

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

**INFLUÊNCIA DE AGENTES DE ACOPLAMENTO SILANO**  
**NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS**  
**POLIPROPILENO/ATAPULGITA**

**MARIA DO SOCORRO SILVA**

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA**

**OUTUBRO -1995**

**MARIA DO SOCORRO SILVA**

**INFLUÊNCIA DE AGENTES DE ACOPLAMENTO SILANO  
NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS  
POLIPROPILENO/ATAPULGITA**

**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 de Materiais  
Não Metálicos.**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho  
DEMa/UFPB/CCT.**

**Co-orientador: Eng<sup>o</sup> Dr. Ernst Spieth  
Polibrasil S/A.**

**Campina Grande - Paraíba  
Outubro -1995**



S586i Silva, Maria do Socorro.  
Influência de agentes de acoplamento silano nas propriedades de compósitos polipropileno/atapulgita / Maria do Socorro Silva. - Campina Grande, 1995.  
94 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1995.  
Referências.  
"Orientação : Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Ernst Spieth".

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

CDU 678.742.3(043)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/10/1995

*Laura Hecker de Carvalho*

Laura Hecker de Carvalho  
ORIENTADORA

*Ernst Spieth*

Ernst Spieth  
CO-ORIENTADOR

*Antônio Gouveia de Souza*

Antônio Gouveia de Souza  
EXAMINADOR

*Edcleide Maria Araújo*

Edcleide Maria Araújo  
EXAMINADOR

Campina Grande - Paraíba

Outubro - 1995

## **DEDICATÓRIA**

*A meus pais e irmãos*

*Em especial a minha  
mãe e a minha irmã*

*Silvana*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus

A orientadora Dra. Laura Hecker de Carvalho, pelo apoio, incentivo, dedicação e atenção dispensada durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao co-orientador, Dr. Ernst Spieth pela dedicação, apoio e desenvolvimento experimental deste trabalho realizado na Polibrasil - Camaçari - BA.

À coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa do professor Kepler Borges França pelas condições oferecidas para a realização desta dissertação.

À POLIBRASIL S.A. Indústria e Comércio, na pessoa do Dr. Ernst Spieth e Dr. Raul Rivadula pelo fornecimento do material plástico utilizado e realização dos ensaios no laboratório da empresa.

À UBM - União Brasileira de Mineração S/A, pelo fornecimento da atapulgita.

À OSI Specialties do Brasil Ltda. pela concessão dos agentes de acoplamento silano.

À Profa. Msc. Suédina Maria Ramos pela amizade, incentivo e auxílio prestados durante toda a etapa deste trabalho.

Aos alunos, professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química que de várias maneiras contribuíram direta e indiretamente para que eu conseguisse alcançar esta meta.

Às engenheiras Msc. Maria Roberta Pinto e Soraya Alves pela amizade e companhia constante durante todo o período da pós-graduação.

Às secretárias da coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maria José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva, pelo incentivo e cooperação.

Aos amigos Vera Sá, Erinaldo Lustosa e Fátima Medeiros pela amizade, incentivo, companhia e apoio.

## RESUMO

Neste trabalho, investigou-se o efeito da silanização da carga nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos polipropileno/atapulgita moldados por injeção. Inicialmente avaliou-se o efeito da adição de carga não tratada em concentrações de até 40% em peso e determinou-se a concentração ótima de carga que situou-se na faixa de 5 - 15% em peso. O efeito da modificação superficial da carga com três tipos distintos de agentes de acoplamento silano (A-174, A-1100 e UCARSIL PC1A/PC1B), naquelas mesmas propriedades, foi avaliado para a faixa de concentração de carga otimizada. Os resultados mostram que a atapulgita é uma carga reforçante e nucleante para o polipropileno e que a silanização da carga não provocou melhora nas propriedades investigadas. Neste sistema em particular, a silanização da carga teve um efeito lubrificante.

## ABSTRACT

In this work, the effect of silane coupling agents on thermal, mechanical, and thermo-mechanical properties of injection molded Polypropylene/Attapulgite composites were investigated. Initially the effect of untreated filler addition up to 40% w/w was evaluated, the optimized filler concentration determined and shown to be in the 5 - 15% w/w range. The effect of filler surface modification with three different silane coupling agents (A-174, A-1100 and Ucarsil PC1A/PC1B) on the same properties was evaluated for the optimized filler concentration range. The results shown that attapulgite is a reinforcing and nucleating filler to polypropylene and that silane coupling not did improve the properties investigated. In thies particular system, silane coupling seemed to have a lubricating effect.

## SIMBOLOGIA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
$T_m$	temperatura de fusão
$M_c$	módulo do compósito
$M_p$	módulo do polímero
$M_f$	módulo da carga
$K_e$	coeficiente de Einstein
$V_f$	fração volumétrica
$@_m$	fração de empacotamento máximo
$L_c$	comprimento máximo de fibra
$D$	diâmetro da fibra
$T_f$	resistência à tração da fibra
$A$	menor valor entre a resistência ao cisalhamento da interface e a resistência ao cisalhamento da fibra
$P$	propriedade do compósito
$\gamma_{sl}$	tensão superficial líquido-sólido
$\gamma_{lv}$	tensão superficial líquido-vapor
$\gamma_{sv}$	tensão superficial sólido-vapor
$W$	trabalho de adesão
$\theta$	ângulo de molhamento
$r$	fator de rugosidade
$R$	grupo reativo organofuncional
$X$	grupo hidrolisável
$Si$	silício
$M$	local da superfície da carga mineral

RT	resistência à tração
Al.	alongamento
MF	módulo de flexão
RI	resistência ao impacto
T <sub>c</sub>	temperatura de cristalização
g <sub>c</sub>	grau de cristalinidade
$\Delta_f^t H_{am}$	variação de entalpia de fusão da amostra
$\Delta_f^t H_{(100)}$	variação de entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
MFI	medida de índice de fluidez
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PP	polipropileno
D	dúpla-roscas

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	04
2.1. Introdução.....	04
2.2. Polímeros.....	05
2.3. Polipropileno.....	06
2.4. Cargas Minerais.....	09
2.5. Compósitos.....	12
2.5.1. Definição.....	12
2.5.2. Propriedades dos Componentes e Composição.....	16
2.5.3. Interface.....	17
2.5.4. Efeito das Interações Carga-Matriz nas Propriedades Mecânicas.....	22
2.5.5. Efeito do Tratamento Superficial da Carga.....	23
2.5.5.1. Introdução.....	23
2.5.5.2. Agentes de Acoplamento Silano.....	24
2.5.5.3. Agentes de Acoplamento Titanato.....	26
3.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	29
4.0. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1. Materiais.....	40
4.1.1. Matriz.....	40
4.1.2. Carga.....	40
4.1.2.1. Caracterização Mineralógica da Atapulgita.....	41
4.1.3. Agentes de Acoplamento Utilizado.....	42
4.2. Métodos.....	43
4.2.1. Preparação dos Compósitos.....	43
4.3. Caracterização dos Compósitos.....	44
4.3.1. Caracterização Mecânica.....	44
4.3.1.1. Ensaio de Tração, Flexão e Impacto Izod.....	44
4.3.1.2. Ensaio de Dureza.....	45
4.3.2. Caracterização Térmica.....	45

4.3.2.1. DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial).....	45
4.3.3. Caracterização Termo-Mecânica.....	46
4.3.4. Análise Morfológica.....	46
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1. Avaliação da Concentração da Carga.....	47
5.1.1. Caracterização Mecânica.....	47
5.1.2. Caracterização Térmica.....	52
5.1.3. Caracterização Termo-Mecânica.....	54
5.2. Efeito dos Tratamentos Superficiais.....	56
5.2.1. Caracterização Mecânica.....	56
5.2.2. Caracterização Térmica.....	61
5.2.3. Caracterização Termo-Mecânica.....	63
5.3. Caracterização Morfológica.....	65
6.0. CONCLUSÕES.....	68
7.0. SUGESTÕES.....	70
8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
9.0. ANEXOS.....	79
9.1. Anexo 1.....	79
9.2. Anexo 2.....	80
9.3. Anexo 3.....	85
9.4. Anexo 4.....	89
9.5. Anexo 5.....	92

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01 - Adição de silanos a uma superfície mineral.....</b>	<b>11</b>
<b>Figura 02 - Esquema representativo da região interfacial em um compósito.....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 03 - Interação de um líquido com um substrato através do molhamento.....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 04 - Representação do uso de agente de acoplamento em compósitos.....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 05 - Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos de polipropileno/atapulgita com e sem tratamento.....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 06 - Resistência à tração no ponto de escoamento para compósitos de PP/Atapulgita em função do teor de carga.....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 07 - Resistência à tração na ruptura de compósitos de PP/Atapulgita em função do teor de carga.....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 08 - Módulo elástico em flexão em função do teor de carga, para compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 09 - Alongamento na ruptura de compósitos PP/Atapulgita em função do teor de carga.....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 10 - Resistência ao impacto de compósitos PP/Atapulgita em função do teor de carga.....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 11 - Dureza dos compósitos PP/Atapulgita em função do teor de carga.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 12 - Grau de cristalinidade de compósitos PP/Atapulgita em função do teor de carga.....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 13 - Temperatura de cristalização de compósitos PP/Atapulgita em função</b>	

do teor de carga.....	53
<b>Figura 14 - Temperatura de fusão de compósitos PP/Atapulgita em função do teor de carga.....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 15 - Variação no índice de fluidez em função do teor de carga para compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 16 - Influência do teor de carga na temperatura de amolecimento Vicat de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 17 - Efeito das silanizações na carga na resistência à tração no ponto de escoamento de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 18 - Efeito das silanizações da carga na resistência à tração na ruptura de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 19 - Efeito das silanizações na carga no módulo elástico de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 20 - Efeito dos tratamentos superficiais na carga no alongamento na ruptura de compósitos de PP/Atapulgita.....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 21 - Resistência ao impacto de compósitos de PP/Atapulgita em função do tipo de tratamento superficial da carga.....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 22 - Efeito das silanizações na carga na dureza de compósitos de PP/Atapulgita.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 23 - Efeito das silanizações na carga no grau de cristalinidade de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 24 - Efeito das silanizações na temperatura de cristalização de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 25 - Efeito das silanizações na temperatura de fusão de compósitos de PP/Atapulgita.....</b>	<b>63</b>

<b>Figura 26 - Efeito das silanizações no índice de fluidez de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 27 - Efeito das silanizações na temperatura de amolecimento Vicat de compósitos PP/Atapulgita.....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra PP/Atapulgita tratada (5% em peso de carga).....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra PP/Atapulgita tratada (10% em peso de carga).....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra PP/Atapulgita tratada (15% em peso de carga).....</b>	<b>67</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Propriedades do polipropileno HF-36 moldado por injeção.....	40
Tabela 02 - Composição mineralógica média obtida por difração de raio-x.....	41
Tabela 03 - Composição química média da atapulgita.....	42
Tabela 04 - Propriedades físico-químicas da atapulgita.....	42
Tabela 05 - Efeito do teor e tipo de tratamento superficial na carga nas propriedades de compósitos PP/Atapulgita.....	79
Tabela 06 - Condições de extrusão para preparação de compósitos de polipropileno/atapulgita.....	92
Tabela 07 - Condições de injeção de corpos de prova de tração tipo I segundo ASTM D-638.....	93
Tabela 08 - Condições de injeção de corpos de prova de impacto Izod segundo ASTM D-256.....	94

# 1 - INTRODUÇÃO

A incorporação de cargas a polímeros tem como objetivo melhorar as propriedades físicas, mecânicas, elétricas e/ou reduzir os custos da resina base. Em geral estes objetivos são alcançados mas, além disto, a adição de cargas altera a aparência superficial e a reologia dos compostos exigindo, seguidamente, ajustes das condições de processamento.

A necessidade de se desenvolver materiais com propriedades específicas a um custo mais baixo, fez com que diferentes cargas fossem adicionadas a materiais plásticos. Além da capacidade de melhorar algumas propriedades particulares do polímero base, os seguintes atributos são frequentemente requeridos de uma carga: baixo custo, elevada disponibilidade, baixa gravidade específica, facilidade de moagem e classificação, facilidade de mistura e moldagem, e pouca ação abrasiva ou ataque químico nos misturadores e equipamentos de moldagem (MORALES & WHITE, 1988).

Para termoplásticos não carregados as propriedades do moldado dependem da morfologia particular desenvolvida a partir das condições de processamento. No caso de termoplásticos semi-cristalinos carregados com cargas fibrosas a situação é mais complexa. As propriedades dos moldados à base de termoplásticos semi-cristalinos dependerão não apenas das propriedades da matriz, da concentração, orientação, granulometria e distribuição granulométrica da carga, mas também da capacidade do reforço em induzir a cristalização da matriz (MORALES & WHITE, 1988).

O tamanho das partículas de carga afeta as propriedades mecânicas e reológicas dos compósitos. Partículas pequenas devido às suas grandes áreas superficiais, promovem uma maior interação polímero-carga, uma vez que o comportamento mecânico pode ser fortemente afetado pelas características interfaciais entre as fases matriz e carga. Em geral, a resistência aumenta com a diminuição do tamanho de partículas em se tratando de cargas particuladas (RAMOS, 1991).

A eficiência de atuação das cargas é tanto maior quanto maior for a afinidade matriz-carga e quanto melhor for a dispersão das partículas. Logo, a adesão entre a carga e a matriz é de fundamental importância nas propriedades mecânicas de materiais compósitos (BOLUK & SCHREIBER, 1986), de modo que uma boa adesão possibilita a transferência de

tensões da matriz, para o reforço, aumentando assim a resistência mecânica. A afinidade entre a matriz e a carga depende basicamente dos seguintes fatores: natureza química de ambos os materiais, razão de aspecto e geometria da partícula, e da natureza da superfície da partícula. Para um determinado par polímero-carga mineral, esta afinidade normalmente é melhorada através de tratamentos químicos da superfície das partículas (KARTZ, 1978; MANRICH, 1982).

Os silanos, inicialmente utilizados em compósitos de termofixos com fibra de vidro, atualmente estão bastante difundidos como agentes de acoplamento em sistemas envolvendo termoplásticos e cargas minerais (KAMPOURIS & PAPASPYRIDES, 1987). Estes materiais são silanos monoméricos capazes de reagir tanto com o polímero quanto com o material inorgânico.

A estrutura dos silanos ( $R - Si(OR)_3$ ) é composta de dois centros reativos distintos: um deles contendo grupos do tipo amino, vinil, epóxi ou mercapto, que reage com a matriz polimérica; o outro, contendo grupos alcóxi ( $Si(OR)_3$ ) que hidrolisa, formando grupos silanol ( $Si-OH$ ) capazes de reagir ou condensar na presença de sílica, caulim, etc. (KARTZ, 1978; HESS, 1983).

O uso de agentes de acoplamento (silanos ou titanatos) para modificação superficial de cargas minerais tem o intuito de melhorar a resistência mecânica e química desses compósitos.

Nos últimos anos o grupo de pesquisa em polímeros do DEMA/UFPB vem estudando e caracterizando compósitos de PP/atapulgita, pois estes são compósitos não convencionais reforçados por uma carga abundante na região Nordeste e que apresenta características morfológicas interessantes.

A atapulgita é um silicato hidratado de magnésio com substituição isomórfica parcial do magnésio por alumínio e/ou ferro, tendo fórmula ideal  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot H_2O$ , (SANTOS, 1984). Apresenta uma morfologia cristalina, porosa e fibrosa (com diâmetro variando entre 50 e 100 Å e comprimento de 1 a 10 microns) com camadas octaédricas descontínuas, na direção da fibra e tem uma grande concentração de grupos hidroxilas arranjados ao longo das extremidades do octaedro. 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, fornecem a motivação para examiná-la como uma carga potencial para compósitos à base de polipropileno moldados por injeção.

Em estudos anteriores RABELLO (1989) verificou as potencialidades da atapulgita, como elemento de reforço para o polipropileno e comparou as propriedades destes compósitos com as de outros à base de polipropileno. RABELLO estudou também a influência da taxa de deformação no ensaio de tração, tratamento superficial da atapulgita com ácido clorídrico e o 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 de tratamentos ácidos na atapulgita com ácido clorídrico e ácido nítrico nas propriedades mecânicas de compósitos à base de polietileno de baixa densidade moldados por compressão.

RAMOS (1994) estudou a influência de diferentes métodos de mistura nas propriedades de compósitos de polipropileno/atapulgita bem como, o efeito da carga no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno estabilizados termicamente, sob condições ambientais natural e acelerada para o compósito otimizado no que se refere a tipo de mistura e teor de carga.

O presente trabalho visa avaliar o efeito de tratamentos superficiais da atapulgita com diferentes tipos de agentes silano (A-174, A-1100 e UCARSIL) nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno-atapulgita moldados por injeção.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

### 2.1 - Introdução

Apesar do avanço alcançado pela indústria manufatureira de materiais termoplásticos (indústrias petroquímicas), hoje em dia o desenvolvimento de novos monômeros e processos de polimerização como forma de suprir o mercado com novos produtos não viável. São fatores como a falta de matéria-prima, altos investimentos associados a prazos longos e alta competitividade, entre outros, que inviabilizam este desenvolvimento. Em contrapartida, uma nova etapa começou a ter início a partir dos últimos anos: a obtenção de novos polímeros através de modificações técnicas dos polímeros já existentes. Com a grande variedade de monômeros e homopolímeros existentes, as técnicas de modificação tais como os compósitos, as blendas e os copolímeros tornaram-se muito mais vantajosas do que o desenvolvimento de novos processos de polimerização convencionais (GALLI, 1968).

O uso de cargas e reforços tem desempenhado um papel muito importante dentro deste contexto, sendo hoje um dos campos de maior crescimento na indústria de materiais plásticos. A necessidade da adição de cargas às resinas de uso geral para compensar o aumento crescente dos custos das resinas virgens e para ampliar a disponibilidade de matéria-prima tornou-se necessária. Certas cargas minerais quando incorporadas a polímeros, exibiram a capacidade de alterar positivamente algumas propriedades finais do produto, tais como: a elevação da resistência mecânica, do módulo e obtenção de temperaturas de distorções mais elevadas e baixa expansão térmica com custos competitivos (MONTE, 1981).

Atualmente, o volume de pesquisa de materiais para uso como cargas vem crescendo e já é grande a variedade dos tipos existentes tais como: novas cargas minerais, novas técnicas de mistura e equipamentos, tratamentos superficiais, agentes de acoplamento e novos tipos de fibras técnicas, etc.(CASTELLANOS, 1986). Neste capítulo serão apresentadas as principais características dos materiais empregados bem como uma série de definições para familiarizar o leitor com os termos empregados nesta dissertação.

## 2.2 - Polímeros

### 2.2.1 - Introdução

Polímeros são obtidos pelo encadeamento de várias moléculas denominadas monômeros, que reagem entre si formando moléculas maiores, caracterizadas pela repetição de uma unidade básica (BLASS,1985). Apresentam um alto peso molecular e o termo engloba borrachas naturais e sintéticas, plásticos rígidos e flexíveis, etc.

Atualmente os polímeros estão sendo largamente utilizados como componentes materiais de fabricação em todos os setores de engenharia e quanto ao comportamento em relação à ação da temperatura, podem ser classificados em termoplásticos e termofixos ( MANO, 1985 ).

**Resinas Termoplásticas** - Se apresentam no estado sólido à baixa temperatura, sendo processadas ou moldadas por meio de aquecimento, fusão e resfriamento em moldes apropriados. Este procedimento pode ser realizado várias vezes, o que possibilita a reciclagem do material (MANO,1985). Compõe-se, caracteristicamente de moléculas de altos polímeros, com uma estrutura molecular constituída de longas cadeias contínuas de átomos de carbono aos quais estão agregados grupamentos químicos específicos que se repetem com periodicidade (BLASS,1988). Apresentam excelente resistência química, porém suas propriedades mecânicas deixam a desejar em temperaturas moderadamente elevadas. Pode-se citar como exemplos de resinas termoplásticas: PVC, ABS, Polietileno, Polipropileno, Nylon, entre outras.

**Resinas Termofixas** - São fornecidas normalmente na forma física de líquidos viscosos, pré-polímeros que após a adição de produtos químicos apropriados ( aceleradores, catalisadores ), transformam-se do estado líquido para sólido. Esta transformação, chamada de cura ou reticulação se dá pela interligação de cadeias moleculares adjacentes, formando um complexo reticulado tridimensional, constituído de moléculas maiores e mais complexas.

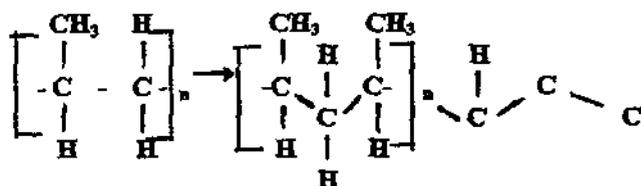
Exemplos de resinas termofixas: Epóxi, Fenólicas, Poliuretanos, Silicones, Poliéster insaturado, entre outras (BLASS, 1988; MANO, 1985).

### 2.3 - Polipropileno

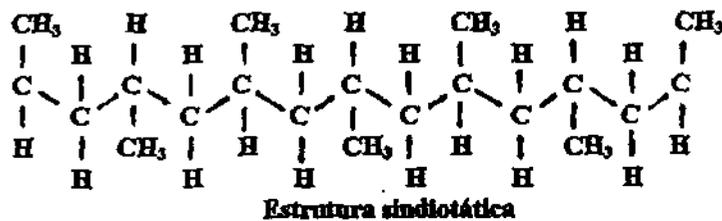
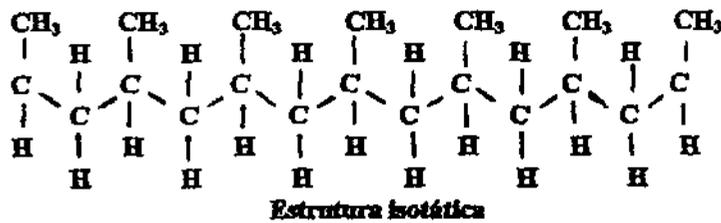
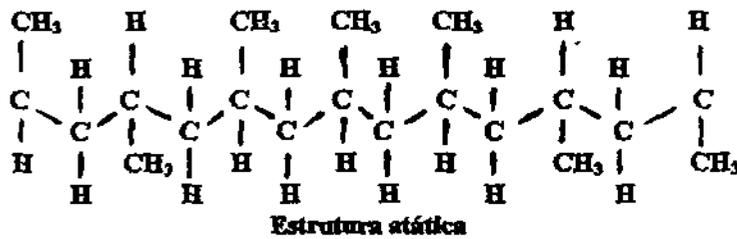
O consumo de termoplásticos vem crescendo a elevadas taxas no mercado nacional e internacional. Sua fácil processabilidade, baixo custo por volume e excelente conjunto de propriedades físicas, aliada às suas vantagens técnicas e econômicas, são os principais fatores para o crescente uso destes polímeros (BLASS, 1988).

O polipropileno pertence à classe das poliolefinas que inclui os polietilenos. É um dos polímeros mais populares para a moldagem por injeção. Sua grande importância industrial é devido à sua elevada resistência química e resistência à água, baixa densidade e boa razão propriedades/custos. Ao contrário destas boas propriedades quando comparado à outros termoplásticos, o uso do polipropileno puro é *altamente* restrito por causa da fragilidade a baixas temperaturas, pobre sensibilidade ao entalhe e sua tendência à oxidação na presença de luz, calor e oxidantes (RODRIGUEZ, 1984).

O polipropileno é um termoplástico semi-cristalino, produzido pela polimerização do monômero propileno na presença de um sistema catalítico estereoespecífico. Este sistema catalisador permite controlar a posição na qual cada unidade monomérica é ligada a seguinte, dando origem à construção de cadeias longas nas quais o grupo metila da molécula de propileno se coloca de forma especialmente ordenada, dependendo do sistema catalisador e das condições experimentais empregadas, conforme a estrutura abaixo.



Portanto, o polipropileno pode apresentar estruturas regulares, análogas à dos isômeros óticos. Estas estruturas são chamadas de estruturas táticas e o polímero exibe taticidade. Assim, a depender do método de síntese e condições experimentais o polipropileno pode apresentar-se nas formas atática, isotática ou sindiotática, conforme representado abaixo:



Na forma isotática os grupos metila estão numa mesma posição ao longo da cadeia, o que confere propriedades físicas importantes e adequadas ao polímero, que exibe uma *tendência* muito grande para cristalizar (devido a sua estereoregularidade), apresentando uma elevada densidade, baixa solubilidade e baixa transparência em relação ao polipropileno sindiotático e atático (MACHION & SIMIELLI, 1980).

Na forma *sindiotática*, o polipropileno apresenta os grupos metila em posição especialmente alternadas e nesta forma, o polímero é rígido e cristalino com temperatura de fusão relativamente alta (COMPOSTELLA, 1967). A regularidade ou falta de regularidade estrutural nos polímeros afeta largamente as suas propriedades. O polipropileno *atático* não é cristalino e como suas propriedades mecânicas são muito inferiores às das suas formas *táticas*, sua aplicação comercial é muito limitada. Por outro lado, os polímeros *isotáticos* e *sindiotáticos* são materiais com alta cristalinidade. A cristalinidade leva a uma alta resistência física e um aumento na resistência química e a solventes (ODIAN, 1981).

A densidade do polipropileno *isotático* é cerca de  $0.905 \text{ g/cm}^3$  o que o torna o mais leve dos plásticos. É *semicristalino* e portanto translúcido podendo parecer transparente na forma de filmes finos. Sua alta cristalinidade lhe confere propriedades tais como elevada resistência à tração, rigidez e dureza. Os artigos moldados geralmente apresentam brilho e uma boa resistência à degradação quando estabilizado. O elevado ponto de fusão do polipropileno ( $T_m = 165^\circ\text{C}$ ) permite a confecção de peças esterilizáveis e permite ao polímero ter uma alta resistência à tração em temperaturas elevadas.

Em função das condições de processamento o polipropileno pode sofrer orientação preferencial. Define-se orientação como o alinhamento da estrutura cristalina em materiais poliméricos, de modo a torná-lo altamente uniforme. O polipropileno na forma não orientada apresenta resistência à tração duas vezes maior que a do polietileno e quando o polipropileno é orientado essa resistência torna-se quatro vezes maior (MACHION & SIMIELLI, 1980).

A presença de grupos metila, pendentes na cadeia principal da macromolécula, favorece à oxidação do polipropileno a temperaturas relativamente altas ( $80^\circ\text{C}$ ), visto que o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono terciário é mais reativo, principalmente na presença de metais de transição, como o ferro e o cobre. Por isto é comum a adição de agentes anti-oxidantes em formulação de polipropileno (MACHION & SIMIELLI, 1980). Acima de um determinado valor, quanto maior for o peso molecular, maior será a facilidade de degradação (MILLS, 1986). A degradação do polímero pode ser verificada através da alteração de suas propriedades reológicas, traduzidas pelo índice de fluidez (RIES & MENGES, 1988).

Nas formulações à base de polipropileno é comum a incorporação de aditivos (GUEDES & FILKANSKAS, 1986), como:

- **Agente antioxidante** - seu uso evita ou retarda a degradação dos termoplásticos causada pela oxidação de suas cadeias, por influência do meio ambiente ou da temperatura elevada durante o processamento;

- **Agente nucleante** - provoca um aumento substancial na temperatura e na taxa de cristalização durante o processamento, produzindo peças injetadas em ciclos de moldagem mais rápidos;

- **Agente antiácido** - neutraliza resíduos de catalisador e outras substâncias que não foram totalmente extraídas do polímero, evitando danos ao equipamento de transformação;

- **Agente estabilizante** - protege o polímero contra a degradação, provocada principalmente pelo calor e pela radiação ultravioleta;

- **Agente retardante de chama** - evita a propagação da chama e o gotejamento quando o polímero entra em combustão;

- **Agente antiestático** - é usado para remover ou inibir o acúmulo de cargas estáticas provenientes da má condutividade elétrica do polipropileno.

## 2.4 - Cargas Minerais

São aditivos sólidos não solúveis que são adicionadas à matriz polimérica para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas diminuem a resistência ao impacto do composto em relação à da matriz e contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga. Por outro lado a adição de cargas à matrizes poliméricas

melhoram a estabilidade dimensional, estabilidade térmica e, no caso de cargas ativas, possibilitam uma maior resistência à tração. Além disso, podem conferir propriedades específicas como retardamento de chama, coloração, tixotropia e nucleação cristalina (GACHTER & MULLER, 1985).

As cargas podem ser classificadas como ativas e inertes. No caso de um compósito que tenha cargas ativas, tem-se um material com resistência à tração maior do que a do polímero puro, o que é possível pela transferência de tensões da matriz para a carga através da interface, como resultado de uma boa adesão entre as fases. Se a resistência à tração do compósito for menor do que a do polímero puro, a carga é dita inerte, atuando como enchimento, mas podendo alterar outras propriedades, como estabilidade dimensional, propriedades reológicas e o custo (CARVALHO, 1991). Nos dois casos, as cargas também limitam a mobilidade da matriz polimérica.

Dentre os principais requisitos que uma carga deve possuir podem ser citados:

- boas propriedades físicas;
- baixa absorção de umidade;
- boa molhabilidade;
- baixo custo e disponibilidade;
- ausência de odor e serem atóxicas.

A ação das cargas minerais podem ser resumidas por quatro caminhos (NIELSEN, 1982):

a) A presença física das partículas influenciam o estado conformacional das macromoléculas e as propriedades da matriz são modificadas na zona ao redor das partículas. Isto está associado ao aumento da temperatura de transição vítrea, devido à redução da mobilidade macromolecular nesta zona (DEKKERS & HEIKEINS, 1983).

b) O mineral pode atuar como nucleante para o polímero. Observa-se um fenômeno epitaxial na superfície do mineral, levando à criação de um núcleo mais fino. Esta redução da microestrutura do polímero melhora muitas das propriedades físico- mecânicas tais como: dureza, alongamento na ruptura e resistência ao impacto (TROTIGNON, 1991).

c) As forças que ligam átomos e moléculas dos sólidos são tais que as estruturas internas são eletricamente neutras. Quando estas forças não estão balanceadas na superfície das partículas resultam em alta energia livre superficial devido à quebra das ligações interatômicas ou remoção de camadas mutuamente atrativas (FERRIGNO,1978). Estas superfícies são grandemente hidrofílicas e absorvem filmes de água. Dependendo da estrutura química da matriz a molhabilidade da superfície mineral pelo polímero pode ser difícil. Este é o caso para polímeros não polares como o polietileno e o polipropileno entre outros. O recobrimento, molhamento e remoção de água pode ser efetuado pelo uso de agentes específicos ou através de aditivos de processamento cuja função é melhorar a dispersão das cargas. Agentes comumente utilizados incluem os surfactantes e agentes de acoplamento dos tipos titanato e silano.

d) Ligações químicas podem ser promovidas pelo uso de agentes de acoplamento (geralmente silanos) que reagem com os grupos hidroxilas da superfície do mineral e com o polímero, como mostra a Figura 1. Cargas minerais tais como: mica, vidro, wolastonita são seguidamente tratadas por estes agentes.

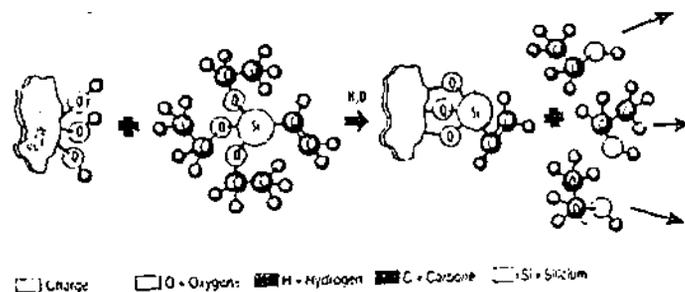


FIGURA 1 - Adição de silanos a uma superfície mineral (TROTIGNON, 1991).

A adição de cargas minerais ativas ou inertes aos polímeros, promove um aumento na dureza estabilidade térmica e aumento na temperatura de deflexão térmica (HDT) do produto.

A resistência tênsil pode aumentar ou diminuir, dependendo essencialmente da eficiência de transferência de tensões na interface matriz/carga, da dispersão da carga, do diâmetro da partícula, da razão de aspecto e da habilidade da carga de agir como agente nucleante para a matriz utilizada e da influência da morfologia do polímero. Geralmente, observa-se uma redução na ductilidade do material com a adição de cargas, que podem atuar como concentradores de tensão.

A interface tem função determinante nas propriedades finais do composto. Assim, interfaces fortes e cargas ativas provocam aumento no módulo e resistência máxima à tração do composto, aumento na estabilidade térmica e dimensional, redução na retração, alongamento na ruptura, resistência ao impacto e a fadiga quando comparadas à matriz pura ou a cargas inativas com interfaces fracas (ACOSTA et al., 1986b).

## **2.5 - Compósitos**

### **2.5.1 - Definição**

Um material compósito é constituído pela combinação física de dois ou mais materiais, que se apresentam como uma fase contínua também chamada polímero e uma fase dispersa, a carga, que pode se apresentar sob forma de fibras, partículas esféricas ou plaquetas, embebida na matriz (FLINN, 1981). Cada constituinte do compósito permanece com as suas características individuais.

Em princípio existem quatro fatores principais que afetam as propriedades de um compósito:

- característica da carga;
- característica do polímero;
- formulação;
- condições de processamento.

As características da carga que tem maior influência sobre as propriedades do compósito são a sua constituição química e mineralógica e o tamanho e forma da partícula. A constituição química e mineralógica é muito importante, já que afeta a afinidade das cargas com o polímero e sua eficiência em nucleá-lo. A adesão polímero-carga, a morfologia cristalina e o grau de cristalinidade dos compósitos dependerá desta afinidade.

O tamanho da partícula de carga afeta significativamente as propriedades mecânicas e reológicas dos materiais compósitos.

As vantagens do uso de cargas com partículas de pequenos tamanhos são numerosas: além de melhorar as propriedades mecânicas dos materiais compostos, melhoram também o fluxo dos materiais e reduzem o desgaste de equipamentos. BRAGG & HELD, (1974) verificaram desvantagens tais como: altos custos dos equipamentos, o processo de classificação das cargas minerais e a baixa estabilidade ao calor dos compósitos com cargas finas. Uma outra desvantagem também verificada por FERRIGNO (1978) e BIGG (1983) é a grande tendência que as partículas de cargas muito finas têm para formar aglomerados durante o processamento, devido às interações partícula-partícula através de forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio, forças eletrostáticas e de interações dipolo-dipolo. Quando as partículas tornam-se menores, estes campos de força tornam-se mais eficientes. Partículas maiores que 10 microns mostram pouca interação entre partículas e suas interações são dominadas por forças hidrodinâmicas, enquanto que partículas menores que 1 micron tendem a interagir fortemente e se aglomerar.

DOLOKOVA (1977) e ALTER (1965) estudaram o efeito do tamanho das partículas de carga no módulo elástico de compósitos poliméricos e verificaram um aumento no módulo elástico com o decréscimo do tamanho de partícula; devido à forte adesão entre a matriz e as cargas de pequeno tamanho.

NIELSEN (1967), verificou que o tamanho de partículas pode influenciar as propriedades mecânicas de compósitos por influência da interface, variações no estado de aglomeração e do efeito de superfície associado com o tamanho da amostra. Esta teoria leva em consideração a fração de empacotamento da carga:

$$M_c/M_p = 1 + ABV_f / 1 - BCV_f \quad (1)$$

onde:  $A = K_e - 1$  ;  $B = (M_f/M_p) - 1/(M_f/M_p) + A$

$$e \quad K_e = 1 + (1 - @_m) / @_m^2 \cdot V_f \quad (2)$$

onde  $M_c$ ,  $M_p$  e  $M_f$  são módulo do compósito, polímero e carga, respectivamente;  $K_e$  é o coeficiente de Einstein ;  $V_f$  é a fração volumétrica e  $@_m$  é a fração de empacotamento máxima.

A fração de empacotamento da carga será afetada pela distribuição de tamanho da partícula.

Segundo BUSIGIN et al. (1983) as vantagens do uso de cargas com partículas de pequenos tamanhos são numerosas. As partículas de carga pequenas, proporcionam maior eficiência na interação polímero - carga devido à formação de grandes áreas superficiais. Assim, a resistência aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. A área superficial de uma carga pode ser aumentada pela redução do tamanho da partícula ou aumento da rugosidade e da 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 ). Segundo a teoria de Griffith, partículas grandes aumentam a probabilidade de ocorrência de grandes falhas após molhamento, pois partículas grandes tendem a formar um grande número de vazios diminuindo assim a resistência à tração (ALTER, 1965).

A forma das partículas de carga deve ser representada por sua razão de aspecto, isto é, a razão entre o maior e o menor eixo da partícula. A influência da razão de aspecto das partículas de carga nas propriedades mecânicas dos materiais carregados tem sido extensivamente estudada (TROTIGNON, 1991). Geralmente, o módulo e a resistência tênsil devem aumentar e a resistência ao impacto deve diminuir com a razão de aspecto das cargas. Compósitos com cargas esféricas em que a razão de aspecto é 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 sejam mais fortes do que a matriz). Para os compósitos contendo fibras longas, a razão de aspecto tende ao infinito. Pode-se assumir que fibra e matriz apresentam a mesma deformação e, a carga aplicada é dividida entre as duas fases em proporções relativas à área da seção transversal e ao módulo elástico. No caso de fibras curtas e plaquetas, embora a carga seja aplicada diretamente à matriz ela pode ser dividida entre as fibras curtas ou plaquetas, desde que a ligação ou a fricção interfacial entre a matriz e a fibra seja

suficientemente elevada para permitir a transferência de tensão da matriz para as cargas. Assim sendo, em geral o módulo e resistência à tração aumentam e a resistência ao impacto diminui com o aumento da razão de aspecto da carga (RICHARDSON, 1977).

O aumento do grau de cristalinidade é atribuído a uma ação nucleante das cargas, o que faz com que os polímeros cristalizem à temperaturas mais elevadas. Nestas temperaturas as moléculas poliméricas têm maior flexibilidade e mobilidade, e são capazes de produzir cristaltos maiores e mais perfeitos, aumentando o teor de fase cristalina (GRIGORIEV et al., 1973). Logo, a presença de cargas em uma matriz polimérica além de alterar as propriedades mecânicas do polímero, influi também no seu grau de cristalinidade. Os autores mostraram em seus estudos que para o sistema polipropileno/silica, o grau de cristalinidade e a espessura lamelar atingiram um máximo a baixas concentrações de carga e diminuíram a medida que a concentração de carga aumentou, ocorrendo o mesmo para a resistência à tração. Estes comportamentos foram atribuídos ao fato de que pequenas concentrações de carga iniciaram a cristalização a temperaturas elevadas, levando à formação de cristais maiores e mais perfeitos. A diminuição do tamanho dos cristaltos com o aumento da concentração de carga é atribuído à diminuição da flexibilidade e mobilidade das cadeias poliméricas, pois as cargas não fundem e acabam bloqueando a livre mobilidade das cadeias.

As principais características dos polímeros são: estrutura química (forças de ligação inter e intramolecular), peso molecular, distribuição de peso molecular e taticidade que também influenciam na morfologia cristalina, no grau de cristalinidade e presença de aditivos, que influenciam nas propriedades de adesão polímero - carga no composto final (OGORKIEWICK, 1974).

Existem muitos fatores de formulação que têm influência nas propriedades finais dos compósitos. Os mais importantes são a concentração de carga e o tratamento superficial da carga. A concentração de carga é uma das principais variáveis a ser considerada quando uma nova carga mineral é avaliada no desenvolvimento de um compósito. O nível de carga para cada sistema dependerá de vários fatores, tais como: aplicação final do compósito, custo da carga e do polímero e fração máxima de empacotamento da carga.

As condições de processamento afetam a dispersão e integridade da carga e do polímero, bem como a morfologia cristalina e o grau de cristalinidade do compósito final. As propriedades térmicas, físicas, mecânicas e termo-mecânicas são fortemente afetadas pelas

condições de processamento a que os materiais são submetidas. A qualidade do compósito final é função, dentre outros requisitos, do comprimento e distribuição de comprimento das fibras, do grau de dispersão destas na matriz polimérica e do grau de cristalinidade do compósito final. A qualidade do produto final depende da eficiência de mistura, dos requisitos anteriores e das condições e métodos de moldagem dos componentes.

Quando se utiliza uma carga fibrosa, as tensões aplicadas ao sistema são transferidas pelo polímero à fibra por um mecanismo de transferência de tensão por cisalhamento (BRIGHT, 1978). Um parâmetro importante neste mecanismo é o conceito de "comprimento crítico da fibra", ou seja, o comprimento mínimo necessário para permitir que a tensão na fibra alcance o valor da ruptura em um esforço de tração (HSUEH, 1990). Abaixo do comprimento crítico, as fibras não serão suficientemente longas para se "agarrarem" com eficiência ao polímero para que possam suportar o esforço e romper sob uma carga de tração; ao invés disso, deslizarão e serão arrancadas da matriz (DRZAI, 1990). O comprimento crítico de fibra ( $L_c$ ) é dado por:

$$L_c = DT_f/2A \quad (3)$$

onde:

D - é o diâmetro da fibra

$T_f$  - é a resistência à tração da fibra;

A - é o menor valor entre a resistência ao cisalhamento da interface e a resistência ao cisalhamento da matriz.

### 2.5.2 - Propriedades dos Componentes e Composição

Em caso de adesão perfeita entre as fases, as propriedades dos compósitos podem ser determinadas pela regra das misturas (MANSON, 1985):

$$P = P_1V_1 + P_2V_2 + \dots \quad (4)$$

onde P é a propriedade do compósito, V é a fração volumétrica e os sub ítems 1 e 2 referem - se aos dois componentes usados.

Já no caso onde não há adesão entre as fases, as propriedades do compósito pode ser determinada pela equação (MANSON, 1985):

$$P = P_1P_2/P_1V_2 + P_2V_1 \quad (5)$$

Estas equações são as mais simples mas, existem outros modelos envolvendo fatores empíricos que consideram o nível de adesão entre os componentes e consideram também fatores inerentes à carga como: razão de aspecto ou tamanho de partícula (AHMED & JONES, 1990). De qualquer modo a previsão de propriedades dos compósitos por equações ou modelos matemáticos é bastante limitada pelas particularidades de cada sistema e pela própria dificuldade de se obter certas propriedades individuais ( como resistência à tração) de cargas não fibrosas (RABELLO, 1992).

### 2.5.3 - Interface

Um dos parâmetros mais importante em materiais compósitos é a interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. É na região interfacial que se dá a transferência da sollicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas poderá provocar o início de falhas, na interface, comprometendo o desempenho global do compósito. Portanto, além das propriedades de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas (ACOSTA et al, 1986; HAGE, 1989). Considerando que a grande maioria dos compósitos associa materiais intrinsecamente distintos, é comum haver problemas de compatibilização interfacial. Por exemplo, as propriedades específicas de materiais orgânicos como os polímeros dificilmente são por si compatíveis com as propriedades específicas

de materiais inorgânicos, como as cargas minerais. Em razão das diferentes naturezas das ligações químicas envolvidas e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica, a adesividade na interface torna-se um parâmetro bastante complexo no desenvolvimento de compósitos. A preocupação com a melhoria da qualidade da interface fez com que a tecnologia de fabricação de materiais compósitos desenvolvesse processos e/ou produtos para facilitar o acoplamento dos componentes na região interfacial. Os produtos usados para melhorar as propriedades de adesão na interface são agentes de acoplamento ou surfactantes. Estes agentes compatibilizam química e fisicamente os componentes pois apresentam características que amenizam as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos constituintes. Tanto os agentes de acoplamento quanto os surfactantes são moléculas anfóteras, isto é, a sua estrutura química possui características de ambos os componentes ( uma parte polar e outra apolar ).

Apesar da região interfacial ser a mais vulnerável à ocorrência de falhas sob solicação mecânica, teoricamente sua resistência deveria ser intermediária entre o componente mais resistente e o menos resistente do compósito. A figura 2 ilustra como ocorrem os contatos entre os átomos dos componentes A e B na interface. Existem três possibilidades de ocorrer a falha durante a solicação mecânica, ou seja, a ruptura de ligações: a) entre os átomos do componente A - A; b) entre os átomos de componente B - B e, c) entre os átomos do componente A e do componente B na interface ( A - B ).

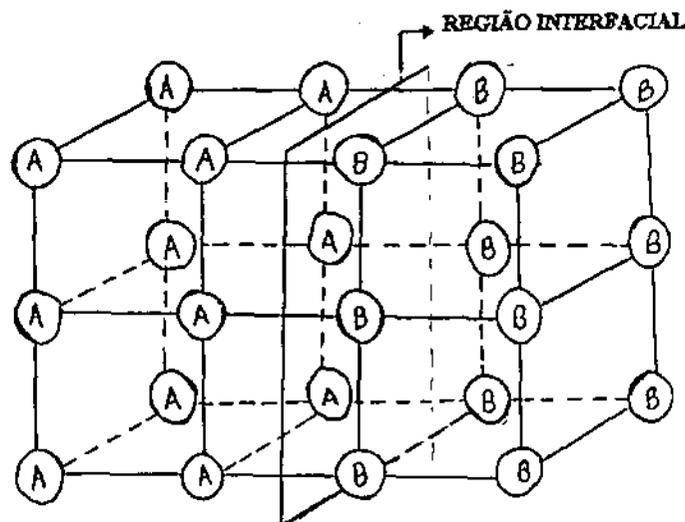


FIGURA 2. - Esquema representativo da região interfacial em um compósito.

A morfologia da interface em torno da superfície da partícula pode afetar o comportamento mecânico do material. Atualmente, é comprovado que a atividade da carga induz o arranjo da cadeia polimérica, próxima da superfície da partícula. A esta região de estrutura distinta daquela do corpo do material, dá-se o nome de mesofase. Os tratamentos superficiais da carga alteram profundamente a sua atividade e, portanto, a natureza da mesofase que, por sua vez, afeta as propriedades finais do compósito (ACOSTA et al, 1986c). A existência de uma interfase, comumente chamada mesofase, não é teoricamente concebida, mas, em diversos casos pode ser observada em fotomicrografias (ACOSTA et al, 1984). A mesofase consiste de áreas de adesão imperfeita, gradiente de tensão e impurezas, dentre outras singularidades que podem iniciar a falha do material. Quanto melhor for a afinidade matriz/carga, menor será a possibilidade de umidade, gases ou outras substâncias químicas penetrarem no compósito. O grau de adesão entre as fases diminui com a espessura da mesofase e pode ser avaliado quantitativamente por medidas de resistência à tração do compósito ( ENGLISH, 1987 ).

A espessura da mesofase depende da energia coesiva do polímero (adesividade), energia superficial livre da carga e da flexibilidade da cadeia polimérica da matriz. Estes fatores são importantes pois, se não houver suficiente área de contato entre os componentes será difícil assegurar boa adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície pela outra depende por sua vez da energia superficial destas e da área superficial de contato. Geralmente a molhabilidade em compósito é estudada através do ângulo de molhamento de uma fase líquida (matriz) num substrato sólido (carga).

A Figura 3 ilustra o efeito de molhamento de uma gota de um líquido, representando a matriz durante a incorporação, sobre a superfície de um substrato, representando um determinado reforço. O ângulo  $\theta$  (teta) tenderá a zero a medida que o líquido aumentar o seu grau de molhabilidade sobre o substrato. Assim quando o ângulo  $\theta$  se igualar a zero ocorrerá o molhamento perfeito. Na realidade o ângulo de molhamento é resultado das diferenças entre as tensões ou energia superficiais nas superfícies líquido - sólido ( $\gamma_{sl}$ ), líquido - vapor (ar) ( $\gamma_{lv}$ ) e sólido - vapor (ar) ( $\gamma_{sv}$ ). A equação (6) correlaciona o ângulo de contato, com as respectivas tensões superficiais:

$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (6)$$

Estes parâmetros de molhamento, por sua vez, podem ser correlacionados com a energia de adesão através do trabalho de adesão (W):

$$W = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta) \quad (7)$$

Através da equação (7) pode-se afirmar que o trabalho de adesão sólido - líquido, ou seja, entre o reforço e a matriz, iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido quando o ângulo de contato  $\theta$  for igual a zero. O líquido molha a superfície sólida quando as forças de atração sólido - líquido igualam ou superam as forças de atração líquido - líquido.

A influência da fase sólida sobre o ângulo de molhamento pode ser representada por três fatores: a tensão superficial  $\gamma_{sv}$ , a rugosidade da superfície e a temperatura de molhamento. A rugosidade afeta a molhabilidade através da seguinte equação:

$$\cos \theta / r = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} / \gamma_{lv} \quad (8)$$

onde  $r$  = fator de rugosidade.

Através da equação (8) pode-se concluir que a rugosidade diminui ainda mais a molhabilidade de um sólido por um líquido.

Quando a temperatura é aumentada, quase todos os líquidos tem sua tensão superficial decrescida ( $\gamma_{lv}$ ), logo maior será a interação entre o sólido e o líquido. A tensão superficial do sólido,  $\gamma_{sv}$ , depende das forças interatômicas ou intermoleculares na superfície. Estas forças podem ser modificadas através de tratamentos superficiais, como por exemplo: oxidação, recobrimento, reação química, etc. Estes tratamentos alteram o valor de  $\gamma_{sv}$  proporcionando diferentes características de molhamento (HAGE, 1989).

A utilização de agentes de acoplamento favorecem aumento de molhabilidade e, principalmente, de adesividade (fig.4).

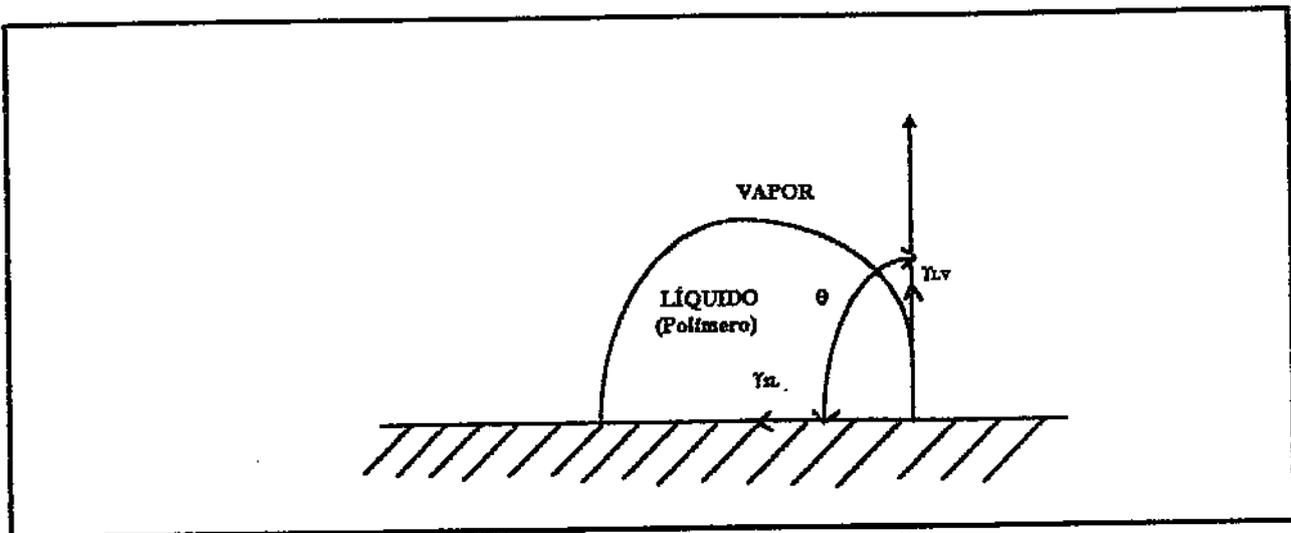


Figura 3 - Interação de um líquido com um substrato através do molhamento.

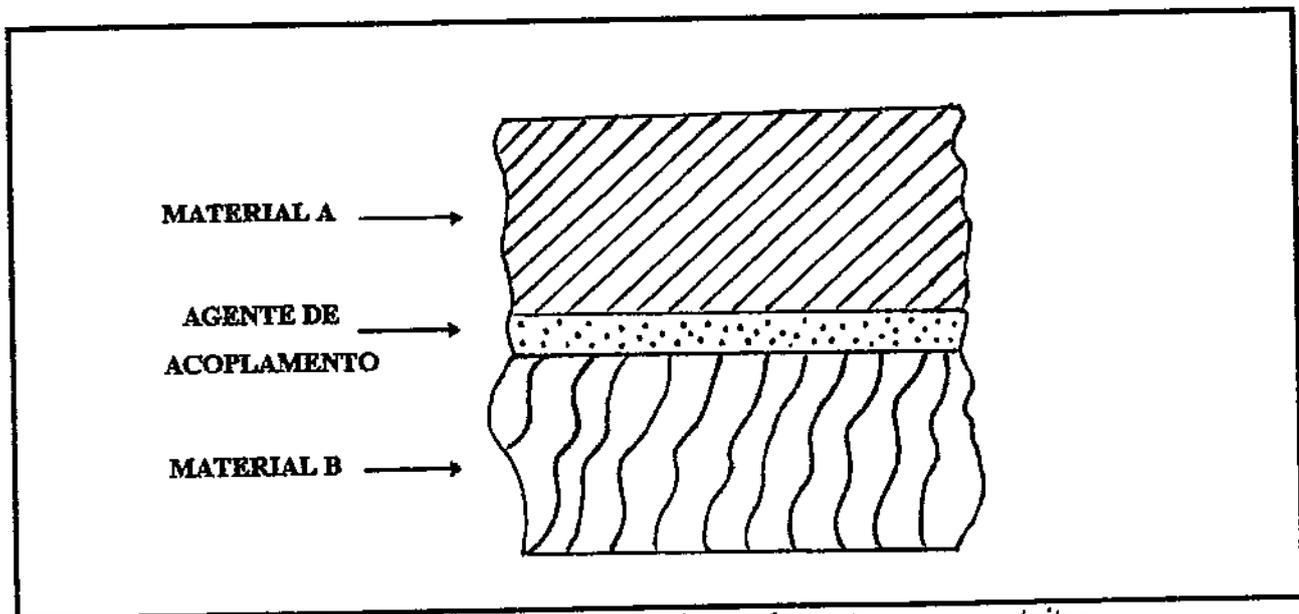


Figura 4 - Representação do uso de agente de acoplamento em compósitos.

Agente de acoplamento utilizado para agregar os materiais A, B incompatíveis.

A estrutura supermolecular do polímero é profundamente afetada pelo uso de cargas, uma vez que podem agir tanto como agentes nucleantes quanto como inibidores de cristalização. A observação de crescimento esferulítico colunar (transcristalinidade) em torno da carga, foi comumente observado por FOLKES (1982). Este fenômeno depende das características da superfície da carga (polaridade, defeitos, topografia, etc.), da matriz ( polaridade, compatibilidade, radicais livres, etc.) e promove uma maior adesão entre as fases do compósito.

## **2.5.4 - Efeito das Interações Carga-Matriz nas Propriedades Mecânicas**

### **2.5.4.1 - Introdução**

Para se compreender o comportamento de um compósito carregado com carga mineral, deve-se fazer uma avaliação inicial e estudar a interface do sistema polímero-carga. Este estudo depende das interações que incluem forças interfaciais entre partículas de carga e cadeias poliméricas, orientações de cadeias nas superfícies das partículas e a nucleação na cristalização (BEATY, 1984).

A natureza das interações interfaciais pode ocorrer em três casos extremos: o polímero pode não molhar a carga totalmente (no caso em que a matriz apenas rodeia a carga); o polímero pode molhar a carga (está ligado à mesma através de ligações fracas tais como forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio) ou pode ser fortemente ligada às partículas através de ligações químicas verdadeiras.

Existem várias formas de se melhorar a adesão carga e polímero: a) escolha adequada do par carga - polímero; b) aumento da área superficial específica das partículas de carga; c) modificação da natureza química do polímero e d) tratamento superficial da carga (BEATY, 1984).

Alguns autores (PLUEDDERMANN, 1978 ; MANSON, 1985) acreditam que escolhendo a natureza eletrostática da carga e do polímero, deve ser possível projetar um sistema compósito com uma boa escolha do grau de adesão entre as fases. Eles sugerem que adesão significativa ocorre quando a carga e o polímero constituem um par doador-receptor, tais como no sistema ácido-base ou sistemas com ponte de hidrogênio.

O aumento na área superficial influencia na medida em que proporciona um aumento no número de sítios ligantes. A área superficial específica da carga pode ser aumentada pela redução do tamanho de partícula ou aumento de rugosidade e porosidade. BEATY (1984) descreveu o efeito do aumento da área superficial do pó de sílica no aumento da resistência tênil dos compósitos. As superfícies das cargas foram expostas ao efeito corrosivo de soluções de  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  e  $ZnCl_2$ , o tratamento resultou em um aumento significativo na porosidade e rugosidade da superfície do vidro (sílica).

Polímeros inertes como o polipropileno, podem ser modificados pela reação de enxertia (grafting) com polímeros que tenham grupos funcionais polares, tais como grupos carboxila (OKUNO et al., 1975), melhorando a adesão entre a carga e o polímero.

Com o uso de agentes de acoplamento, surfactantes e muitos tipos de tratamentos superficiais, a natureza da interação carga-matriz pode ser modificada visando promover molhamento, adsorção ou mesmo reação química entre carga e polímero.

## **2.5.5 - Efeito do Tratamento Superficial da Carga**

### **2.5.5.1 - Introdução**

Uma grande variedade de combinações químicas têm sido desenvolvidas com tratamentos superficiais das cargas, com o objetivo de modificar a interação entre cargas minerais e os polímeros e, conseqüentemente, obter um melhoramento nas propriedades do compósito. Os tratamentos podem ser feitos através de agentes surfactantes, agentes de dispersão ou agentes de acoplamento.

Os agentes de acoplamento são os promotores de adesão mais amplamente utilizados.

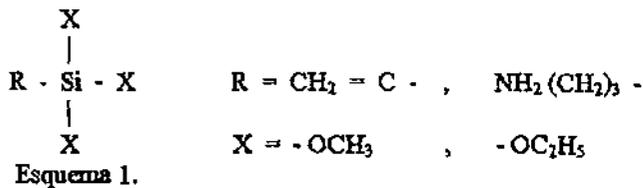
No caso de compósitos com matriz termoplástica carregado com cargas minerais superficialmente tratadas com agentes de acoplamento, a presença de um retículo interpenetrante na interface tem sido estudado (SEYMOUR, 1982; ISHIDA, 1980) por ser um fator importante no mecanismo de reforço. Segundo estes autores na interface matriz-agente de acoplamento ocorre uma intermistura devido à penetração da matriz na camada do agente de acoplamento e à migração das moléculas do agente de acoplamento na matriz (DENAULT, 1988). Conseqüentemente, além do aumento da adesão, o uso de agentes de acoplamento pode afetar a morfologia da matriz e o comportamento mecânico da interface. De um modo geral, os agentes de acoplamento são bifuncionais, onde uma parte reage com a carga e a outra com o polímero. No primeiro caso, há um grupo terminal hidrolisável que reage com o sítio funcional existente na superfície inorgânica e no outro, há um grupo reativo orgânico (grupo organofuncional) que reage com a resina (GACHTER & MULLER, 1985). A presença do silício nestas moléculas tem o objetivo de entrarem em afinidade com o vidro, a sílica, o quartzo, a mica, pigmentos a base de silicatos de alumínio, magnésio e até em certos casos o aço. Além de melhorar a adesão do polímero com a carga, os agentes de acoplamento também provocam uma grande melhoria no comportamento reológico do compósito (PLUEDDERMANN, 1982).

Os agentes de acoplamento mais utilizados para modificação da superfície das cargas em compósitos poliméricos são do tipo silano ou titanato.

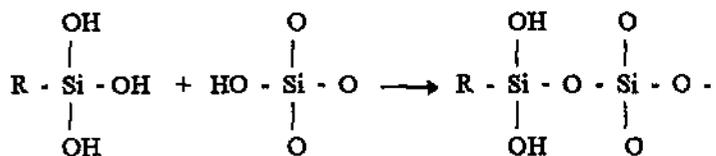
#### **2.5.5.2 - Agentes de Acoplamento Silano**

Os agentes de acoplamento silano são os mais comumente usados, devido a sua habilidade de unir quimicamente alguns polímeros orgânicos com cargas inorgânicas, tais como vidro e silicatos. A estrutura comum destes compostos pode ser representada pela fórmula estrutural mostrada no esquema 1, onde R representa um grupo reativo organofuncional tal como: amino, mercapto, vinil, epoxi ou metacrilato e X representa um grupo prontamente hidrolisável ligado ao silício. R é usualmente ligado ao átomo do silício por uma cadeia alquílica curta. Os silanos normalmente apresentam um grupo organofuncional e três grupos alcóxi

( RANNEY et al, 1974 ).



A bifuncionalidade dos silanos permite o acoplamento com resina orgânica através do grupo organofuncional enquanto que, através dos substratos hidróxi-silano, alcoxi-silano ou cloro-silano, quando aplicados sobre superfície de vidro, sílica ou outros minerais contendo grupos silanol na superfície, podem ser adsorvidos fisicamente, formando pontes de hidrogênio com o grupo hidroxila na superfície da carga. Em condições de alta temperatura ou em presença de catalisador, esta força de ligação forma um encadeamento siloxano com os silanois na superfície ( RANNEY et al, 1974 ):



Os vinil silanos têm sido reportados como sendo efetivos em promover ligações covalentes entre cargas minerais e poliolefinas que por sua vez, formam ligações cruzadas (reticulação) pela ação de peróxidos (LIPTAK, 1983). Segundo PLUEDDEMANN (1982), usando a ação hidrolítica da água, sob condições de equilíbrio, os silanos organofuncionais aliviam as tensões induzidas termicamente ao longo da interface.

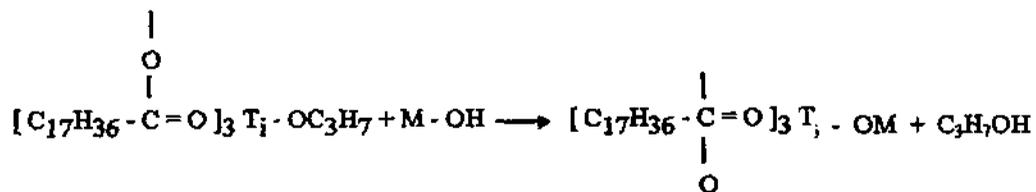
Segundo RANNEY et al. (1974) e dados reportados pela Union Carbide em relação ao agente de acoplamento silano A - 1100 (aminosilano), verifica-se um aumento na resistência tênsil em torno de 20% em compósitos de polipropileno/talco e uma queda na resistência ao impacto.

Muitos trabalhos de pesquisa têm surgido com o intuito de expandir a organofuncionalidade dos silanos, bem como a sua resistência térmica, a fim de atingir um universo

maior de termoplásticos, incluindo os de engenharia (poliamidas e poliésteres). Alguns fabricantes têm desenvolvido também silanos poliméricos (GALLI, 1968), que parecem oferecer sítios reativos múltiplos, tanto para cargas como para resinas.

### 2.5.5.3 - Agentes de Acoplamento Titanato

Muitos compostos diferentes derivados de titânio têm sido produzidos pela Kenrich Petrochemicals para diferentes sistemas polímero - carga e uma ampla quantidade de literatura em diferentes aplicações do titanato como agente de acoplamento tem sido publicado por (MONTE, 1978; 1976; 1984). O mais popular dentre os titanatos é o Kr - TTS um isopropil triisoestearyl titanato. Foi sugerido que quando a molécula de titanato está depositada na superfície da partícula de carga, parte do mono-alcóxi da molécula reage com o próton do grupo hidroxila na superfície da carga, formando uma camada monomolecular orgânica. O hidrocarbono promove compatibilidade entre a carga inorgânica e o polímero semelhante as poliolefinas. O mecanismo de reação para Kr - TTS está descrito no esquema 2.

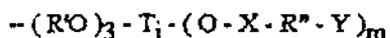


Esquema 2.

onde M é o local da superfície da carga mineral.

ARROYO et al. (1985) estudaram a natureza da interação entre titanato Kr - TTS e sepiolita (argila). Foram usados diferentes métodos químicos e físicos para caracterização da sepiolita tratada na superfície e concluíram que há reação química entre a sepiolita e o agente de acoplamento titanato formando uma camada na superfície da carga.

Os agentes titanato apresentam um grupo alcoxi e três grupos funcionais. O princípio de atuação dos agentes titanatos é semelhante ao dos silanos, embora a construção da molécula seja mais complicada.



Esquema 3.

Os grupos R'O reagem com prótons sobre a superfície da carga: O resto da molécula pode então reagir com grupos carboxilas no polímero ou podem permanecer como estão.

O grupo X pode ser um fosfito ou fosfato, uma carboxila ou sulfonila. O grupo R'' é aquele que liga-se ao termoplástico e pode ser de caráter alifático ou aromático. O grupo Y tem uma função de ligar-se aos termofixos e pode ser um grupo amino, acrílico, mercapto, hidroxila ou simplesmente uma terminação de hidrogênio não reativo (MONTE, 1981).

Os agentes titanato têm evoluído muito na sua funcionalidade (MONTE, 1982), permitindo aplicações em quase todas as cargas minerais e na maioria das resinas termoplásticas.

HAN et al. (1981) estudaram o efeito do titanato Kr - TTS nas propriedades mecânicas e reológicas dos materiais compósitos PP/CaCO<sub>3</sub>. Estes autores verificaram que a viscosidade do fundido decresce quando tratada com Kr - TTS e que a elasticidade do composto aumenta. O decréscimo na viscosidade do fundido foi atribuído à modificação da partícula de carga, isto é, sob escoamento cisalhante, as partículas tratadas provocaram uma menor resistência à fricção do fluxo. O autor também considera a possibilidade que o agente de acoplamento tenha difundido dentro da matriz polimérica e atue como um plastificante.

SHARMA et al. (1982) estudaram o efeito de tratamento da carga com Kr - TTS em compósitos de CaCO<sub>3</sub>/PP. Concluíram que o tratamento superficial promoveu a dispersão uniforme das cargas o que, por sua vez, provocou um aumento de 20% na resistência ao impacto destes compósitos. Os autores também verificaram em teste de dispersão de carga a hidrofobibilidade das partículas de carbonato de cálcio tratada com Kr-TTS. Observaram que partículas de carga não tratada quando difundidas em uma camada de água mergulham para o fundo e as partículas de carga tratada com Kr - TTS flutuam para a superfície da água.

HAN et al. (1984) estudaram o efeito de Kr - TTS nas propriedades reológicas e processabilidade de polipropileno não carregado. Observaram um decréscimo na viscosidade do polipropileno após o processamento em extrusora dupla-rosca. Quando o Kr-TTS (ou um agente de acoplamento silano ) foi adicionado ao polímero, a viscosidade após o processamento era maior do que do polipropileno extrusado sob as mesmas condições. Concluíram através de estudos de peso molecular, que o titanato previne a degradação molecular durante a extrusão.

Segundo BIGG (1987), a resistência tênsil depende muito do grau de ligação interfacial desenvolvido entre o polímero e a carga. A resistência da ligação interfacial depende também da eficiência do agente de acoplamento e da habilidade do molhamento inerente do polímero.

### 3.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

O uso de compósitos de polipropileno moldados por injeção tem se expandido muito nos últimos anos e, as cargas reforçantes mais populares são: fibras de vidro curtas, carbonato de cálcio, mica e talco (MORALES, 1988).

O uso de cargas em polímeros teve início com a necessidade de compensar o aumento crescente dos custos das resinas virgens e também de ampliar a faixa de utilização da matéria prima. Atualmente, é grande a necessidade de se obter um balanço específico de propriedades, tais como alta resistência à tração, elevado módulo de elasticidade e baixa expansão térmica; para atender aos diversos segmentos do mercado, a custos competitivos (ROSSI, 1991). As propriedades do produto moldado dependem da natureza da carga, sua concentração e das condições de moldagem. As características mais importantes das cargas são seu tamanho e forma, sua capacidade de agir como um agente nucleante para a cristalização e sua capacidade de aderir à matriz (MONTE, 1981).

A obtenção de novos polímeros através de modificações técnicas dos polímeros já existentes, com o uso de cargas reforçantes e não reforçantes tem desempenhado um papel muito importante, sendo hoje um dos campos de maior crescimento na indústria de materiais plásticos.

Vários são os polímeros comercialmente usados como matriz em compósitos. O poliéster insaturado, por apresentar excelente conjunto de propriedades: baixo custo, fácil manuseio e por curar a frio é uma das resinas preferidas na obtenção de compósitos e de laminados. Resinas tais como: epóxi, fenólicas, polipropileno, poliamidas e poli(cloreto de vinila) também têm sido bastante usadas (BAIJAL, 1982). As fibras que mais se destacam como cargas em polímeros são as de vidro, de carbono, poliamidas aromáticas (aramidas), grafite e de polietileno de ultra alto peso molecular. As cargas não fibrosas de uso comercial mais comum são: o carbonato de cálcio, o talco, a mica, o negro de fumo e as microesferas de vidro (GACHTER & MULLER, 1985). Cada uma destas cargas geram compósitos poliméricos com propriedades próprias e exclusivas.

À medida em que as características do reforço foram sendo incrementadas, mediante o entendimento dos fenômenos de relacionamento carga/matriz, os parâmetros a serem levados em conta na seleção de uma carga mineral começaram a ser estabelecidos. Além das características óbvias, tais como disponibilidade, custo e constituição mineralógica, a seleção de cargas minerais

evoluiu para o estudo das características físico-químicas. Tais características físico-químicas são principalmente: razão de aspecto, tamanho e distribuição granulométrica das partículas, área superficial específica, natureza química da superfície, fração volumétrica máxima de empacotamento e pureza química (ROSSI, 1991).

MORALES et al. (1988) realizaram estudos utilizando a sepiolita ( carga mineral fibrosa da família das hornitas - atapulgita, sepiolita e paligorskita) como reforço em polipropileno. Observaram que a resistência tênsil, estabilidade dimensional e o módulo em flexão destes compósitos moldados por injeção são relativamente elevados, apesar de serem inferiores aos do polipropileno carregado com talco. Este fato foi atribuído à orientação das partículas de talco durante o processo de moldagem por injeção, evidenciado por análise microscópica, o mesmo não ocorrendo com a sepiolita. Segundo MORALES (1988) a sepiolita é um agente nucleante mais potente do que o talco e, logo após a moldagem, a cristalização se completa primeiro no caso dos materiais carregados com sepiolita do que no caso de materiais carregados com talco, impedindo sua orientação. Apesar disto, as propriedades destes compósitos são adequadas para muitas aplicações específicas. Observaram também que diversos polipropilenos carregados com fibra de vidro apresentam maior resistência e dureza (rigidez), mas são mais propensos a empenamentos do que os carregados com cargas particuladas.

BRIGHT et al. (1978) estudaram o efeito da orientação das fibras de vidro curtas em moldados de polipropileno por injeção e concluíram que a orientação das fibras, particularmente no centro do moldado, é fortemente dependente da velocidade de injeção. As elevadas velocidades de injeção ( $t = 11$  seg.), usadas comercialmente, provocaram um alinhamento trasversal das fibras de vidro no núcleo, enquanto que em velocidades de injeção muito baixas ( $t = 0,2$  seg.) o alinhamento longitudinal das fibras na direção do fluxo é observado.

ACOSTA et al. (1986a) estudaram o efeito da adesão e morfologia sobre as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno contendo sepiolita tratada com diferentes ácidos. Verificaram a existência da mesofase por meio de estudos cinéticos de cristalização não isotérmica, utilizando um método para determinar a exponencial na equação de Avrami (BIGG, 1983). Em relação às propriedades tênséis, o módulo elástico medido em testes de tração e flexão para todos os compósitos, como uma função da concentração de carga, mostrou-se inalterado em relação à variação na estrutura interfacial de cada compósito com sepiolita tratada e

não tratada. Os autores concluíram que ambas apresentam boas propriedades de adesão e compatibilidade com a matriz polipropileno.

O tratamento superficial de cargas minerais com agente de acoplamento visando a sua utilização em compósitos poliméricos tem sido feito para melhorar a resistência dos compósitos através de uma melhor adesão interfacial. HAN et al. (1981) estudaram os efeitos dos agentes de acoplamento nas propriedades reológicas, processabilidade e propriedades mecânicas de polipropileno carregado com cargas inorgânicas. As cargas empregadas foram carbonato de cálcio e esferas de vidro e, como agentes de acoplamento utilizou-se os silanos N-octiltrietoxissilano (Y-9187) e  $\gamma$ -aminopropiltrietoxissilano (A-1100) e, um outro agente de acoplamento do tipo titanato isopropil-triisostearyl titanato (TTS). Estes autores observaram que a adição dos agentes de acoplamento ao sistema PP/CaCO<sub>3</sub> (50% em peso) diminuiu a viscosidade e aumentou a elasticidade do fundido. Contudo, a adição dos agentes de acoplamento silano ao sistema PP/esfera de vidro (50% em peso) afetaram as propriedades reológicas do fundido de maneira completamente diferente. O N-octiltrietoxi silano tem um efeito relativamente pequeno na viscosidade e na elasticidade do fundido, ao passo que o  $\gamma$ -aminopropiltrietoxi silano aumenta a viscosidade e diminui a elasticidade do fundido. Estes resultados indicam que o efeito de agentes de acoplamento na viscosidade do fundido de sistemas carregados depende da combinação polímero-carga empregado.

O efeito do agente de acoplamento titanato (TTS), na viscosidade e na elasticidade do fundido no sistema PP/CaCO<sub>3</sub> é o seguinte: o TTS diminui a viscosidade e aumenta a elasticidade do fundido deste sistema.

É então claro que, com as combinações apropriadas de polímeros, cargas e agente de acoplamento, é possível variar significativamente as propriedades reológicas de sistemas poliméricos altamente carregados.

A diminuição da viscosidade do fundido do sistema PP/CaCO<sub>3</sub>, devido à presença de alguns dos agentes de acoplamento pode ter sido resultado da ação, pelo menos parcial do agente de acoplamento como um lubrificante ou um surfactante, diminuindo a resistência do fluxo de cisalhamento. Estes argumentos, embora especulativos, implicam que uma diminuição na viscosidade do fundido de um polímero carregado, devido a presença de um agente de acoplamento, não ocorrerá quando existe um acoplamento verdadeiro (no sentido químico) entre o agente de acoplamento e a matriz polimérica. Uma possibilidade também existente é a

de que o agente de acoplamento pode ter difundido dentro da matriz polimérica, desempenhando um papel de um plastificante interno que diminuirá a viscosidade da fase do PP virgem, conforme descrito por HAN et al. (1981). Assim, o agente de acoplamento Y-9187 atuaria como um lubrificante, enquanto que o A - 1100, que provocou aumento na viscosidade do fundido e melhora considerável na resistência tênsil do compósito, atuaria como agente de acoplamento verdadeiro.

O efeito dos agentes de acoplamento no módulo tênsil é bem mais complexo. O agente de acoplamento Y-9187 tende a aumentar moderadamente o módulo tênsil de ambos os sistemas PP/CaCO<sub>3</sub> e PP/esferas de vidro, e o agente de acoplamento A-1100 tende diminuir levemente o módulo tênsil do PP/CaCO<sub>3</sub> e tende a aumentar consideravelmente o módulo do sistema PP/esferas de vidro.

Quanto ao alongamento tênsil na ruptura este é muito maior para sistemas carregados tratados com agentes de acoplamento Y-9187 comparado com aqueles tratado com agentes de acoplamento A-1100 (HAN et al., 1981).

MANSON (1985) estudou o efeito interfacial em compósitos, assumindo a existência de uma interfase entre as partículas de carga e a matriz, onde a falha pode ser iniciada. A interfase ou mesofase é uma região difusa entre as fases contínua e dispersa que apresenta características microestruturais distintas das do corpo de material. O autor considera a interfase um fator determinante das propriedades finais nos compósitos, sendo fortemente dependente das interações entre as fases pois define o grau de adesão entre as mesmas.

ACOSTA et al. (1986c) estudaram o efeito da adesão interfacial nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno-sepiolita tratada superficialmente com diferentes ácidos. Verificaram um aumento progressivo na resistência à tração com o aumento do teor de carga atingindo 17% de melhoria no caso do compósito com 40% de carga em comparação ao polímero puro. Os tratamentos realizados provocaram um aumento no módulo de elasticidade e na temperatura de amolecimento Vicat, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu acentuadamente, com a introdução das cargas. Observaram também que a sepiolita forma uma mesofase na matriz de polipropileno, cuja estrutura varia em função do tratamento superficial aplicado à carga. Tanto as sepiolitas tratadas quanto as não tratadas apresentaram boas propriedades de adesão e compatibilidade com a matriz.

ACOSTA et al. (1986b) também investigaram o efeito de modificações superficiais da sepiolita tratada e não tratada com ácidos orgânicos nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/sepiolita. Os autores concluíram que o tratamento provocou aumento na área específica da carga e que tanto a sepiolita tratada quanto a sem tratamento, atuaram como agente nucleante, aumentando, portanto, a velocidade de cristalização do polipropileno, que foi mais acentuado com a utilização da carga modificada. LINARES et al. (1982a) estudaram a influência da sepiolita tratada e não tratada na viscosidade do compósito poliéster termorrígido e verificaram que a organofilização da sepiolita contribuiu para a redução da viscosidade do sistema, quando comparada com a sepiolita não tratada. LINARES et al (1982b) fizeram um estudo comparativo das propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos compósitos com várias cargas minerais convencionais ( alumina, caulim, carbonato de cálcio) e com a sepiolita. Concluíram que a sepiolita apesar de suas características favoráveis tais como tamanho de partículas, área específica, etc, conferiu ao material propriedades que não diferiram muito das propriedades apresentadas pelas cargas tradicionais. Posteriormente LINARES et al. (1983a) analisaram a caracterização de sepiolita tratadas (organofilizadas) com diferentes ácidos e aldeídos e, dando continuidade ao trabalho LINARES et al. (1983b) estudaram a influência da sepiolita tratada com peróxido de metil-etil-cetona e esterificadas nas propriedades térmicas e físicas de compósitos de poliéster termorrígido. Concluíram que tanto a resistência à tração como o módulo de flexão tiveram um aumento significativo com a elevação do teor de sepiolita não tratada, ocorrendo uma pequena redução para as cargas organofilizadas.

DENAULT et al. (1988) estudaram o efeito de um agente de acoplamento silano N-8 (N-vinylbenzyl -amino)ethylaminopropyltrimetoxysilano na morfologia e no comportamento de fratura de sistemas polipropileno/carregado com esferas, plaquetas e fibras de vidro. Ficou evidenciado que a silanização melhora as propriedades mecânicas dos sistemas investigados. Esta melhora só é significativa a baixo teores de agente de acoplamento (menor ou igual a 0.4%) e que acima desta concentração as propriedades mecânicas atingem um plateau. Mostraram também que o efeito da melhor adesão carga/matriz promovido pela silanização depende do teor de carga e é melhor a teores de carga mais elevados, em que o agente silano provoca modificações morfológicas na interface carga-matriz e que estes efeitos dependem do método de aplicação do agente de acoplamento. Quando o silano foi aplicado pelo método de mistura a

seco, induziu a nucleação do polipropileno, enquanto que a silanização por via úmida aparentemente não provocou alterações morfológicas na interface carga/matriz.

MANRICH (1982) realizou um estudo sobre o tratamento superficial de carga diatomácea com agente de acoplamento poli(ácido acrílico) e silano. A carga tratada e incorporada ao polietileno de baixa densidade, provocou uma alteração favorável nas propriedades de tração, alongamento, módulo de elasticidade e dureza, sendo que, a resistência ao impacto do compósito manteve-se inalterada com o tratamento. A alteração mais significativa foi em relação à resistência máxima à tração dos compósitos, cuja carga foi tratada com o agente de acoplamento silano A - 174 ( $\gamma$ -metacriloxi - propil - trimetoxi - silano). O tratamento provocou aumento significativo no módulo de elasticidade e na resistência à tração na ruptura dos compósitos.

CARVALHO et al. (1990) analisaram a influência das condições de processamento na resistência à tração, módulo de flexão e dureza de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com fibra de sisal à várias concentrações de carga. Com o aumento do teor de carga ocorreu uma redução na resistência à tração, aumento no módulo de flexão e uma pequena diminuição na dureza dos compósitos. Em outro trabalho, CARVALHO et al. (1991) realizaram estudo sobre as propriedades mecânicas no sistema PEAD/SISAL tratadas com agente de acoplamento do tipo peróxido de benzoila. Verificaram que a fibra de sisal tratada, proporcionou melhorias na adesão interfacial entre as duas fases do compósito, evidenciadas pelo aumento na resistência à tração do material.

GUPTA et al. (1989) verificaram que amostras preparadas com fibra de vidro curtas, tratadas com agente de acoplamento tem uma resistência à tração maior, quando comparadas a amostras preparadas com fibra de vidro longas sem tratamento superficial, o que é atribuído à boa adesão interfacial entre a fibra e a matriz, garantindo uma transferência de tensões mais eficiente para as fibras durante o teste de tração.

Existe um grande interesse na utilização da fibra de madeira como agente reforçante em compósitos poliméricos. As fibras de madeira tem como vantagem: baixo custo, baixa densidade e uma alta resistência à fratura durante o processamento. Além disso, a utilização destas fibras tem grande vantagem por serem abundantes, econômicas e por serem matéria-prima renovável. KOKTA et al. (1989) estudaram as propriedades mecânicas de polipropileno carregado com fibra de madeira e verificaram que: a) as propriedades mecânicas foram melhoradas com o tratamento

superficial da carga com os agentes de acoplamento do tipo silano A - 172, A - 174, e A - 1100; b) a variação do comprimento das fibras passadas em peneiras de malhas 20, 40 e 60 mesh não afeta a resistência do material e c) a resistência ao impacto diminui com o aumento da concentração de carga.

Em trabalho mais recente MALDAS & KOKTA (1990) utilizaram o anidrido ftálico como um agente de acoplamento nos compósitos poliestireno/fibra de madeira e verificaram um aumento nas propriedades mecânicas destes compósitos. Ao comparar com tratamentos à base de agentes silanos verificou-se que os resultados utilizando o anidrido ftálico são inferiores aos silanos. RAJ et al. (1990) fizeram um estudo comparativo de PEBD linear reforçado com fibra de madeira, fibra de vidro e mica. Os resultados mostraram que compósitos contendo fibra de vidro apresentaram melhores valores em relação a resistência tênsil, alongamento e energia de fratura. O PEBD linear carregado com mica apresentou baixas propriedades em relação aos compósitos com fibra de madeira.

Em outro trabalho RAJ et al. (1989) estudaram o sistema de PEBD linear com diferentes fibras de madeira, tratadas com diferentes agentes de acoplamento silano do tipo A-172, A-174, A-1100 e polietileno polifenil isocianato. Nos resultados obtidos, observaram que o PEBDL carregado com fibra de madeira pré-tratada produziu melhora significativa na resistência à tração e no módulo de elasticidade, para os compósitos com pré tratamento das fibras de madeira com agente de acoplamento silano mostraram um efeito positivo nas propriedades tênsis dos compósitos. O melhoramento na resistência e no módulo foi significativo para os compósitos com fibra de madeira tratada com silano A-172. O alongamento no escoamento foi mais elevado para os compósitos cujas cargas foram tratadas também com agente silano A-172. A razão para o melhoramento nas propriedades tênsis dos compósitos com fibra tratadas com silano pode ser devido a (1) um aumento na dispersão das fibras na matriz e (2) um bom grau de adesão na interface. RAJ et al. (1989) fizeram um outro estudo comparativo das propriedades mecânicas de fibra de madeira tratadas com fenil isocianato, silano A - 172 e epolene com polipropileno. Verificaram que com o aumento da concentração de fibra a resistência tênsil decresceu constantemente, para o caso das fibras não tratadas tendo como causa uma má dispersão da fibra na matriz de polipropileno. O polipropileno carregado com fibra de madeira tratada mostrou um melhoramento na resistência tênsil. Entretanto, o tratamento da fibra teve uma influência menor no módulo de elasticidade dos compósitos. Comparação dos resultados

experimentais com os valores previstos teoricamente mostraram as limitações das equações teóricas utilizadas.

LARANJEIRA (1992) fez uma avaliação do tratamento superficial da atapulgita com agente de acoplamento (titanato) em compósitos de polipropileno/atapulgitita. Verificou que o tratamento da carga com titanato diluído não afetou de modo significativo as propriedades mecânicas do compósito. A adesão polímero-carga se mostrou mais eficiente nos compósitos com carga tratada com titanato diluído e com partículas de carga maiores.

SILVA (1992) avaliou as propriedades de compósitos de polietileno de baixa densidade/atapulgitita e dos efeitos de tratamentos com ácidos inorgânicos nas cargas sobre estas propriedades. Verificou que o tratamento químico aumentou a área específica da carga, notadamente com ácido nítrico. Conseqüentemente, obteve melhor adesão polímero-carga e um aumento na resistência à tração e na dureza destes compósitos, quando comparados aos compósitos com carga não tratada ou tratada com ácido clorídrico.

BUSIGIN et al. (1983) publicaram trabalhos sobre compósitos de polipropileno/mica. Analisaram o efeito do tamanho e razão de aspecto das partículas de mica flogopita no polipropileno. Comprovaram que quanto maior a razão de aspecto e menor o tamanho de partícula maior a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos compósitos. 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.

XAVIER & SHARMA (1986) observaram a diminuição do grau de cristalinidade do polipropileno com a adição de mica. Verificaram também que a modificação superficial da mica com um agente de acoplamento titanato (trioesteraoil isopropil titanato), provocou uma redução no grau de cristalinidade da matriz e na resistência à tração do compósito, fatos atribuídos a uma menor adesão interfacial após a modificação com o TTS.

MANRICH et al. (1988) estudaram o comportamento físico de compósitos de polipropileno (PP) com escamas de vidro (EV) não tratadas e tratadas com agentes de acoplamento do tipo silano. Os valores da resistência à tração e alongamento diminuíram e a temperatura de deflexão térmica e dureza aumentaram em relação ao polímero puro, confirmando o esperado para compósitos contendo cargas inorgânicas particuladas. Para o caso das EV tratadas houve um aumento em torno de 40% no módulo de elasticidade com 30% de EV tratada.

Fica evidenciado portanto, o interesse e a importância dos diferentes tratamentos superficiais nas cargas, sejam orgânicas ou inorgânicas, a serem utilizadas como elemento de reforço em compósitos de matriz polimérica. No presente trabalho, as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e termo-mecânicas de compósitos de polipropileno/atapulgita serão avaliadas em função do tipo de tratamento superficial da carga. Para tanto, empregar-se-á três tipos distintos de agentes de acoplamento silano, a saber: A - 174, A - 1100 e Sistema Ucarsil PC1A/PC1B.

## 4.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, serão apresentados os materiais utilizados e suas principais propriedades. Na seção métodos serão descritos os tipos de ensaios, as composições utilizadas e métodos de moldagem, como também os tratamentos efetuados na carga. O detalhamento das características individuais de cada material utilizado encontra-se no anexo 3.

Mostraremos através de fluxogramas os métodos de preparação, moldagem e caracterização dos compósitos.

O polipropileno, um material de natureza hidrofóbica, apolar, foi utilizado neste trabalho como matriz enquanto que a atapulgita, um argilo-mineral fibroso de natureza hidrofílica e polar, foi utilizada como carga. Devido às diferentes naturezas químicas dos componentes carga-matriz, e visando promover melhor interação interfacial, estudou-se o efeito de diferentes modificações superficiais da carga nas propriedades mecânicas de compósitos polipropileno/atapulgita. Esta modificação foi feita através dos agentes de acoplamento silano designados por A - 174, A - 1100 e Ucarsil.

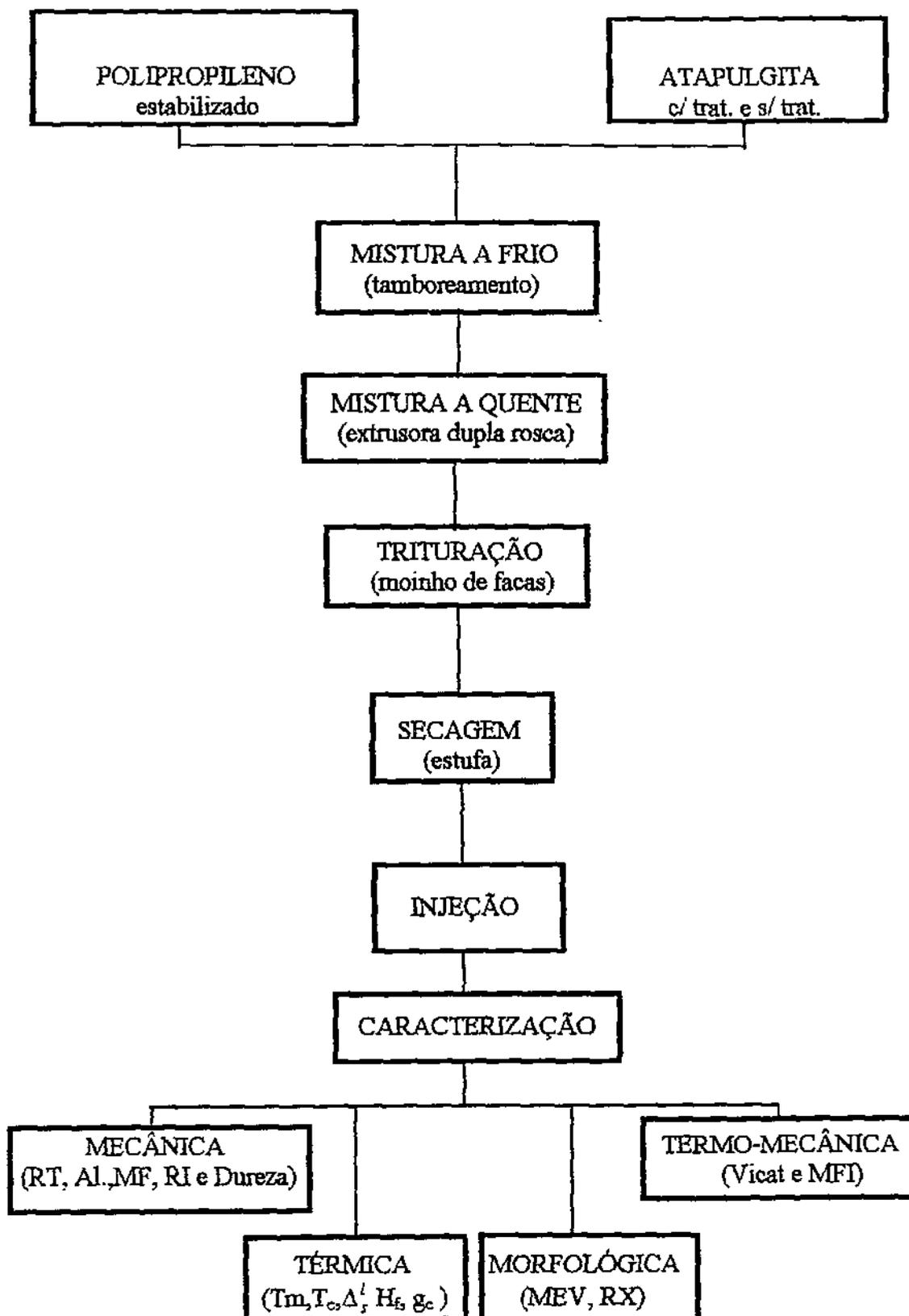


Figura 5 - Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos de polipropileno/atapulgita com tratamento e sem tratamento.

## 4.1. - Materiais

### 4.1.1 - Matriz

Utilizou-se como matriz o Polipropileno em pó (HF - 36) fornecido pela Polibrasil S.A. Indústria e Comércio - Camaçari-Ba e, como carga a Atapulgita fornecida pela União Brasileira de Mineração - Campina Grande, Pb proveniente de Nova Guadalupe-Pi, sem qualquer tratamento. O polipropileno foi estabilizado termicamente com 1% de um sistema composto por um antioxidante primário, pertencente à classe dos fenóis estericamente bloqueados e um antioxidante secundário pertencente à classe dos fosfitos, na proporção de 1:2. Após a estabilização térmica, suas propriedades físicas, segundo dados fornecidos pelo fabricante apresentados na tabela 1, são as seguintes:

**Tabela 1**

Propriedades do Polipropileno Hf-36 Moldado por Injeção.

PROPRIEDADES	PP HF - 36
Resistência à Tração (Mpa)	34,6
Módulo de Flexão (GPa)	2,0
Resistência ao Impacto a 23°C (J/m)	24,0
T <sub>m</sub> (°C)	161,31
MFI 230/2,16 (g/10 min)	10,5
Temperatura de Amolecimento Vicat (°C)	154,0
Dureza (Shore D)	74,0

### 4.1.2 - Carga

A carga (atapulgita) empregada, proveniente de Nova Guadalupe - Pi foi fornecida pela UBM e caracterizada quimicamente no Laboratório de Análise Mineral da UFPb, segundo o procedimento descrito por SANTOS (1975). A caracterização da carga tratada e não tratada por

Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X, foi realizada no Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica - (PUC) do Rio de Janeiro.

Estes dados estão apresentados no anexo 1.

#### 4.1.2.1 - Caracterização Mineralógica da Atapulgita

A caracterização da atapulgita foi realizada através da determinação da composição mineralógica média por difração de raios-x, análise química e de propriedades físico-químicas.

Os resultados de difração de raios-x (Tabela 2) mostram que os componentes majoritários da amostra são a paligorskita ou atapulgita e o quartzo, enquanto que os minerais ilita, caulinita e dolomita são encontrados em pequenas proporções. As Tabelas 3 e 4 mostram a composição química e as propriedades físico-químicas obtidas para a carga em estudo.

**Tabela 2**

Composição Mineralógica Média Obtida por Difração de Raios-X

Componentes	Teor (%)
Paligorskita	85 - 90
Quartzo	10 - 15
Ilita, Caulinita, Dolomita	(traços)

**Tabela 3**

Composição química média da atapulgita

Composição	Teor (%)
Óxido de Silício (SiO <sub>2</sub> )	58,3
Óxido de Alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7,9
Óxido de Ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,8
Óxido de Magnésio (MgO)	13,4
Óxido de Cálcio (CaO)	0,3
Óxido de Potássio (K <sub>2</sub> O)	0,1
Óxido de Sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,5
Água (H <sub>2</sub> O)	11,0
Outros não minerais	0,7

**Tabela 4**

Propriedades físico-químicas da atapulgita

Propriedade	Valor
Capacidade de troca catiônica	8 - 15 meq/100g
Área específica (método BET)	140 m <sup>2</sup> /g
Densidade real	2,31 g/cm <sup>3</sup>
PH	8 - 9

**4.1.3 - Agentes de Acoplamento Utilizados.**

Utilizou-se três agentes de acoplamento silano distintos, todos fornecidos pela Union Carbide, hoje OSI Specialties Thalassa Inc. Estes agentes foram:

- a) Silano A - 174 (metacriloxipropil-trimetoxi-silano)
- b) Silano A - 1100 (aminopropil-trietoxi-silano)
- c) Sistema Ucarsil PC1A/PC1B que é um sistema misto de agentes de acoplamento. O PC1A é composto de misturas organossilicones e o PC1B de viniltriétoxissilano e peróxido de

dicumila. É um sistema muito eficiente e largamente empregado em compósitos de polipropileno/mica.

As características detalhadas destes agentes de acoplamento encontram-se no anexo 3.

## **4.2 - Métodos**

### **4.2.1 - Preparação dos Compósitos.**

#### **a. Polipropileno HF - 36 em pó com Atapulgita sem tratamento.**

A atapulgita passada em peneira ABNT N<sup>o</sup> 200 ( $D < 75$  microns) e seca e estufa a 110°C por 48 h, foi incorporada ao polipropileno estabilizado, por tamboreamento, à temperatura ambiente, em proporções de 0, 5, 10, 15, 20, 30 e 40% em peso.

Após 1 hora de mistura à frio, todas as composições foram submetidas à uma mistura dispersiva. Para tanto, utilizou-se um Reômetro de Torque System 90 da Haake - Büchler equipado com o acessório de extrusão dupla - rosca. As condições de extrusão estão mostradas na tabela 6 (anexo 5). Através desta mistura foram obtidos monofilamentos de seção circular e diâmetro médio 1,5 mm, que foram triturados em um moinho de facas, obtendo-se grânulos com tamanho médio de 3.0 mm. Estes grânulos foram secos em estufa, a 80°C por 1 hora 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 e as condições de injeção utilizadas estão descritas nas tabelas 7 e 8.

As propriedades testadas foram: Mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de flexão, dureza e resistência ao impacto); Térmicas ( temperatura de flexão, temperatura de cristalização, entalpia de fusão e grau de cristalinidade); Termo-Mecânicas (temperatura Vicat de amolecimento térmico e índice de fluidez); Morfológica (microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-x).

#### **b. Polipropileno HF - 36 em pó/ Atapulgita Tratada.**

A metodologia e condições de processamento empregadas, foram as mesmas descritas anteriormente (para o caso da carga sem tratamento).

As composições da carga, feitas para este caso, foram 5, 10 e 15 %.

#### **c. Tratamento Superficial da Carga.**

O tratamento superficial da carga foi realizado à seco, na OSI Specialties Thalassa Inc., segundo o procedimento do fabricante, em que os agentes de acoplamento (A-174, A-1100 e UCARSIL PC1A/PC1B) são adicionados diretamente à carga em um misturador de alta velocidade. Após o tratamento a carga foi submetida ao peneiramento (peneira ABNT nº 200, diâmetro médio menor que 75 $\mu$ m). A carga tratada e seca foi então incorporada ao polímero.

### **4.3 - Caracterização dos Compósitos.**

#### **4.3.1 - Caracterização Mecânica.**

##### **4.3.1.1 - Ensaio de Tração, Ensaio de Flexão, Ensaio de Impacto Izod.**

Os testes de resistência à tração foram realizados em máquina universal de ensaio tipo Instron modelo 1122 a uma velocidade de deformação de 50 mm/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 ( medindo 155 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3 mm de espessura ). O módulo de flexão também foi obtido neste equipamento, seguindo a norma ASTM D - 790, com uma velocidade de flexão de 10 mm/min. A resistência ao impacto Izod de corpos de prova entalhado e com dimensões: 63,5 x 12,7 x 3,2 mm e entalhe à 2,5 mm de profundidade, determinado segundo ASTM D - 256. Utilizou-se uma máquina de impacto Izod TMI modelo 43 - 02, com pêndulo de impacto de 2J.

#### **4.3.1.2 - Ensaio de Dureza.**

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 7206 D escala D, com tempo de aplicação de carga de 3 segundos. Foram feitas quatro determinações para cada material.

#### **4.3.2 - Caracterização Térmica.**

##### **4.3.2.1 - DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial).**

As amostras do compósito, após extrusão e trituração, foram submetidas a análise através de Calorimetria exploratória diferencial , para determinação das temperaturas de fusão e cristalização, e do grau de cristalinidade.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram determinadas num aparelho Perkin - Elmer DSC - 7, utilizando o nitrogênio como atmosfera e uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a equação:

$$g_c = \frac{\Delta_f^i H_{am} \cdot 100\%}{\Delta_f^i H_{(100)}}$$

onde  $g_c$  é o grau de cristalinidade do polímero,  $\Delta_f^i H_{am}$  é a variação da entalpia de fusão da amostra e  $\Delta_f^i H_{(100)}$  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). Considerando que só a matriz sofre modificação na temperatura de teste e que a entalpia 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. Um cálculo detalhado é apresentado no anexo 4.

#### 4.3.3 - Caracterização Termo - Mecânica.

As medidas de índice de fluidez (MFI) foram conduzidas em um plastômero Davenport, modelo 3, utilizando amostras extrusadas e trituradas, conforme a norma ASTM D- 2240. 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.

#### 4.3.4 - Análise Morfológica.

A análise morfológica da superfície de fratura dos compósitos com cargas tratadas e não tratadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Jeol ISMT 200.

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, investigou-se a influência do teor de carga e do tratamento da carga com diferentes tipos de agente de acoplamento silano, nas propriedades de compósitos de polipropileno/atapulgita. Inicialmente determinou-se as propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas de compósitos PP/atapulgita com teores de carga variando de 0 a 40% em peso. A partir destes dados, selecionou-se as concentrações de carga onde os melhores resultados foram obtidos e fez-se as mesmas determinações para compósitos com carga tratada. Todos os procedimentos adotados na preparação dos compósitos, tratamentos da carga e determinações das propriedades aqui avaliadas estão detalhados na seção "Materiais e Métodos".

### 5.1. - Avaliação da concentração da carga.

#### 5.1.1 - Caracterização Mecânica.

Na Tabela 5 (Anexo 1) encontram-se sumarizados os dados obtidos para todos os testes mecânicos efetuados em todos os compósitos investigados.

A Figura 6 mostra os resultados da resistência à tração no escoamento para os compósitos em estudo. Esta propriedade atinge um valor máximo para teores de atapulgita não tratada em torno de 5 a 15% em peso, embora bons resultados ainda sejam obtidos para teores de carga de até 20% em peso. A diminuição desta propriedade para teores de carga acima de 15% em peso pode ser atribuída ao molhamento ineficiente e à diminuição da interação carga/matriz polimérica.

É comum que a incorporação de cargas ativas em matrizes poliméricas elevem a resistência do compósito até um certo ponto e que esta resistência diminua a teores mais elevados (TROTIGNON, 1991). O comportamento da resistência à tração na ruptura (Figura 7) foi similar mas o decaimento desta propriedade a teores de carga mais elevados ( $\geq 20\%$ ) não ocorreu. Ficou evidenciado que à medida em que o teor de carga aumenta, a fratura frágil passa a predominar e o valor da resistência à tração no ponto de ruptura é o mesmo da do ponto de escoamento. O fato

desta propriedade não decrescer com o teor de carga evidencia o caráter reforçante da atapulgita para o PP (RABELLO, 1989).

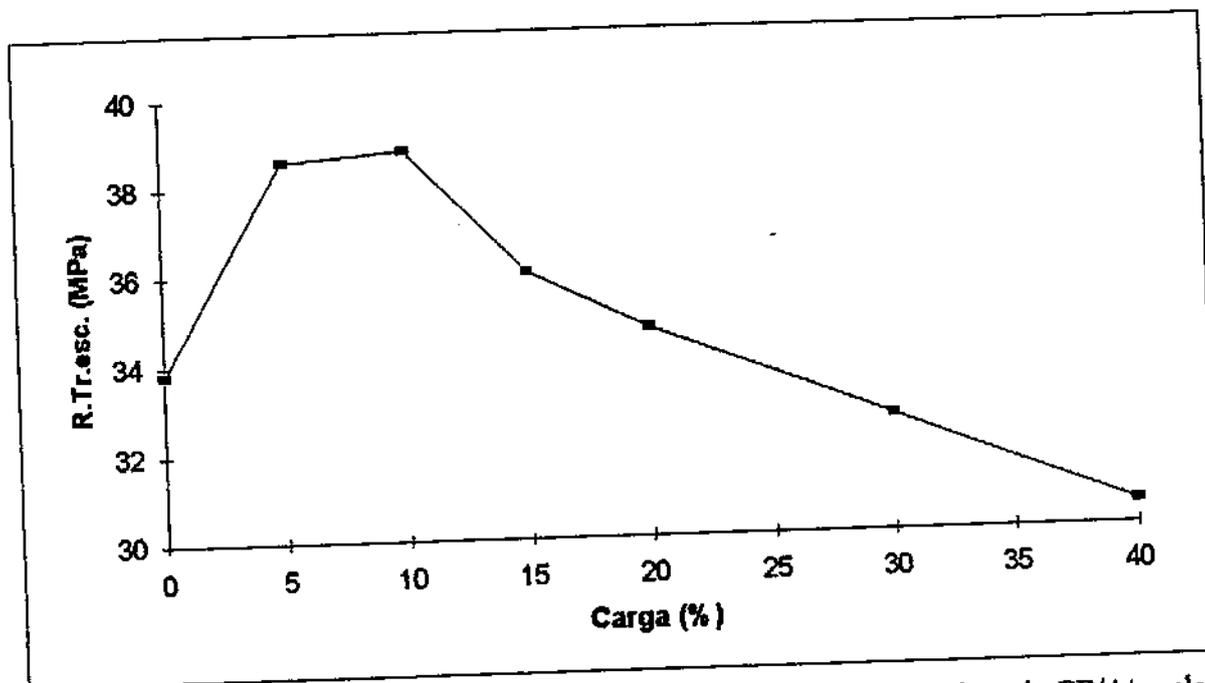


Figura 6 - Resistência à tração no ponto de escoamento para compostos de PP/Atapulgita em função do teor de carga .

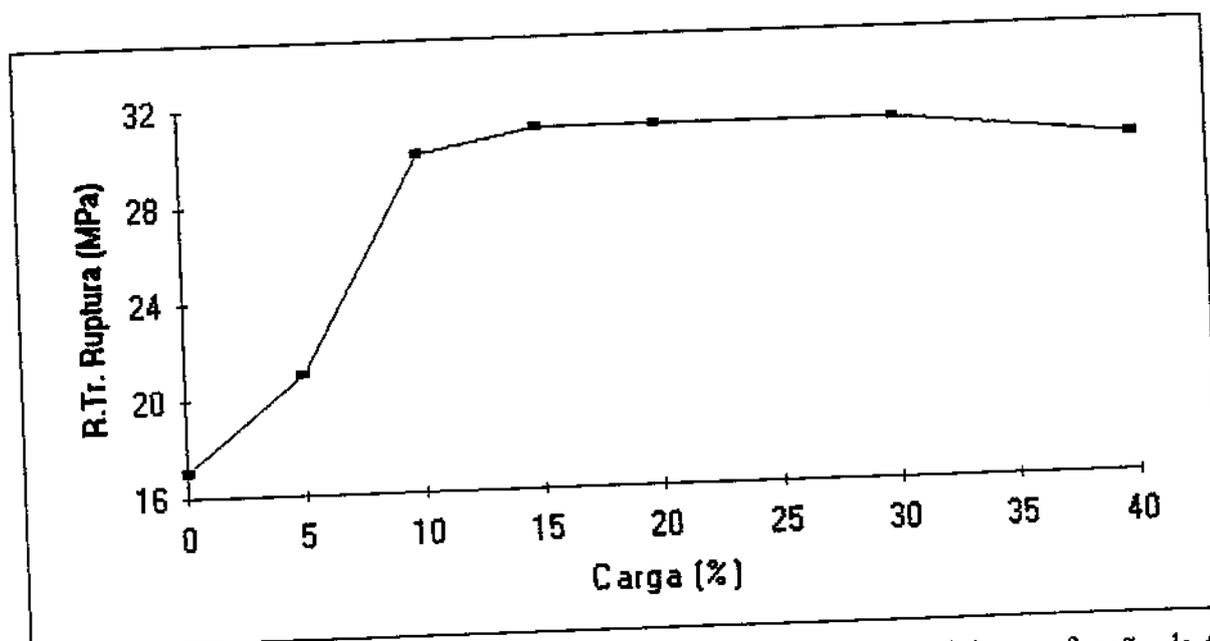


Figura 7 - Resistência à tração na ruptura de compostos de PP/atapulgita em função do teor de carga.

Os resultados obtidos para o comportamento da resistência à tração de compostos PP/atapulgita estão de acordo com os reportados por MATTI & LOPEZ (1992) onde, a elevados teores de carga a resistência decresce, o que pode ser atribuído à formação de aglomerados e dificuldade de molhamento da carga. Os aglomerados são apontados como concentradores de tensão, causando descontinuidade da estrutura, impedindo portanto, uma eficiente transferência de tensões da matriz para a carga. O mesmo tipo de argumento é elaborado pela teoria de Griffith, segundo a qual, partículas grandes aumentam a probabilidade de ocorrência de grandes falhas após molhamento, o que diminui a resistência à tração (RAMOS, 1994). As propriedades mecânicas de compostos com cargas ativas se comparadas aos com cargas não ativas, apresentam esta queda nas propriedades em teores mais elevados de carga.

A Figura 8 ilustra o comportamento do módulo em flexão em função do teor e do tratamento superficial da carga para todos os compostos investigados. Conforme esperado, há um aumento no módulo com o teor de carga, o que é indicativo da restrição da mobilidade da matriz provocada pela incorporação de cargas rígidas.

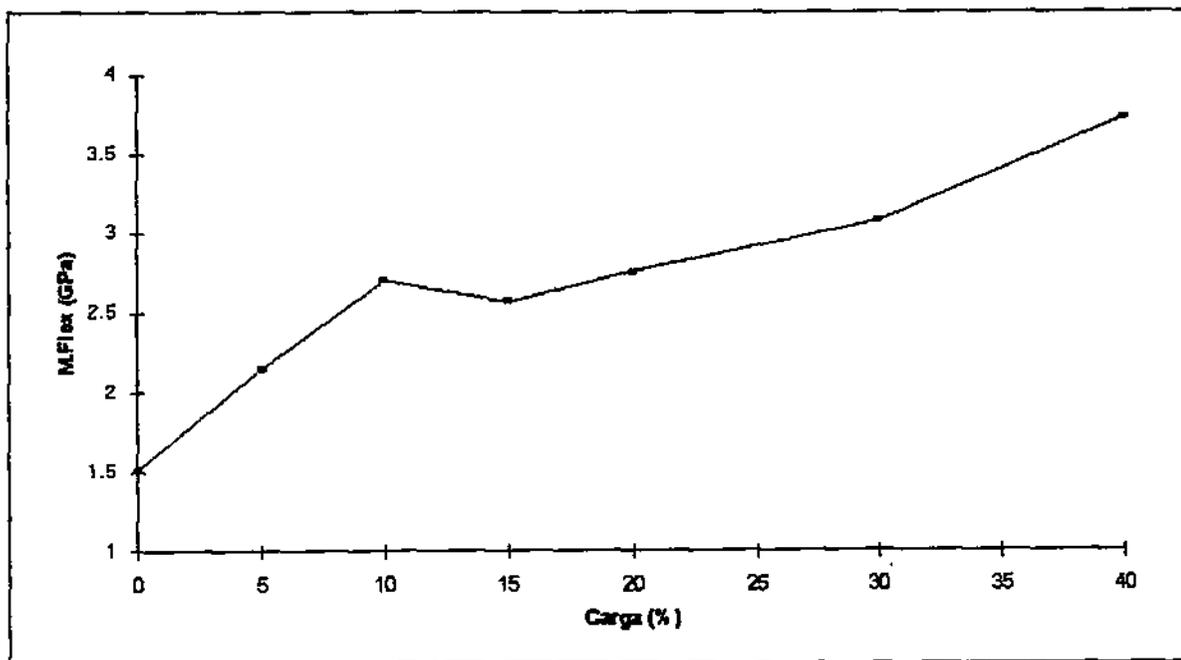


Figura 8 - Módulo elástico em flexão em função do teor da carga, para compostos PP/atapulgita.

Na Figura 9 observa-se uma diminuição muito acentuada do alongamento na ruptura com o teor de carga. Estes resultados são esperados, pois as cargas minerais são rígidas e dificultam o movimento das cadeias da matriz (RAMOS, 1994; TROTIGNON, 1991; GACHTER & MULLER, 1985).

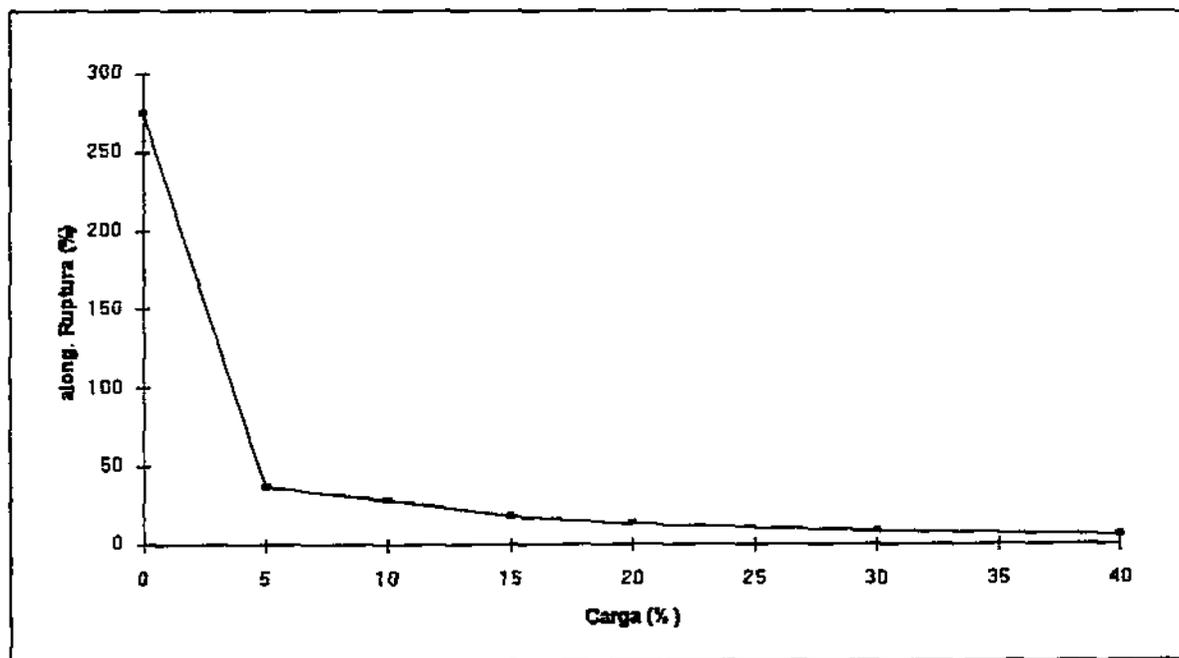


Figura 9 - Alongamento na ruptura de compósitos PP/atapulgita em função do teor de carga.

A Figura 10 ilustra o efeito da adição de carga na resistência ao impacto dos compósitos investigados.

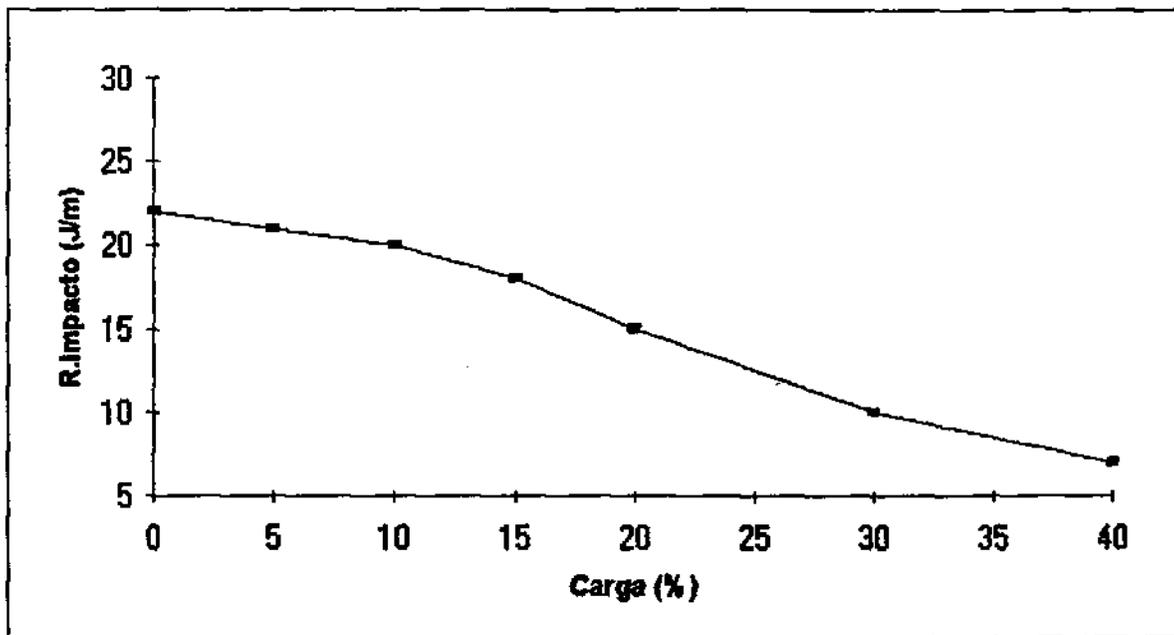


Figura 10 - Resistência ao impacto de compósitos PP/atapulgita em função do teor de carga.

Conforme esperado, a resistência ao impacto diminui com o aumento da concentração de carga. Cargas rígidas são concentradores de tensão e como tal, fornecem aos materiais compósitos sítios potenciais para o crescimento de fissuras. Portanto, a sua presença em elevados teores diminui a resistência ao impacto do material (NIELSEN, 1974; XAVIER et al., 1990).

A Tabela 5 (Anexo 1) e a Figura 11 mostram que a dureza dos compósitos investigados aumenta com o teor de carga incorporada. Isto pode ser atribuído à maior dureza da carga em relação ao polímero. O pequeno aumento na dureza em função do tratamento superficial da carga pode ser explicado por uma melhor dispersão da carga devido ao efeito lubrificante dos agentes silano utilizados. MANRICH (1982) demonstrou que a adesão ou melhor dispersão da carga na matriz polimérica provoca aumento na dureza por redução do número de vazios.

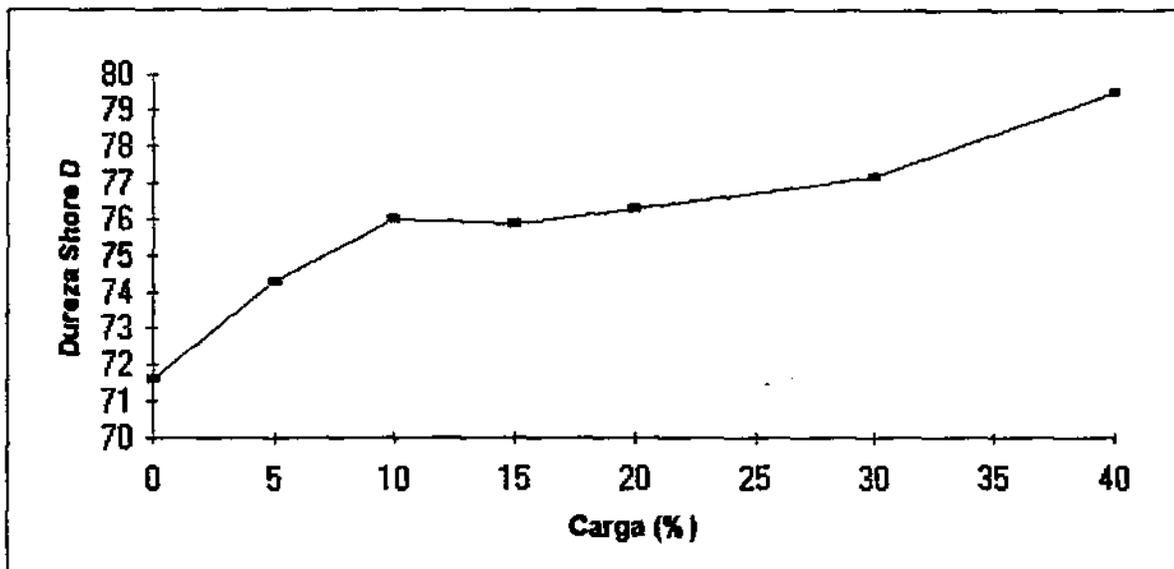


Figura 11- Dureza dos compostos PP/atapulgita em função do teor de carga

### 5.1.2 - Caracterização Térmica.

Os dados de temperatura de fusão, temperatura de cristalização, variação de entalpia de fusão e grau de cristalinidade, obtidos através da calorimetria exploratória diferencial para os compostos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção estão mostrados na Tabela 5 (Anexo 1). As curvas de calorimetria exploratória de varredura para os compostos de polipropileno/atapulgita estão apresentadas no Anexo 4.

A Figura 12, mostra que o grau de cristalinidade atinge um valor máximo para os compostos com carga não tratada a uma concentração de 10% em peso, e diminui a concentrações mais elevadas. Este mesmo tipo de comportamento foi reportado para sistemas semelhantes (LARANJEIRA, 1992 e RAMOS, 1994) e explicado em função do efeito nucleante da carga a baixas concentrações e maior número de impedimentos ao crescimento cristalino a teores de carga elevados onde os cristais formados seriam menores e menos perfeitos, resultando num decréscimo do grau de cristalinidade.

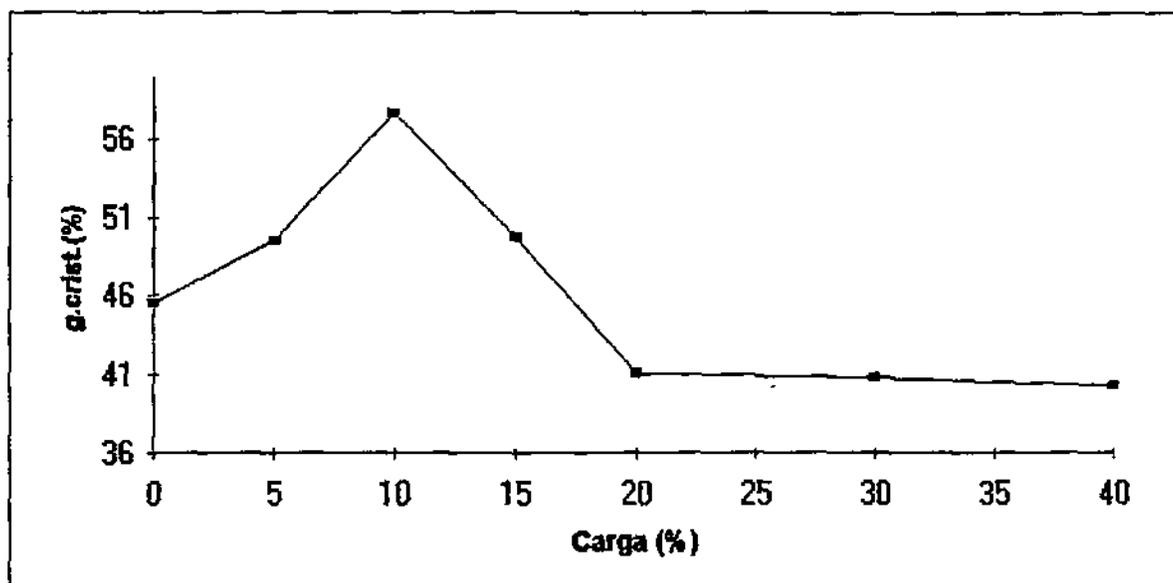


Figura 12 - Grau de cristalinidade de compostos PP/atapulgita em função do teor de carga.

A Figura 13 evidencia 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 e que os melhores resultados foram obtidos com teores de carga de 10% em peso. Isto é o esperado pois a teores mais elevados de carga há interferência no crescimento dos cristalitos fazendo com que o teor de zona amorfa aumente, reduzindo a temperatura de cristalização. Este mesmo tipo de comportamento foi reportado por RAMOS (1994).

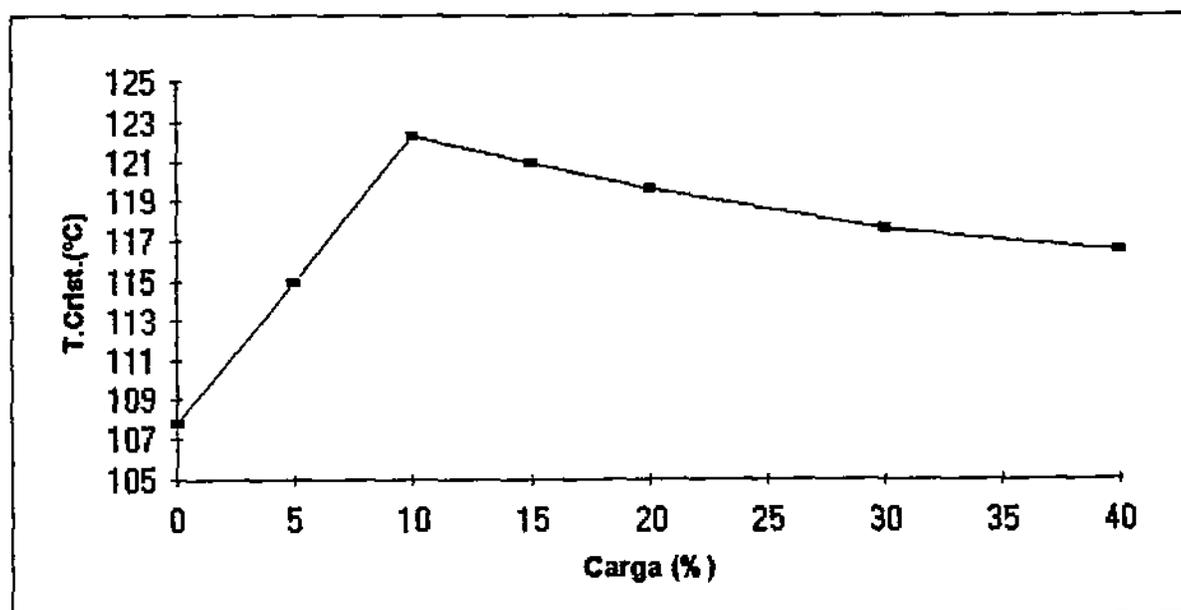


Figura 13 - Temperatura de cristalização de compostos PP/atapulgita em função do teor de carga.

A Figura 14 mostra o efeito da adição de carga na temperatura de fusão dos compósitos em estudo. Fica evidenciado que a temperatura de fusão aumenta com o teor de carga e que a concentração ótima de carga é de 10% em peso. Estes resultados são coerentes com os obtidos para as outras propriedades mecânicas e térmicas do sistema em estudo.

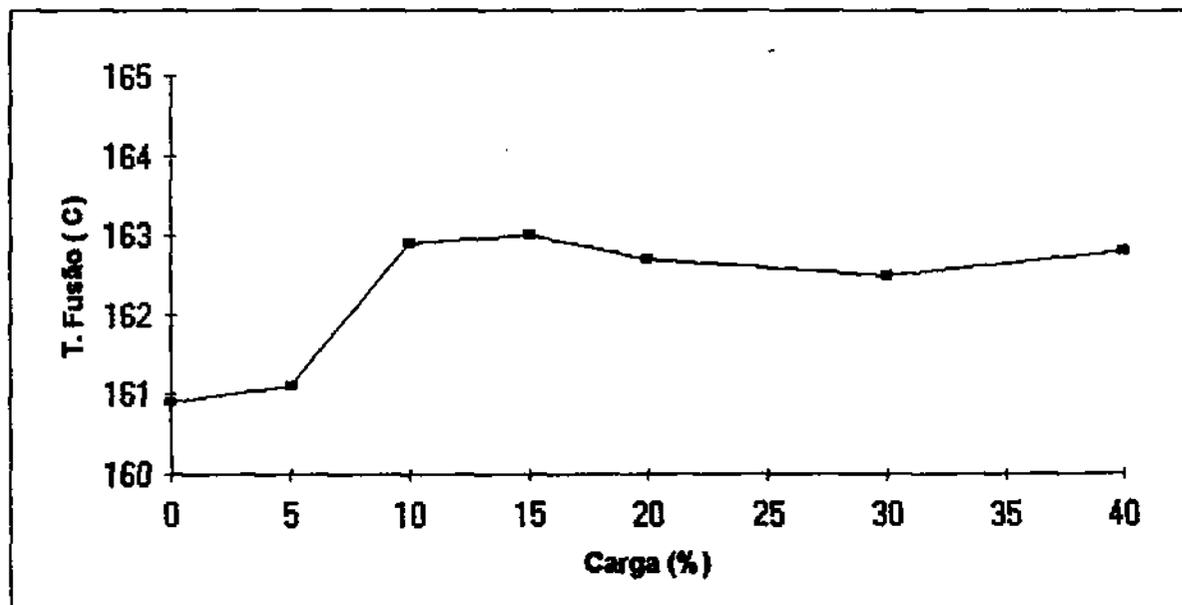


Figura 14 - Temperatura de fusão de compósitos PP/atapulgita em função do teor de carga.

### 5.1.3 - Caracterização Termo-Mecânica

Os resultados obtidos para as propriedades termo-mecânicas dos compósitos em estudo estão mostrados na Tabela 5 (Anexo 1).

A Figura 15 mostra que há uma diminuição no índice de fluidez (para a carga não tratada) com o aumento da concentração de carga. Este era o comportamento esperado visto que a presença de cargas rígidas e infusíveis dificulta o movimento segmental das cadeias poliméricas, aumentando assim a viscosidade aparente do sistema (MELO, 1995).

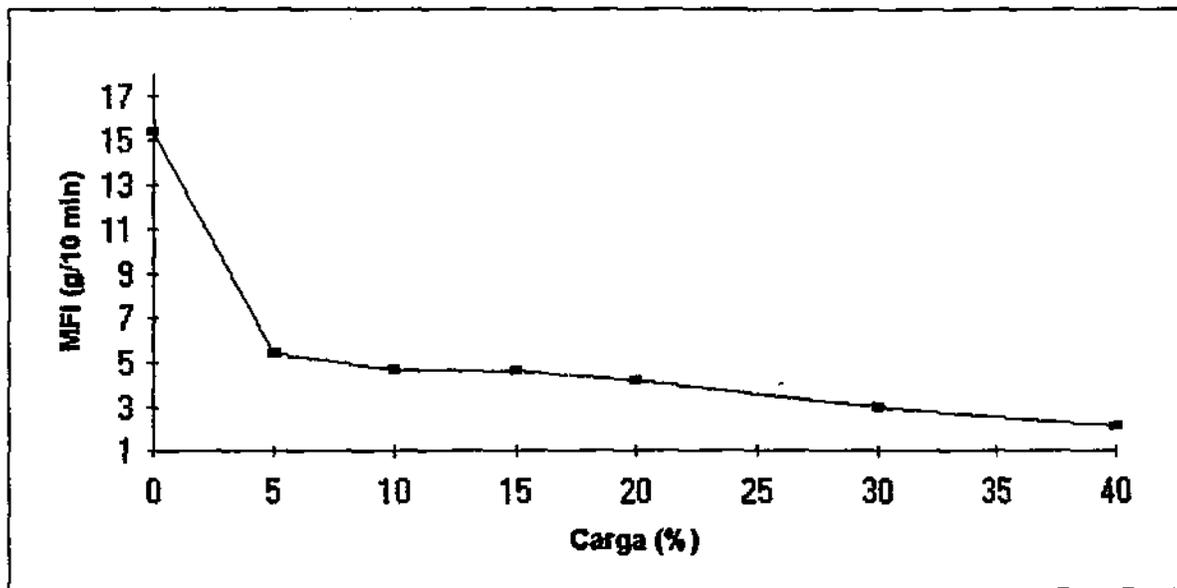


Figura 15 - Variação no índice de fluidez em função do teor de carga para compostos de PP/ataulgita.

O efeito da concentração de ataulgita na temperatura de amolecimento Vicat dos compostos à base de polipropileno estão mostrados na Tabela 5 (Anexo 1) e Figura 16. Observa-se que, como esperado, a temperatura de amolecimento Vicat dos compostos aumenta com o teor de carga. Um material quando aquecido expande porém, no material composto, a expansão da matriz é reduzida pelas partículas de carga, que estabelecem tensões de compressão através da interface (ACOSTA et al., 1986b). O efeito final é o aumento na resistência à penetração devido à diminuição na fluência e, portanto, maior temperatura de amolecimento.

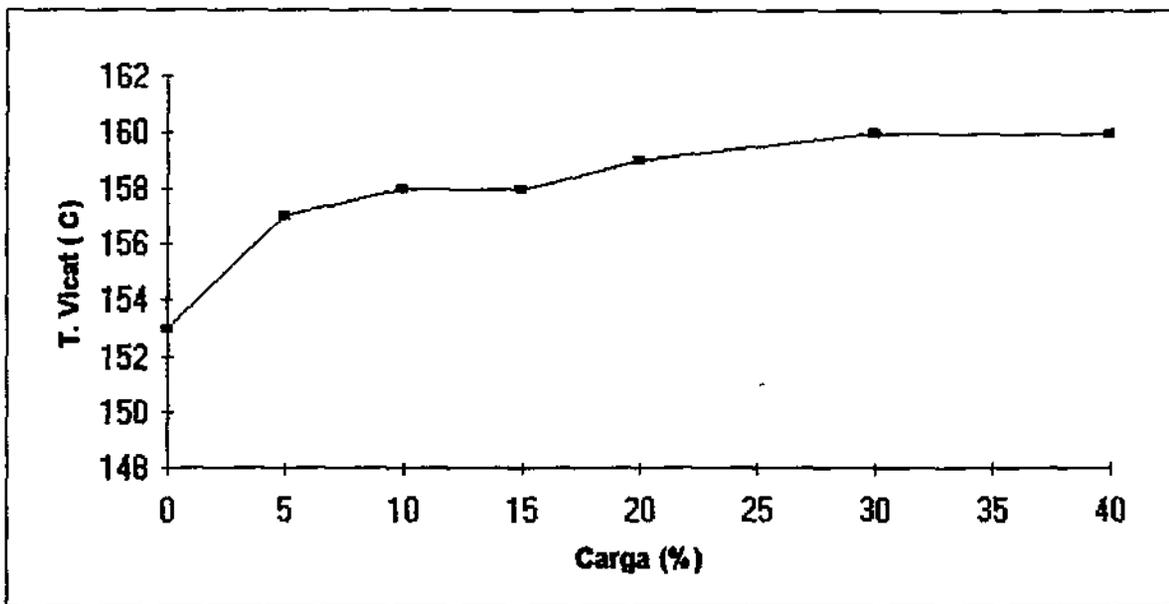


Figura 16 - Influência do teor de carga na temperatura de amolecimento Vicat de compósitos PP/atapulgita.

## 5.2. Efeitos dos Tratamentos Superficiais

### 5.2.1. Caracterização Mecânica

Uma vez que os melhores resultados foram obtidos para teores de atapulgita de 5, 10 e 15% em peso, a modificação superficial da carga foi feita unicamente para estes teores. Em todos os casos, a concentração de agente de acoplamento utilizada foi de 2% em relação à carga, conforme descrito na seção "Materiais e Métodos".

Na Tabela 5 (Anexo 1) encontram-se sumarizados os dados obtidos para todos os testes mecânicos efetuados em todos os compósitos investigados.

A Figura 17 ilustra o efeito dos tratamentos superficiais na resistência à tração no ponto de escoamento dos compósitos investigados. Fica evidenciado que o tratamento superficial da carga com os agentes silano A - 174, A-1100 e UCARSIL, não provocou melhora relativa na resistência à tração na ruptura dos compósitos investigados. A resistência à tração no escoamento

atingiu um valor máximo para um teor de carga de 5% em peso, sendo obtido melhores resultados para a carga tratada com silano A-1100 e que os resultados obtidos com os outros dois agentes de acoplamento utilizados foram equivalentes. Todos os valores para a resistência à tração no escoamento de compósitos PP/carga silanizada foram inferiores aos obtidos para a carga não tratada, o que indica que estes agentes silanos não foram eficazes, enquanto agentes de acoplamento, atuando como lubrificantes. Estes resultados estão de acordo com os observados por HAN et al.(1981), que verificaram em um estudo feito com polipropileno/CaCO<sub>3</sub>, onde a carga foi tratada com agente de acoplamento N-Octiltrietoxisilano ( Y - 9187 ), que o mesmo atuou como lubrificante diminuindo a resistência tênsil dos compósitos.

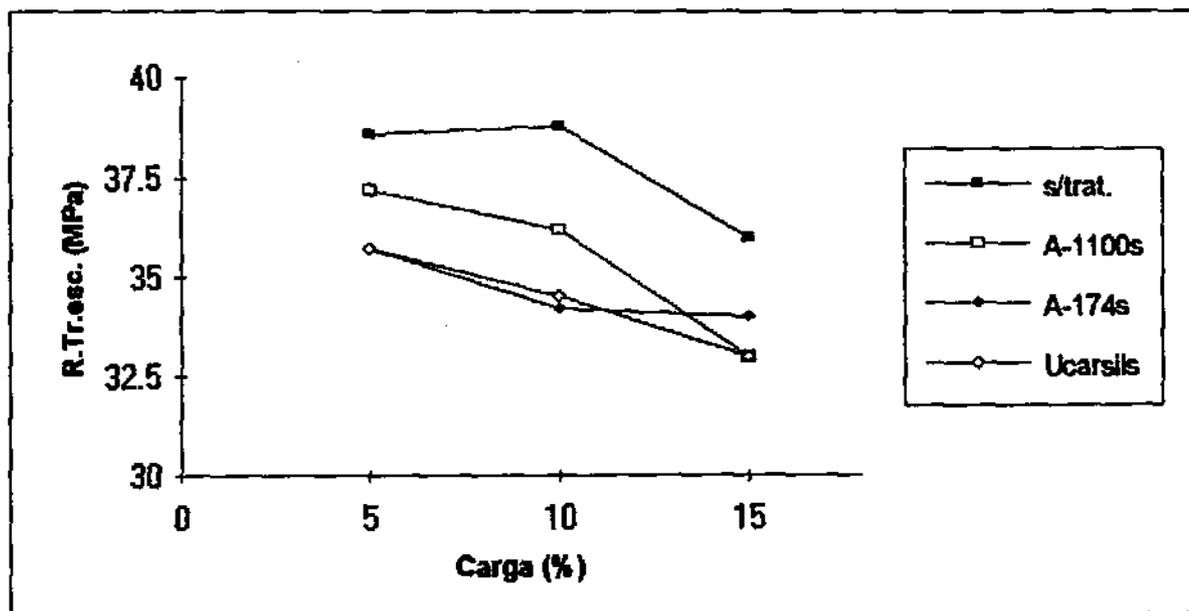


Figura 17 - Efeito das silanizações na carga na resistência à tração no ponto de escoamento de compósitos PP/ataulgita .

A Figura 18 mostra que os valores obtidos para a resistência à tração na ruptura em função da silanização foi semelhante para todos os tratamentos utilizados e inferiores aos obtidos para a carga não tratada. O fato de haver aumento nesta propriedade em função do teor de carga evidencia o caráter reforçante desta carga para o PP e que a silanização não alterou esta capacidade. Estes resultados confirmam a atuação lubrificante dos agentes silano em estudo.

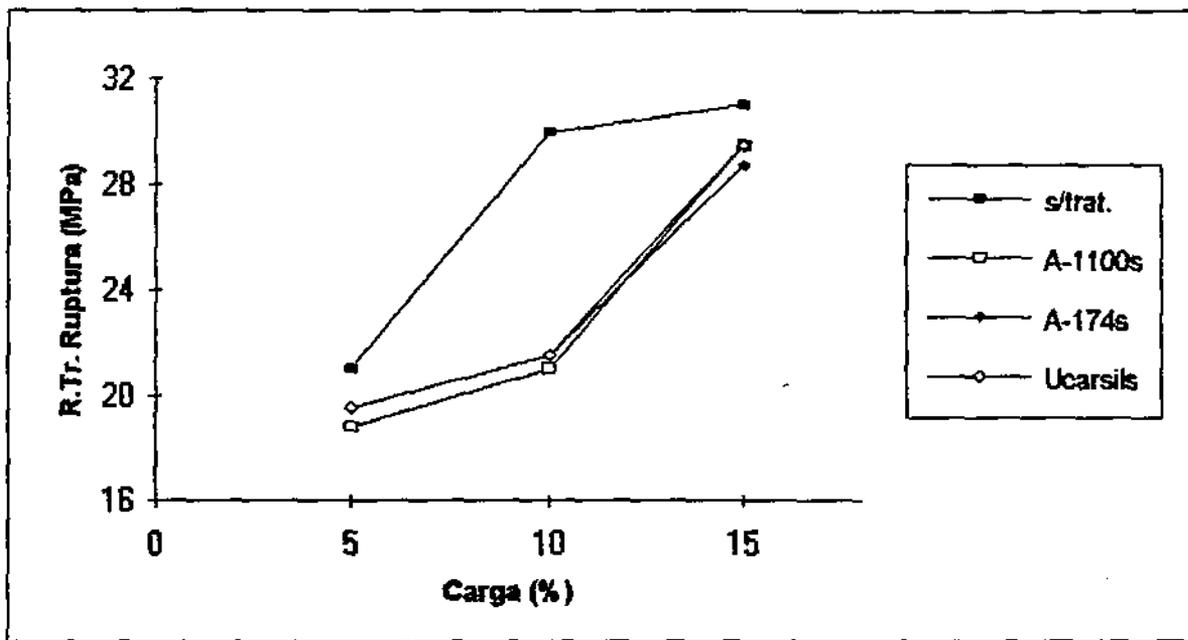


Figura 18 - Efeito das silanizações da carga na resistência à tração na ruptura de compósitos PP/ataulgita.

A Figura 19 mostra o efeito dos diferentes tratamentos superficiais na carga, no módulo elástico dos compósitos investigados.

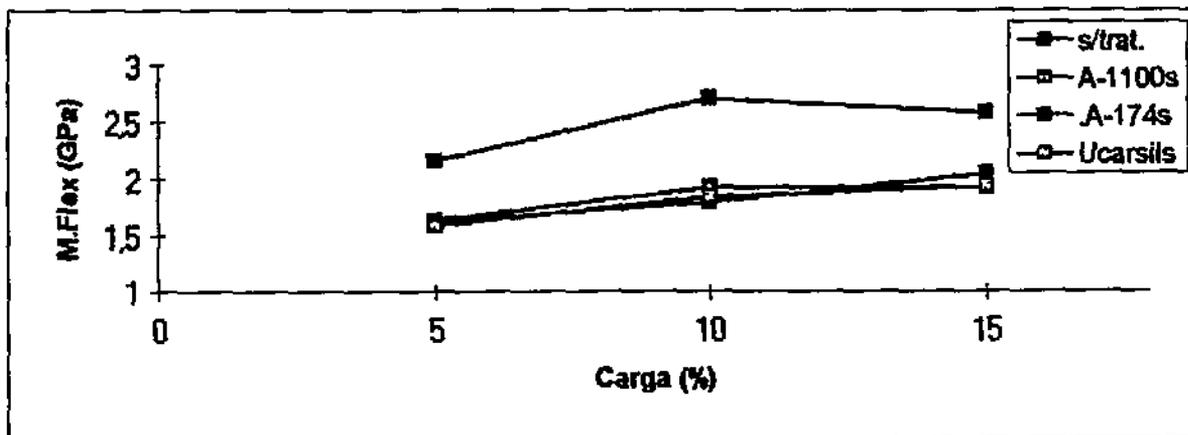


Figura 19 - Efeito das silanizações na carga no módulo elástico de compósitos PP/ataulgita.

Como esperado, e mencionado anteriormente, o módulo aumenta com o teor de carga porém, para cada teor de carga específico, o tratamento superficial provocou a diminuição do módulo elástico dos compósitos em relação à carga não tratada. Estes resultados confirmam

que, para o sistema em estudo, nenhum dos tratamentos superficiais empregados foi eficaz em promover a adesão carga/matriz e que a sua atuação foi semelhante à de um lubrificante.

Na Figura 20 observa-se uma diminuição muito acentuada do alongamento na ruptura, tanto para a carga tratada como para a carga sem tratamento. Estes resultados são esperados, e estão de acordo com os resultados obtidos por DOLOKOVA (1977), que verificou a influência da adesão entre a carga e a matriz, nas propriedades mecânicas do polipropileno com cargas minerais. A autora atribuiu a redução no alongamento na ruptura do material à restrições na mobilidade da matriz próxima às partículas de carga.

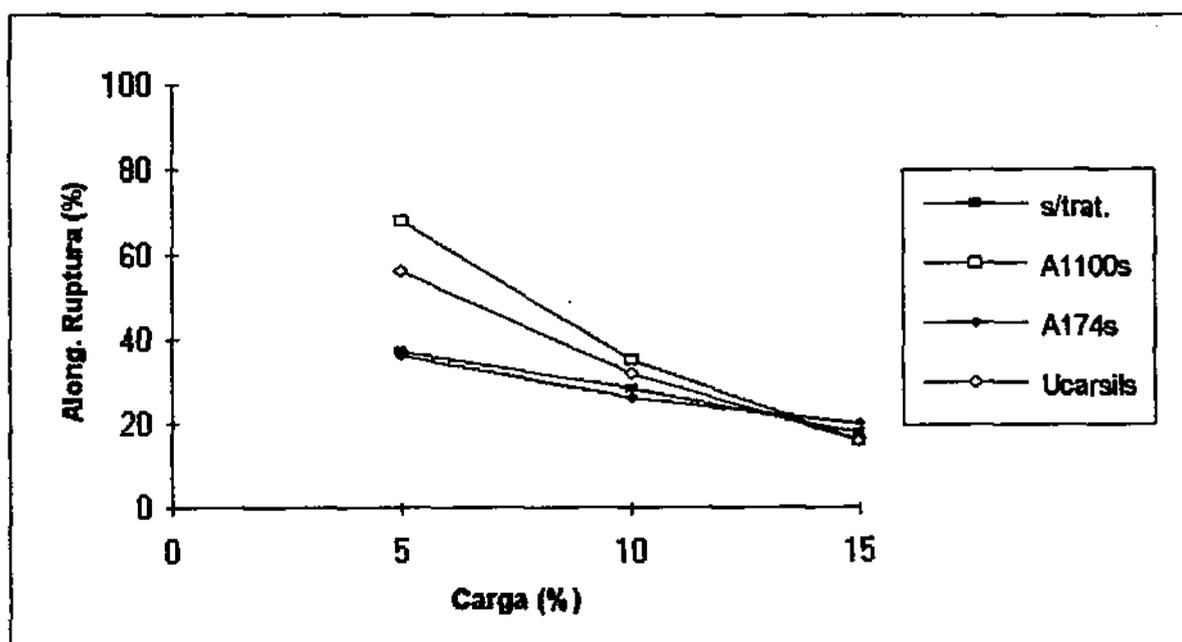


Figura 20 - Efeito dos tratamentos superficiais na carga no alongamento na ruptura de compósitos de PP/atapulgita.

Os resultados para os testes de resistência ao impacto estão mostrados na Figura 21. Fica evidenciado que a inclusão de cargas rígidas ao polipropileno provoca uma diminuição na resistência ao impacto do compósito. Contudo, é sabido que o grau de adesão carga/matriz também tem grandes efeitos na resistência ao impacto dos materiais compósitos à base de matriz termoplástica. Em geral, um tratamento superficial que melhore a adesão entre a matriz polimérica e a carga rígida provoca aumento na resistência tênsil e diminuição na resistência ao impacto de compósitos poliméricos (NIELSEN, 1972; XAVIER et al., 1990). No presente estudo,

o tratamento superficial da carga provocou diminuição na resistência à tração e aumento na de impacto, o que mostra que os tratamentos superficiais utilizados foram ineficazes em promover a adesão entre os componentes do sistema, atuando como lubrificantes (LARANJEIRA, 1992; HAN et al., 1981).

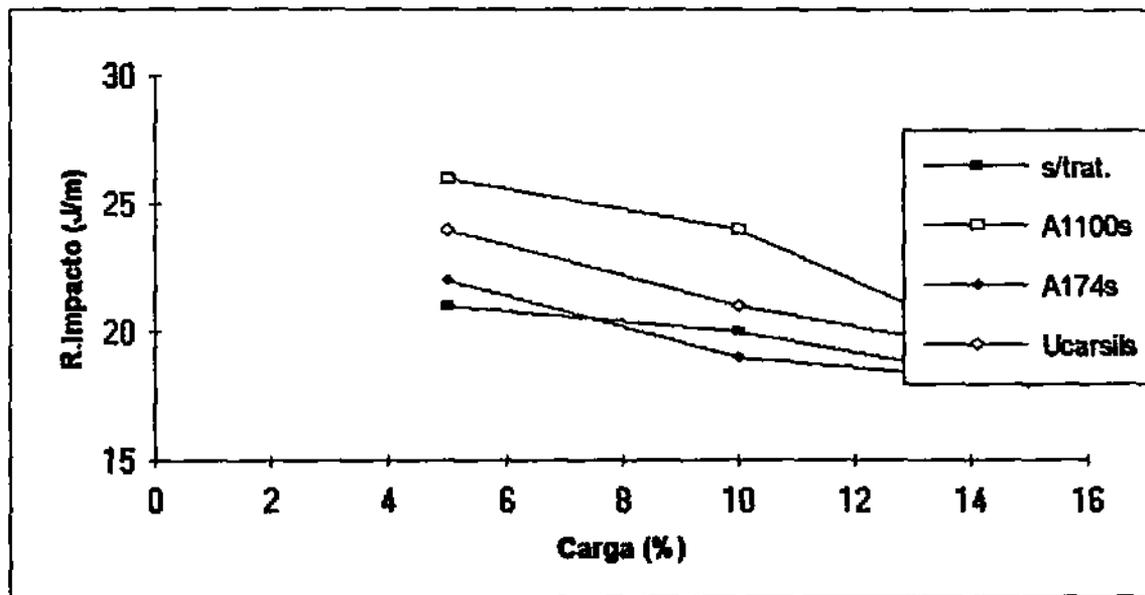


Figura 21 - Resistência ao impacto de compósitos de PP/atapulgita em função do tipo de tratamento superficial da carga.

A Tabela 5 (Anexo 1) e a Figura 22 mostram que a dureza dos compósitos investigados aumenta com o teor de carga incorporada. Isto pode ser atribuído à maior dureza da carga em relação ao polímero. O pequeno aumento na dureza em função do tratamento superficial da carga pode ser explicado por uma melhor dispersão da carga devido ao efeito lubrificante dos agentes silano utilizados. MANRICH (1982) demonstrou que a adesão ou melhor dispersão da carga na matriz polimérica provoca aumento na dureza por redução do número de vazios. Neste estudo fica evidenciado que há pouco ou nenhum efeito do tipo de agente de acoplamento utilizado na dureza dos compósitos, o que indica que todos tem praticamente a mesma eficiência.

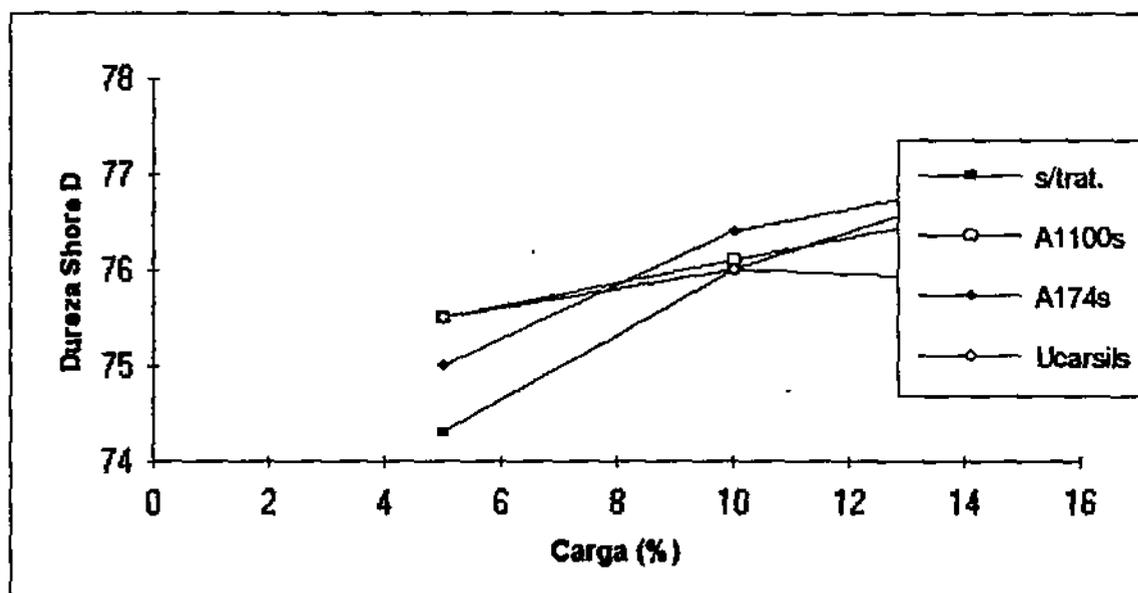


Figura 22 - Efeito das silanizações na carga na dureza de compostos de PP/atapulgita.

### 5.2.2 - Caracterização Térmica.

Todos os dados calorimétricos obtidos através da calorimetria exploratória diferencial para os compostos de polipropileno/atapulgita investigados estão mostrados na Tabela 5 (Anexo 1). As curvas de calorimetria exploratória diferencial para os compostos de polipropileno/atapulgita estão apresentadas no Anexo 2. Conforme discutido anteriormente, houve um aumento inicial no grau de cristalinidade dos compostos com o teor de carga.

A Figura 23 evidencia que, para a atapulgita tratada com os agentes de acoplamento silano A-1100 e sistema Ucarsil PC1A/PC1B, também obteve-se um valor máximo para o caso onde 10% de atapulgita foi incorporada; enquanto que o tratamento com o agente A-174 provocou diminuição gradual nesta propriedade com o teor de carga. Há que se ressaltar que, para todos os tratamentos superficiais empregados, a variação do grau de cristalinidade em função do teor de carga foi muito pequena e praticamente dentro do erro experimental. Em todos os casos, o grau de cristalinidade foi inferior ao obtido em compostos com a carga não tratada. Estes resultados estão de acordo com os reportados por LARANJEIRA para o sistema PP/atapulgita tratada com agentes de acoplamento titanato que também atuou como lubrificante (LARANJEIRA, 1992).

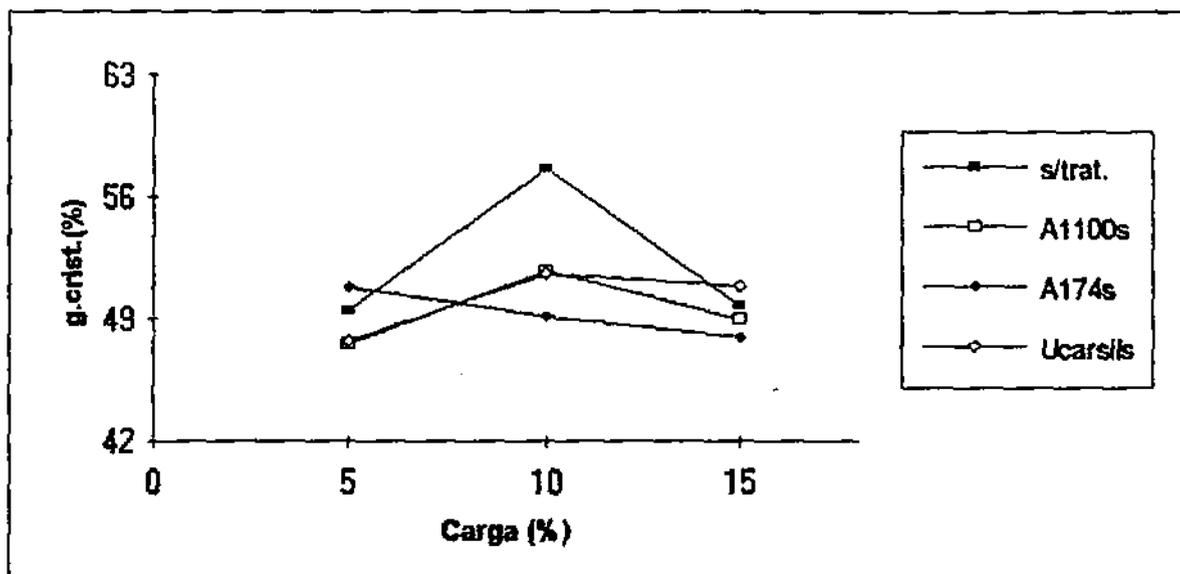


Figura 23 - Efeito das silanizações na carga no grau de cristalinidade de compósitos de PP/ataulgita.

A Figura 24 evidencia que a atapulgit age como um forte agente nucleante para a cristalização, e que os melhores resultados foram obtidos com teores de carga de 10% em peso. A influência das diferentes silanizações da carga foi muito pequena. Os melhores resultados também foram obtidos a teores de carga de 10% em peso e há pouca ou nenhuma influência do tipo de agente de acoplamento nesta propriedade.

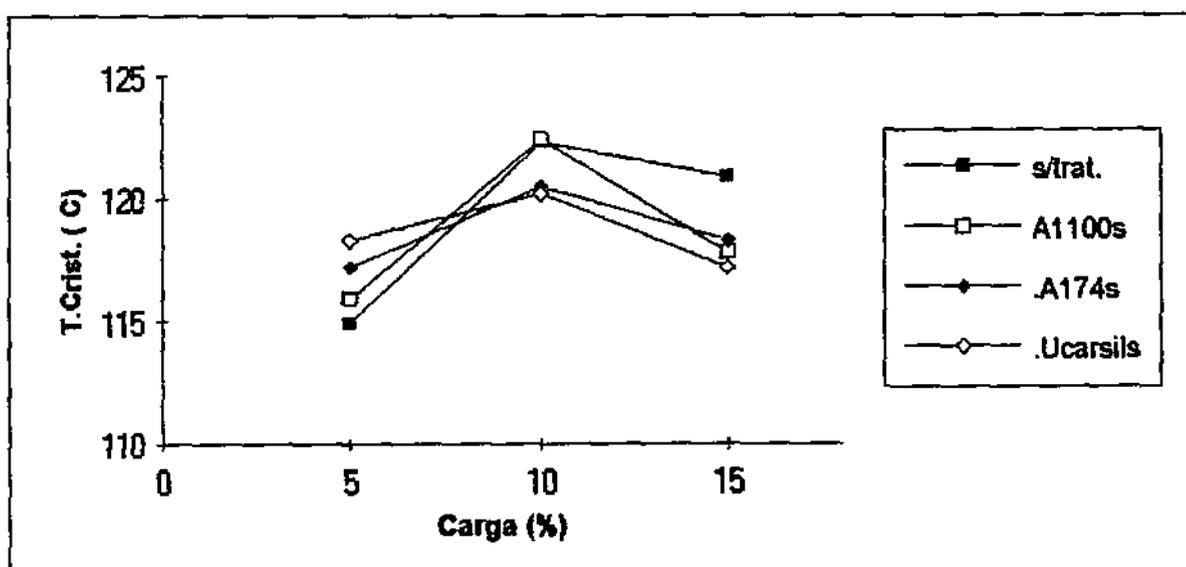


Figura 24 - Efeito das silanizações na temperatura de cristalização de compósitos PP/ataulgita.

A Figura 25 mostra o efeito da adição de carga e de tratamento superficial na temperatura de fusão dos compósitos em estudo. Novamente vê-se que a temperatura de fusão aumenta com o teor de carga até 10% em peso e que, para esta propriedade houve um pequeno efeito do tipo de silanização empregado, sendo os melhores resultados obtidos com o agente silano A-1100 e resultados levemente inferiores e equivalentes obtidos com os outros dois agentes de acoplamento utilizados. Estes resultados são coerentes com os obtidos para as outras propriedades mecânicas e térmicas do sistema em estudo.

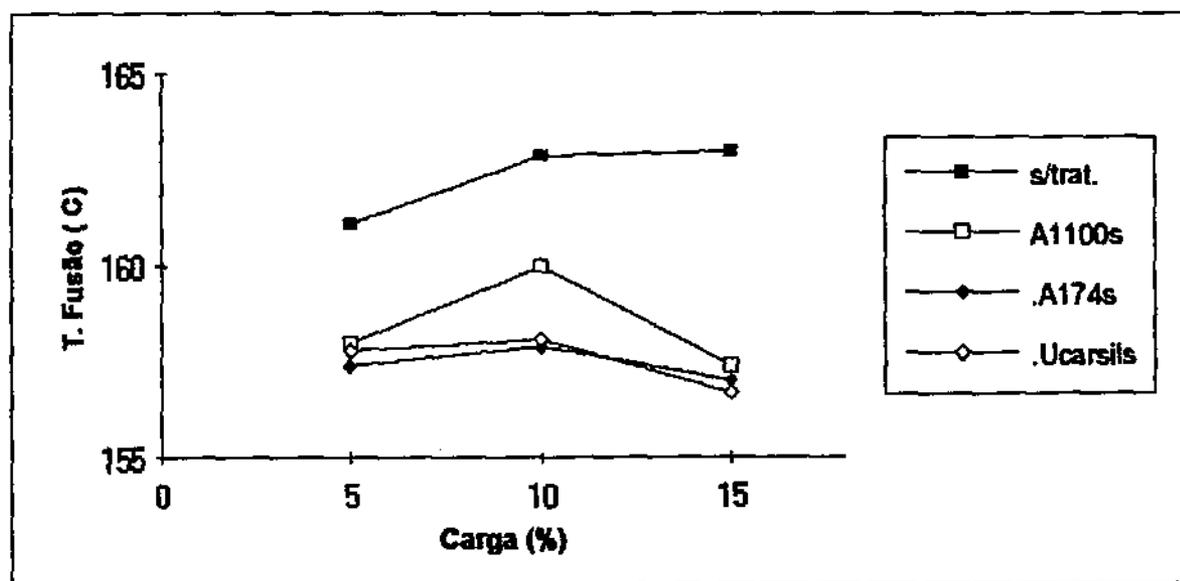


Figura 25 - Efeito das silanizações na temperatura de fusão de compósitos PP/atapulgita.

### 5.2.3 - Caracterização Termo-Mecânica

Os resultados obtidos para as propriedades termo-mecânicas dos compósitos em estudos estão mostrados na Tabela 5 (Anexo 1).

A Figura 26 mostra que há uma diminuição no índice de fluidez (para a carga não tratada) com o aumento da concentração de carga e que a silanização das cargas, se bem que não tenha alterado este comportamento, provocou um pequeno aumento no índice de fluidez dos compósitos. Isto pode ser atribuído ao efeito lubrificante destes agentes que causariam diminuição do atrito intermolecular, aumentando o índice de fluidez do compósito para um teor de

carga específico em relação ao de carga não tratada. O comportamento anômalo observado para os compósitos de carga tratada com o sistema Ucarsil, ou seja, aumento do índice de fluidez com o teor de carga tratada, é atribuído ao próprio sistema silano. O sistema Ucarsil contém em sua formulação, um peróxido (peróxido de dicumila) capaz de atacar a cadeia polimérica, levando à sua cisão. Assim, quanto maior o teor de peróxido, e considerando que o mecanismo degradativo principal do polipropileno é o de cisão de cadeia (RAMOS 1994), maior será a possibilidade de degradação da cadeia principal e maior o seu índice de fluidez.

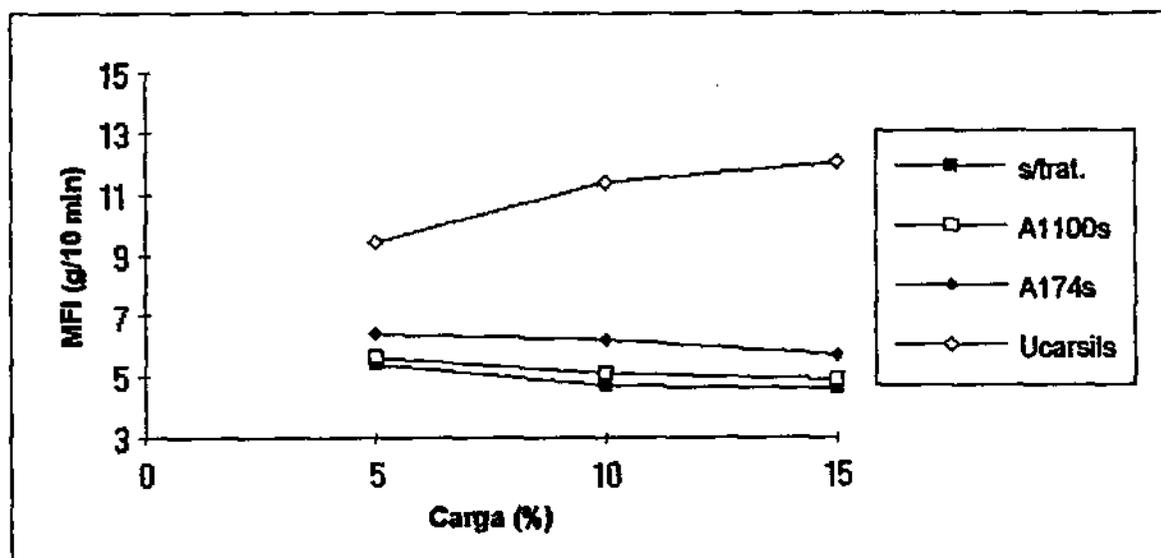


Figura 26 - Efeito das silanizações no índice de fluidez de compósitos PP/atapulgita.

A Figura 27 ilustra o efeito do teor e tratamento superficial da carga na temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos em estudo. Conforme esperado e discutido anteriormente, esta propriedade aumenta com o teor de carga. Nota-se porém, que para os compósitos com atapulgita silanizada, há uma pequena diminuição na  $T_v$  destes compósitos em relação à dos de carga não tratada. Este comportamento é atribuído a uma maior flexibilidade das cadeias pelo fato dos agentes de acoplamento atuarem como lubrificante. A Figura 27 mostra também que, para esta propriedade, praticamente não há diferença entre os tipos de agente silano empregados ou seja, todos exibem a mesma eficácia.

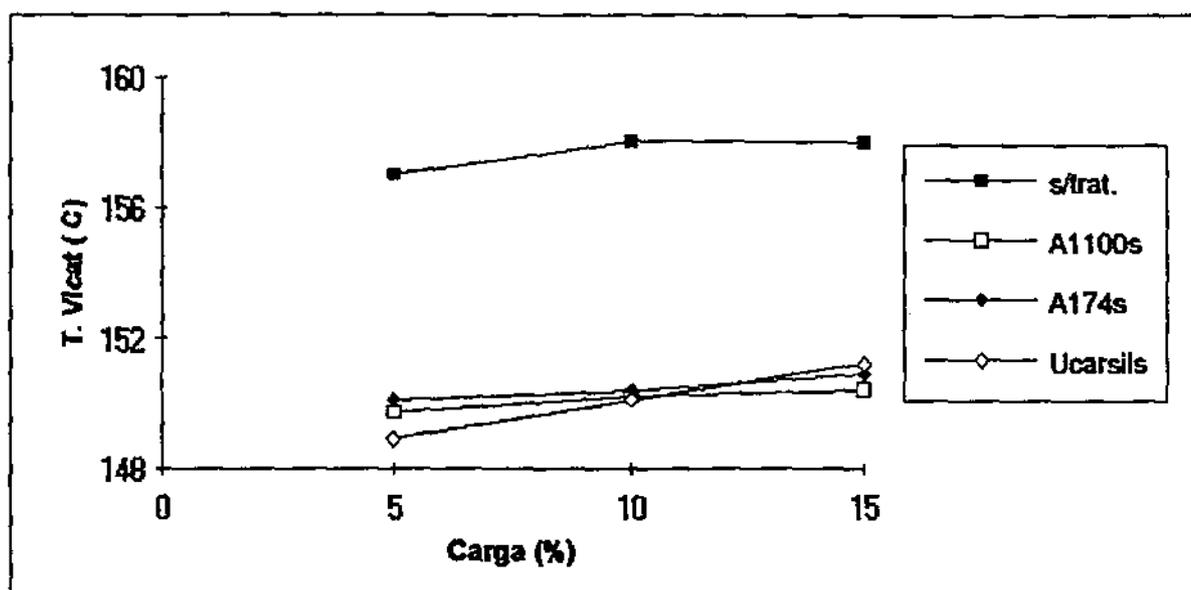


Figura 27 - Efeito das silanizações na temperatura de amolecimento Vicat de compósitos PP/atapulgita.

### 5.3 - Caracterização Morfológica.

Visando avaliar o efeito dos tratamentos superficiais na carga na adesão carga/matriz dos compósitos PP/atapulgita investigados, realizou-se um estudo de caracterização morfológica, por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fratura de compósitos de carga tratada e não tratada.

Fica praticamente impossível de se interpretar os dados de MEV relativos às diferentes superfícies de fratura dos compósitos com 5% em peso de carga. Isto porque, para esta concentração, há uma grande deformação da matriz, que impede uma observação mais detalhada. Esta característica está evidenciada na Figura 28 .

As amostras com 10% em peso de carga podem ser mais bem observadas pois a deformação plástica da matriz é mais restrita. Verifica-se , para todos os tratamentos superficiais, que as amostras apresentam características semelhantes. Há uma região central onde podem ser observadas microcavidades e uma região mais plana nas bordas do corpo de prova. Isto é característico do processo de injeção de termoplásticos semi-cristalinos onde se tem uma orientação maior na parte externa do corpo de prova ocasionado durante o preenchimento do

molde. O fundido é injetado num molde frio a alta pressão e as cadeias orientadas solidificam na parede do molde ficando a parte interna sujeita a um gradiente de temperatura e exibindo uma relaxação desta orientação (TROTIGNON, 1991). Os resultados parecem indicar uma leve melhora na adesão dos compósitos com carga tratada com o agente A-1100 e que o efeito dos agentes silano A-174 e Ucarsil são equivalentes.

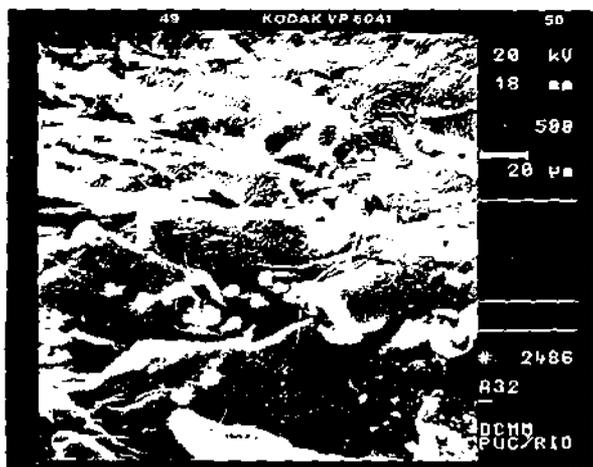


Figura 28. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de PP/atapulgita tratada (5% em peso de carga).

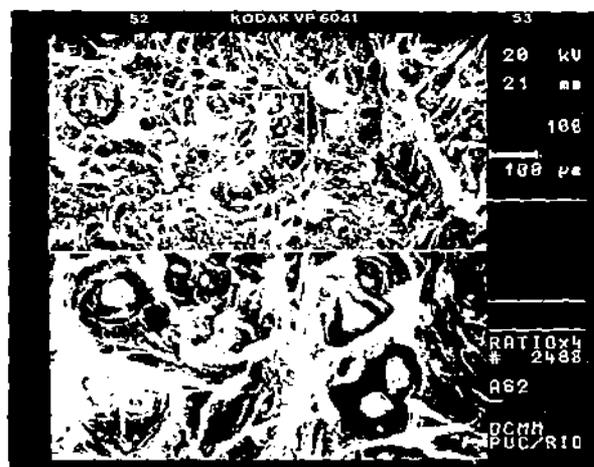


Figura 29. Microscopia eletrônica de Varredura da amostra de PP/atapulgita tratada (10% em peso de carga).

As amostras com 15% em peso de carga mostram fratura mais frágil, o que era esperado pois a incorporação de cargas rígidas provoca enrijecimento relativo da matriz. Fica evidenciado que a adesão carga/matriz é fraca e que não há diferença significativa entre os tratamentos superficiais empregados. Todas as micrografias mostram variação granulométrica importante e partículas praticamente soltas na matriz.

Estes dados são coerentes entre si mas contrários aos observados por RABELLO (1989). Uma possível causa para este comportamento é o método empregado para o tratamento. No presente estudo o tratamento superficial da carga foi feito a seco, segundo procedimento adotado pelo fabricante dos agentes silano, enquanto que o reportado por RABELLO foi por via

úmida onde o recobrimento das partículas, em princípio, deve ser mais eficiente. Um outro dado importante é que a atapulgita é uma carga higroscópica e que, se cuidados não forem tomados quanto à sua secagem, previamente ao tratamento superficial, a reação entre o agente de acoplamento e a carga poderá ser comprometida. É sabido que a camada de água adsorvida pode impedir que esta reação ocorra (RABELLO, 1989).

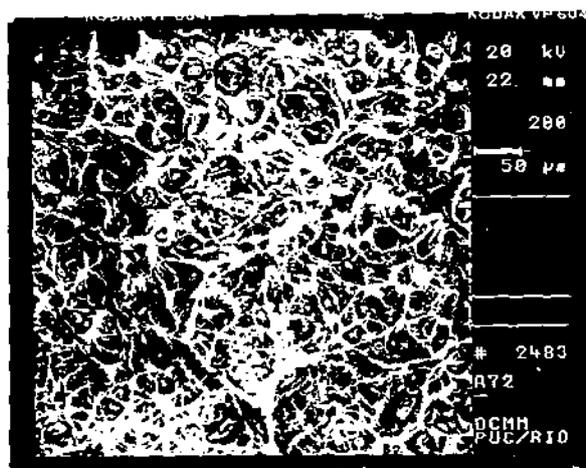


Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PP/atapulgita tratada (15% em peso de carga).

## 6.0 CONCLUSÕES

Avaliou-se o efeito do teor de carga nas propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas de compósitos Polipropileno/atapulgita. Para os teores de carga otimizados investigou-se o efeito de três tratamentos superficiais com agentes de acoplamento silano, nestas mesmas propriedades os resultados mostram que:

1. A atapulgita atua como carga reforçante e como nucleante heterogêneo para o polipropileno, confirmando os resultados obtidos nos estudos realizados por RABELLO, LARANJEIRA E RAMOS.
2. Melhores propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas foram obtidas para os compósitos de polipropileno com teores de atapulgita em torno de 5 a 15% em peso.
3. O tratamento superficial da carga com os agentes de acoplamento silano (A-174, A-1100 e Ucarsil), não provocou melhora na resistência mecânica dos compósitos de polipropileno/atapulgita.
4. Os melhores resultados de resistência ao impacto foram obtidos para os compósitos de polipropileno com atapulgita tratada.
5. O efeito do tratamento superficial da carga nas propriedades térmicas dos compósitos em estudo foi muito pequeno, sendo os melhores resultados obtidos para a carga não tratada.
6. O tratamento superficial da carga provocou um pequeno aumento no índice de fluidez dos compósitos, fator este atribuído ao efeito lubrificante dos agentes de acoplamento.
7. Praticamente não houve diferença entre a atuação dos diferentes agentes de acoplamento para o sistema em questão, o que indica que em todos os casos não houve boa adesão.

8. A atuação dos agentes silano para o sistema em estudo foi a de um lubrificante, contrariando as expectativas e os resultados preliminares obtidos por RABELLO em sistema semelhante com a carga tratada por via úmida.

## **7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES**

1. Tratar a atapulgita visando a eliminação do ferro de sua composição química e verificar o efeito da modificação superficial da mesma com os agentes de acoplamento silano.
2. Realizar o tratamento superficial da atapulgita por via úmida e verificar seu efeito nas propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas dos compósitos a base de polipropileno.
3. Realizar a secagem da carga antes de submetê-la ao tratamento a seco com os agentes de acoplamento silano.
4. Estudar o efeito nucleante da atapulgita tratada com os agentes de acoplamento silano.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, J. L.; ROCHA, C. M.; OJEDA, M. C. & LINARES, A. - "The Effect of Several Surface Modified Sepiolites on the Transition Temperatures and Crystallinity of Filled Polypropylene" - Die Angewandte Makromolekulare Chemie vol.126, p.51 - 55, 1984.
- .....J. L.; OJEDA, M. C.; MORALES, E. & LINARES, A. - "Morphological, Structural and Interfacial Changes Produced in Composites on the Bases of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acid I. Surface Treated and Characterization of the Sepiolites" - Journal of Applied Polymer Science vol.31, p.2351 - 2359, 1986a.
- .....J. L.; MORALES, E. ; OJEDA, M. C.; & LINARES, A. - "The Effect of Interfacial Adhesion and Morphology on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites Containing Different Acid Surface Treated Sepiolites" - Journal of Materials Science vol.21, p.725 - 723, 1986b.
- .....J. L.; OJEDA, M. C. & ROMERO, M.- "Changes in the Dynamic Properties and in the Crystallization of Polypropylene by Incorporation of Surface Treated and Untreated Sepiolite " - Die Angewandte Makromolekulare Chemie vol.139, p.201-207, 1986c.
- AHMED, S. & JONES F. R. - A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites. Journal of Materials Science, 25, p. 4933-4942, 1990.
- ALTER, H - Filler Particle Size and Mechanical Properties of Polymers. Journal of Applied Polymer Science, vol.9, p.1525-1531, 1965.
- ARROYO, M.; IGLESIAS, A.; PEREZ, F. - "Surface Characterization of a Titanate Coupling Agent Modified Sepiolite " - J. Appl. Polym. Sci., vol.30, p. 2475-2483., 1985.
- BAJAL, M. (Editor) - "Plastics Polymer Science and Technology " John Wiley & Sons, New York, 1982.
- BLASS, A. - "Processamento de Polimeros" - Ed. da UFSC, Florianópolis, 1988.
- BEATY, C. - "Evidence of Interaction of Fillers with Matrix Polymers Via Transition Maps". - Polymer Composites, vol.5, 4 , p.308 - 315, 1984
- BIGG, D. M - "Mechanical Properties of Particulate Filled Polymers" - Polymer Composites, vol 8, April, 1987.
- BIGG, D. M - "Rheological Behaviour of Highly Filled Polymer Melts" - Polym. Engr. Sci., vol.23, 1983.

- BRAGG, T. P. & HELD, M. D. - Choosing the Right Talc for Reinforcing Polypropylene. *Plastics Engineering*, p.30-32, 1974.
- BRIGHT, P. F.; CROWSON, R. I.; FOLKES, M. I. - *Journal of Materials Science*, vol. 13 p. 2497 - 2506, 1978.
- BRYDSON, J. A. - *Materiais Plásticos*, 3<sup>o</sup> edição, 1977 - Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
- BOLUK, M. Y. & SCHREIBER, H. P. - Interfacial Interactions and Properties of Filled Polymers. I - Dispersion of Filler Particles - *Polymer Composites*, vol.10, n<sup>o</sup> 04, 1989.
- BUSIGIN, C.; MARTINEZ, G. M.; WOODHAMS, R. T. & LAHTINEN, R. - Factors Affecting the Mechanical Properties of Mica - Filled Polypropylenes. *Polymer Engineering and Science*, 23, p.766-770, 1983.
- CAMPBELL, D. & WHITE, J. R. - Crystal Nucleation in Polypropylene Injection - Moulding Resins Containing Fibrous Fillers - *Die Angewandte Makromolekulare Chemic*.V.122 - p. 61-65, 1984.
- CARVALHO, L.; RABELLO, M.; COSTA, R.; NASCIMENTO, U. & SOARES, C. - "Modificação de PEAD através da Incorporação de Sisal" - *Anais do 9<sup>o</sup> CBECIMAT*, Águas de São Pedro, SP, p.187 - 189, 1990.
- CARVALHO, L. H.; RABELLO, M.; SOBRINHO, A.; NASCIMENTO, U. & OLIVEIRA, C. - "Compositos de PE III - Estudo do Tamanho da Fibra em Composito PEAD/SISAI" - *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, p. 430 - 432, 1991.
- CASTELLANOS, O. L. - "Revista Plásticos Modernos", 358 (1986).
- CHOW, T. S. - "The Effect of Particle Shape on the Mechanical Properties of Filled Polymers".*J.Mat.Sci.*,vol.15, p. 1873 - 1888, 1980.
- COMPOSTELLA, M. - *The Manufacture and Commercial Applications of Stereoregular Polymers*. vol.1, A. D. Ketley, Ed. Marcel Dekker, New York, 1967.
- DELPHIN, J. *Mineral Fillers in Polymers*. p.29-31, 1991.
- DEKKERS, M. E. & HEIKEINS, D. - *J. of Mat. Sci.*, vol.18, p.3281 - 3287, 1983.
- DENAULT, J. & VU - KHANH, T. - Role of Morphology and Coupling Agent Fracture Performance of Glass - Filled Polypropylene - *Polym. Comp.*, October, vol.9, p.360-367, 1988.
- DOLOKOVA, V. - Influence of Adhesion Between Filler and Matrix on Mechanical

- Properties of Filled Polyethylene. *J. Macromol. Sci., Phys*, vol.B 21, 2, p.231 - 242, 1982
- ..... Effect of Filler Particle Size on the Elastic Modulus of Filled Polypropylene. *International Polymer Science and Tecnology*. V.4, p.92-93, 1977.
  - DRZAL, I. T. - The Effect of Polymer Matrix Mechanical Properties on the Fiber - Matrix Interfacial Shear Strenght - *Mater. Sci. and Eng.*, p.289 - 293, 1990.
  - DUARTE, O. - Estudo das Propriedades Físicas do Polietileno de Alta Densidade Carregado com Diatomito. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 1982.
  - ENGLISH, L. K. - Fabricating the Future with Composite Materials - part.IV: the Interface - *Mater. Eng.* 104, p. 41- 45, 1987.
  - FERRIGNO, T. H. - Principles of Fillers Selection and Use *Handbook of Fillers* Katz & Milewski Editore - *Plast. Engn.* p. 29 - 31, 1978.
  - FLINN, R. & TROJAN, P. - *Engineering Materials and their Applications* Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.
  - FOLKES, H. - *Short Fiber Reinforced Thermoplastics - Research Studies Press, Chichester*, 1982.
  - GACHTER, R. & MULLER - *Plastics Additives Handbook*, Hauser Publishers, Munich, 1985.
  - GRIGORIEV, V.; GORDIENKO, V. & TYNNYI, A. - Investigation of the Structure and Mechanical Properties of Filled Polypropylene. *Soc. Mat. Sci*, vol.09, p. 672, 1973.
  - GUEDES, B. & FILKANSKAS, M. - *O Plástico* - Editora Erica Ltda. São Paulo, p.117 - 122, 1986.
  - GUPTA, V. B., MITTAL, R. K. & SHARMA, P. K. - Some Studies on Glass Fiber - Reinforced Polypropilene. Part.II:Mechanical Properties and their Dependence on Fiber Lenght, Interfacial Adhesion and Fiber Dispersion - *Polymer Composites*, Vol.10, Nº 01, p.16-27, 1989.
  - GUTH, E. - Theory of Filler Reinforcements - *J. Appl. Physics*, vol.16, p. 20 - 25, 1985.
  - HAGE, E. JR. - *Compósitos e Blendas Poliméricas* - Campinas - São Paulo, 1989.
  - HAGE JR. E.; GUIDELLI, L. & D'AMICO, P. - Influência de Nucleação Heterogênea na Cristalinidade de Polipropileno Isotático. *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. p. 392 - 395 - Campinas - S.P, 1988.
  - HAN, C. D.; VANDEN WEGHE, T.; SHETE, P.; HAW, J. R. - Effects of Coupling

Agents on the Rheological Properties, Processability and Mechanical Properties of Filled polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* vol. 21, 4, p.196 - 204, 1981.

- HAN, C. D.; KWACK, T. H.; LUO, H. - Effects of Coupling Agent on Rheological Behaviour and Processability of Polypropylene - *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.29, p. 2599 -2615, 1984.
- HESS, K. M. - "Advances in the Production of Filled Plastics". *Kunststoffe*, vol. 73(6), 1983, p. 2 - 4.
- HSUEH, C. - Interfacial Debonding and Fiber Pull - Out Stress of Fiber Reinforced Composites, *Mater.Sci.and Eng.*, p.1 - 11, 1990.
- ILSAKA, K.; SHIBAYAMA, K. - Mechanical Alpha - Dispersion and Interaction in Filled Polypropylene and PMMA. *J. Appl. Sci.* vol. 22, p .3135 - 3138, 1978.
- ISHIDA, H. & KOLNIG, J. L.-*Journal Polym. Sci. Phys.* vol.18, p.1931, 1980.
- JOOST, J. - Nucleating Agents for Partly Crystalline Polymers "Plastics additives Handbook" - Hauser Puplis Gachter, R ; Muller H. Editors.
- KAMPOURIS, E. M. & PAPASPYRIDES, C. P. - "The Influence of Fiber Pretreatment on the Mechanical Properties of Nylon 6,6 Asbestos Composites. II - Interfacial Coating of Asbestos Fibers With a Thin Film of Nylon 6,6". *J. Appl. Polym. Sci.* vol.33, p. 41 - 49, 205 - 213, 1987.
- KARTZ, S. H. & MILEWSKI, J. V. - "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics" - Reinhold, N. York, 1978.
- KOKTA, B. V.; RAY, R. G. & DANEALT, C. - Use of Wood Flour as Filler in Polypropylene: Studies on Mechanical Properties-*Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol.28(3), p. 247 - 259. Canada , 1989.
- LARANJEIRA, E. - Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (titanato) no Sistema Polipropileno/Atapulgita - Dissertação de Mestrado - UFPB - Campina Grande, 1992.
- LEE, B. - The Relationships Between Mixing and Properties of Filled Polymers and Foams. *Polymer Composites*, vol. 6, p. 115 - 22, 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.*, vol.13, n.2, p. 139 - 145, 1978.
- MACHION, P. & SIMIELLI, E. - Informações gerais sobre Polipropileno - Apostila Interna da Polibrasil S/A, 1980.
- MAITE, S. & MAHAPATRO, P. - Mechanical Properties of Applied Polymer Science.

vol .42, p.3101 - 3110, 1991.

- MAITL, S. N. & LOPEZ, B. H.- Tensile Properties of Polypropylene/Kaolin Composites. Journal of Applied Polymer Science. vol.44, p.353 - 360, 1992.
- MALDAS, D. & KOKTA, B. V. - Influence of Phtalic Anhydride as a Coupling Agent on the Mechanical Behaviour of Wood Fiber - Polystyrene Composites. Journal of Applied Polymer Science, vol. 41, p.185 - 194, 1990.
- MANRICH, S. - Efeito do Tratamento do Diatomito com Poli(ácido acrílico) e Silano nos Compósitos de PEBD. 5º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 1982.
- MANRICH, S.; ROSALINI, A. & PEREIRA, W. - Comportamento Físico de Compósitos Poliméricos Polipropileno/Escamas de Vidro. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campinas - S.P. p. 475-478, 1988.
- MANSON, J. H.; SPERLING, L. H. - Polymer Blends and Composites, Heiden, 1976.
- MANSON, J. A. - Interfacial Effects in Composites. Pure and Applied Chemistry. vol.57, p.1667 - 1678, 1985.
- MANO, E. - Introdução a Polímeros - Ed. Edgard Blucher Ltda, S. Paulo, 1985.
- ..... - Polímeros como Materiais de Engenharia - Ed. Edgard Blucher, S. Paulo, 1991.
- MC FARREN, A.; SANDERSON, H. F.; SCHARPERCEL, F. G. - Azidosilane Polymer - Filler Coupling Agent. - Polym. Engn. Sci., vol.17, 1, p.46 - 49, 1977.
- MILLS, N. J. - Plastics Microstructure, Properties and Applications - Edward Arnold, london, 1986.
- MONTE, S. J.; SUGERMAN, G. - Processing of Composites with Titanate Coupling Agents. A. Review. - Polym. Eng. Sci. vol.24,18, p.1369 - 1381, 1984.
- .....- Theory and Applications of Organo-Titanium Coupling Agents in Filled Polymers. - Plast. Rub. Process. Appl., p.117 - 121, 1978.
- .....- Theory and Use of Organo - Titanates Coupling Agents Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composite Inst, SPI 6 - E, p. 1 - 16, 1976.
- MONTE, S.J. - Revista Plástico Moderno , vol.296 , p. 198- 200, 1981.
- MORALES, E; WHITE, J. R. - Injection - Moulded Sepiolite - Filled Polypropylene Mechanical Properties and Dimensional Stability-Journal of Materials Science vol. 23, p. 4525-4533, 1988.

- NIELSEN, L. E. - *Mechanical Properties of Polymer and Composites*. Marcell Dekker, New York, vol. 2, 1982.
- .....L. E. - *Mechanical Properties of Particulate Filled Systems*, *J. Composite Mater.* p. 100, 1967.
- 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.*, vol. 22, p.205 - 228, 1992.
- ODIAN, G. G. - *Principles of Polymerization* John Wiley & Sons, New York, 1981.
- OGORKIEWICZ, R. (Editor) - *Thermoplastics Properties and Design*, John Willy & Sons, New York, 1974.
- OKUNO, K.; WOODHAMS, R. T. - *Mica Reinforced Polypropylene*. *Polym. Engn. Sci.*, vol.15, p.308 - 315, 1975.
- OLLESKI, S. S. & MOHR, J. G. - *Handbook of Reinforced Plastics of the Society of the Plastic Industry Inc.* Reinhold Publishing, New York, 1969.
- PLUEDDERMANN, E. P.- *Effects of Additives in Viscosity of Filled Resins. Additives for Plastics*, (Seymour, R.B. - Editor), Academic Press, vol.2, New York, 1978.
- ..... - *Silane coupling agents* - Plenum Press, New York, 1982.
- RABELLO, M. - *Comportamento físico de compósitos de polipropileno/atapulgita* - *Dissertação de mestrado*, UFPB, Campina Grande, 1989.
- .....- *Apostila - Aditivção de polímeros*, Campina Grande, 1992.
- RABELLO, M.; CARVALHO, L.; PORTO, S.; ALCÂNTARA, R. & FRANCISCO, C. - *Compósitos de Polietileno. Influência do Tipo de Polietileno nas Propriedades Mecânicas de Compósitos com Atapulgita*. *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros* . p.420-425, 1991.
- RAMOS, S. M. L. S. - *Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento de Compósitos à Base de Polipropileno Moldados por Injeção*. *Dissertação de Mestrado*, UFPB, Campina Grande, 1994.
- RAMOS, M.; BERNA, M. & VIGO, J. P. M. - *Effect of Talc Surface Treatment on the Mechanical Properties of Composites Based on PP/LDPE Blend Matrices*. *Polymer Enginering and Science*, vol. 31, 1991.
- RANNEY, M. W, BERGER, S. E, MARDSEN, J. G. - *Silane Coupling Agents in Particulate Mineral Filled Composites* - *Composite Materials*, Academic Press, New York, vol. 6, p. - 131 - 172, 1974.
- RICHARD, C.; HING, K. & SCHREIBER, H. - *Interaction Balances and Properties of*

- Filled Polymers, Polymer Composites vol.6, p. 201 - 207, 1985.
- RIES, H.; MENGES, G. - Degradation of Polypropylene in Injection Moulding - Kunstst.Germ. Plast.78,32- 34, 1988.
  - RICHARDSON, H. O. - Polymer Engineering Composites. Applied Science Publishers, London, 1977.
  - ROSSI, R. A - Desempenho de Espécies Minerais em Promover Características de Reforço em Termoplásticos - Anais do Primeiro Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, p.454 - 459, 1991.
  - RODRIGUEZ, F - Principios de Sistemas de Polímeros - Editorial El Manual Moderno, Mexico,1984.
  - RAJ, R. G.; KOKTA, B. V.; MALDAS, D.; DENEALT, C.- Comparative Study on the Effect of Agents on Mechanical Properties of Polyethylene Glass Fiber, Mica and Fiber Wood Composites. J. of Appl. Polym. Sci. vol.40, p.645 - 655, 1990.
  - RAJ, R. V.; KOKTA, B. V.; MALDAS, D. & DANEALT, C. - Use of Wood Fiber in Thermoplastics. VII - The Effect of Coupling Agents in Polyethylene - Wood Fibers Composites. Journal of Applied Polymer Science, 37, p.1080-1103, 1989.
  - SANTOS, P. S. - Tecnologia de Argilas - Edgard Blucher.S.Paulo,1975.
  - SANTOS, P. S. & SANTOS, M. S. - Revista Cerâmica, V.179, p.319-336,S.Paulo, 1984.
  - SEYMOUR, R. B. - Revista Plast.Moderno, vol. 311, p.569, 1982
  - SHARMA, Y. N.; DHIMMAR, I. H.; BHARDWAY, I. S. - Studies of the effects of Titanate Coupling Agent on the Performance of Polypropylene - Calcium Carbonate Composite. J. Appl. Polym. Sci., vol. 27, p.97-104, 1982.
  - SILVA, M. A. - Caracterização de Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade/Atapulgita e avaliação dos Efeitos de Tratamento da Carga sobre as Propriedades do Compósito - Dissertação de Mestrado - UFPB - Campina Grande,1992.
  - SOLOMKO, V.P. - Theory of Filled Polymer and the Problem of Modifying the Structure and Properties of Polymers with Fillers. Mekhanika Polymer, vol.6, p.1031-1041, 1970.
  - TROTIGNON, J. P.; SANSCHAGRIN, B.; PIPERAUD, M. & VERDU, J. - Polymer Composites, vol.3, 1982.
  - .....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., vol.34, p.1-18, 1987.

- .....,J. P. - Effects of Reinforcing Filler on the Mechanical Properties of Polymers. Mineral Fillers in Polymer, p.10-13, 1991.
- VICK,S.C. - Organosilicon Chemicals in Mica-Filled Polyolefins: Improvements in heat aging. 39 th. Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, the Society of the Plastics Industry, 1984.
- 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, vol.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. vol.25, p.2411-2420, 1990.
- WATKINS, K. R. and DUNCAU, R. E. - Study of a Surface Modified Mica in Polypropylene, p.1-10, 1983.
- 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, vol.53, p.823-825, 1980.
- ZANDONADI, A. R. & SWITNEVSKI - I - Estudo Mineralógico e Tecnológico de algumas Argilas Atapulgíticas Brasileiras - Revista Cerâmica, vol.203, p.333-338, Dezembro, 1986.

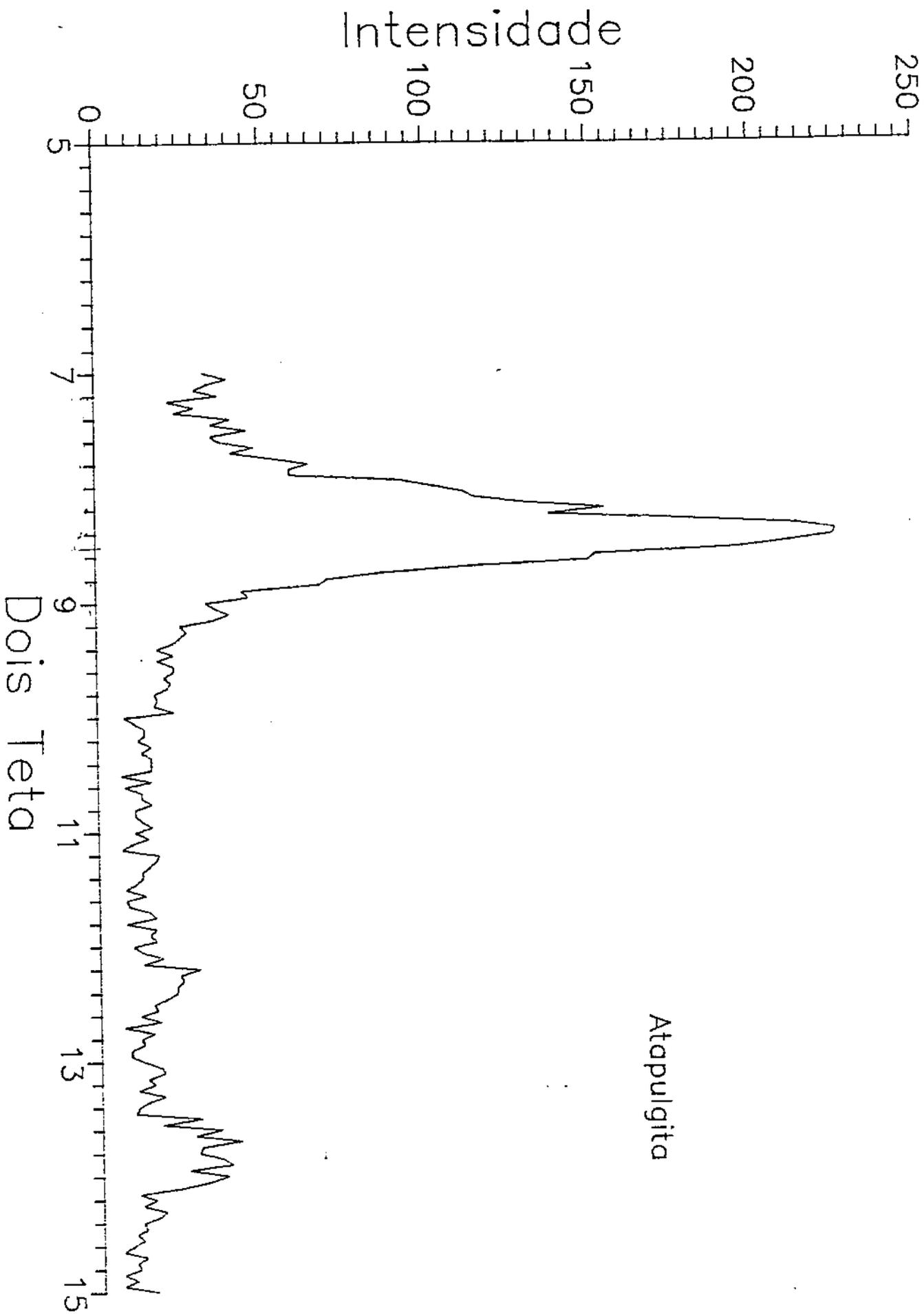
## 9. ANEXOS

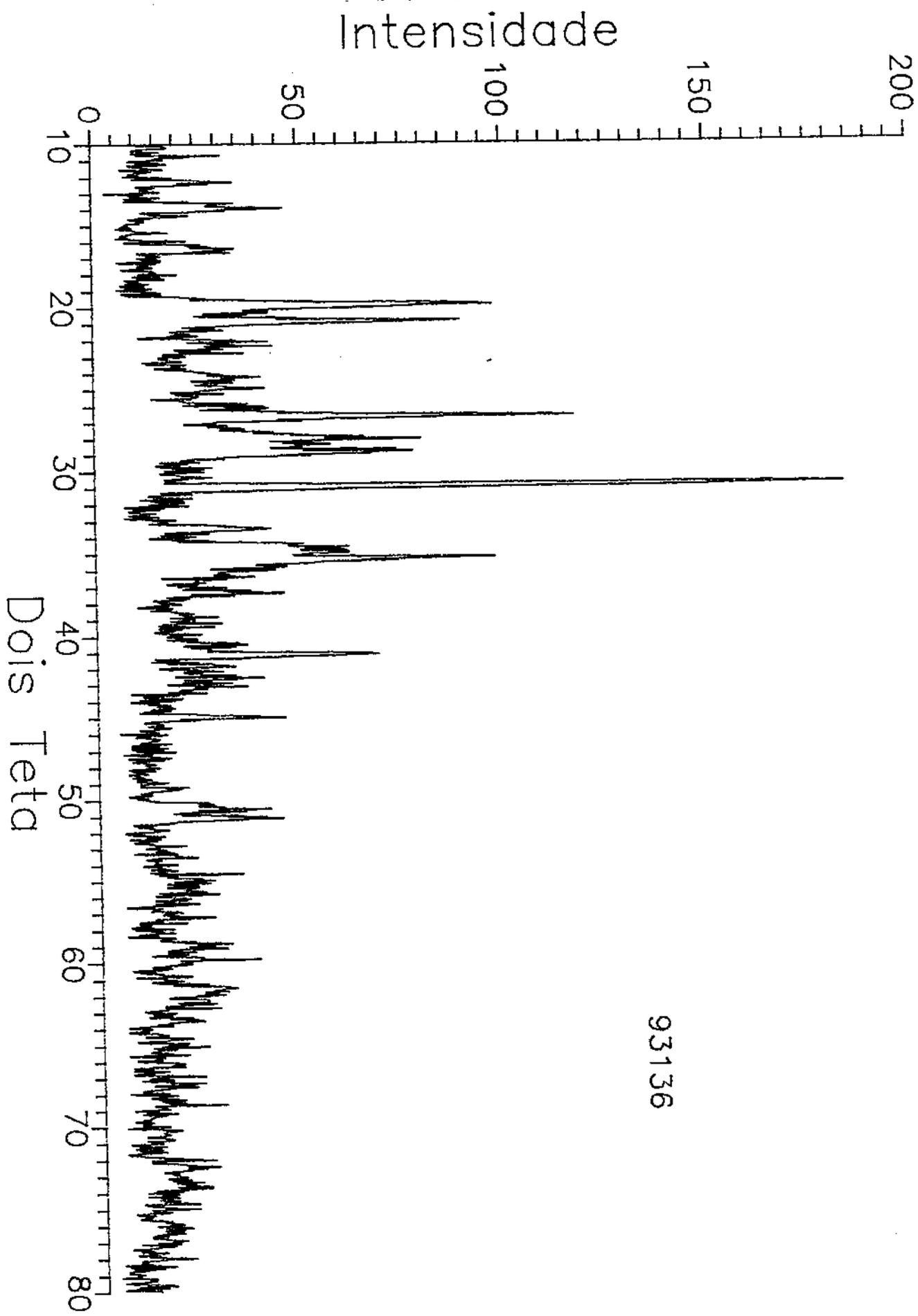
### ANEXO 1:

TABELA 5-Efeito do teor e tipo de tratamento superficial na carga nas propriedades de compósitos PP/Atapulgita

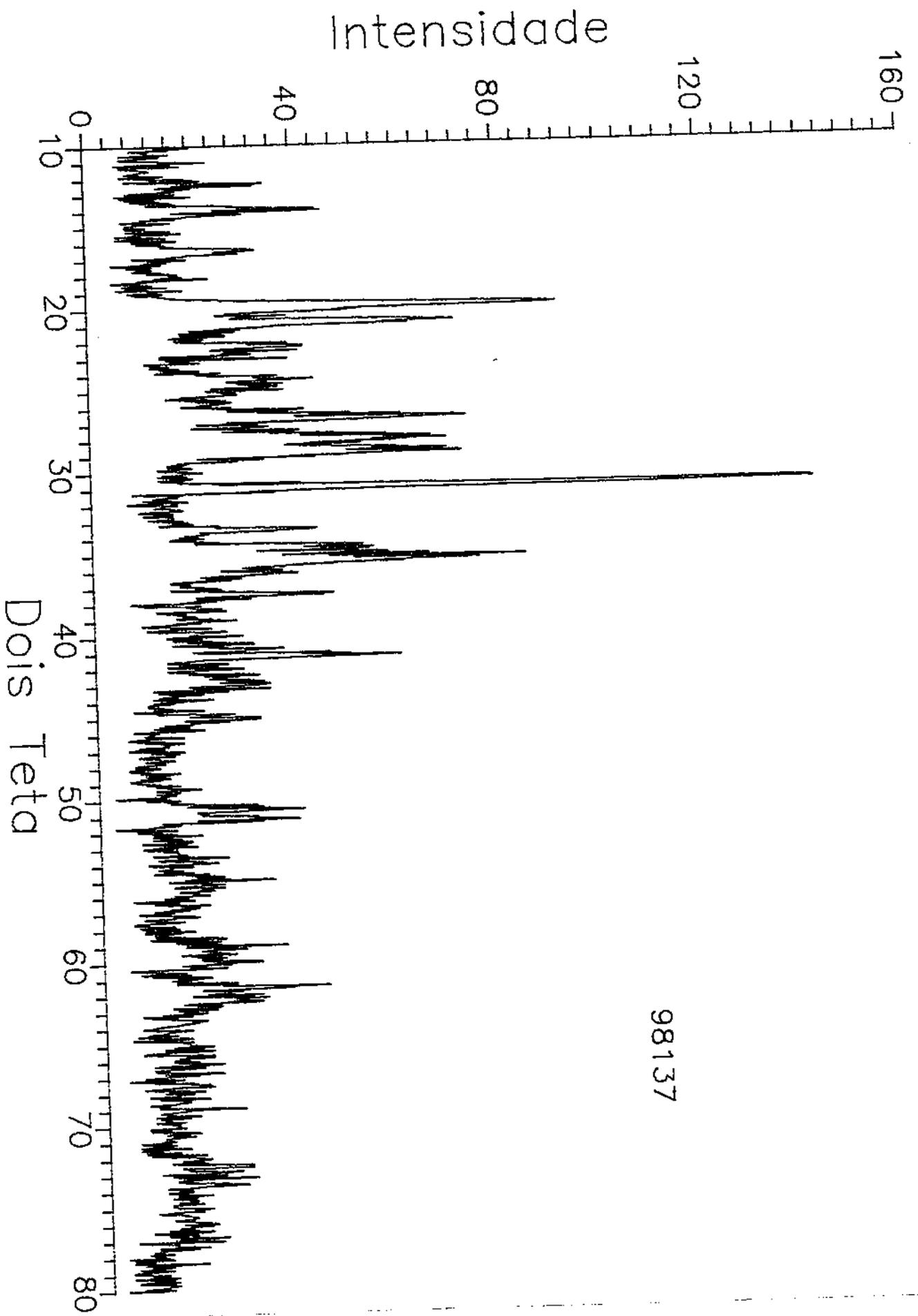
Amostra	Carga (%)	M. Flexão (GPa)	R.Tr. no Escoam. (MPa)	R.Tr. na Ruptura (MPa)	Along. na ruptura (%)	Res. ao Impacto (J/m)	Dureza Shore D	M.F.I. (g/10min)	Temp. Vicat (°C)	Temp. de Fusão (°C)	Temp. de cristaliz. (°C)	gc (%)
D - 0	0	1,52	33,8	17,0	275	22	71,6	15,4	153,0	160,9	107,8	45,5
D - 5	5	2,15	38,6	21,0	37,1	21	74,3	5,4	157,0	161,1	114,9	49,5
D - 10	10	2,70	38,8	30,0	28,4	20	76,0	4,7	158,0	162,9	122,3	57,7
D - 15	15	2,57	36,0	31,0	17,9	18	75,9	4,6	158,0	163,0	120,9	49,8
D - 20	20	2,76	34,7	31,0	13,4	15	76,3	4,2	159,0	162,7	119,6	41,1
D - 30	30	3,08	32,6	31,0	9,0	10	77,2	3,0	160,0	162,5	117,6	40,8
D - 40	40	3,73	30,5	30,0	6,1	7	79,5	2,1	160,0	162,8	116,5	40,3
A-1100 D-5	5	1,62	37,2	18,8	68	26	75,5	5,6	149,7	158,0	115,9	47,6
A-1100 D-10	10	1,92	36,2	21,0	35	24	76,1	5,1	150,2	160,0	122,4	51,8
A-1100 D-15	15	1,91	33,0	29,5	16	19	76,7	4,9	150,4	157,4	117,8	49,0
A-174 D-5	5	1,61	35,7	19,5	36	22	75,0	6,4	150,1	157,4	117,2	50,8
A-174 D-10	10	1,78	34,2	21,5	26	19	76,4	6,2	150,4	157,9	120,5	49,2
A-174 D-15	15	2,03	34,0	28,7	20	18	77,0	5,7	150,9	157,0	118,3	48,0
Ucarsil D-5	5	1,57	35,7	19,5	56	24	75,5	9,4	148,9	157,8	118,3	47,8
Ucarsil D-10	10	1,83	34,5	21,5	32	21	76,0	11,4	150,1	158,1	120,2	51,6
Ucarsil D-15	15	1,93	33,0	29,5	16	19	77,0	12,1	151,2	156,7	117,2	50,9

**ANEXO 2 - Difração de Raio-X da atapulgita natural e tratada com agente silano A-174, A-1100 e UCARSIL**

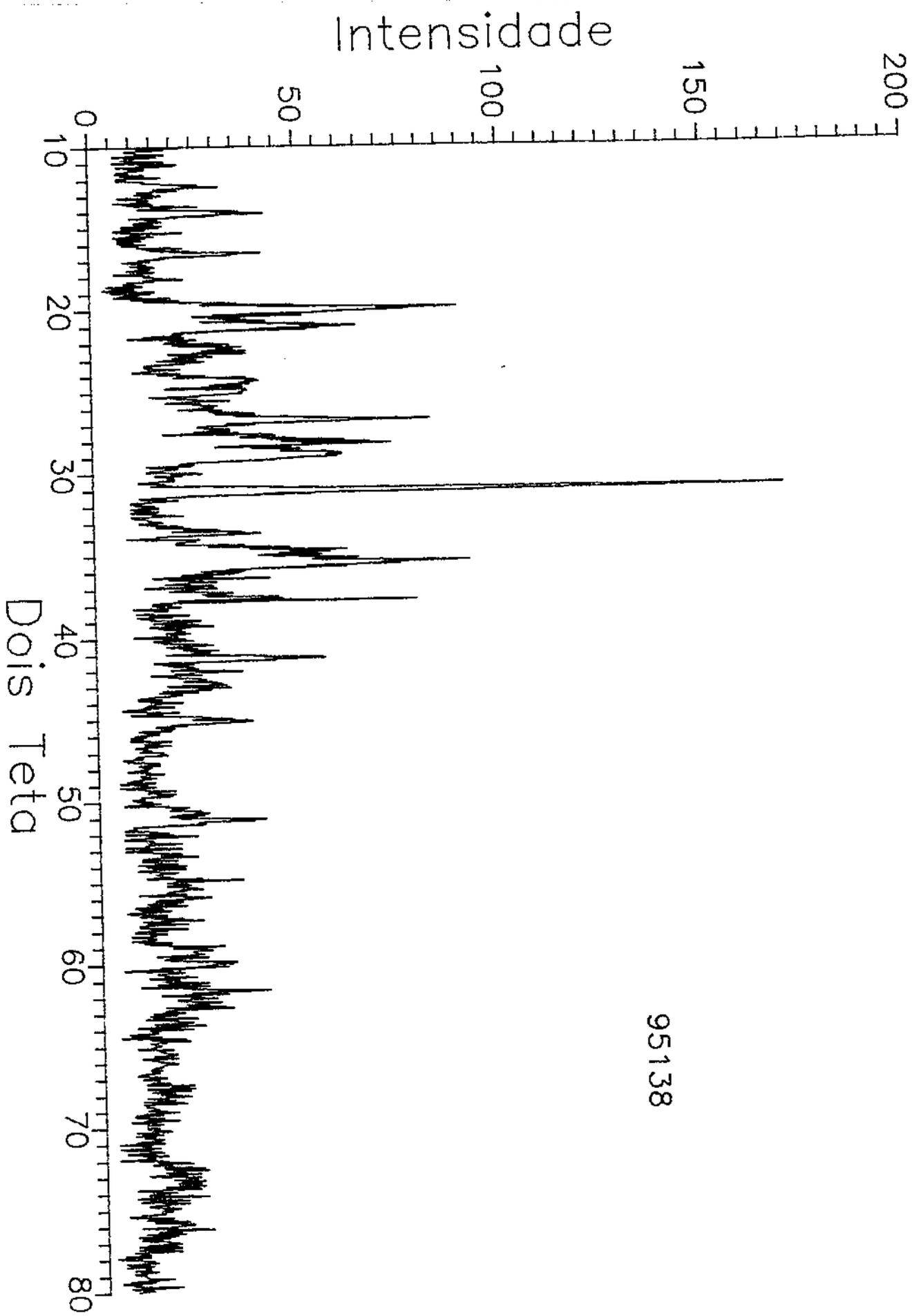




93136



98137



95138

### ANEXO 3 - AGENTES DE ACOPLAMENTO SILANO:

#### Silano Organofuncional A - 174.



Silano Organofuncional A-174, gamma-metacryloxypropyltrimethoxy-silano, é um agente de acoplamento silano organofuncional usado para melhorar as propriedades físicas e elétricas das cargas minerais reforçantes em resina termofixa, (ex:poliésteres, poliuretanos e acrílicas) e em polímeros termoplásticos, incluindo poliolefinas e poliuretanos termoplásticos.

#### Características :

- 1 - melhora a resistência do compósito.
- 2 - aumenta as propriedades elétricas de muitas cargas minerais em compósitos, tais como ligações cruzadas de polietileno e cloreto de polivinil.
- 3 - aumenta a resistência, inicialmente e após a exposição a umidade de compósitos de resina poliéster curada com carga de sílica, vidro, silicatos e muitos óxidos metálicos.

#### Propriedades Físicas:

- Forma Física	Líquido claro
- Cór	palha
- Peso Molecular, g/mol	248,4
- Gravidade Específica a 25/25°C	1,045
- Ponto de Ebulição a 760 mmHg, °C(°F)	255(491)
- Índice de Refração, $N_D^{25^\circ\text{C}}$	1.429

O silano organofuncional A - 174 é solúvel em metanol, etanol, propanol, acetona, benzeno, tolueno e xileno. Após hidrólise, é solúvel em água com ph ajustado para 4.0.

### Silano Organofuncional A - 1100



O silano Organofuncional A -1100, ( gamma-aminopropyltrietoxissilano) é um agente de acoplamento usado em uma variedade de aplicações para promover adesão entre um substrato inorgânico e polímeros orgânicos. O Silício promove forte interação para com o substrato, enquanto a amina primária tem por função reagir com matrizes termoplásticas, termofixas e materiais elastoméricos.

#### Aplicações:

1 - A - 1100 melhora as propriedades físicas e elétricas de cargas minerais fenólicas, epoxi, poliamidas, poliuretano tereftalato e grande quantidade de compósitos termofixo e termoplásticos. A umidade da carga e a dispersibilidade na matriz polimérica são também melhoradas.

2 - Termoplásticos reforçado com fibra de vidro, poliamidas, poliéster e policarbonatos exibindo aumento na flexão e tensão antes e após exposição de umidade quando é usado o A - 1100.

#### Propriedades Físicas:

- Forma Física	Líquido
- Côr	Palha
- Gravidade Especifica a 25/25°C	0.946
- Ponto de ebulição a 760 mmHg, °C(°F)	217(423)
- Índice de refração, Nd 25°C	1.420

#### Solubilidade:

O A - 1100 é completamente solúvel em água ( com reação), álcool, hidrocarboneto aromático e alifático. Cetonas não são recomendados como diluentes.

#### **Ucarsil sistema PC1A/PC1B.**

Ucarsil PC organosilicon chemicals (OSC) - é designado para uso em reforçamento interfacial para ligação de poliolefinas como reforço específicos. Este faz parte da linha de produtos de silanos organofuncionais.

Atualmente tem sido muito usado em sistemas de polipropileno contendo fibra de vidro, mica ou blendas de fibra de vidro/mica e também como reforço de mica em polietileno de alta densidade.

Além de melhorar as propriedades mecânicas em compósitos de poliolefinas, melhora a taxa de produção durante o processamento promovendo uma boa dispersão da carga na resina e aumentando a resistência ao envelhecimento do compósito.

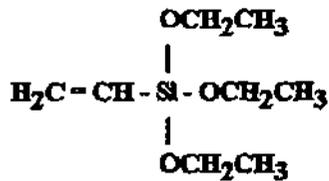
#### Características do Produto:

Os sistemas químicos de Organosilicones são líquidos de baixa viscosidade extremamente reativos.

#### UCARSIL PC - 1A (mistura de organosilicones)

- Para reforçamento de polipropileno com mica e polietileno de alta densidade.
- Pode ser combinado com Ucarsil PC - 1B em razões específicas.
- Pode ser pré-tratado em mica ou blendas.
- Melhora a resistência tênsil e flexão do compósito.

UCARSIL PC - 1B (viniltriétoxisilano + peróxido de dicumila)



Silanos  $\text{RSi}(\text{OR})_3$  ser promotores de adesão que reagem com superfícies minerais por hidrólise dos grupos alcoxi e eliminação de álcool, e com o polímero por reticulação com seu grupo vinila.

Propriedades do Compósito:

Apresenta um significativo aumento na tensão, flexão e resistência ao impacto Izod para polipropileno reforçado com fibra de vidro. E também um aumento na resistência tênsil e na flexão em polipropileno com mica ou polietileno.

- Propriedades Térmicas:

Melhora a temperatura de distorção térmica (HDT) e aumento na resistência ao envelhecimento (LTHA) de polipropileno com mica e fibra de vidro.

#### ANEXO 4 - CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE:

Curvas típicas de calorimetria exploratória diferencial estão apresentadas nas Figuras 35 e 36, onde os valores das temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ), bem como as entalpias de fusão ( $\Delta_f^l H_{am}$ ) e cristalização ( $\Delta_f^l H_{(100)}$ ) 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 35, onde tem-se:

$$\begin{aligned}T_m &= 161,053^\circ\text{C} \\T_c &= 114,915^\circ\text{C} \\ \Delta_f^l H_{am} &= 77,5337 \text{ j/g}\end{aligned}$$

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

$$\Delta_f^l H_{am} = \frac{77,5337 \text{ j/g}}{0,95} = 81,614 \text{ j/g}$$

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 ( $\Delta_f^l H_{(100)}$ ) um valor de 39,42 cal/g (164,77 j/g) (conforme descrito na seção 4.3.2.1 desta dissertação e reportado na literatura) determina-se o grau de cristalinidade como:

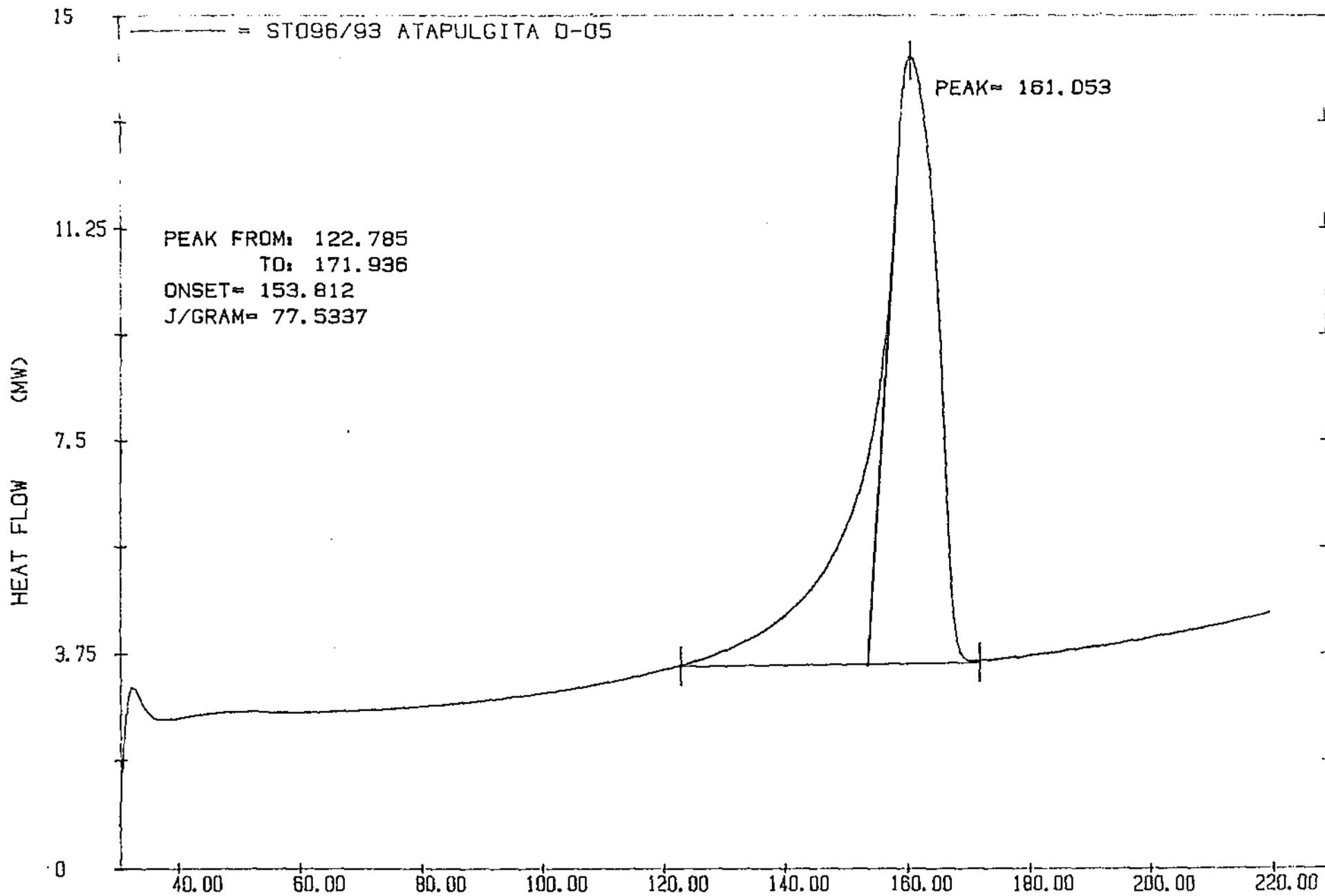
$$g_c = \frac{\Delta_f^l H_{am}}{\Delta_f^l H_{(100)}} \times 100\%$$

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

$$g_c = \frac{81,614 \text{ (j/g)}}{164,77 \text{ (j/g)}} \times 100\%$$

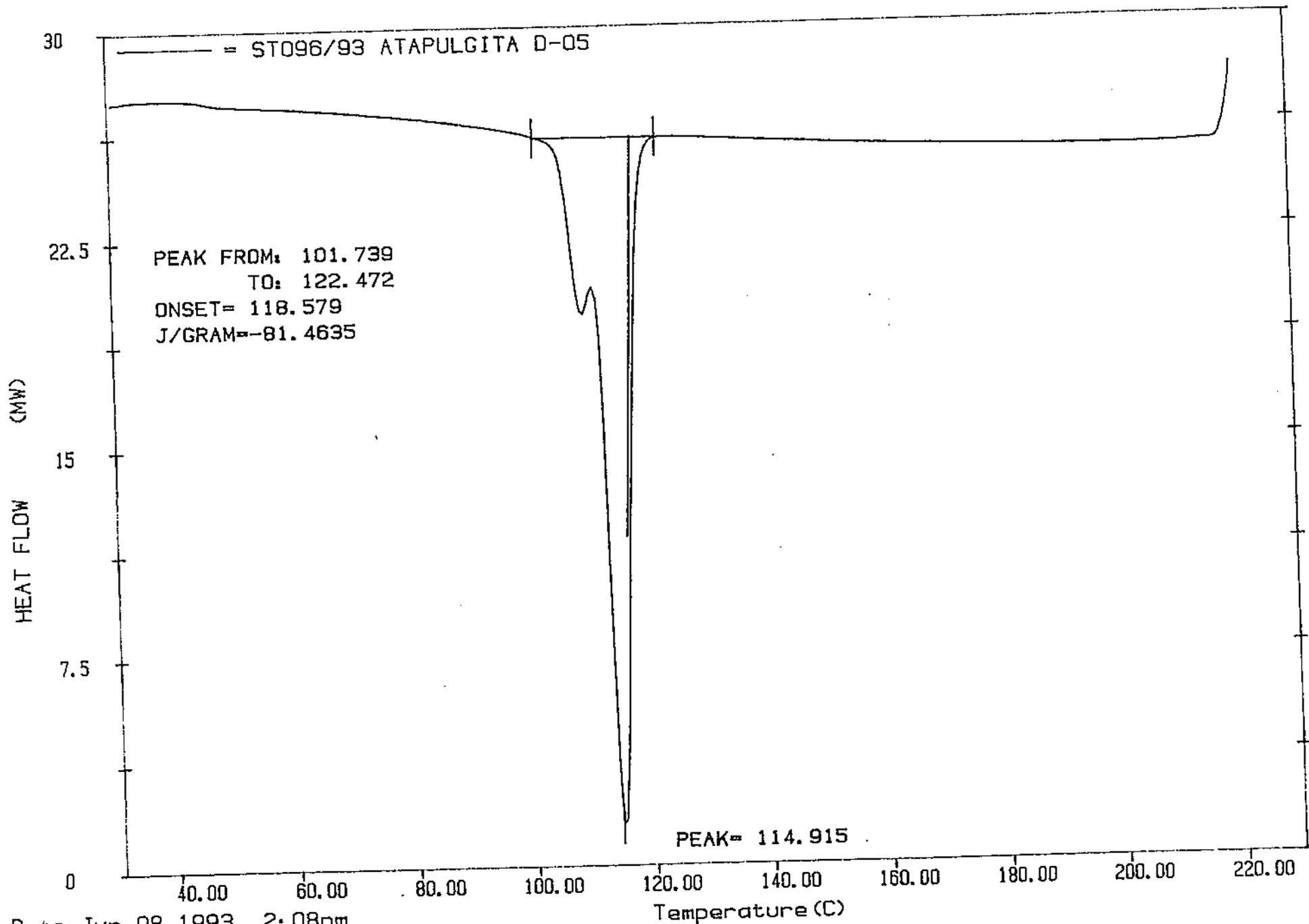
$$g_c = 49,532\%$$

Este procedimento foi adotado para o cálculo do grau de cristalinidade de todas as amostras em estudo. Os resultados estão apresentados na Tabela 5 (anexo 1).



Date: Jun 08, 1993 3:32pm  
Scanning Rate: 20.0 C/min  
Sample Wt: 5.000 mg Disk: CH65  
File: A.35 DCA

DELTA SERIES DSC7



Date: Jun 08, 1993 2:08pm  
Scanning Rate: -20.0 C/min  
Sample Wt: 5.000 mg Disk: CH65  
File: 124 DCA

NETA SERIES DSC.7

## ANEXO 5 - CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO E INJEÇÃO

As condições de extrusão e injeção utilizadas para a confecção dos corpos de prova de tração e impacto dos compósitos de polipropileno/atapulgita em estudo estão apresentadas na tabela 6 (condições de extrusão), tabela 7 (condições de injeção para corpos de prova de tração) e tabela 8 (condições de injeção para corpos de prova de impacto).

Tabela 6.

Condições de Extrusão para Preparação de Compósitos de PP/Atapulgita.

AMOSTRA	D-0	D-5	D-10	D-15	D-20	D-30	D-40
Temperatura do Cilindro 1ª zona (°C)	175	175	175	175	175	175	175
Temperatura do Cilindro 2ª zona (°C)	185	185	185	185	185	185	185
Temperatura do Cilindro 3ª zona (°C)	195	195	195	225	225	225	225
Temperatura do Cilindro 4ª zona (°C)	195	195	195	235	235	235	235
Temperatura do Cilindro 5ª zona (°C)	195	195	195	235	235	235	235
Rotação da rosca (rpm)	60	60	60	60	60	60	60

onde:

D - Dupla-rosca

0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 - Teor de atapulgita (% em peso)

**Tabela 7.**

Condições de Injeção de Corpos de Prova de Tração Tipo I Segundo ASTM D-638.

AMOSTRA	D-0	D-5	D-10	D-15	D-20	D-30	D-40
Temperatura do cilindro 1ª zona (°C)	180	180	180	180	180	190	190
Temperatura do cilindro 2ª zona (°C)	190	190	190	190	190	200	200
Temperatura do cilindro 3ª zona (°C)	200	200	200	200	200	210	210
Temperatura do cilindro 4ª zona (°C)	230	230	230	230	230	240	240
Óleo de refrigeração (°C)	40	40	40	40	40	40	40
Óleo (°C)	44	47	49	51	47	47	48
Pressão de Injeção (Kg/cm <sup>2</sup> )	65	70	75	75	80	85	95
Pressão de Recalque (Kg/cm <sup>2</sup> )	55	60	65	65	70	75	85
Contra-Pressão (Kg/cm <sup>2</sup> )	30	30	30	30	30	30	30
Tempo de Injeção (s)	8	8	8	8	8	8	8
Tempo de Recalque (s)	7	7	7	7	7	7	7
Tempo de Resfriamento (s)	25	25	25	25	25	25	25

0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 - Teor de atapulgita (% em peso)

Rotação da rosca - 150 rpm

Velocidade de injeção - 30mm/s

D - dupla-rosca

Ciclo total - 40s

Curso de alimentação - 36mm

**Tabela 8.**

Condições de Injeção de Corpos de Prova de Impacto Izod Segundo ASTM D-256

AMOSTRA	D-0	D-5	D-10	D-15	D-20	D-30	D-40
Temperatura do cilindro 1ª zona (°C)	180	180	180	180	180	180	190
Temperatura do cilindro 2ª zona (°C)	190	190	190	190	190	190	200
Temperatura do cilindro 3ª zona (°C)	200	200	200	200	200	200	210
Temperatura do cilindro 4ª zona (°C)	230	230	230	230	230	230	240
Temperatura da água de refrigeração (°C)	40	40	40	40	40	40	40
Temperatura do óleo (°C)	30	30	30	30	30	30	30
Pressão de injeção Kgf/cm <sup>2</sup>	65	70	75	75	75	75	80
Pressão de recalque Kgf/cm <sup>2</sup>	55	60	65	65	65	65	65
Contra-pressão Kgf/cm <sup>2</sup>	35	40	40	45	45	45	45
Tempo de injeção (s)	3	3	3	3	3	3	3
Tempo de recalque (s)	4	4	4	4	4	4	4
Tempo de resfriamento (s)	15	15	15	15	15	15	15

D - dupla-rosca

0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 - teor de atapulgita (% em peso)

Rotação da rosca - 180 rpm

Velocidade de injeção - 10mm/s

Ciclo total - 22s

Curso de alimentação - 30 mm