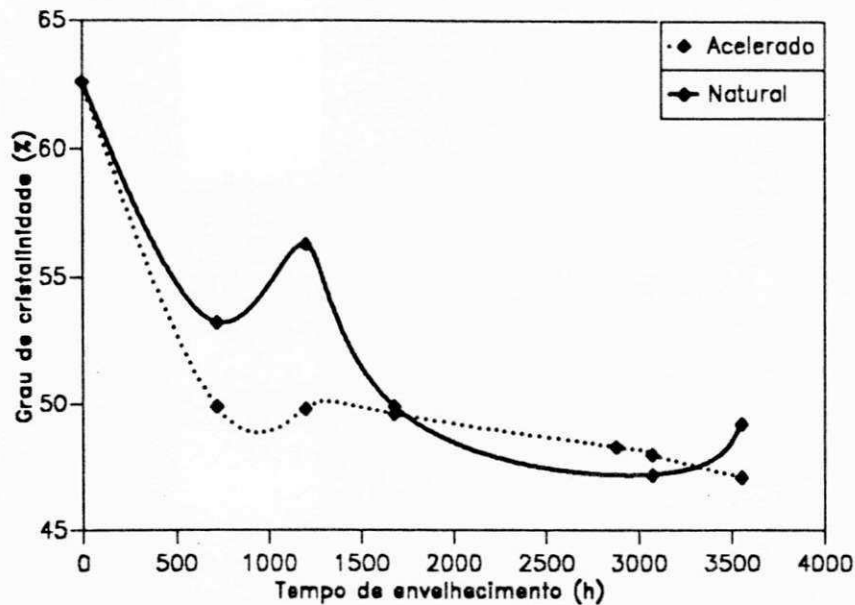


Figura 22. Grau de cristalinidade de compostos de polipropileno/ataulgita envelhecidos.

Conforme descrito no capítulo 4 (Metodologia) desta dissertação, os tempos de envelhecimento natural foram de: 720, 1200, 1680, 3972 e 3552 h e de envelhecimento acelerado foram de: 720, 1220 e 2880 h. Contudo, visando comparar um mesmo tempo de envelhecimento para a exposição natural e acelerada foram feitas estimativas das propriedades mecânicas e térmicas em estudo para tempos de envelhecimento natural de 2880 h e acelerado de 1680, 3072 e 3552 h. Para tanto, utilizou-se o método de interpolação de Newton com diferenças divididas que tem como objetivo a interpolação de um ou mais valores numa função tabelada (Barroso et al., 1987). O programa utilizado para esta determinação está descrito no Apêndice 4.

Os compósitos em estudo também foram submetidos a envelhecimento térmico (estufa) visando avaliar o tempo de vida útil deste material quando exposto à condições relativamente severas (temperatura de $150^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Os resultados obtidos mostram que o tempo de vida útil para estes compósitos a esta temperatura de envelhecimento é de 48 h ao passo que para o polipropileno puro, envelhecido nestas mesmas condições, é de 528 h. Portanto, fica evidenciado que a foto-oxidação do polipropileno é fortemente acelerada pela atapulgita.

A partir de 48 h de envelhecimento térmico as amostras de compósitos polipropileno/atapulgita em estudo se deterioraram completamente. Visando estabelecer a ocorrência desta degradação termo-oxidativa, espectroscopia no infravermelho foi usada para determinar a presença de alguns produtos de degradação (principalmente carbonila). Esta técnica foi aplicada sob o aspecto qualitativo, para identificação dos grupos carbonila presentes nos compósitos envelhecidos. Verifica-se através da Figura 23 a banda de absorção de carbonila, a qual se estende de 1650 a 1850 cm^{-1} e tem seu pico aproximadamente 1734 cm^{-1} . A Figura 23 mostra o espectro do compósito de polipropileno com 5% em peso de atapulgita envelhecido termicamente, onde foi detectada a absorção de carbonila em uma extensão considerada.

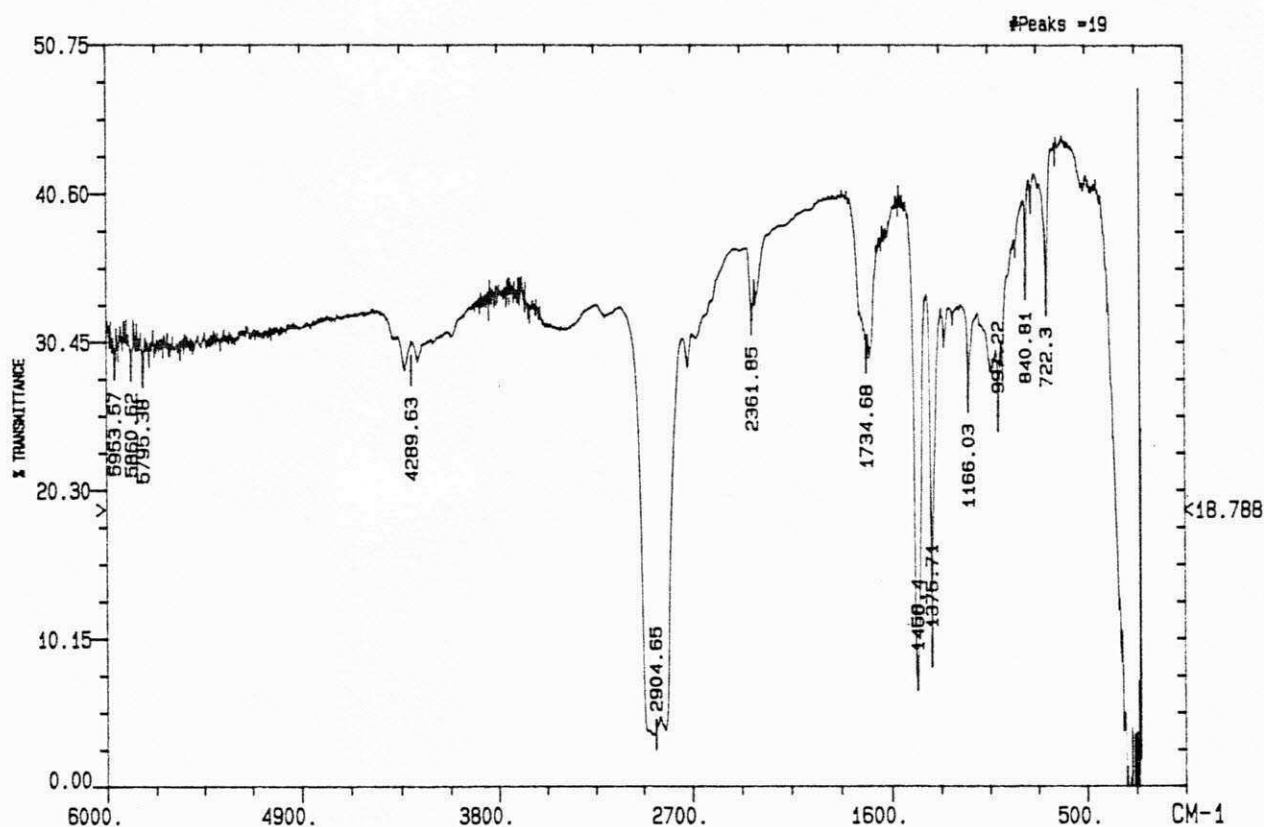


Figura 23. Espectro de infravermelho da amostra polipropileno/atapulgita contendo 5% de carga, envelhecido termicamente.

6 CONCLUSÕES

Os estudos aqui apresentados estão de acordo com os obtidos por Laranjeira e mostram que a atapulgita pode ser usada como um agente de reforço à compósitos de polipropileno moldados por injeção. Além disto, nossos estudos indicam que:

- os compósitos obtidos a partir de mistura disperssiva feita em extrusora dupla-roscas exibem melhores propriedades mecânicas.
- a estabilização térmica do polipropileno causa elevação considerável das propriedades mecânicas (principalmente a resistência à tração e o módulo de flexão) e termo-mecânicas (temperatura de amolecimento Vicat) dos compósitos de polipropileno/atapulgita, em todas as concentrações de carga estudadas. As propriedades térmicas e físicas também sofreram melhora.
- a otimização das propriedades mecânicas, térmicas, físicas e termo-mecânicas de compósitos de polipropileno estabilizado/atapulgita ocorre a 5% (em peso) de carga. Bons resultados são obtidos com teores de carga de até 20%.
- comparações entre o nosso estudo e o de Laranjeira (1992) indicam que as propriedades mecânicas dos compósitos polipropileno/atapulgita aumentam com o índice de fluidez da matriz.
- a atapulgita afeta fortemente o envelhecimento dos compósitos. Isto é atribuído a presença de ferro nesta carga que absorve a luz ultravioleta induzindo reações foto-químicas secundárias, acelerando a foto-oxidação do polipropileno.
- períodos de 1200 h de envelhecimento natural, 720 h de envelhecimento acelerado e de 48 h de envelhecimento térmico e acelerado (Weather-o-Meter) foram

suficientes para tornar o compósito em estudo com propriedades inadequadas para ser utilizado em serviço.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

1. Estudar as características microestruturais dos compósitos não-envelhecidos e envelhecidos.
2. Tratar a atapulgita visando eliminar o ferro de sua composição química e verificar o efeito da carga tratada no envelhecimento de compósitos de polipropileno.
3. Verificar os efeitos da incorporação de estabilizantes à luz no envelhecimento natural, térmico e acelerado de compósitos de polipropileno.
4. Monitorar a degradação (envelhecimento) dos compósitos por espectroscopia no infravermelho e determinar o teor de carbonila crítico à degradação das propriedades mecânicas dos compósitos.
5. Realizar tratamentos na carga visando reduzir ou eliminar a sua cor e verificar os efeitos destes tratamentos nas propriedades mecânicas dos compósitos.

8 APÊNDICES

APÊNDICE 1- Condições de Extrusão e Injeção

As condições de extrusão e injeção utilizadas para preparação dos corpos de prova de tração e impacto dos compósitos de polipropileno/atapulgita em estudo estão apresentadas na Tabela 1 (Condições de extrusão), Tabela 2 (condições de injeção para corpos de prova de tração) e Tabela 3 (condições de injeção para corpos de prova de impacto).

Tabela 1. Condições de extrusão para preparação de compósitos de polipropileno/atapulgita.

| Amostra | | M-0 | M-5 | M-10 | M-15 | M-20 | M-30 | M-40 |
|---|------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| | | D-0 | D-5 | D-10 | D-15 | D-20 | D-30 | D-40 |
| T e m p e r a t u r a (°C) | Cilindro 1ª zona | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |
| | Cilindro 2ª zona | 185 | 185 | 185 | 185 | 185 | 185 | 185 |
| | Cilindro 3ª zona | 195 | 195 | 195 | 225 | 225 | 225 | 225 |
| | Cilindro 4ª zona | 195 | 195 | 195 | 235 | 235 | 235 | 235 |
| | Cilindro 5ª zona | 195 | 195 | 195 | 235 | 235 | 235 | 235 |
| | Rotação da rosca (rpm) | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |

M → Mono-rosca

D → Dupla-rosca

0, 10, 20 ... → Teor de atapulgita (% em peso)

Tabela 2. Condições de injeção de corpos de prova de tração tipo I segundo ASTM D-638.

| Amostra | | M-0 | D-0 | M-5 M-10 | D-5 D-10 | M-15 M-20 | D-15 D-20 | M-30 | D-30 | M-40 | D-40 |
|---|------------------------------------|-----|-----|-------------|-------------|--------------|--------------|------|------|------|------|
| T e m p e r a t u r a (°C) | Cilindro 1ª zona | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 180 | 170 | 180 | 170 | 190 |
| | Cilindro 2ª zona | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 190 | 180 | 190 | 180 | 200 |
| | Cilindro 3ª zona | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 200 | 190 | 200 | 190 | 210 |
| | Cilindro 4ª zona | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 230 | 210 | 230 | 210 | 240 |
| | Óleo de Refrigeração | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | Óleo | 39 | 46 | 50 | 34 | 51 | 35 | 54 | 43 | 51 | 47 |
| P r e s s ã o | De Injeção Kgf/cm ² | 70 | 70 | 80 | 85 | 65 | 80 | 60 | 90 | 80 | 100 |
| | De Recalque Kgf/cm ² | 60 | 60 | 70 | 75 | 55 | 70 | 50 | 80 | 70 | 90 |
| | Contra-Pressão Kgf/cm ² | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| T e m p o | De Injeção (s) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | De Recalque (s) | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | De Resfriamento (s) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |

M → Mono-rosca

0, 10, 20 ... → Teor de atapulgita (% em peso)

Rotação da rosca → 150 rpm

Velocidade de injeção → 30 mm/s

D → Dupla-rosca

Ciclo total → 40s

Curso de alimentação → 36mm

Tabela 3. Condições de injeção de corpos de prova de impacto Izod segundo ASTM D-256.

| Amostra | | M-0 | D-0 | M-5 | D-5 | M-15 | D-15 | M-30 | D-30 | M-40 | D-40 |
|---|------------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | M-10 | D-10 | M-20 | D-20 | | | | |
| T e m p e r a t u r a (°C) | Cilindro 1ª zona | 170 | 170 | 170 | 180 | 170 | 180 | 170 | 180 | 170 | 190 |
| | Cilindro 2ª zona | 180 | 180 | 180 | 190 | 180 | 190 | 180 | 190 | 180 | 200 |
| | Cilindro 3ª zona | 190 | 190 | 190 | 200 | 190 | 200 | 190 | 200 | 190 | 210 |
| | Cilindro 4ª zona | 210 | 210 | 210 | 230 | 210 | 230 | 210 | 230 | 210 | 240 |
| | Água de Refrigeração | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | Óleo | 32 | 32 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| P r e s s ã o | De Injeção Kgf/cm ² | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 80 | 85 | 85 | 90 |
| | De Recalque Kgf/cm ² | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 70 | 75 | 75 | 80 |
| | Contra-Pressão Kgf/cm ² | 25 | 35 | 35 | 35 | 25 | 35 | 20 | 35 | 25 | 35 |
| T e m p o | De Injeção (s) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | De Recalque (s) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | De Resfriamento (s) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |

M → Mono-rosca

D → Dupla-rosca

0, 10, 20 ... → Teor de atapulgita (% em peso)

Ciclo total → 22s

Rotação da rosca → 180 rpm

Curso de alimentação → 30mm

Velocidade de injeção → 10 mm/s

APÊNDICE 2 - Cálculos para Determinação do Grau de Cristalinidade

Curvas típicas de calorimetria diferencial de varredura, são apresentadas nas Figuras A e B onde os valores das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c), bem como as entalpias de fusão (ΔH_{fam}) e cristalização (ΔH_{cram}) das amostras foram determinadas.

A memória de cálculo do grau de cristalinidade de um compósito de polipropileno/atapulgita com 5% em peso de teor de carga é apresentada abaixo.

A curva de fusão do compósito acima mencionado é apresentada na Figura A onde tem-se:

$$T_m = 163,914^\circ\text{C}$$

$$T_c = 119,51^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{fam} = 97,9295 \text{ J/g}$$

Considerando que unicamente o polipropileno presente na amostra funde na faixa de temperatura empregada no experimento tem-se:

$$\Delta H_{fam} = 97,9295 \frac{\text{(J/g)}}{0,95} = 103,08 \text{ J/g}$$

O denominador 0,95 indica que o teor de polipropileno da amostra é 95% em peso.

Utilizando-se para o calor de fusão do polipropileno 100% cristalino (ΔH_{f100}) um valor de 39,42 cal/g (164,77 J/g) (conforme descrito na seção 4.4.2 desta dissertação e reportado na literatura) determina-se o grau de cristalinidade como:

$$g_c = \frac{\Delta H_{fam}}{\Delta H_{f100}} \cdot 100\%$$

ou seja, para o compósito em questão, tem-se:

$$g_c = \frac{103,08 \text{ (J/g)}}{164,77 \text{ (J/g)}} \cdot 100\% = 62,56\%$$

Este procedimento foi adotado para o cálculo do grau de cristalinidade de todas as amostras em estudo. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 6, 10 e 14.

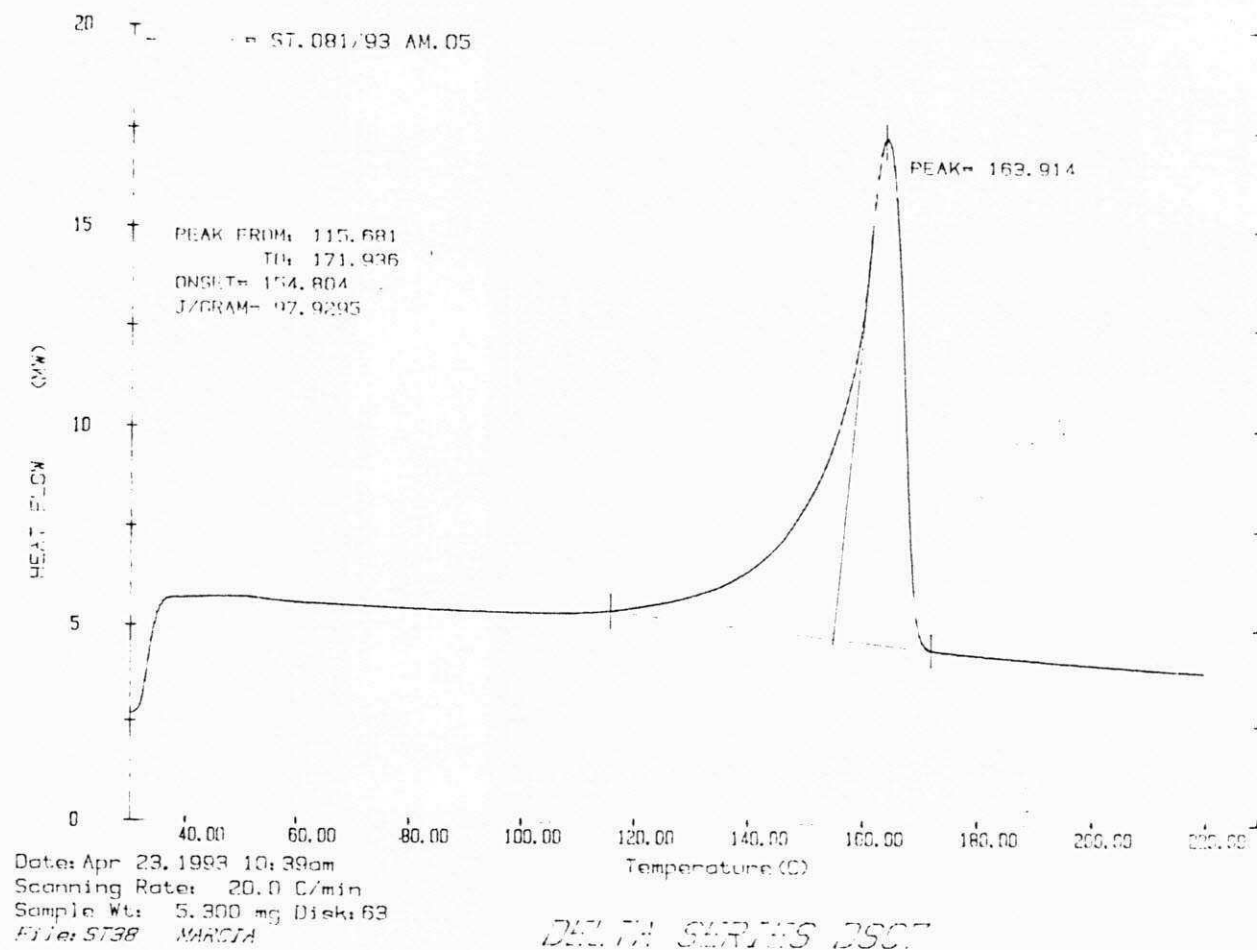


Figura A. Curva de calorimetria diferencial de varredura de amostra de polipropileno com 5% em peso de atapulgita (fusão).

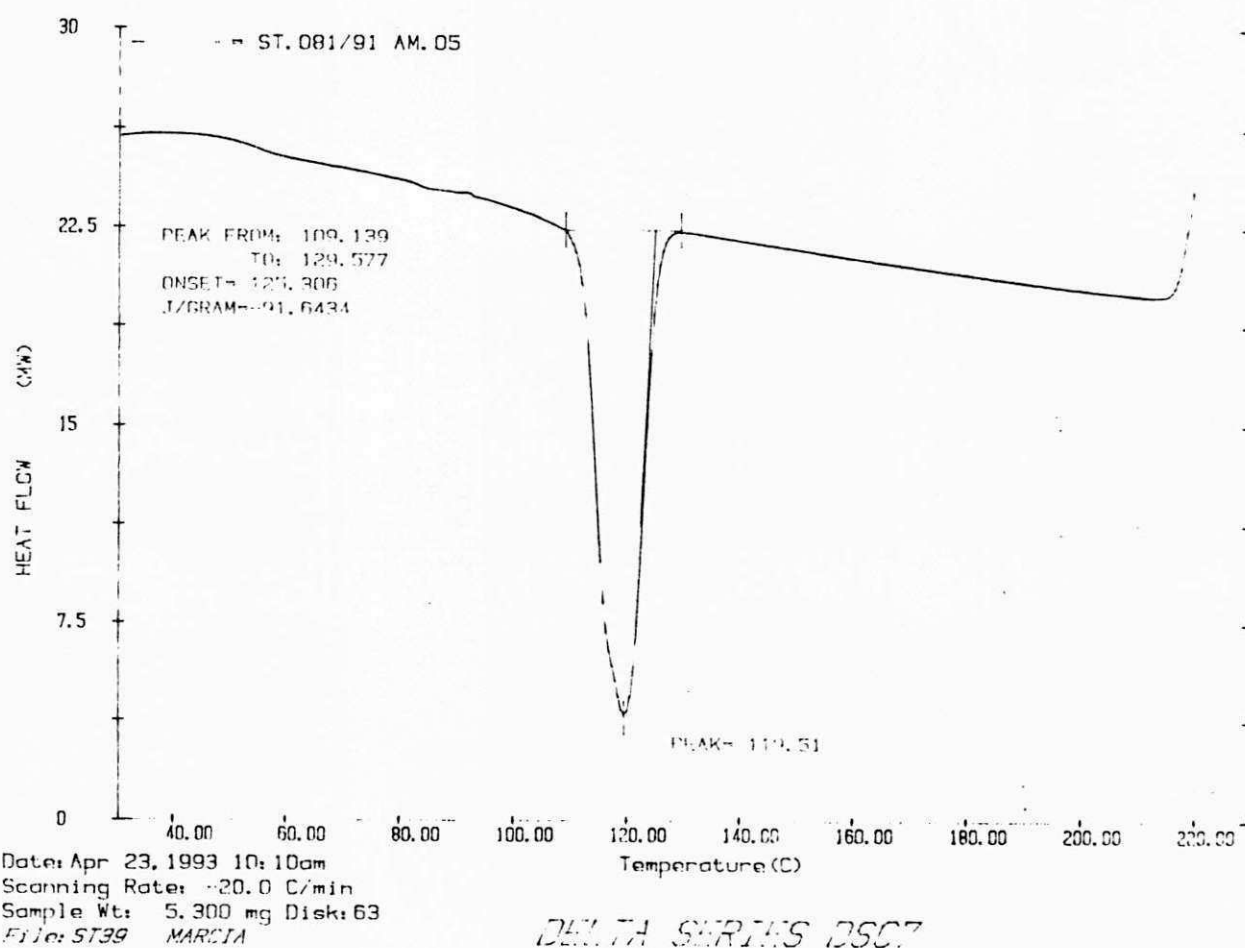
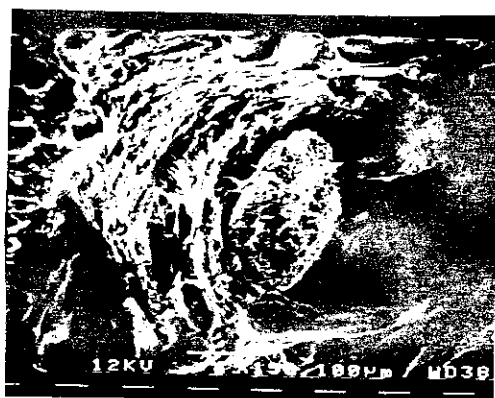


Figura B. Curva de calorimetria diferencial de varredura de amostras de polipropileno com 5% em peso de atapulgita (cristalização).

APÊNDICE 3 - Caracterização Morfológica

Pode ser observado a partir das Figuras C(1-4), as superfícies de fratura dos compósitos de polipropileno estabilizado/atapulgita em teores de 10, 20, 30 e 40% em peso.

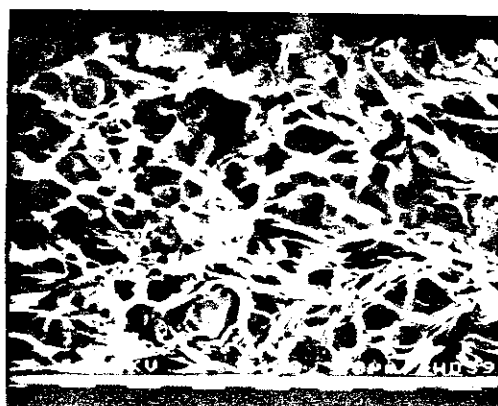
A Figura C(1) mostra que os compósitos com 10% em peso de atapulgita são muito dúcteis. Boa interação polímero-carga é também observada. Para compósitos com 20% em peso de atapulgita (Figura C(2)), observa-se ainda boa ductilidade e boa adesão. Ao contrário das Figuras C(1 e 2) as Figuras C(3 e 4), para os compósitos com 30 e 40% em peso de atapulgita, apresentam pouca ductilidade e uma considerável diferença de granulometria (devido a maior tendência a formação de aglomerados), mas a adesão ainda é boa.



(1)



(2)



(3)



(4)

Figura C. Eletromicrografias de compósitos de polipropileno com (1) 10% em peso de atapulgita, (2) 20% em peso de atapulgita, (3) 30% em peso de atapulgita e (4) 40% em peso de atapulgita

APÊNDICE 4 - Programa: Interpolação de Newton com Diferenças Divididas

O programa utilizado para estimar os valores das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de polipropileno/atapulgita é apresentado abaixo. Trata-se de um programa em Fortran descrito por Barroso et al. (1987), que utiliza o método de interpolação de Newton com diferenças divididas.

```

      INTEGER I, NMAX, N, NMAX, NPI
      REAL TABELA(20,20), X(20), Y(20)
      OPEN(UNIT=2, FILE='ATRESQU', STATUS='NEW')
      NMAX=20
      NMAX=NMAX+1
      READ(*,*) N, NPI
      FORMAT(2I2)
      N : NUMERO DE PONTOS DA TABELA
      NPI : NUMERO DE PONTOS A SER INTERPOLADO
      DO 10 I=1, N
      READ(*,*) TABELA(I,1), TABELA(I,2)
      FORMAT(2F10,6)
      TABELA : MATRIZ QUE CONTEM OS PONTOS CONECTADOS DA
      PINDAO
      10 CONTINUE
      READ(*,*) X(1), J=1, NPI
      11 FORMAT(8F10,6)
      X : VETOR QUE CONTEM AS ABSCISSAS DOS PONTOS
      INTERPOLADOS
      CALL DIFDIV(TABELA, NMAX, NMAX, N, NPI, X, Y)
      2 3 4 5 6 /Search 8 9 100uit
View: A:\inter.for Col 6 3.634 Sat Jan 81 03:46:52
      CALL DIFDIV(TABELA, NMAX, NMAX, N, NPI, X, Y)
      STOP
      END
      SUBROUTINE DIFDIV(TAB, NMAX, NMAX, N, NPI, X, Y)
      INTERER I, J, K, IX, IY, JX, KY, L1, L2, L3, L4, L5, L6, NMAX, N, NPI, N1
      NMAX, NPI, N1
      XLAL P, G, TAB(NMAX, NMAX), X(NMAX), Y(NMAX)
      NLEN
      N5=N+5
      N=PI-1
      K=1
      C
      C MONTAGEM DA TABELA DE DIFERENÇAS DIVIDIDAS
      C
      DO 20 J=1, N5
      DO 10 I=1, N
      P=TAB(I+1, J)-TAB(I, J-1)
      IK=I+K
      Q=TAB(IK, J)-TAB(I, J)
      TAB(I, J)=P/Q
      .....
      Q=TAB(IK, I)-TAB(I, J)
      TAB(I, J)=P/Q
      10 CONTINUE
      N=N-1
      K=K+1
      20 CONTINUE
      C
      C FOR DA MONTAGEM
      C
      C IMPRESSAO DA TABELA DE DIFERENÇAS DIVIDIDAS
      C
      WRITE(2,21)
      21 FORMAT(1H5, 20X, 35HTABELA DAS DIFERENÇAS DIVIDIDAS, //)
      N1=N1/5
      I=1
      L1=0
      IF(MOD(N1,5)EQ 0) GO TO 40
      K=MOD(N1,5)
      (K=K-2)
      WRITE(2,22)(I, J=1, K)
      22 FORMAT(1H6, 4X, 1H1, 5X, 14X, 14X, 2HY //2(12X, 3HDIV), //)
      3 4 5 6 /Search 8 9 100uit
View: A:\inter.for Col 6 3.634 Sat Jan 81 03:47:03
      WRITE(2,22)(I, J=1, K)
      22 FORMAT(1H6, 4X, 1H1, 5X, 14X, 14X, 2HY //2(12X, 3HDIV), //)
      3 4 5 6 /Search 8 9 100uit
      DO 30 I=1, N
      IY=N-3+I
      IY=NINE(I, IY)
      J=I-1
      WRITE(2,25)I, (TAB(I, J), J=1, IX)
      25 FORMAT(4X, 12, 4(3X, 1P12, 5))
      30 CONTINUE
      GO TO 100
      40 CONTINUE
      DO 80 IC=1, N0
      L1=IC+5
      IF(IC.NE.1)GO TO 60
      WRITE(2,41)(J, I=1, 5)
      41 FORMAT(1H6, 4X, 1H1, 5X, 14X, 14X, 2HY //3(12X, 3HDIV), //)
      3 4 5 6 /Search 8 9 100uit
      DO 50 I=1, N
      IY=N-3+I
      IY=NINE(I, IY)
      J=I-1
      WRITE(2,42)J, (TAB(I, J), J=1, IX)

```


9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, J. L.; LAGUNA, O. & ARROYO, M. Influencia de Compuestos Organominerale en las Propriedades Químicas, Tecnológicas e Rheológicas de Compositos. Revista Plásticos Modernos, n.309, p.283-288, 1982.

ACOSTA, J.; OJEDA, M.; MORALES, E. & LINARES, A. Morphological, Structural and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. I. Surface Treatment and Characterization of the Sepiolites. Journal of Applied Polymer Science, n.31, p.2351-2359, 1986a.

— Morphological, Structure and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. II. Thermal Properties. Journal of Applied Polymer Science, n.31, p.1869-1878, 1986b.

— Morphological, Structure and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. III. Isothermal and Nonisothermal Crystallization. Journal of Applied Polymer Science, n.32, p.4119-4126, 1986c.

— The Effect of Interfacial Adhesion and Morphology on Mechanical Properties Composites Containig Different Acid Sueface Treated Sepiolite. Journal of Materials Science, n.21, p.725-728, 1986d.

ADUR, A.; CONSTABLE, R. & HUMENIK, J. Performance Enhancement in Mica Filled Polypropilene. Plastics Coumpounding, p.153-159, 1989.

AKAY, G.; TINCER, T. & ERGOZ, H. E. Eur. Polym. J., n.16, p.601-605, 1980.

ALTER, H. Filler Particle Size and Mechanical Properties of Polymers. *J. Appl. Physics*, n.9, p.1525-1531, 1965.

BARROSO, L. C.; BARROSO, M. M. A.; FILHO, F. F. C.; CARVALHO, M. L. B. & MAIA, M. L. *Cálculo Numérico (com aplicações)*. Editora HARBRA Ltda, 2ª edição, 1987.

BIGG, D. M. Rheological Behaviour of Highly Filled Polymer Melts. *Polym. Engn. Sci.*, n.23, p.206-210, 1983.

— Rheological Analysis of Highly Loaded Polymeric Composites Filled with Non-Agglomerating Spherical Filler Particles. *S.P.E. NATEC*, p.1-5, 1982.

BILLINGHAM, N. C. & CALVERT, P. D. The Degradation and Stabilization of Polyolefins. An Introduction. *Degradation and Stabilization of Polyolefins*. Applied Science Publishers, London, 1979, cap.1, p.1-175.

BINSBERGEN, F. L. Heterogeneous Nucleation in the Crystallization of Polyolefins: part 5. Chemical and Physical Nature of Nucleating Agents. *Polymer*, n.11, p.253-267, 1970.

BLASS, A. *Processamento de Polímeros*. Ed. da UFSC, Florianópolis, 1988.

BOLLAND, J. L. & GEE, G. *Trans. Faraday Soc.*, n.42, p.236-252, 1946.

BUSIGIN, C.; MARTINEZ, G.; WOODHAMS, T. & LAHTINEN, R. Factors Affecting the Mechanical Properties of Mica-Filled Polypropylenes. *Polymer Engineering and Science*, n.23, p.766-770, 1983.

- CALVERT, J. G. & PITTS, I. N. Photochemistry, Wiley, New York, 1966.
- CARLING, M. J. & WILLIAMS, J. G. Fiber Length Distribution Effects on the Fracture of Short-Fiber Composites. *Polymer Composites*, n.6, v.11, 1990.
- CASTELLANOS, O. L. Materials Compuestos Termoplásticos Matrices, Partículas y Fibras Cortas. *Revista Plásticos Modernos*, n.377, 1987.
- CHIANG, W. & YANG, W. Polypropylene Composites. I. Studies of the Effect of Grafting of Acrylic Acid and Silane Coupling Agent on the Performance of Polypropylene - Mica Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, n.35, p.807-823, 1988.
- CLEGG, D. & COLLYER, A. Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics. Elsevier, London, 1986.
- COLE, J. H. & st. PIERR, L. E. The Role of Interfacial Energy in the Heterogeneous Nucleation of Polyether Crystallization. *J. Polym. Sci., Polymer Symposium*, n.63, p.205-235, 1978.
- DARLINGTON, M. W. & SMITH, G. R. *Polymer*, n.16, 1975.
- DELPHIN, J. Fillers for the Improvement of the Physico-Chemical properties of plastics. *Mineral Fillers in Polymers*, p.29-31, 1991.
- DEMDOUM, L.; TROTIGNON, J. P. *Filplas Manchester*, p.12-13, 1989.
- DOLOKOVA, V. Effect of Filler Particle Size on the Elastic Modulus of Filled Polypropylene. *International Polymer Science and Technology*, v.4, p.92-93, 1977.

FAULKENER, D. Toughened Mica Filled Polypropylene Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, n.36, p.467-480, 1988.

FELDMAN, D. Some Considerations on Thermosetting Polymer as Matrices for Composites. *Prog. Polym. Sci.*, n.15, p.603-628, 1990.

FENTON, M. & HAWLEY, G. Properties and Economics of Mica-Reinforced Plastics Related to Processing Conditions. *Polymer Composites*, v.3, n.4, p.218-229, 1982.

FERRIGNO, T. H. A New Role for Fillers. *Plast. Engn.*, p.29-31, 1978.

FITCHMUN, D. R. & MENCIK, Z. Morphology of Injection - Molded Polypropylene. *J. Polym. Sci.*, n.11, p.951-971, 1973.

FLINN, R. & TROJAN, P. *Engineering Materials and their Applications* Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.

FOLKES, H. *Short Fibre Reinforced Thermoplastics - Research Studies Press*, Chichester, 1982.

FRANK, H. P. Some Oxidation Characteristics of Polypropylene. *J. Polym. Sci., Symposium*, n.57, p.311-318, 1976.

GACHTER, R. & MULLER (Editors). *Plastics Additives Handbook*. Hanser Publishers, Munich, 1985.

GARTON, A.; CARLSSON, D. J. & WILES, D. M. *Dev. Polym. Photochem.*, p.93-123, 1980.

- GEUSKENS, G. The Photooxidation of Polystyrene in Developments in Polymer Degradation. 3N, Grassie (ed), Appl. Sci. Publ., London, 1983.
- GONZALEZ, A.; SAJA, J. A. A Durability Index in the Weathering of Low-Density Polyethylene (LDPE) Films. Journal of Applied Polymer Science, n.41, p.1961-1964, 1990.
- GREENER, J. Pressure - Induced Densification in Injection Molding. Polym. Eng. Sci., n.26, p.534-542, 1986.
- GRIGORIEV, V.; GORDIENKO, V. & TYNNYI, A. Investigation of the Structure and Mechanical Properties of Filled Polypropylene. Soc. Mat. Sci., n.9, p.672, 1973.
- GUEDES, B.; FILKAUSKAS, M. O Plástico. Editora Erica Ltda., São Paulo, p.117-122, 1986.
- GUPTA, A. K. & PURWAR, S. N. J. Appl. Polym. Sci., 22, 3551, 1984.
- HANCOCK, H. & ROSEVEAR, D. J. Fillers in Polypropylene. Polymers, Paint and Colour Journal, p.822-823, 1978
- HARDY, J. The Influence of Mineral Fillers on the Processing and Mechanical Properties of Polypropylene. Ph.D, Thesis, Cranfield Institute of Technology, England, 1983.
- HAWKINS, W. L. Polymer Degradation and Stabilization Springer Verlags. Berlin, 1984. HORNSBY, P. R. & SOTHERN, G. R. Polymer Degradation during

- Twin-Screw Extrusion Compounding. Plastic and Rubber Processing and Applications, n.4, p.165-171, 1984.
- HAWLEY, G. C. Mica- Profits and Problems. 19th. Forum on Geology of Industrial Minerals, 1983.
- HULL, D. An Introduction to Composites Materials. Cambridge University Press, New York, 1981.
- IACOPI, A. V. & WHITE, J. R. Residual Stress, Aging and Fatigue Fracture in Injection - Moulded Glass Polymers. I. Polystyrene. J. Appl. Polym. Sci., n.33, p.577-606, 1987.
- IBBOSTON, C. & SHELDON, R. Heterogeneous Crystallization of Polyethylene Terephthalate. British Polymer Journal, n.11, p.146-150, 1979.
- INOUE, H. & KOHAMA, S. Effect of Polymeric Silane Coupling Agents on Adhesion of Polypropylene and Polystyrene to Glass. Journal of Applied Polymer Science, n.19, p.1939-1945, 1975.
- ISAYEV, A. J. & HARIHARAN, T. Volumetric Effects in the Injection Injection Molding of Polymers. Polym. Eng. Sci., n.25, p.271-278, 1985.
- JIAN, S.; Ji Gending & Yuanfu, H. A New Method for Surface Modification of Wollastonite. Journal of Materials Science Letters, 11, p.409-410, 1992.
- JIANGQING, P.; HONGMEI, X.; JUYING, Q.; JINFEN, C. & ZHENMIN, M. Study of $CaCO_3$ Filler Polypropylene Composite with Long Use Life Time. Polymer Degradation and Stability, 33, p.67-75, 1991.

JINGJIANG, L.; XIUFEN, W. & QIPENG, G. The β - Crystalline Form of Applied Polymer Science, V.41, p.2829-2835, 1990.

KANTZ, M. R.; NEWMAN, H. D. Jr. & STIGALE, F. H. The Skin-Core Morphology and Structure - Property Relationships in Injection - Molded Polypropylene. J. Appl. Polym. Sci., n.16, p.1249-1260, 1972.

KARGIN, V.; SOGOLOVA, T. I.; RAPAPORT, N. & KURBANOVA, J. Effect of Artificial Nucleation Agents on Polymer Structure and Properties. J. Polym. Sci., n.16, p.1609-1617, 1967.

KENNEDY, M. A.; BROWN, G. R. & st. PIERR, L. E. The Effect of Silica on the Crystallization of Isotactic Polypropylene Oxide. J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed., n.21, p.1403, 1983.

KUNORI, T. & GEIL, P. H. J. Macromol. Sci. Phys., B(18), 135, 1980.

LA MANTIA, F. P. Natural Weathering of Low Density Polyethylene - III: Mechanical Properties. Eur. Polym. J., v.20, n.10, p.993-995, 1984.

LARANJEIRA, E. Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (Titanato) no Sistema Polipropileno/Atapulgita. Campina Grande, UFPB, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, 1992.

LEE, B. The Relationships Between Mixing and Properties of Filled Polymers and Foams. Polymer Composites, n.6, p.115-122, 1985.

- LUSIS, J.; WOODHAMS, R. T. & XANTHOS, M. The Effect of Flake Aspect Ratio on the Flexural Properties of Mica Reinforced Plastics. *Polym. Engn. Sci.*, v.13, n.2, p.139-145, 1978.
- MACHION, P. & SIMIELLI, E. Informações Gerais sobre Polipropileno. Apostila Interna da Polibrasil S.A., 1980.
- MAINE, F. W. & Shepherd, p. d. Mica Reinforced Plastics: A Review. *Composites*, p.193-199, 1974.
- MAITE, S. N. & LOPEZ, B. H. Tensile Properties of Polypropylene/ Kaolin Composites. V.44, p.353-360, 1992.
- MANCOCK , M. & ROSEVEAR, D. J. Fillers in Polypropylene. *Polymer, Paint and Colour Journal*, p.822-823, 1978.
- MANRICH, S. Efeito da Terra Diatomácea nas Propriedades de Polietileno de Baixa Densidade. *Anais do 5º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto Alegre, p.633-639, 1982.
- MANSON, J. A. & SPERLING, L. H. *Polymer Blends and Composites*. Plenum Press, London, 1976.
- Mc GENITY, P.; HOOPER, N.; POLYNTER, C.; RILEY, A.; NUTBBENS, C.; ELTON, N. & ADAMS, J. The Nucleation and Crystallisation in Polypropylene by Mineral Fillers in Polymers. *International Symposium. Le Mans*, p.213-218, 1991.

Mc NALLY, D. L.; FREED, W. T.; SHANER, I. R. & SELL, J. W. *Polym. Sci.*, n.18, p.396, 1978.

MILLS, N. *Plastics Microstructure, Properties and Applications* Edward Arnold, London, 1986.

MORALES, E. & WHITE, J. R. Injection - Moulded Sepiolite Filled Polypropylene: Mechanical Properties and Dimensional Stability. *Journal of Materials Science*, n.23, p.4525-4533, 1988.

MORLEY, J. & MILLMAN, R. The Application of Self Adjusting Interfaces to the Desing of Fibrous Composites. *Journal of Materials Science*, n.9, p.1171-1182, 1974.

MUSMACK, R.; LUTTICH, R. & BACHMANN, W. *White Fillers in Polymers: A General Review. Mineral Fillers in Polymers*, 1991.

NAKANISHI, K. & SOLOMAN, P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*. 2nd. edition, Holden Day, San Francisco, 1977.

NARH, K. A.; ODELL, J. A.; KELLER, A. & FRASER, G. V. The Effect of Nucleation Density on the Kinetics of Crystallization and on the Resulting Structure and Thermal Properties of Polymers Crystallized during Cooling. I. *Mat. Sci.*, n.15, p.2001-2009, 1980.

NIELSEN, L. E. *Mechanical Properties of Polymer and Composites*. Marcell Dekker, New York, v.2, 1982.

- NUNES, R. W.; MARTIN, J. R. & JOMNSON, J. F. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers. *Polym. Eng. Sci.*, n.22, p.205-228, 1982.
- OGORKIEWICZ, R. (Editor) *Thermoplastics Properties and Design*, John Willy & Sons, New York, 1974.
- OLLESKI, S. S. & MOHR, J. G. *Handbook of Reinforced Plastics of the Society of the Plastic Industry Inc.* Reinhold Publishing, new York, 1969.
- PADAWER, G. E. & BEECHER, N. *Polymer Eng. Sci.*, v.10, n.3, 1970.
- PERKINS, W. G.; CAPIATI, N. J. & PORTER, R. S. The Effect of Molecular Weight on the Physical and Mechanical Properties of Ultra-Drawn of Polymer. *Polym. Eng. Sci.*, V.16, p.200-203, 1976.
- PIGGOTT, M. R. NRCC/IMRI Symposium, Composites 86, Boucherville, Qué., Canada, p.1.1-1.21, 1986.
- PIGGOT, H. R. & LEIDNER, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1619, 1974.
- PLUEDDERMANN, E. P. Effects of Additives in Viscosity of Filled Resins. *Additives for Plastics*, (Seymour, R. B. - Editor), Academic Press, New York, n.2, 1978.
- QAYYUM, H. M. & WHITE, J. R. Effect of Filler Species on the Long Term Properties of Polypropylene Compounds. Part.2 Weathering in an Extreme Hot Climate. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, p.171-178, 1989.

RABELLO, M. S. Comportamento Físico de Compósitos Polipropileno/ Atapulgita: Um Estudo Comparativo. Campina Grande. UFPB, 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, 1989.

RADOSTA, J. Handbook of Fillers and Reinforcements, (Katz, H. & Milewski, J., editors), Van Nostrand Reinhold, cap.9, 1978.

REEVES, J. H. Why Fill and Reinforce Polypropylene? Polypropylene Technical service, ICI Plastics Division, p.231, 1975.

RICHARD, C.; HING, K. & SCHREIBER, H. Interaction Balances and Properties of Filled Polymers. Polymer Composites 6, p.201-207, 1985.

RICHARDSON, M. O. Polymer Engineering Composites. Applied Science Publishers, London, 1977.

SAHU, S. & BROUTMAN, L. J. Polym. Eng. Sci., V.12, 1972.

SANTOS, P. S. & SANTOS, M. S. Revista Cerâmica, v.179, p.319-336, 1984.
SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas, v.I, Editora Edgard Blucher Ltda e Editora da USP, São Paulo, 1975.

SCHOBBER, W. Industrial Minerals in Thermoplastics. Strategic Gaps Mineral Fillers in Polymers, 1991.

SCHODENBUG, G. E. A Study of the Ultra-violet Degradation Embrittlement of Polypropylene Polymer. Drukkdlectief Luna Negre bv, 1988.

SCHOOLENBERG, G. E. & VINK, P. Ultra-violet Degradation of Polypropylene :
1. Degradation Profile and Thickness of the Embrittled Surface Layer. *Polymer*,
v.32, n.3, p.432-437, 1991.

SCHOOLENBERG, G. E. & VINK, P. Ultra-violet Degradation of Polypropylene :
1. Degradation Profile and Thickness of the Embrittled Surface Layer. *Polymer*,
v.32, n.3, p.438-444, 1991.

SEYMOUR, R. B. The Role of Fillers and Reinforcements in Plastic Chemistry. Filler
and Reinforcement for Plastics, *Advances in Chemistry Series*. American Chemical
Society, cap.1, n.134, p.1-6, 1974.

SHELDON, R. P. *Composite Polymeric Material*. Applied Science Publishers, London,
1982.

SILVA, M. A. Caracterização de Compósitos de Polietileno de Baixa
Densidade/Atapulgita e Avaliação dos Efeitos do Tratamento da Carga sobre as
Propriedades do Compósito. Campina Grande: UFPB, 1992. Dissertação
(Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências e Tecnologia,
Universidade Federal da Paraíba, 1992.

SILVERSTEIN, R. H.; BASSLER, G. C. & MORRILLI, T. C. *Spectrophotometric
Identification of Organic Compounds*. 4th. edition, John Wiley and Sons, New
York, 1981.

SOLOMKO, V. P. Theory of Filled Polymer and the Problem of Modifying the
Structure and Properties of Polymers with Fillers. *Mekhanika Polymer*, v.6,
p.1031-1041, 1970.

- TAGER, A. Physical Chemistry of Polymers. Mir Publishers, Moscow, 1978.
- TROTIGNON, J. P.; SANSCHAGRIN, B.; PIPERAUD, M. & VERDU, J. Polymer Composites, v.3, 1982.
- TROTIGNON, J. P. Effects of Reinforcing Filler on the Mechanical Properties of Polymers. Mineral Fillers in Polymer. p.10-13, 1991.
- TROTIGNON, J. P. & VERDU, J. Skin-Core Structure Fatigue Behavior Relationships for Injection-Molded Parts of Polypropylene. I Influence of Molecular Weight and Injection Conditions on the Morphology. J. Appl. Polym. Sci., V.34, p.1-18, 1987.
- Van SCHOOTEN, J.; Van HOORN, H. & BOERMA, J. Physical and Mechanical Properties of Polypropylene Fractions. Polymer, v.2, p.161-165, 1961.
- XANTHOS, M. Mica, Filler/Reinforcement in Flake Form. Plastic Compounding, p.19-29, 1979.
- XAVIER, S. & SHARMA, Y. Structure - Properties Relations in Polypropylene Mica Composites. Polymer Composites, v.7, p.42-49, 1986.
- XAVIER, S. F.; SCHULTZ, J. H. & FRIEDRICH, K. Fracture Propagation in Particulate Filled Polypropylene Composites. Part I. Influence of Filler Nature. Journal of Materials Science. 25, p.2411-2420, 1990.
- YOUNG, R. J. A Review of Toughening Mechanisms in Rigid Particulate Reinforced Polymers. Filled. 86, PRI and BPF Joint Conference, London, p.13/1-13/12, 1986.

WAKE, W.C. Filler for Plastics Illife, London, 1971.

WHITE, J. L. Rheological behaviour of Highly Filled Reinforced Polymer Melts. *Plastics Compounding*, v.5, p.47-64, 1982.

WHITE, J. L.; CZARNECK, L. & TANAKA, H. Experimental Studies of the Influence of Particle and Fibre Reinforcements on the Rheological Properties of Polymer Melts. *Rubber Chemistry and Technol*, v.53, p.823-825, 1980.

WOLFF, K. A Tecnologia Moderna de Fabricação de Compostos Utilizando Extrusoras. *Anais sobre o V Seminário Técnico de Polímeros*, Salvador, 1988.