

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

---

**COMPÓSITOS POLIPROPILENO/MICA. EFEITO DA  
GRANULOMETRIA E DO TRATAMENTO DE ACOPLAGEM  
NA CARGA**

**MARIA ROBERTA DE OLIVEIRA PINTO**

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA  
DEZEMBRO-1994**

---

**MARIA ROBERTA DE OLIVEIRA PINTO**

**COMPÓSITOS POLIPROPILENO/MICA. EFEITO DA  
GRANULOMETRIA E DO TRATAMENTO DE ACOPLAGEM  
NA CARGA**

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

Área de Concentração: Tecnologia dos Materiais  
não Metálicos

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

Co-orientador: Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar  
DEQ/UFPB/CCT

Campina Grande - Paraíba

Dezembro-1994



P659c Pinto, Maria Roberta de Oliveira.  
Compósitos polipropileno/mica : efeito da granulometria e do tratamento de acoplagem na carga / Maria Roberta de Oliveira Pinto. - Campina Grande, 1994.  
70 f.

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

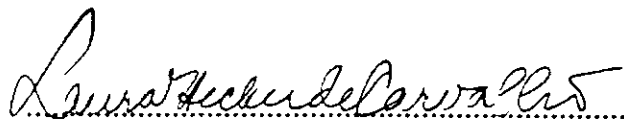
Referências.

"Orientação : Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar".

1. Polipropileno/Mica. 2. Compósitos. 3. Granulometria. 4. Tratamento de Acoplagem. 5. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Swarnakar, Ramdayal. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 678.742.3(043)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ..... 29, 12 ..... /1994



Laura Hecker de Carvalho

ORIENTADORA

.....

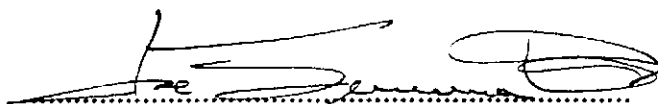
Ramdayal Swarnakar

CO-ORIENTADOR

..... Suédina M.º de L. S. Ramos

Suédina Maria de Lima Silva Ramos

EXAMINADOR



José Suassuna Filho

EXAMINADOR



Antônio Gouveia de Souza

EXAMINADOR

Campina Grande - Paraíba

Dezembro - 1994

DEDICATÓRIA

*A meus pais e irmãos*

*A Carlos e a nossa filha*

*Cássia*

*A Iolanda*

## *AGRADECIMENTOS*

A Deus

À orientadora, professora Dr<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho, pela dedicação, incentivo e atenção dispensada durante a execução deste trabalho.

Ao co-orientador, professor Dr. Ramdayal Swarnakar, pelo acompanhamento das atividades desenvolvidas ao longo do trabalho experimental.

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

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

À Ultrason Ltda., pela concessão da carga utilizada.

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

À professora MSc. Suédina Maria de L. S. Ramos, pela amizade, incentivo e auxílio prestados durante toda a etapa deste trabalho.

À engenheira Rosejane de Alcântara pela dedicação durante a fase de digitação de dissertação.

Às engenheiras Rosemary Ribeiro Ramos e Solange Maria da Rocha Patrício, pela realização dos ensaios de área específica.

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

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

Aos professores e alunos do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, em particular as engenheiras Maria do Socorro Silva e Soraya Alves, pela amizade e companhia constante.

## RESUMO

Estudou-se o efeito do teor e da granulometria da mica nas propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas de compósitos à base de polipropileno moldados por compressão. A incorporação da carga, em teores de 10 a 40% em peso, ao polipropileno foi feita em um misturador interno do Reômetro de Torque System 90. Os resultados experimentais mostraram que o tamanho de partícula afetou as propriedades dos compósitos estudados e que melhores resultados foram obtidos para a carga passada em peneira ABNT nº 200 (diâmetro médio de partículas menor que  $75\mu\text{m}$ ), e com teor de carga na faixa de 20% em peso. Acredita-se que este tamanho de partícula provoca melhor interação carga-matriz, melhor dispersão da carga na matriz e a uma estrutura cristalina com maior número de moléculas atadoras. A carga, com tamanho de partículas otimizado, foi submetida a um tratamento superficial com dois agentes de acoplamento do tipo silano. O tratamento superficial da mica com o UCARSIL PC1A/PC1B elevou as propriedades dos compósitos a níveis consideráveis, com teores de carga de até 20% em peso. Ao contrário do UCARSIL, o agente silano A-174 não se mostrou eficiente para este sistema.



## ABSTRACT

The influence of mica content and granulometry on mechanical, thermal and thermo-mechanical properties of compression molded polypropylene composites was investigated. Filler at 10-40% weight contents were added to polypropylene on an internal mixer coupled to a Haake-Buchler's Rheocord System 90 Torque Rheometer. Experimental results showed filler granulometry to affect the composite's properties and that best results were obtained for the mica sieved through an ABNT n° 200 ( $\bar{d} = 75\mu\text{m}$ ) sieve. It is believed that this filler size promotes better filler-matrix interaction, better filler dispersion and a greater number of tie molecules in the matrix crystalline structure. Mica surface treatment with an UCARSIL system PC1A/PC1B considerably increased the composite's properties up to 20% filler content. By contrast mica surface treatment with an A-174 silane coupling agent was ineffective to promote better properties in this system.

## SIMBOLOGIA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO
$T_m$	temperatura de fusão
$\eta_c$	viscosidade do compósito
$\eta_p$	viscosidade do polímero
$K_E$	coeficiente de Einstein
$v_f$	fração volumétrica da carga
$s$	parâmetro de interação das cargas
$G_c$	módulo de cisalhamento do compósito
$G_p$	módulo de cisalhamento do polímero
$G_f$	módulo de cisalhamento da carga
$\phi_{max}$	fração de empacotamento máxima
$E_c$	módulo elástico do compósito
$E_p$	módulo elástico do polímero
$E_f$	módulo elástico da carga
$v_p$	fração volumétrica do polímero
$G_r$	razão dos módulos de cisalhamento
$\nu$	razão de Poisson
R.T.	resistência à tração
Along.	alongamento
M.Y.	módulo de Young
M.F.	módulo de flexão
$T_c$	temperatura de cristalização
$g_c$	grau de cristalinidade
$\Delta_f^l H(am)$	variação de entalpia de fusão da amostra

$\Delta_s^t$ H(100)	variação de entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
#	abertura da peneira (Mesh)
M200	mica passada em peneira ABNT n° 200
M100	mica passada em peneira ABNT n° 100
M80	mica passada em peneira ABNT n° 80
PP	polipropileno
M-A174	mica tratada com silano A-174
M-Ucarsil	mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B

---

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	03
2.1. Introdução.....	03
2.2. Polipropileno.....	03
2.3. Compósitos.....	06
2.4. Cargas.....	07
2.5. Matrizes Poliméricas.....	09
2.6. Interface Matriz-Reforço.....	11
2.7. Tratamentos de Acoplagem.....	12
2.8. Propriedades Mecânicas dos Compósitos.....	15
2.8.1. Módulo.....	15
2.8.2. Resistência à Tração.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1. Introdução.....	28
4.2. Materiais.....	28
4.2.1. Matriz.....	28
4.2.2. Carga.....	30
4.2.3. Agentes de Acoplamento.....	30
4.3. Métodos Experimentais.....	32
4.3.1. Caracterização da Mica.....	32
4.3.2. Modificação Superficial da Mica.....	32
4.3.3. Preparação dos Compósitos.....	33
4.3.4. Modagem.....	33
4.3.5. Caracterização dos compósitos.....	33

4.3.5.1. Caracterização mecânica.....	34
4.3.5.2. Caracterização Térmica.....	34
4.3.5.3. Caracterização Termo-Mecânica.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1. Caracterização Mineralógica da Mica.....	36
5.2. Avaliação da Granulometria da Carga.....	37
5.2.1. Caracterização Mecânica.....	37
5.2.2. Caracterização Térmica.....	43
5.2.3. Caracterização Termo-Mecânica.....	45
5.3. Avaliação do tratamento Superficial da Carga.....	46
5.3.1. Caracterização Mecânica.....	47
5.3.2. Caracterização Térmica.....	53
6. CONCLUSÕES.....	55
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
9. APÊNDICES.....	64
9.1. APÊNDICE 1 - Informações Sobre a Mica.....	64
9.2. APÊNDICE 2 - Tabelas dos Resultados das Propriedades.....	65
9.3. APÊNDICE 3 - Curvas de DSC.....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de preparação e caracterização de compósitos de polipropileno/mica.....	29
Figura 2 - Influência da granulometria da carga na resistência à tração na ruptura de compósitos de polipropileno mica.....	39
Figura 3 - Influência da granulometria de carga no alongamento na ruptura de compósitos de polipropileno mica.....	39
Figura 4 - Influência da granulometria de carga no módulo de Young de compósitos de polipropileno mica.....	40
Figura 5 - Influência da granulometria de carga no módulo elástico na flexão de compósitos de polipropileno mica.....	41
Figura 6 - Influência da granulometria de carga no grau de cristalinidade de compósitos de polipropileno mica.....	44
Figura 7 - Influência da granulometria de carga na temperatura de cristalização de compósitos de polipropileno/mica.....	45
Figura 8 - Influência do tratamento superficial da carga na resistência à tração na ruptura de compósitos de polipropileno/mica.....	48
Figura 9 - Influência do tratamento superficial da carga no alongamento na ruptura de compósitos de polipropileno/mica.....	49
Figura 10 - Influência do tratamento superficial da carga no módulo de Young de compósitos de polipropileno/mica.....	50
Figura 11 - Influência do tratamento superficial da carga no módulo elástico em flexão de compósitos de polipropileno/mica.....	51
Figura 12 - Influência do tratamento superficial da carga no grau de cristalinidade de compósitos de polipropileno/mica.....	53

Figura 13 - Influência do tratamento superficial da carga na temperatura de cristalização  
de compósitos de polipropileno/mica.....4

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Análise química da mica.....	36
Tabela 2 - Área específica da mica.....	37
Tabela 3 - Influência da granulometria de carga na dureza de compósitos de polipropileno/mica.....	42
Tabela 4 - Influência da granulometria de carga na temperatura de amolecimento Vicat nos compósitos de polipropileno/mica.....	46
Tabela 5 - Influência do tratamento superficial da carga na dureza de compósitos de polipropileno/mica.....	52
Tabela 6 - Influência da granulometria de carga nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/mica.....	65
Tabela 7 - Influência da granulometria de carga nas propriedades térmicas de compósitos de polipropileno/mica.....	66
Tabela 8 - Influência do tratamento superficial da carga nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/mica.....	67
Tabela 9 - Influência do tratamento superficial da carga nas propriedades térmicas de compósitos de polipropileno/mica.....	68



# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a pesquisa e o desenvolvimento na área de polímeros têm sido mais centralizados na modificação das estruturas dos polímeros já existentes do que na obtenção de novos polímeros. Estas modificações incluem os compósitos, as blendas, os copolímeros, e os retículos interpenetrantes. Esta afirmação reflete uma importante mudança na tendência da pesquisa em polímeros, em parte ocasionada pelo decréscimo na probabilidade em se encontrar um novo polímero de baixo custo e, em parte devido às excepcionais propriedades, por vezes sinérgicas, das combinações de múltiplos polímeros (Agnelli & Morgon, 1990; Manson & Sperling, 1976).

Dentre os compósitos avançados, o principal grupo é o de matrizes poliméricas, também chamados plásticos reforçados, que utilizam como agentes de reforço metais, cerâmicas ou polímeros. No caso dos compósitos estruturais, procura-se associar características tais como baixa densidade e facilidade de processamento à propriedades específicas de metais (tenacidade e resistência mecânica) ou cerâmicas (rigidez e dureza) empregados como agentes de reforço. De um modo geral, as matrizes poliméricas atuam como ligantes dos elementos estruturais majoritários, cuja função principal é propiciar o incremento do módulo de elasticidade, da resistência à tração/compressão, da resistência à fadiga e da tenacidade da matriz (Pinhão et al., 1990). As cargas apresentam-se na forma de esferas, plaquetas ou fibras, sendo esta última a de maior representatividade tanto comercial quanto técnico-científico (Neto & Pinhão, 1990).

O tamanho das cargas particuladas afeta as propriedades mecânicas e reológicas dos compósitos. Partículas de carga pequenas proporcionam uma maior eficiência na interação polímero-carga devido às suas grandes áreas superficiais. Em geral, a resistência aumenta com a diminuição do tamanho de partículas (Ramos, 1994).

Um aspecto fundamental dos materiais compósitos é a adesão entre a carga e a matriz (Boluk & Schreiber, 1986), de modo que boa adesão possibilita a transferência de tensões da matriz para o reforço, aumentando assim a resistência mecânica. Uma das formas de melhorar esta adesão é a utilização de agentes de acoplamento do tipo silano que funcionam como uma ponte, unindo-se à carga e à matriz propiciando maior afinidade entre os componentes do sistema (Chiang & Yang, 1988; Carvalho & Bretas, 1988).

Maine & Shepherd (1974) e Busigin et al. (1983) estudaram o efeito do tamanho de partículas e da razão de aspecto de mica nas propriedades dos compósitos de polipropileno/mica moldados por compressão. Chiang & Yang (1988) estudaram o efeito da mica tratada com várias concentrações de agente silano A-174 e o efeito da modificação da matriz com ácido acrílico nas propriedades dos compósitos de polipropileno/mica. Adur et al. (1989) estudaram diversos tipos de mica, com e sem tratamento superficial, adicionadas ao polipropileno com mistura prévia em extrusora.

Objetivou-se neste trabalho avaliar a influência do tamanho das partículas de mica nas propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas dos compósitos polipropileno/mica moldados por compressão. Para tanto utilizou-se a mica passada em peneiras ABNT N<sup>os</sup> 80 (diâmetro médio de partículas variando de 180 µm a 150 µm), n<sup>o</sup> 100 (diâmetro médio de partículas variando de 150 µm a 75µm) e n<sup>o</sup> 200 (diâmetro médio de partículas menor que 75µm). Objetivou-se também analisar a influência do tratamento superficial da carga, com tamanho médio de partículas otimizado, utilizando agente de acoplamento do tipo silano A-174 e UCARSIL sistema PC1A/PC1B nas propriedades em estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

### 2.1 Introdução

Este capítulo foi dividido em duas partes. A primeira parte fornece uma descrição geral das propriedades químicas, físicas e mecânicas do polipropileno. A segunda parte descreve a influência da natureza das cargas minerais nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais conjugados. Serão analisadas a influência das características das cargas, bem como a natureza da interface polímero-carga nas propriedades destes materiais.

### 2.2 Polipropileno

O polipropileno é um plástico industrial extremamente importante e versátil além de apresentar uma das menores densidades ( $0,905 \text{ g/cm}^3$ ) entre os plásticos comerciais. 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. O elevado ponto de fusão do polipropileno ( $T_m = 165 \text{ }^\circ\text{C}$ ) permite a confecção de peças esterilizáveis e que o polímero conserve uma alta resistência à tração em temperaturas elevadas.

A resistência ao impacto é um tanto sensível às condições de fabricação e ensaio. Isto é devido a presença de uma transição  $\alpha$  dominante no polipropileno na faixa de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , que provoca uma perda da rigidez próximo a esta temperatura. Esta fragilidade pode ser





## 2.3 Compósitos

A idéia de materiais compósitos não é recente, porém vem conquistando amplo espaço no âmbito dos materiais avançados, devido à possibilidade de suprir necessidades específicas em diversas aplicações nas tecnologias de ponta, em especial nas indústrias bélica, aeroespacial e automobilística.

Compósitos poliméricos podem ser definidos como sendo uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais, em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas reforçantes ou não (Flinn & Trojan, 1981).

Os materiais compósitos podem ser divididos em três classes de acordo com o tipo de reforço: (1) materiais compósitos cujo reforço principal é unidimensional (fibras); (2) aqueles cujo reforço principal é bidimensional (plaquetas); e (3) aqueles cuja fase descontínua é tridimensional (esferas) (Maine & Shepherd, 1974).

Os vários tipos de materiais compósitos podem ser classificados de acordo com a composição química dos constituintes e com a geometria e forma das fases presentes. Materiais com características orgânicas podem ser conjugados com aqueles de natureza inorgânica. Componentes na forma de fibras, de plaquetas ou de partículas esféricas podem ser incorporados proporcionando diferentes estruturas ao compósito (Hage, 1989).

As propriedades dos materiais compósitos são determinadas pelas propriedades dos componentes: forma da carga, morfologia do sistema e natureza da interface e da mesofase. Assim, compósitos podem ser obtidos com uma grande variedade de propriedades, pela alteração da morfologia na interface.

Existem pelo menos quatro fatores principais que devem afetar as propriedades de um compósito, que são: as características da carga, as características do polímero, a formulação e as condições de processamento.

As características da carga são a sua constituição química e mineralógica e o tamanho e a forma das partículas. A constituição química e mineralógica têm efeito na afinidade carga matriz e na sua eficiência em nuclear matrizes semi-cristalinas.

As principais características do polímero são a sua estrutura química, seu peso molecular e sua estereo-regularidade que exercem grande influência na morfologia cristalina, no grau de cristalinidade e na adesão polímero-carga no composto final (Alter, 1965).

Os fatores de formulação mais importantes e capazes de influenciar as propriedades dos compósitos são a concentração de carga e a sua afinidade para com a matriz.

As condições de processamento afetam a dispersão das cargas e a integridade do polímero e influenciam também a morfologia cristalina e o grau de cristalinidade do compósito final.

## 2.4 Cargas

Cargas em polímeros são substâncias específicas sendo compostas de partículas insolúveis no polímero, não-voláteis e, na faixa de temperatura de processamento, inertes para o polímero. As cargas podem ter muitas funções, como por exemplo introduzir variações no volume, aumentar propriedades técnicas ou óticas, ou baratear o custo dos compostos (Trotignon, 1991).

As cargas minerais mais empregadas são principalmente os silicatos, carbonatos ou óxidos. No seu estado natural as cargas existem em seus depósitos como rochas sólidas ou em formações granulares.

As cargas sintéticas mais importantes utilizadas na borracha são o negro de fumo, sílica, fibra de carbono, etc. (Mushack et al., 1991).

Além de melhorar alguma propriedade do polímero base, as cargas devem apresentar: baixo custo, disponibilidade em tamanhos controlados, baixa densidade, baixo nível de

impurezas, facilidade de moagem e classificação, não terem odor e não serem tóxicas; além disto deve ser fácil sua incorporação aos plásticos, sua ação abrasiva ser mínima e os compostos fáceis de moldar (Campbell, 1981).

A utilização das cargas é delicada por duas razões principais. A primeira é devido sua ação ser frequentemente específica para um polímero. Por exemplo, o ZnO pode ser usado com o polipropileno e com poliuretanas para melhorar sua condutividade elétrica e sua resistência à radiação ultra-violeta, mas não pode ser usado com o PVC, pois desestabiliza esta matriz. A segunda razão é que uma carga pode promover uma ação favorável em uma propriedade particular e afetar outras desfavoravelmente. Um exemplo clássico é o aumento da dureza obtido com cargas na forma de plaquetas e a diminuição da resistência ao impacto do material final.

As cargas são indispensáveis para muitos materiais plásticos. No futuro se tornarão muito mais específicas para corresponder as exigências do usuário (Delphin, 1991).

O custo das cargas em relação ao custo do polímero em um dado volume do composto é particularmente importante na decisão de seu emprego. Se ocorrer economia ou se algum custo adicional puder ser justificado pelo melhoramento das propriedades do composto as cargas serão utilizadas. Uma carga de custo baixo não reduz automaticamente o custo dos materiais compostos já que o custo da mistura necessário para uma dispersão eficiente da carga é significativo (Eckert & Kline, 1983).

De acordo com a sua ação as cargas são usualmente classificadas como ativas ou inertes. No caso das cargas ativas ou reforçantes pode-se esperar que as mesmas influenciem não somente os processos de cristalização e fusão do polímero mas também a estrutura e morfologia na interface polímero-carga. Este efeito depende principalmente das características da ligação entre o polímero e a carga (Rybnikar, 1991).

Os reforços podem ser classificados de acordo com a sua natureza e as suas características geométricas. Quanto à natureza, os reforços podem ser: extremamente duros para promover aumento à dureza e a resistência à abrasão; resistentes à ruptura para propiciar



elevada resistência à tração, à flexão e ao cisalhamento; rígidos para incrementar o módulo elástico; flexíveis para aumentar a resistência ao impacto; e, resistentes térmicamente para aumentar a estabilidade térmica. Quanto às características geométricas, os reforços podem ser particulados, fibrosos ou plaquetários (Hage, 1989).

Uma das características mais importantes das cargas é o tamanho das partículas. Este parâmetro afetará as propriedades mecânicas do compósito final (Alter, 1965; London et al., 1977).

Partículas grandes são pontos de elevada concentração de tensão, ocorrendo fissuras e fratura quando a tensão é aplicada. O tamanho das partículas afetará também as interações polímero-carga, a viscosidade do fundido, a dispersão das partículas e, conseqüentemente, o processamento (Lewis et al., 1968; Bhattacharya et al., 1978).

## 2.5 Matrizes Poliméricas

A principal função da matriz é dispersar ou aglomerar a fase reforçante, e, quando submetida a uma tensão, deformar o necessário a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. A escolha de uma matriz para uma aplicação estrutural deve ser limitada, inicialmente, ao nível de deformação que ela sofre em relação ao reforço, quando submetida a uma solicitação. A deformação da matriz deve ser compatível com a deformação máxima do reforço.

As matrizes poliméricas podem ser termofixas, termoplásticas e elastoméricas (Hage, 1989).

Na área dos termofixos as resinas de poliéster, fenólicas, melamínicas, epóxi e silicones são as mais comuns.

As resinas de poliéster são utilizadas no mundo inteiro e podem ser incorporadas com agentes reforçantes muito facilmente. Muitos poliésteres podem ser usados em temperaturas

acima de  $250^{\circ}\text{C}$ , mas infelizmente as propriedades se deterioram com o tempo, especialmente em temperaturas mais elevadas. Também, elas podem encolher em cerca de 5-8% por volume que deve ser distribuído no macro-compósito final.

As resinas epóxi exibem melhor resistência química e à umidade e sofrem um encolhimento no molde menor que 2%. Comparado aos poliésteres o uso destes materiais são mais específicos, sendo muito utilizados em partes de aviões e aplicações elétricas e eletrônicas.

As resinas fenólicas estão entre os materiais termofixos mais comumente usados e os de menor custo. As cargas são quase sempre misturadas a estes materiais para controlar o encolhimento e a resistência ao impacto.

Relacionadas, em alguns aspectos com as fenólicas, estão o grupo dos termofixos chamados aminoplásticos. As resinas melamina-formaldeído são geralmente superiores no desempenho do que as fenol-formaldeído ou as ureia-formaldeído mas apresentam um custo mais elevado. Em suas boas qualidades estão incluídas a baixa absorção de água, resistência ao calor, dureza e isolamento elétrica mantida em condições de umidade.

Os silicones têm um custo relativamente alto, mas alguns apresentam qualidades particulares com resistência à temperatura na faixa de  $250-500^{\circ}\text{C}$  em períodos curtos (Richardson, 1977), e também à baixas temperaturas.

As matrizes poliméricas termoplásticas embora reduzam enormemente o custo de fabricação de compósitos, não têm sido usadas em compósitos avançados pois têm como limite a temperatura de uso. As resinas termoplásticas amolecem sob a ação do calor e sofrem degradação térmica à elevadas temperaturas.

A incorporação de reforços em matrizes termoplásticas tem crescido bastante para aplicações até  $150^{\circ}\text{C}$ . A grande vantagem de se utilizar os termoplásticos de engenharia como matrizes poliméricas é que, durante o processo de incorporação, eles não necessitam de um processo de cura e podem ser reaproveitados (Hage, 1989).

## 2.6 Interface Matriz-Reforço

É bem conhecido que o comportamento de diversos sistemas multicomponentes tais como materiais compósitos, blendas poliméricas e camadas pigmentadas dependem não somente da composição, morfologia e das propriedades dos constituintes, mas também da natureza da região interfacial (Manson, 1985).

A adesão entre a matriz e as inclusões (fibras, esferas ou plaquetas) em um compósito é um dos principais fatores que caracterizam o seu comportamento físico e mecânico (Theocaris, 1985).

Inicialmente o conceito da interface foi baseado na definição de Hashin & Rosen (Chow, 1980) que definiram como sendo a área de contato entre o polímero e o reforço. As características dessa área têm um efeito muito grande nas propriedades tecnológicas do compósito final, onde boa adesão ou compatibilidade deve provocar melhora das propriedades mecânicas do compósito enquanto que a fraca adesão ou incompatibilidade deve provocar um efeito negativo nestas propriedades.

Teorias mais recentes apontam para o fato de que a adesão e a compatibilidade entre o polímero e a carga, com ou sem agentes de acoplamento, não são os únicos fatores responsáveis pela melhora destas propriedades. Em certos casos, um papel decisivo é tomado por uma zona intermediária entre as fases matriz e reforço, a chamada mesofase. Em função do tipo de carga, do polímero utilizado e do grau de interação entre o polímero e a superfície da partícula sólida, uma camada superficial (mesofase) de espessura variável é desenvolvida ao redor da partícula, cujas propriedades morfológicas e estruturais diferem daquelas do polímero base, mesmo que a composição química permaneça a mesma (Acosta et al., 1986).

A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. Portanto, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas.

A maior dificuldade no processo de compatibilização entre os componentes do compósito na região interfacial é combinar as diferentes características químicas destes. 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 cerâmicas. 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 interface fez com que a tecnologia de fabricação de materiais compósitos desenvolvesse processos e/ou produtos para facilitar a acoplagem dos componentes na região interfacial. Os produtos para melhorar a propriedade de adesão na interface são chamados de agentes de acoplamento.

A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: do grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface, e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Estes fatores são interdependentes pois, se não houver área de contato suficiente entre os componentes a boa adesividade entre as fases fica comprometida. 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 compósitos é estudada através do ângulo de molhamento de uma fase líquida (matriz) num substrato sólido (reforço) (Hage, 1989).

## **2.7 Tratamentos de Acoplagem**

A compatibilização das características superficiais do reforço e da matriz pode ser obtida através de modificações superficiais do reforço que podem ser feitas através de tratamentos superficiais específicos. Existem basicamente dois tipos de tratamentos: a alteração química da característica superficial do reforço e o recobrimento do reforço com

uma substância de característica bifuncional. A primeira alternativa consiste em alterar a tensão superficial através de um processo controlado de oxidação. A formação de grupos oxidados aumenta a polaridade superficial favorecendo uma maior interação com matrizes poliméricas polares. A segunda alternativa consiste em revestir superficialmente o reforço com uma camada ultra fina, de poucos ângstrons, de uma substância denominada agente de acoplamento (Hage, 1989).

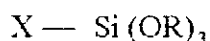
Os agentes de acoplamento são simplesmente moléculas que apresentam dois tipos diferentes de reatividade possibilitando uma ligação estável entre dois materiais ou superfícies dissimilares. Quimicamente os agentes de acoplamento silano são materiais híbridos que possuem dupla funcionalidade tendo um grupo orgânico reativo numa das extremidades da molécula e um grupo metoxsilano na outra extremidade. O grupo inorgânico é capaz de unir-se quimicamente com materiais siliciosos. O grupo orgânico da molécula une-se quimicamente ao da matriz polimérica.

A maioria dos agentes de acoplamento, que são utilizados a fim de estabelecer uma ligação química com superfícies inorgânicas, são silanos organofuncionais, já que a presença do silício nestas moléculas tem o objetivo de entrarem em afinidade com o vidro, a sílica, o quartzo, a mica, pigmentos à base de silicatos de alumínio, magnésio, e até em certos casos o aço.

No caso de plásticos carregados e/ou reforçados, a melhora da ligação entre as cargas e o polímero, resulta num composto com propriedades superiores no que se refere à resistência e à durabilidade.

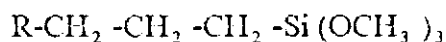
Em virtude de sua bifuncionalidade, os agentes de acoplamento silano podem interagir com as cargas e a matriz promovendo ligações entre estes materiais dissimilares. Dessa maneira, a molécula de silano pode estabelecer uma ponte química entre as fases orgânica e inorgânica agindo como um ponto de reticulação na região interfacial, promovendo aumento da resistência mecânica e química do composto tratado (Schreiber et al., 1982).

Os agentes de ligação silanos pertencem a família química dos monômeros organossilíciosos. A fórmula genérica destas moléculas é a seguinte:

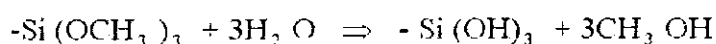


onde X é o radical orgânico reativo ligado ao átomo de silício de uma maneira térmica e hidroliticamente estável. R designa radicais hidrolisáveis ao silício.

Geralmente, um radical organofuncional X é separado do átomo de silício por uma cadeia propílica e o radical R geralmente é um alcoxi (metoxi):

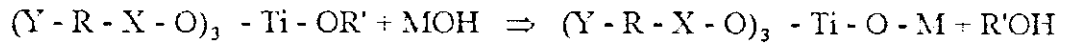


Para que o agente de ligação seja efetivo em qualquer sistema, deverá ser hidrolisado, o que requer a combinação com água e ácido ou um catalisador básico.



Os grupos hidrolisáveis do silício são usualmente designados de grupos funcionais do silício e acredita-se serem o meio pelo qual os agentes de ligação silanos interagem com as superfícies ou materiais silíciosos (Vick, 1984; Dubret.)

Na década de 80 surgiu um novo tipo de agente de acoplamento a base de titânio, conhecido comercialmente como titanato. A estrutura molecular do titanato é semelhante à do agente silano. Acredita-se que o agente titanato reaja com prótons livres existentes na superfície inorgânica (Gachter & Muller, 1985). Esta reação resultaria na formação de camadas orgânicas monomoleculares sobre a superfície do reforço, de acordo com a seguinte reação:



onde MOH representa a superfície do reforço mineral e MO o mineral propriamente dito. As letras Y, R e X representam grupos funcionais orgânicos específicos que reagem ou são compatíveis com a matriz polimérica. X representa grupos carboxilas, sulfonilas, fenólicos, etc. R tem como função propiciar compatibilidade com a matriz e Y representa grupos funcionais que podem reagir quimicamente com a matriz, como por exemplo, grupos aminos e grupos metacrílicos (Hage, 1989).

No caso dos termoplásticos, o titanato a ser escolhido deve conter longas cadeias alifáticas que proporcionem uma diminuição da viscosidade, melhor dispersão e um menor consumo de energia durante a mistura. No caso dos termofixos o titanato a ser escolhido deve ter uma ou duas cadeias alifáticas longas, que mantenham a compatibilidade e um grupo capaz de produzir reticulações durante a cura da resina, provocando um aumento no módulo do multicomponente final (Gomez et al., 1982).

## 2.8 Propriedades Mecânicas dos Compósitos

Um projeto de fabricação de um material compósito exige que exista pelo menos uma previsão das propriedades antes de testá-las. Para isto existem várias equações teóricas e semi-empíricas que podem ser utilizadas. Infelizmente, muitas vezes a complexidade de fabricação faz com que os resultados obtidos experimentalmente não coincidam com aqueles previstos teoricamente (Hage, 1989).

### 2.8.1 Módulo

A influência de cargas particuladas na deformabilidade de uma matriz polimérica tem sido largamente estudada e muitas equações teóricas e semi-empíricas foram desenvolvidas para descrever o módulo de rigidez com cargas particuladas. A maioria destas equações podem ser classificadas em métodos baseados nos modelos hidrodinâmicos e métodos baseados na teoria da elasticidade.

Os modelos hidrodinâmicos tiveram origem a partir da equação de Einstein para uma suspensão de inclusões esféricas rígidas (Ahmed & Jones, 1990).

$$\eta_c = \eta_p (1 + K_E v_f) \quad (1)$$

onde  $\eta_c$  e  $\eta_p$  são as viscosidades do compósito e da matriz respectivamente,  $K_E$  é o coeficiente de Einstein (2,5 para partículas esféricas) e  $v_f$  é a fração volumétrica de carga. A equação de Einstein é válida para suspensões infinitamente diluídas de partículas esféricas uniformes onde não exista interação entre partículas.

A maioria dos sistemas poliméricos com cargas são compostos de uma matriz fluida não newtoniana com elevadas concentrações de interações de cargas com tamanho, forma e superfície não uniformes. Portanto, desenvolvimentos foram feitos para explicar o comportamento reológico de suspensões com cargas de forma, tamanho e concentração variadas.

A equação de Guth (Chow, 1980), por exemplo, é válida para sistemas elastoméricos carregados com concentração em volume acima de 30%.

$$\eta = \eta_c \eta_p = 1 + 2,5v_f + 14,1v_f^2 \quad (2)$$

A equação de Mooney (Chow, 1980) introduz um fator "s", que é um parâmetro de interação das cargas.



$$\eta_f = \exp(K_E v_f / (1 - sv_f)) \quad (3)$$

Em desenvolvimentos posteriores, assumiu-se a existência de uma relação entre a viscosidade de um composto e seu módulo de cisalhamento (Nielsen, 1974).

$$\eta_c / \eta_f = G_c / G_f \quad (4)$$

onde  $G$  é o módulo de cisalhamento. Neste caso, o aumento do módulo de um composto pode ser predito pela equação de Guth ou pela equação de Mooney.

$$\ln \frac{G_c}{G_f} = \frac{K_E v_f}{1 - \phi_{max}} \quad (5)$$

onde  $\phi_{max}$  é a fração de empacotamento máxima, dada por:

$$\phi_{max} = \frac{\text{volume verdadeiro de carga}}{\text{volume aparente ocupado pela carga}}$$

A fração de empacotamento máxima depende da forma e aglomeração das partículas. Partículas com elevada razão de aspecto possuem  $\phi_{max}$  pequena.

A Lei das misturas permite correlacionar os módulos de um material carregado com cargas particuladas que aumentarão com a fração volumétrica de carga.

A maneira mais fácil de se predizer o valor do módulo elástico de um composto é através de modelos, utilizando sistemas de fases contínuas em série e em paralelo.

Modelo em série:  $E_c = E_p v_p + E_f v_f \quad (6)$

$$\text{Modelo em paralelo: } E_c = \frac{E_p E_f}{E_p v_f + E_f v_p} \quad (7)$$

onde  $E_p$  e  $E_f$  são os módulos do polímero e da carga respectivamente.

Outra maneira de se prever o valor do módulo elástico de compósitos é pela utilização da análise dinâmico-mecânica (DMA) que mede as propriedades visco-elásticas dos polímeros sólidos.

Uma das equações mais versáteis para prever o módulo de compósitos com cargas esféricas uniformemente dispersas com a adesão perfeita a um polímero vítreo é a equação de Kerner (Chow, 1980).

$$G_c = \frac{v_f G_f}{(7 - 5\gamma_f) G_p + (8 - 10\gamma_f) G_f} + \frac{(1 - v_f)}{15(1 - \gamma_f)} G_p \quad (8)$$

onde  $G_c = G_c / G_p$

A razão dos módulos de cisalhamento ( $G_c / G_p$ ) podem ser relacionados com a razão dos módulos de Young ( $E_c / E_p$ ) através da relação:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (9)$$

onde  $\nu$  é a razão de Poisson (Chow, 1980). Se o " $\nu_f$ " da matriz for aproximadamente igual ao " $\nu_c$ " do compósito, então a razão dos módulos de cisalhamento na equação acima pode ser substituída pela razão dos módulos de Young (Chow, 1980). A equação de Kerner (Chow, 1980) pode ser simplificada quando a carga for muito mais rígida do que a matriz polimérica.

$$\frac{E_c}{E_f} = \frac{1 + 15(1 - \nu_f)}{(8 - 10\nu_f)} \cdot \frac{\nu_f}{(1 - \nu_f)} \quad (10)$$

### 2.8.2 Resistência à Tração

As teorias para prever a resistência tênsil de sistemas polímero/cargas são menos desenvolvidas do que as teorias para o módulo já que, neste caso, fatores interfaciais passam a ser preponderantes (Nilsen, 1974).

Sahu & Broutman (1972) assumem que a adição de cargas fragiliza o compósito quando a fratura ocorre como resultado da concentração de tensões ao redor das partículas de carga. Deste modo, a resistência à tração aumenta com a diminuição do tamanho de partículas, pois, segundo a teoria de Griffith, a adição de partículas grandes provoca aumento da probabilidade de ocorrência de falhas após o molhamento.

Cessna (1972) mostrou que se a adesão carga-matriz for fraca, dificilmente haverá algum aumento na resistência do composto. O autor supõe que a resistência do compósito será menor devido ao efeito de concentração de tensões causada pelas partículas de carga. Isto dependerá do tamanho da carga quando comparado com as características da estrutura da matriz.

Se não existir adesão polímero-carga o efeito geral de elevadas concentrações de carga deve ser o de reduzir a resistência devido ao decréscimo da área da seção transversal do polímero mas, se a interface for forte, poderá haver reforço.

As cargas podem agir como agentes nucleantes e alterar a morfologia dos compostos, alterando assim, as suas propriedades finais. O grau de cristalinidade é provavelmente o fator microestrutural que tem maior influência nas propriedades mecânicas de polímeros não carregados. É sabido que a resistência à tração aumenta com o aumento da cristalinidade.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Embora o processo de conjugação de materiais com diferentes características químicas tenha entrado em evidência tecnológica na metade do século XX, com a evolução do setor aero-espacial, este tipo de alternativa tem sido utilizada desde os primórdios da humanidade. Os materiais compósitos ou conjugados para aplicações mais sofisticadas só apareceram em larga escala na primeira metade do século XX, com o advento da produção comercial de algumas resinas plásticas. A partir de 1940, após o desenvolvimento da fabricação de fibras de vidro, o uso de materiais compósitos polímero fibra de vidro teve um impulso muito grande e deu origem a atual era dos materiais compósitos avançados (Hage, 1989).

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70 as resinas plásticas atingiram preços exorbitantes. Para compensar um pouco os custos de fabricação os transformadores de plásticos passaram a utilizar cargas minerais não fibrosas de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. De fato, ao adicionar-se cargas minerais particuladas verifica-se um decréscimo na resistência mecânica, especialmente na tenacidade e resistência ao impacto. Materiais dúcteis como polietileno e polipropileno passam a exibir comportamento frágil após a adição de certas concentrações de carga (Rabello, 1989).

As cargas minerais mais comumente usadas são o carbonato de cálcio e o talco. O uso dessas cargas bem como o uso das fibras de vidro, são capazes de produzir uma variação muito grande nas propriedades físicas dos polímeros a custos aceitáveis (Burditt, 1991).

A medida em que as características de 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).

A razão de aspecto é a relação entre a maior e a menor dimensão de uma partícula, ou seja, é a razão entre o diâmetro médio (para plaquetas) ou comprimento (para fibras e partículas esféricas) e a espessura média das partículas. Quanto maior a razão de aspecto, melhores serão as propriedades tênses e de flexão, aumentando a probabilidade da carga atuar como reforçante (Trotignon, 1991). Lusi et al. (1973) estudaram o efeito da razão de aspecto das plaquetas de mica nas propriedades de flexão de plásticos reforçados com este mineral. Seus dados mostram que um alto grau de reforço é conferido tanto para termoplásticos quanto a termofixos para razões de aspecto acima de 100. Busigin et al. (1983) também estudaram o efeito da razão de aspecto das plaquetas de mica no polipropileno. Os resultados mostraram que quanto maior a razão de aspecto da carga, maior a resistência tênsil e o módulo de elasticidade dos compósitos. A resistência ao impacto Izod mostrou-se relativamente insensível ao aumento da razão de aspecto das plaquetas de mica.

As vantagens do uso de cargas com partículas de pequenos tamanhos são numerosas. Além do melhoramento das propriedades mecânicas dos compósitos, elas também melhoram o fluxo dos materiais e reduzem o desgaste do equipamento utilizado. Dentre as desvantagens estão o processo de classificação envolvido na produção de cargas minerais finas e a facilidade que as cargas finas têm para formar aglomerados durante o processamento (Bigg, 1983). As partículas geralmente interagem umas com as outras, através das forças de Van-der-Waals, forças eletrostáticas e dipolo-dipolo. Quando as partículas são pequenas, esses campos tornam-se mais eficientes. Bragg & Held (1974) estudaram o efeito do tamanho de partículas de talco no módulo de compósitos de polipropileno carregado e encontraram que o módulo de flexão e a resistência à tração dos compósitos aumentaram com a diminuição do tamanho das partículas. Compósitos com cargas plaquetárias do tipo da mica apresentam uma forte dependência do tamanho de partículas, pois se a razão de aspecto varia com o

tamanho de partículas, como acontece frequentemente durante o processamento, os resultados podem ser diferentes. Sanchagrin et al. (1984) mostraram que o módulo de flexão do polipropileno carregado com mica aumentou com o aumento do diâmetro das partículas. Excesso de partículas grandes ou excesso de partículas extremamente finas podem prejudicar as propriedades reológicas, ocasionando problemas tanto na dispersão da carga como na processabilidade dos materiais carregados. As propriedades mecânicas serão muito prejudicadas se um excesso de partículas grandes estiver presente, pois partículas grandes tendem a formar um grande número de vazios. Estes vazios além de piorar o molhamento e a dispersão da carga, atuarão como falhas de Griffith (Rabello, 1989). Vu-Khan (1986) estudou o efeito do tamanho das partículas de mica no comportamento de fratura do polipropileno carregado com mica. Quando o tamanho das plaquetas foram diminuídos, a resistência à iniciação de fissuras aumentou, embora ao mesmo tempo tenha havido um decréscimo na resistência ao desenvolvimento máximo de fissuras no compósito. Isto foi atribuído a uma grande diminuição da deformação da matriz, induzida pela descolagem entre plaquetas de mica e a matriz polipropileno.

A área superficial é outro parâmetro decisivo para melhorar a adesão carga-matriz. Muitos dos novos processos de modificação superficial de cargas minerais, por dependerem da energia de superfície, necessitam das medidas de área superficial. Além disso, muitas cargas minerais adquirem características de reforço principalmente pela alta área superficial.

O conhecimento da natureza química da superfície também nos dá uma idéia da compatibilidade química entre a carga mineral e sua matriz polimérica. Normalmente, cargas minerais com uma natureza polar tendem a ser mais compatíveis com as resinas polares.

A fração volumétrica máxima de empacotamento está relacionada com a distribuição de tamanho de partículas e com a área superficial das partículas. Este parâmetro controla a máxima concentração de carga que pode ser incorporada ao polímero fundido, supondo que este esteja apenas molhando a superfície e ocupando os vazios entre as partículas. É um

parâmetro de difícil obtenção prática mas pode fornecer resultados úteis no processo de seleção de uma carga que forneça um máximo de incorporação na matriz polimérica.

A pureza química de uma carga mineral deverá ser conhecida principalmente quanto à presença de contaminantes na forma de íons metálicos ativos, oriundos de óxidos de ferro, manganês, cobre ou níquel, que participam ativamente dos processos de degradação do tipo termo-foto-oxidativos na maioria dos polímeros (Rossi, 1991). Neste caso, efeitos nefastos nas propriedades finais dos compósitos, principalmente em relação ao seu envelhecimento, podem ser esperados.

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre a carga e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para a carga.

Se ocorrer adesão perfeita na interface entre os componentes do compósito, a falha catastrófica não acontecerá na região interfacial, mas no constituinte que possuir menor força interatômica ou intermolecular. Na prática, a adesão nunca é perfeita e o processo de ruptura é gerado na região interfacial. Por isso, é de fundamental importância procurar caracterizar que tipo de interação ocorre entre a matriz e o reforço na interface.

Para identificar a interação é necessário conhecer profundamente os possíveis grupos funcionais da superfície do reforço e da matriz responsáveis pela interação. Geralmente a superfície de uma substância possui características químicas diferentes das suas camadas mais internas.

A dificuldade principal de interação da carga com a matriz polimérica é a dissimilaridade de forças interatômicas ou intermoleculares. A matriz polimérica tem natureza orgânica, enquanto que a maior parte das cargas são inorgânicas ou metálicas.

Faz-se necessário compatibilizar os componentes do compósito na interface, para aumentar a interação química entre as superfícies e para diminuir as tensões superficiais a fim de promover um melhor molhamento da carga pela matriz. Desta forma, a maioria das cargas

devem sofrer um tratamento superficial para melhorar sua acoplagem à matriz polimérica (Hage, 1989).

Existem várias formas de se melhorar a adesão polímero-carga: através da escolha certa do par polímero-carga, do aumento da área superficial específica das partículas de carga, da modificação da natureza química do polímero e de modificação superficial da carga. Manson (1985) sugere que adesão significativa ocorre quando a carga e o polímero constituem um par doador-receptor, tais como nos sistemas ácido-base ou sistemas com pontes de hidrogênio.

O aumento na área superficial proporciona um aumento no número de sítios ligantes. A área superficial específica da carga pode ser aumentada pela redução do tamanho de partículas ou pelo aumento da sua porosidade ou rugosidade.

O polipropileno pode ser modificado pela enxertia das moléculas de polímeros com grupos funcionais polares, tais como grupos carboxilas, melhorando a adesão entre a carga e o polímero (Okuno & Woodhams, 1975).

Pelo uso de agentes de acoplamento, surfactantes e outros tipos de tratamentos superficiais a natureza da interação carga-matriz pode ser modificada visando promover uma melhor absorção ou mesmo reação química entre a carga e o polímero.

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 próxima a interface que tem características microestruturais distintas das do corpo de material. O autor considera a interfase um fator crítico nos compósitos, sendo fortemente dependente das interações entre as fases. Estas interações podem ser devido às forças de dispersão, forças polares ou pontes de hidrogênio, que definem os níveis de adsorção das moléculas poliméricas pelas partículas de carga.

Acosta et al. (1986) estudaram a microestrutura de compósitos de polipropileno com diferentes sepiolitas tratadas com ácidos orgânicos para determinar a mesofase produzida e sua relação com as propriedades mecânicas dos compósitos.



Em todos os modelos teóricos introduzidos na literatura para explicar o comportamento mecânico dos compósitos, as superfícies das fases são consideradas como sendo perfeitas, quando, na realidade, suas superfícies são irregulares com extremidades, cavidades, protusões e outras irregularidades. Embora essas irregularidades sejam infinitesimais, elas são capazes de produzir concentrações de tensões irregularmente dispersas na interface (Theocaris, 1985).

Em geral, a adesão entre cargas inorgânicas e polímeros apolares como o polietileno e o polipropileno é fraca, e o tratamento superficial das cargas com um agente de acoplamento adequado é geralmente desejável para melhorar a adesão entre a carga e a matriz polimérica (Okuno & Woodhams, 1975).

Os agentes de acoplamento possuem características bifuncionais onde uma parte de suas moléculas pode reagir quimicamente com a superfície do reforço e a outra parte pode reagir com a matriz. A utilização de um agente de acoplamento aumenta o poder de molhabilidade em razão das dissimilaridades químicas e favorece a possibilidade de ligação química entre o reforço e a matriz (Hage, 1989).

A técnica de tratamento superficial com agentes de acoplamento tem se tornado uma questão muito complexa, pois vários mecanismos são envolvidos. Não é só uma questão de modificação superficial, mas também melhoria na dispersibilidade, redução da viscosidade, aumento do molhamento, diminuição da higroscopicidade, etc. (Rossi, 1991).

Os silanos estão sendo bastante difundidos como agentes de acoplamento em sistemas envolvendo termoplásticos e cargas minerais (Kampouris, 1987).

A modificação superficial das partículas de carga também afeta a reologia do polímero através da influência na dispersão da carga. Os agentes de acoplamento muitas vezes melhoram a processabilidade do material polimérico carregado (Boaira et al., 1977; Han et al., 1978).

Raj et al. (1989) utilizaram diferentes agentes de acoplamento silano para modificar a superfície de fibras de madeira como uma tentativa de melhorar a adesão entre as fibras e a

matriz de polietileno linear de baixa densidade. Eles compararam as propriedades tênses e de impacto dos compósitos com fibras de madeira, com mica e com fibra de vidro. As fibras de madeira mostraram vantagens potenciais em termos de custos e propriedades específicas.

Shankar et al. (1989) estudaram o efeito dos agentes de acoplamento silano em compósitos de borracha estireno-butadieno/mica. Ficou evidenciado que um tratamento superficial de mica com silano melhorou a interação polímero-carga, a qual aumentou subsequentemente as propriedades tênses e outras propriedades tecnicamente importantes destes compósitos.

O melhoramento no módulo de compósitos foi encontrado por Boaira & Chaffey (1977), onde as plaquetas de mica foram tratadas com agente silano. Sugeriu-se que o aumento do módulo é em parte devido à melhoria da adesão entre a mica e a matriz e em parte devido ao alinhamento das plaquetas. O agente de acoplamento diminui a viscosidade do fundido facilitando assim o alinhamento das plaquetas de mica.

Manrich (1982) realizou um tratamento superficial do diatomito com agentes de acoplamento silano e poli(ácido acrílico) nos sistemas PEBD/diatomito. A carga tratada com o agente de acoplamento silano melhorou as propriedades tênses dos compósitos. Já as cargas tratadas com o poli(ácido acrílico) tiveram um efeito significativo no módulo de elasticidade. A resistência ao impacto praticamente não se alterou com os tratamentos utilizados. O autor (1988) estudou também escamas de vidro, tratadas com agente silano, como carga para o polipropileno. A incorporação das escamas de vidro tratadas provocou aumento no módulo de elasticidade e uma queda não muito acentuada na resistência à tração.

Carvalho et al. (1991) estudaram o efeito do tratamento superficial do sisal, com peróxido de benzoíla, no sistema PEAD/sisal. Os resultados mostraram um aumento da resistência à tração do material, já que o tratamento no sisal proporcionou uma melhor adesão interfacial entre as fases do compósito.

Ramos et al. (1991) estudaram as propriedades de polipropileno/PEBD carregados com talco tratado com agente de acoplamento titanato. As propriedades mecânicas dos

compósitos melhoraram significativamente em relação ao talco não modificado, especialmente quando as porcentagens de talco e polipropileno foram aumentadas. Laranjeira (1992) estudou o efeito do agente de acoplamento titanato no sistema polipropileno/atapulgita. Com o tratamento na carga ocorreu uma melhor adesão polímero-carga, no entanto, as propriedades mecânicas não melhoraram, chegando a apresentar valores inferiores em relação à carga não tratada. Monte & Sugerman (1978) realizaram um estudo sobre o efeito do tratamento superficial do carbonato de cálcio e do talco com titanato, no sistema polipropileno/carbonato de cálcio e polipropileno/talco. Os autores mostraram que o tratamento superficial provocou uma diminuição da resistência à tração dos compósitos, pois o agente de acoplamento titanato atuou como um plastificante ou lubrificante.

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. No entanto, este aumento foi bem inferior ao provocado por outros agentes de acoplamento mais eficientes como os agentes de acoplamento do tipo silano.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Introdução

Este capítulo foi dividido em duas partes. Na primeira parte foram mencionados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental. Em seguida, foram relatadas as técnicas de mistura e moldagem, os tratamentos realizados na carga, bem como os ensaios tecnológicos que foram realizados nos compósitos.

O método de preparação e caracterização dos compósitos foi realizado segundo o fluxograma da Figura 1. Inicialmente foi feito um estudo de compósitos polipropileno/mica, utilizando três granulometrias de carga diferentes (diâmetro médio de partículas variando de  $180\mu m$  a  $150\mu m$ , de  $150\mu m$  a  $75\mu m$  e menores que  $75\mu m$ ). Em seguida, foi estudado o efeito da modificação superficial da carga com agentes de acoplamento do tipo silano A-174 e UCARSIL sistema PC1A/PC1B nas propriedades em estudo.

### 4.2 Materiais

#### 4.2.1 Matriz

A matriz polimérica que foi empregada neste trabalho foi o polipropileno (KM-6100 da Polibrasil S.A. Indústria e Comércio - Camaçari-BA), que apresenta as seguintes propriedades:

- índice de fluidez: 3,5g/10min
- resistência à tração: 34MPa

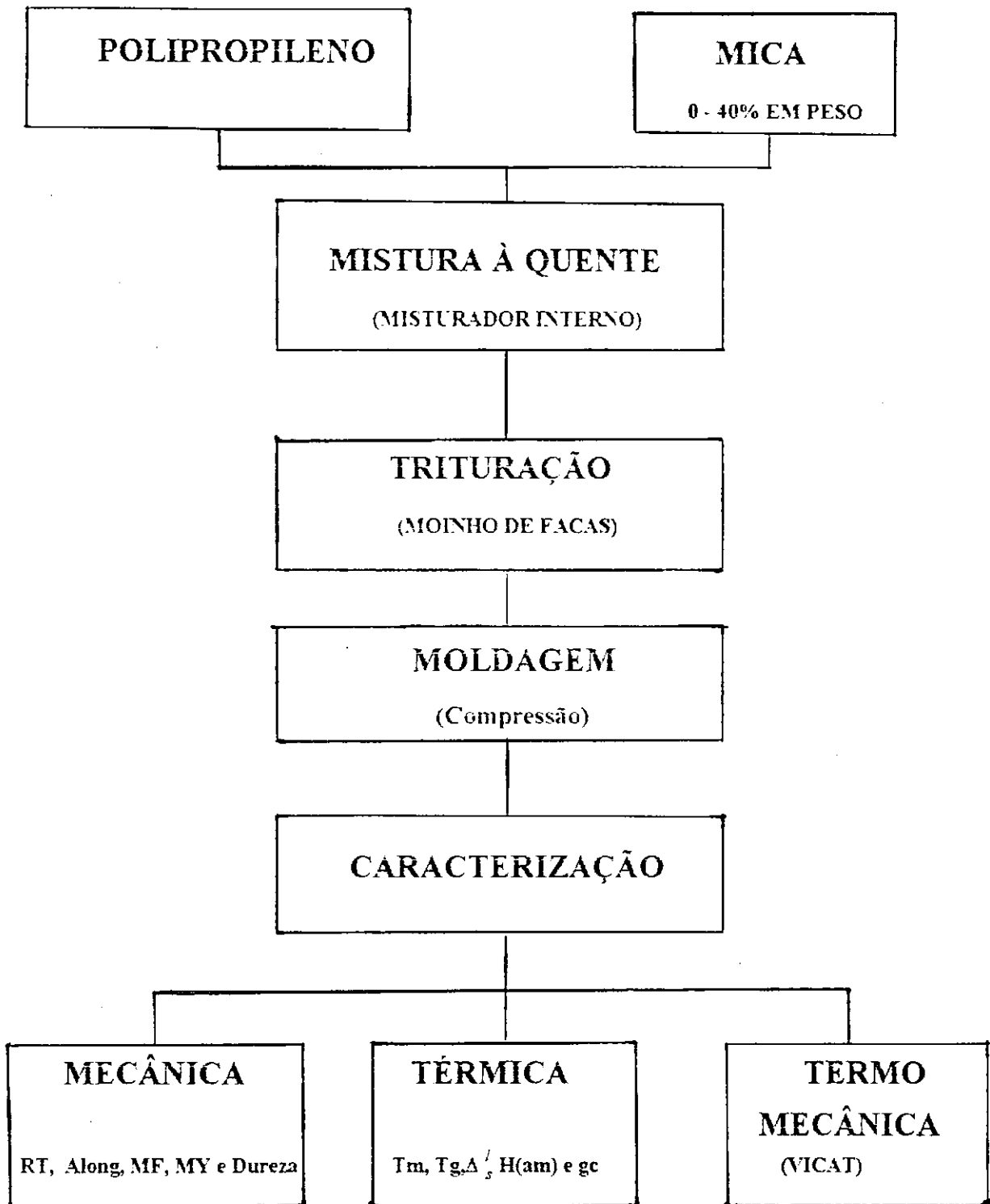


Figura 1 - Fluxograma de preparação e caracterização de compósitos de polipropileno/mica.

- módulo de flexão: 1,3GPa
- resistência ao impacto Izod: 30J/m
- dureza (Shore D): 70
- temperatura de amolecimento Vicat: 152°C

Os dados acima são valores médios obtidos no laboratório da Polibrasil S.A. (Canaçari-BA) para o polipropileno KM-6100 moldado por injeção.

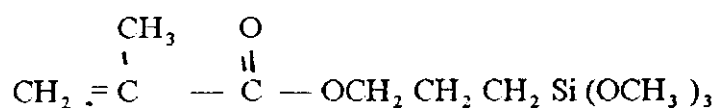
#### 4.2.2 Carga

A carga utilizada neste trabalho foi a mica moscovita ( $K_2 O \cdot 3Al_2 O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2 O$ ), apresentando uma razão de aspecto de aproximadamente 30, fornecido pela Ultrason Ltda. (Campina Grande - PB), proveniente do Rio Grande do Norte.

#### 4.2.3 Agentes de Acoplamento

Os agentes de acoplamento utilizados foram o silano A-174 (gama-metacriloxi-propiltrimetoxissilano) e UCARSIL sistema PC1A-PC1B, fornecidos pela OSI Specialties do Brasil Ltda. (São Paulo - SP).

#### SILANO A-174



.Características:

- Melhora a resistência do compósito
- Aumenta as propriedades elétricas de algumas cargas minerais em compósitos, tais como ligações cruzadas de polietileno e cloreto de polivinil

. Propriedades físicas:

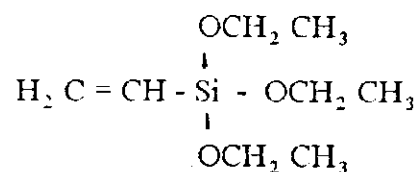
- Forma física ..... líquido claro
- Cor.....palha
- Peso molecular..... 248,4g/mol
- Gravidade específica...1,045 a 25/25°C
- Ponto de ebulição.....255°C a 760mmHg

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

### UCARSIL SISTEMA PC1A/PC1B

. Características:

- UCARSIL PC1A (mistura de organosilicones)
  - É usado para reforçar o polipropileno e o PEAD com mica
  - Pode ser combinado com UCARSIL PC1B em razões específicas
  - Melhora a resistência tênsil e a flexão de compósitos.
  
- UCARSIL PC1B (viniltrióxido de silano + peróxido de dicumila)



### 4.3 Métodos Experimentais

#### 4.3.1 Caracterização da carga

Na caracterização da mica foi empregada a técnica de análise química, segundo procedimento descrito por Souza Santos (1975). A área específica foi determinada pelo método de absorção de azul de metileno conforme descrito por Brito & Ferreira (1983), Chen (1974) e Ferreira & Santos (1972).

#### 4.3.2 Modificação Superficial da Mica

A modificação superficial da mica com o agente de acoplamento silano A-174 foi realizada segundo descrito por Rabello et al. (1991). O tratamento consiste na dissolução de 3% (em relação a massa da carga) deste agente em solução 9:1 de metanol e água que foi então colocada em contato com a mica, com tamanho de partículas otimizado, por 24 horas. Em seguida, a amostra foi submetida à secagem e cominuição. A carga tratada, seca e cominuída foi então incorporada ao polímero.

O mesmo procedimento foi realizado com o agente de acoplamento UCARSIL sistema PC1A/PC1B, sendo que foi utilizado 1% do agente silano (em relação a massa da carga) na proporção de 4:1 de PC1A/PC1B.



### 4.3.3 Preparação dos Compósitos

A mica foi inicialmente triturada em um moinho de facas e passada em peneiras ABNT nº 80 ( com diâmetro médio variando de 180µm a 150µm), nº 100 (com diâmetro médio de partículas variando de 150µm a 75µm) e nº 200 (com diâmetro médio de partículas menor que 75µm) para se obter três granulometrias de carga diferentes. Em seguida, a mica foi submetida a uma secagem em estufa a 110°C. por 48 horas.

Após a secagem, as cargas tratadas e não tratadas, em teores de 10, 20, 30 e 40% em peso, foram incorporadas ao polipropileno em um misturador interno, com rotores tipo roller, do Reômetro de Torque System 90 da Haake-Bushler. Esta mistura foi realizada a uma velocidade de 50 rpm e temperatura de fusão de 180°C, durante 10 minutos para cada composição. O material foi em seguida triturado e moldado.

### 4.3.4 Moldagem

O método de moldagem utilizado foi o de compressão em prensa hidráulica uniaxial aquecida. Utilizou-se moldes vazados no formato dos corpos de prova, isolados por folhas finas de alumínio recobertas com desmoldante a base de silicone. Após um pré-aquecimento de 5 minutos, a 180°C, foi aplicada uma pressão de 100 Kgf/cm<sup>2</sup>, por 5 minutos, nesta mesma temperatura. Em seguida, os moldes foram retirados e resfriados à temperatura ambiente.

### 4.3.5 Caracterização dos Compósitos

#### 4.3.5.1 Caracterização Mecânica

Os testes de resistência à tração foram conduzidos em máquina universal de ensaio modelo Testometric Micro-350, a uma taxa de deformação de 50mm/min, segundo a ASTM D-638, utilizando corpos de prova de tração do tipo I, com dimensões nominais de 110mm de comprimento, 13mm de largura e 2mm de espessura.

O módulo de flexão foi também obtido na Testometric Micro-350, segundo a norma ASTM D-790 utilizando-se corpos de prova de tração do tipo I (ASTM D-638). O tipo de teste empregado neste trabalho foi o teste de flexão de três pontos, que é o mais utilizado.

Para o teste de dureza foi utilizado um durômetro Shore Wulstest MP-20 e escala Shore-D, com tempo de aplicação de carga de 4 segundos e corpos de prova também de tração do tipo I (ASTM D-638), conforme a ASTM D-2240

#### 4.3.5.2 Caracterização Térmica

As curvas de calorimetria diferencial de varredura, DSC, foram obtidas através de um calorímetro DuPont 2000, utilizando o nitrogênio como atmosfera e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram colocadas em panelinhas hermeticamente fechadas. A cristalinidade foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$g_c = \frac{\Delta_f H(\text{am}) \cdot 100\%}{\Delta_f H(100)}$$

onde  $g_c$  é o grau de cristalinidade do polímero,  $\Delta_f H(\text{am})$  a variação de entalpia de fusão da amostra e  $\Delta_f H(100)$  é a entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino, sendo considerado para o cálculo o valor padrão de 39,42cal/g (Hage, 1988). Como o calor de

fusão é inversamente proporcional à massa da amostra, foi feita uma correção no valor da entalpia de fusão da amostra, considerando a quantidade de polímero no compósito. Por exemplo, no compósito com 60% de polímero a entalpia de fusão foi dividida por 0,6 (Ramos, 1994).

#### 4.3.5.3 Caracterização Termo-Mecânica

Para o teste de temperatura de amolecimento Vicat foi utilizado um equipamento adaptado no laboratório de Engenharia de Materiais da UFPB. Foram efetuadas três determinações segundo a ASTM D-1525. A taxa de aquecimento aplicada foi de 20°C/h e o peso da carga de 5Kg. O fluido transmissor de calor foi o silicone com viscosidade de 100cP, mantido sob agitação contínua.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Mineralógica da Mica

Os resultados da análise química da mica estão mostrados na Tabela 1. Verifica-se o predomínio do silício e do alumínio.

Tabela 1. Análise química da mica

COMPONENTES	TEOR (%)
PR (Perda ao Rubro)	5,98
RI (Resíduo Insolúvel)	1,08
SiO <sub>2</sub> (Óxido de Silício)	42,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Óxido de Ferro)	2,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido de Alumínio)	36,38
CaO (Óxido de Cálcio)	traços
MgO (Óxido de Magnésio)	1,23
K <sub>2</sub> O (Óxido de Potássio)	1,51
Na <sub>2</sub> O (Óxido de Sódio)	1,05

A Tabela 2 mostra os resultados da área específica da mica moscovita utilizada nesse estudo. Fica evidenciado que a área específica da carga aumenta com a diminuição do tamanho de partículas.

Tabela 2. Área específica da mica moscovita

# ABNT N°	ÁREA ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)
80	1,56
100	3,12
200	3,90

## 5.2 Avaliação da Granulometria de Carga

Visando determinar o tamanho de partículas de carga que melhor favorecesse a interação carga-matriz, foram estudados três tamanhos de partículas de carga, com diâmetro médio variando de 180  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$  (peneira ABNT n° 80), com diâmetro médio variando de 150  $\mu\text{m}$  a 75  $\mu\text{m}$  (peneira ABNT n° 100) e com diâmetro médio menor que 75  $\mu\text{m}$  (peneira ABNT n° 200), respectivamente.

A influência do tamanho de partículas, nas propriedades dos compósitos, foi avaliada através da caracterização mecânica, térmica e termo-mecânica dos produtos finais.

### 5.2.1 Caracterização Mecânica

Os resultados da resistência à tração na ruptura estão apresentados na Figura 2. Observa-se que esta propriedade aumenta com a diminuição do tamanho de partículas, atingindo valores máximos quando o tamanho médio de partículas se encontra na faixa do diâmetro médio menor que 75  $\mu\text{m}$  (peneira ABNT n° 200). Isto pode ser atribuído a uma maior adesão superficial possibilitada pelo aumento da área específica da carga (3,90 m<sup>2</sup> /g)

como mostra a Tabela 2. Este tamanho de partícula permite um nível de transferência de tensões, através da interface polímero-carga, adequado para se conseguir um aumento na resistência do material. Segundo a teoria de Griffith (Rabello, 1989), partículas grandes aumentam a probabilidade de ocorrência de grandes falhas após molhamento, diminuindo assim a resistência à tração. Além disso, um menor tamanho de partículas proporciona um maior número de núcleos de cristalização e, portanto, um menor tamanho de esferulitos, o que implica em um maior número de moléculas atadoras e assim, a uma maior resistência do material. Os resultados obtidos estão de acordo com os existentes na literatura (Dolokova, 1977; Alter, 1965; Hardy, 1983). Esses autores estudaram a influência do tamanho de partículas na resistência à tração de compósitos poliméricos e observaram que esta propriedade aumenta quando o tamanho de partículas diminui.

Observa-se também que a resistência à tração do polipropileno diminui com a incorporação da mica. Entretanto, com teores de carga de até 20% em peso, é possível obter bons níveis de resistência. Acima de 20% esta propriedade diminui de forma acentuada. Isto pode ser devido às dificuldades de dispersão e envolvimento total das partículas de carga pela matriz. Segundo Maiti & Lopez (1992), a elevados teores de carga, as partículas tendem a formar aglomerados, diminuindo assim as interações carga-matriz, pois aglomerados são apontados como concentradores de tensão, causando descontinuidade da estrutura, impedindo, portanto, uma eficiente transferência de tensões da matriz para a carga.

Na Figura 3, observa-se uma diminuição muito acentuada do alongamento na ruptura, com a incorporação da mica. Estes resultados estão de acordo com o esperado, já que a incorporação de cargas rígidas restringe a mobilidade da matriz. Verifica-se que os melhores resultados foram obtidos para os compósitos de polipropileno com mica passada em peneira ABNT nº 200 (diâmetro médio menor que  $75\mu\text{m}$ ). Isto porque, quanto menor o tamanho de partículas, para um determinado teor mássico, maior o número de sítios de nucleação, fazendo com que os cristais sejam menores e menos perfeitos, aumentando o teor da região amorfa, favorecendo o alongamento.

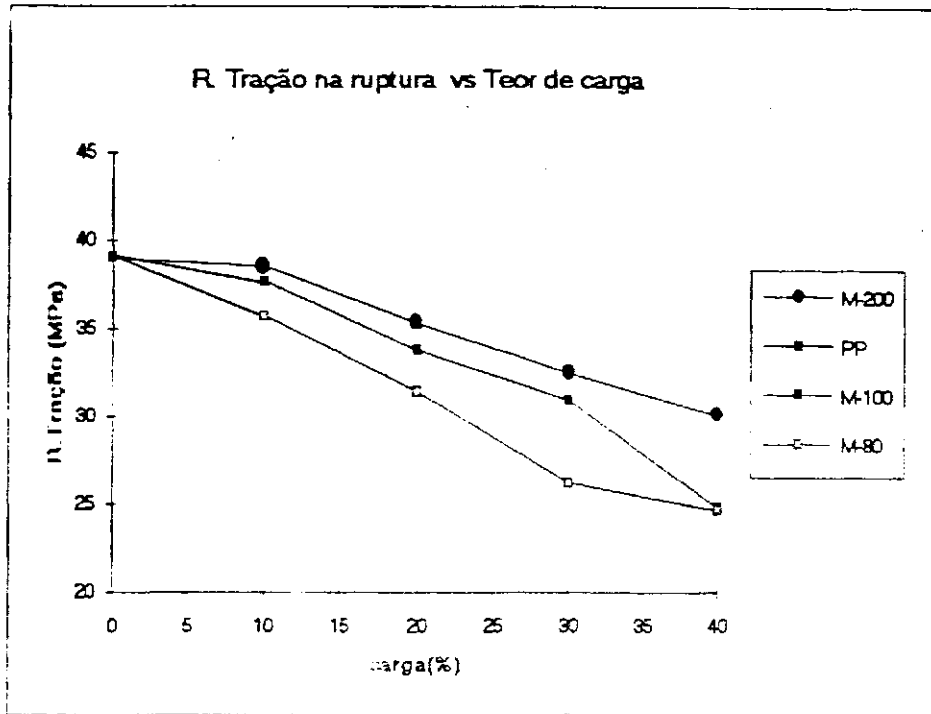


Figura 2 - Influência da granulometria da carga na resistência à tração na ruptura de compósitos de PP/Mica.

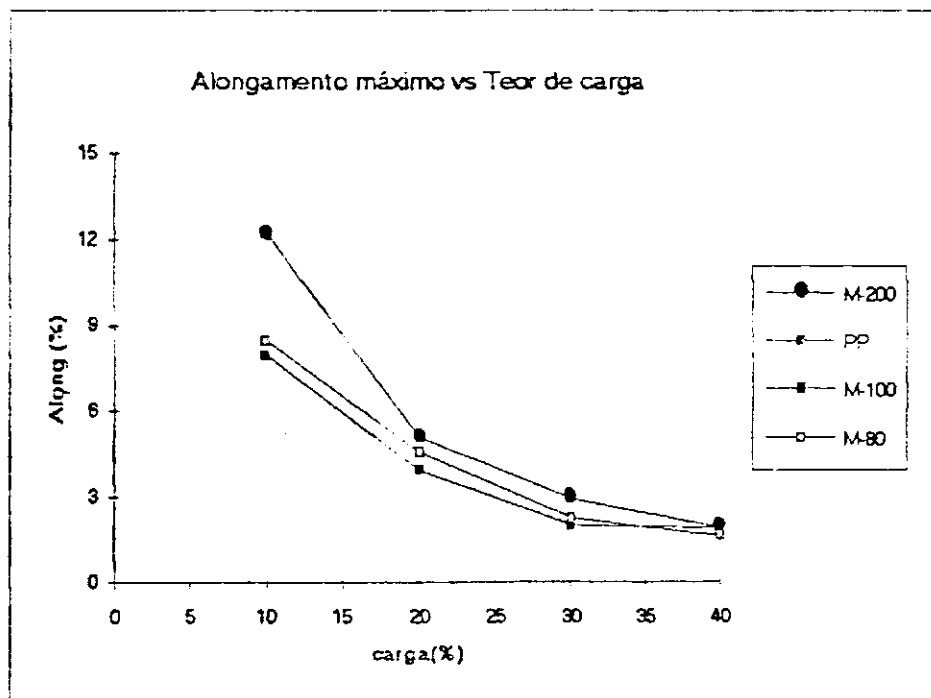


Figura 3 - Influência da granulometria da carga no alongamento na ruptura de compósitos de PP/Mica

A influência do tamanho de partículas de carga no módulo de Young, dos compósitos de polipropileno/mica, está apresentada na Figura 4. Através desta figura verifica-se que os compósitos com mica passada em peneira ABNT nº 200 (diâmetro médio menor  $75\mu\text{m}$ ) apresentam os menores valores. Isto pode ser devido ao fato de que o menor tamanho de partículas, para um mesmo teor de carga, leva a um maior número de sítios ativos (promotores de nucleação) e, conseqüentemente, a uma estrutura com cristais menores e menos perfeitos (maior número de regiões amorfas). Cristais pequenos promovem um maior número de moléculas atadoras favorecendo, desta forma, a uma maior deformação, diminuindo assim, o módulo do material.

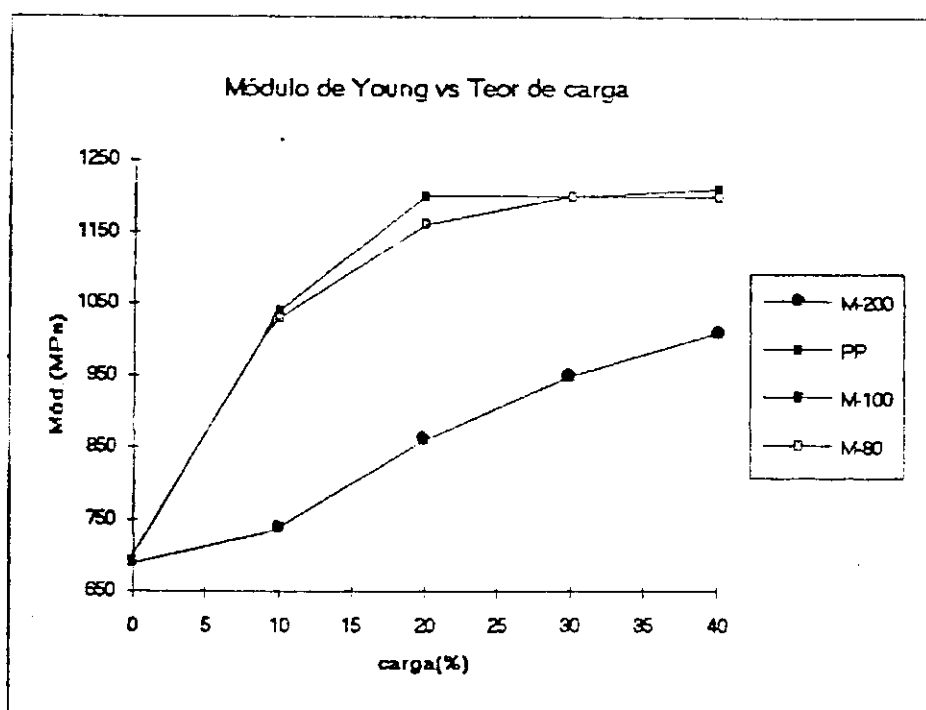


Figura 4 -Influência da granulometria da carga no módulo de Young de compósitos de PP/Mica.



Na Figura 5, observa-se que o módulo de flexão aumenta com a concentração de carga. Isto pode ser atribuído ao fato das cargas serem mais rígidas do que a matriz e impedirem a mobilidade livre da mesma. Observa-se também um leve aumento desta propriedade com a diminuição do tamanho de partículas de carga. Nielsen (1974) estabeleceu que o tamanho de partículas pode influenciar as propriedades mecânicas através dos fenômenos ocorridos na interface, através de variações no estado de aglomeração das partículas, e através do efeito da superfície específica. A interface torna-se mais importante para partículas de pequenos tamanhos, já que partículas pequenas devem aumentar a interação superficial total. Partículas pequenas também têm uma grande tendência a aglomerar-se e a aglomeração das partículas de carga pode aumentar o módulo. Os resultados estão de acordo com Bragg & Held (1974), Radosta (1978), Dolokova (1977) e Tausz et al. (1982).

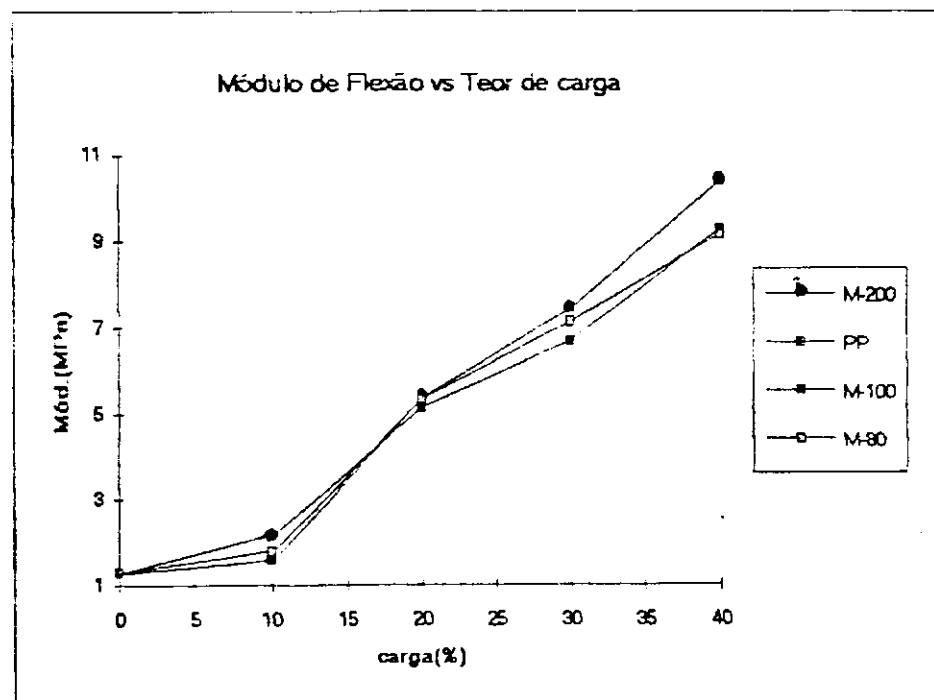


Figura 5 - Influência da granulometria da carga no módulo elástico na flexão de compósitos de PP/Mica.

Os resultados obtidos para a resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo de Young e módulo de flexão, para compósitos de polipropileno mica utilizados nas Figuras 2 - 5, estão apresentados na Tabela 6 (APÊNDICE 2).

A Tabela 3, mostra que o aumento da dureza nos compósitos de polipropileno mica é proporcional à concentração de carga. Isto é devido a carga apresentar uma dureza bem maior que a matriz polimérica. Verifica-se também um leve aumento desta propriedade para os compósitos de polipropileno com mica passada em peneira ABNT nº 200 (diâmetro médio menor que  $75\mu\text{m}$ ), devido a uma maior interação carga-matriz. Manrich et al. (1988) verificaram que uma maior adesão, entre as fases de um compósito, provoca uma maior dureza devido à redução no número de vazios, pois, a presença de um excessivo número de vazios, facilitam a penetração da agulha,

**Tabela 3. Influência da granulometria de carga na dureza de compósitos de polipropileno/mica.**

AMOSTRA	DUREZA (SHORE D)
PP	64,2
PP+10% M-200	66,0
PP+20% M-200	67,9
PP+30% M-200	71,0
PP+40% M-200	71,5
PP+10% M-100	65,2
PP+20% M-100	67,0
PP+30% M-100	70,2
PP+40% M-100	71,3
PP+10% M-80	65,5
PP+20% M-80	67,5
PP+30% M-80	70,0
PP+40% M-80	71,2

Onde:

PP → Polipropileno

M-200 → Mica passada em peneira ABNT n° 200

M.100 → Mica passada em peneira ABNT n° 100

M-80 → Mica passada em peneira ABNT n° 80

### 5.2.2 Caracterização Térmica

Os dados de temperatura de fusão, temperatura de cristalização, variação de entalpia de fusão e grau de cristalinidade, obtidos através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), para os compósitos de polipropileno/mica moldados por compressão, estão mostrados na Tabela 7 (APÊNDICE 2). A partir desta tabela e da Figura 6, observa-se que o grau de cristalinidade atinge valores elevados para teores de carga na faixa de 20 a 30% em peso e diminui à concentrações mais elevadas. Estes resultados são atribuídos a um maior número de impedimentos do crescimento cristalino a teores elevados de carga o que leva a formação de cristais menores e menos perfeitos e resulta num decréscimo do grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade também atinge valores mais elevados para o caso onde a mica foi passada em peneira ABNT n° 80 (diâmetro médio variando de  $180\mu\text{m}$  a  $150\mu\text{m}$ ). Neste caso, ao contrário dos compósitos com mica passada em peneiras ABNT n° 100 e 200 (diâmetro médio variando de  $150\mu\text{m}$  a  $75\mu\text{m}$  e menor que  $75\mu\text{m}$  respectivamente), obtém-se um material com cristais maiores e mais perfeitos, uma vez que o número de núcleos de cristalização é menor.

As curvas de DSC para os compósitos de polipropileno/mica estão apresentadas no APÊNDICE 3.

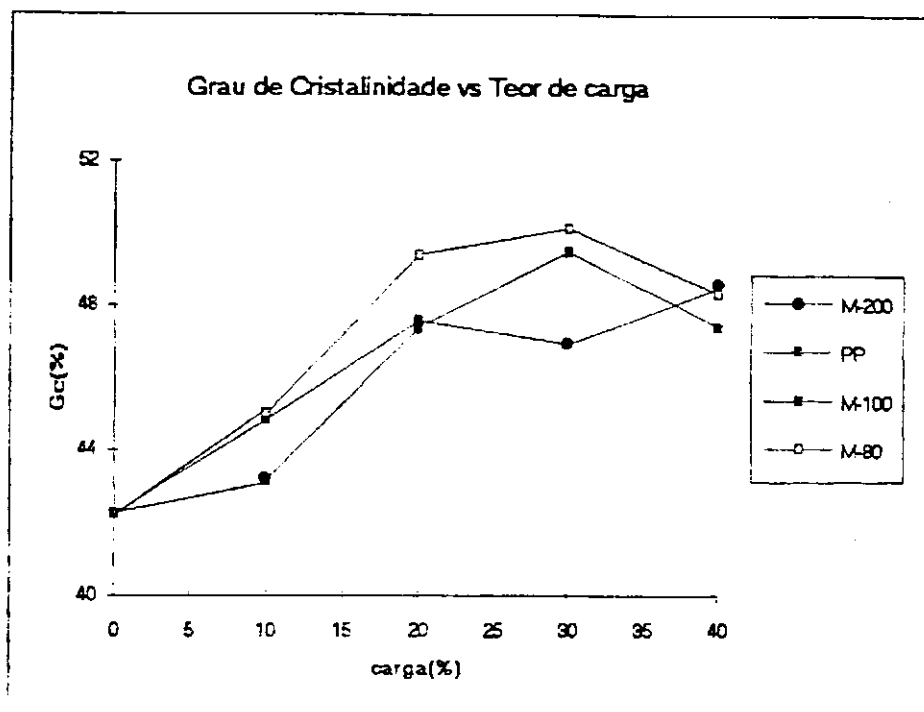


Figura 6 - Influência da granulometria da carga no grau de cristalinidade (determinado por DSC) de compósitos de PP/Mica.

A Figura 7, ilustra a influência do teor e da granulometria da carga na temperatura de cristalização dos compósitos. Observa-se que a mica age como agente nucleante para a cristalização ou seja, provoca um aumento da temperatura de cristalização do polipropileno fazendo com que o mesmo cristalize em temperaturas mais elevadas. Estes resultados estão de acordo com Ibbotson & Sheldon (1979), que mostraram que cargas minerais tais como sílica, argila, talco e mica agem como agentes de nucleação para polímeros semicristalinos, aumentando a velocidade e a temperatura de cristalização do polímero. Verifica-se também um discreto aumento da temperatura de cristalização para compósitos de polipropileno com mica passada em peneira ABNT nº 200 (diâmetro médio de  $75\mu\text{m}$ ), por esta granulometria favorecer uma maior interação carga-matriz e, conseqüentemente, um maior efeito nucleante.

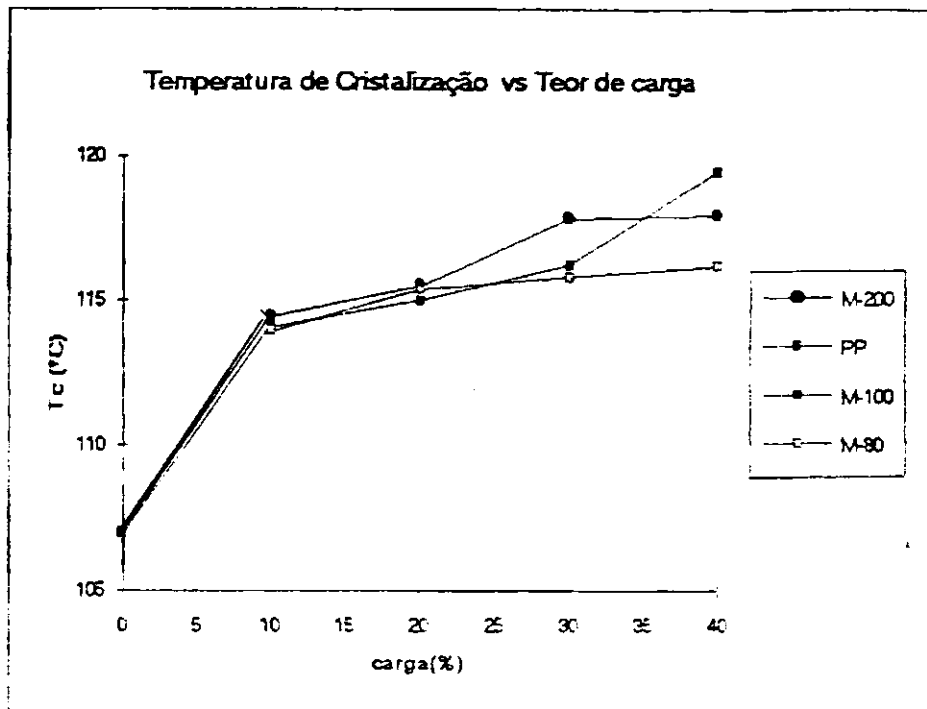


Figura 7 - Influência da granulometria da carga na temperatura de cristalização de compósitos de PP/Mica.

### 5.2.3 Caracterização Termo-Mecânica

O efeito do tamanho de partículas de mica na temperatura de amolecimento Vicat, dos compósitos em estudo, está mostrado na tabela 4. Verifica-se que esta propriedade não variou com o aumento do tamanho de partículas e com teores de carga acima de 10% em peso. Entretanto, com relação ao polímero puro, observa-se um aumento desta temperatura com a incorporação da mica. Isto pode ser atribuído a um aumento na resistência à penetração devido à diminuição na fluência com a incorporação da carga.

**Tabela 4. Influência da granulometria de carga na temperatura de amolecimento Vicat nos compósitos de polipropileno/mica**

AMOSTRA	TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT (°C)
PP	151,0
PP+10% M-200	160,5
PP+20% M-200	160,2
PP+30% M-200	160,3
PP+40% M-200	160,5
PP+10% M-100	161,0
PP+20% M-100	160,5
PP+30% M-100	160,3
PP+40% M-100	160,8
PP+10% M-80	159,5
PP+ 20% M-80	161,2
PP+30% M-80	160,5
PP+40% M-80	160,8

Onde:

PP → polipropileno

M-200 → mica passada em peneira ABNT nº 200

M-100 → mica passada em peneira ABNT nº 100

M-80 → mica passada em peneira ABNT nº 80

### 5.3 Influência do Tratamento Superficial da Carga

A interação polímero-carga é fator predominante no desempenho final de compósitos poliméricos. A baixa resistência mecânica dos compósitos de polipropileno/mica estudados, em relação ao polímero puro, pode ser atribuída a uma fraca interação carga-matriz. É comum utilizar agentes de acoplamento para promover a adesão entre os componentes do compósito. Com base nisso, avaliou-se o efeito do tratamento superficial da carga, com dois agentes de acoplamento do tipo silano, nas propriedades mecânicas e térmicas de compósitos polipropileno/mica moldados por compressão. Uma vez que no estudo anteriormente exposto, que tratava da influência da granulometria da carga nas propriedades finais destes compósitos, verificou-se que melhores resultados foram obtidos com partículas de tamanho médio menor que  $75\mu\text{m}$  (peneira ABNT nº 200), resolveu-se silanizar unicamente a mica com este tamanho de partículas. As propriedades de compósitos polipropileno/mica tratada foram determinadas para teores de carga variando de 10 a 40% em peso para os agentes de acoplamento A-174 e UCARSIL sistema PC1A/PC1B.

### 5.3.1 Caracterização Mecânica

Os resultados obtidos para a resistência à tração na ruptura dos compósitos de polipropileno com mica tratada estão mostrados na Figura 8. Como esperado, os valores da resistência à tração para a carga tratada superficialmente, com os agentes de acoplamento silano A-174 e UCARSIL sistema PC1A/PC1B, são maiores do que os observados para os compósitos com cargas não tratada. O tratamento superficial proporciona uma melhor interação carga-matriz, bem como uma melhor dispersão, proporcionando assim uma maior eficiência na transferência de tensões da matriz para a carga. Observa-se também que esta propriedade atinge valores máximos com a incorporação de 20% em peso de mica tratada

com UCARSIL, pois esse agente de acoplamento é específico para o sistema polipropileno/mica.

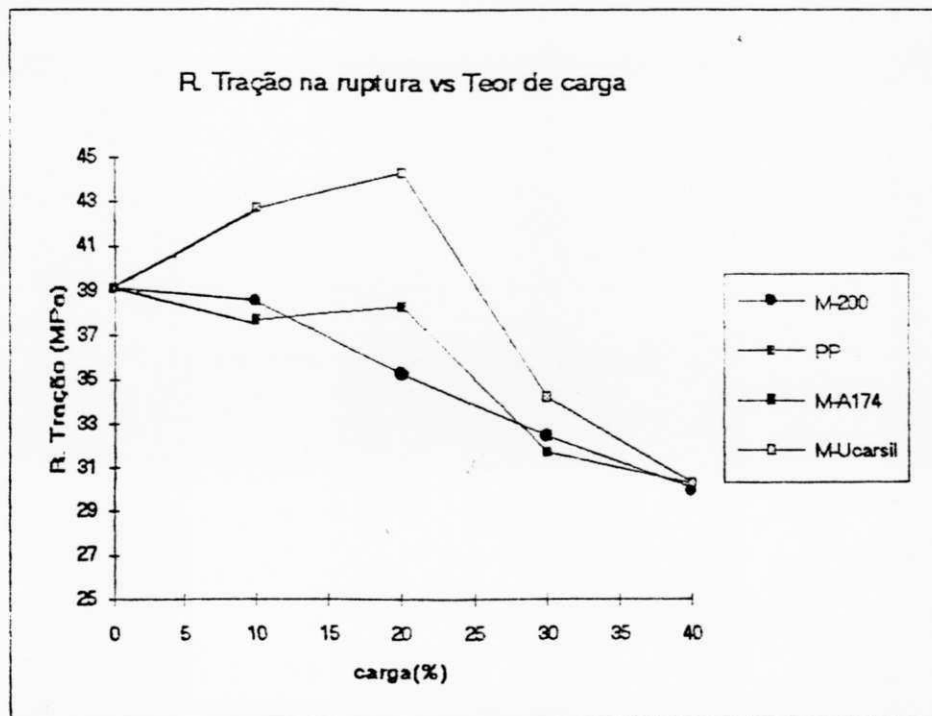


Figura 8 - Influência do tratamento superficial da carga na resistência na ruptura de compósitos de PP/Mica.



A figura 9 mostra o alongamento na ruptura dos compósitos de polipropileno com mica tratada. A mica tratada interage de forma mais eficiente com o polipropileno reduzindo assim, o alongamento máximo do compósito. Esta interação é mais pronunciada para a mica tratada com o UCARSIL. Estes resultados estão de acordo com Dolokova (1977), que estudou a influência da adesão entre a carga e a matriz, nas propriedades mecânicas do polipropileno com cargas minerais. O autor observou que a diminuição da mobilidade da matriz, próxima às partículas de carga, causou uma diminuição do alongamento na ruptura deste material.

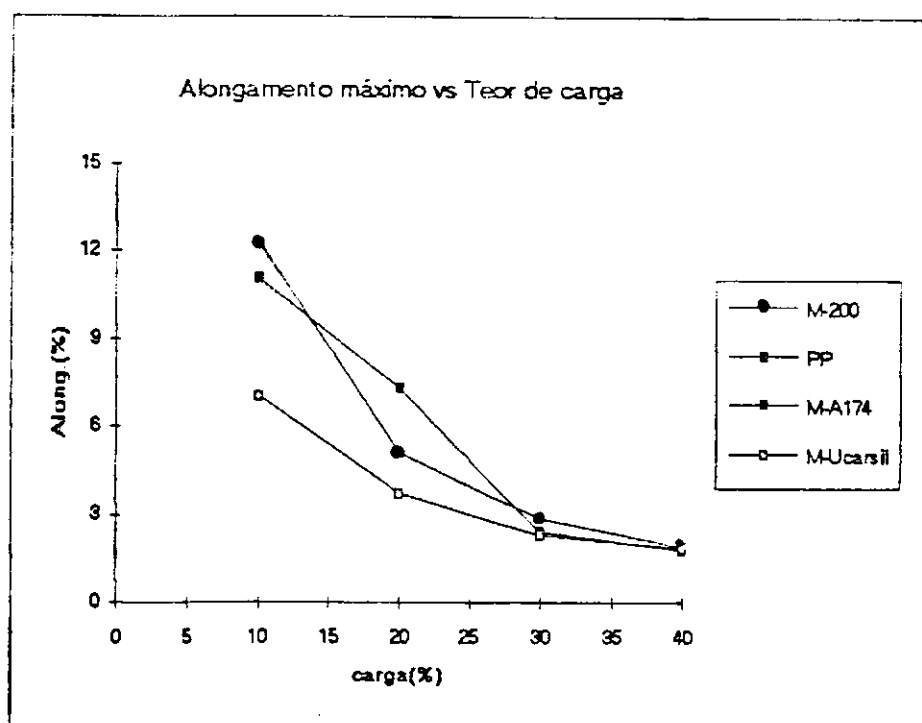


Figura 9 - Influência do tratamento superficial da carga no alongamento na ruptura de compósitos de PP/Mica.

O módulo de Young, ao contrário do alongamento, aumenta quando a interação carga-matriz se torna mais eficiente. Desta forma, verifica-se na Figura 10 que melhores resultados foram obtidos para os compósitos de polipropileno com mica tratada, sendo este efeito mais pronunciado para o UCARSIL.

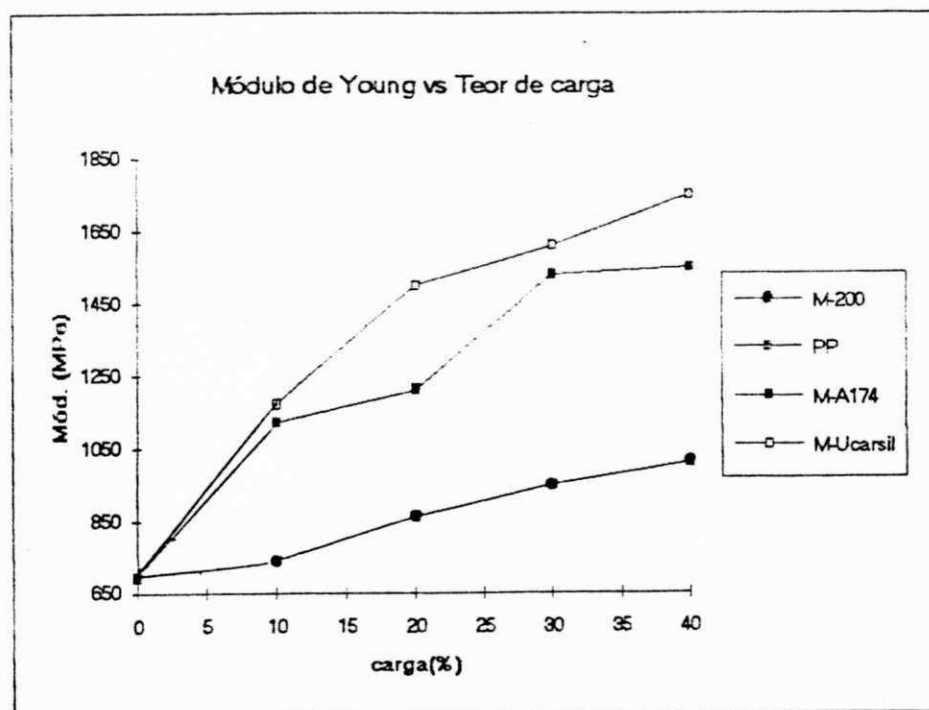


Figura 10 - Influência do tratamento superficial da carga no módulo de Young de compósitos de PP/Mica.

Na Figura 11, observa-se que o módulo de flexão praticamente não sofreu nenhuma alteração com o tratamento superficial da mica. Isto porque nos testes de flexão há um componente compressivo da força aplicada que minimiza os efeitos da interface. Portanto este teste é menos sensível do que o de tração no que se refere a diferenças de adesão entre os componentes do material testado.

Os resultados de resistência à tração, alongamento, módulo de Young e módulo de flexão para os compósitos de polipropileno com mica tratada estão mostrados na Tabela 8 (APÊNDICE 2).

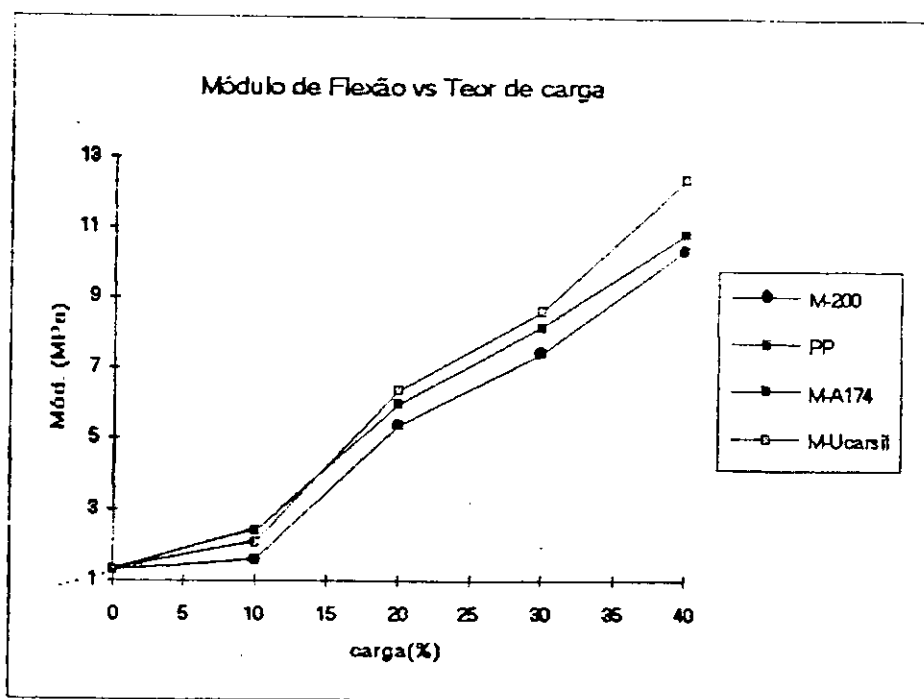


Figura 11 - Influência do tratamento superficial da carga no módulo elástico em flexão de compósitos de PP/Mica.

Como discutido anteriormente, o aumento da dureza com a incorporação da mica é devido à introdução de partículas rígidas em uma matriz dúctil. Observa-se um aumento muito discreto (discutível em relação ao erro experimental) desta propriedade com o tratamento superficial da carga, o que pode ser atribuído a uma melhor interação entre as fases (redução do número de vazios). Os resultados da dureza de compósitos com mica tratada estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Influência do tratamento superficial da carga na dureza de compósitos de polipropileno/mica

AMOSTRA	DUREZA (SHORE D) ±
PP	64,2
PP+10% M-200	66,0
PP+20% M-200	67,9
PP+30% M-200	71,0
PP+40% M-200	70,5
PP+10% M-A174	66,3
PP+20% M-A174	67,0
PP+30% M-A174	71,0
PP+40% M-A174	71,2
PP+10% M-UCARSIL	67,3
PP+20% M-UCARSIL	69,0
PP+30% M-UCARSIL	70,5
PP+40% M-UCARSIL	72,3

Onde:

PP → polipropileno

M-A174 → mica tratada com silano A-174

M-UCARSIL → mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B

### 5.3.2 Caracterização Térmica

Os valores do grau de cristalinidade para os compósitos de polipropileno com mica tratada estão apresentados na Figura 12. Observa-se que o tratamento superficial da mica com agente de acoplamento provocou aumento no grau de cristalinidade do polipropileno para teores de carga de até 20% em peso, sendo o UCARSIL o mais eficiente. Acima de 20% em peso de carga esta propriedade tende a diminuir, visto que as cargas afetam a viscosidade e, portanto, influenciam na difusão de segmentos poliméricos cristalizáveis, podendo causar uma diminuição do tamanho dos cristais, se o fator viscosidade for suficientemente alto para superar o efeito acelerador na velocidade de cristalização provocada pelo agente nucleante.

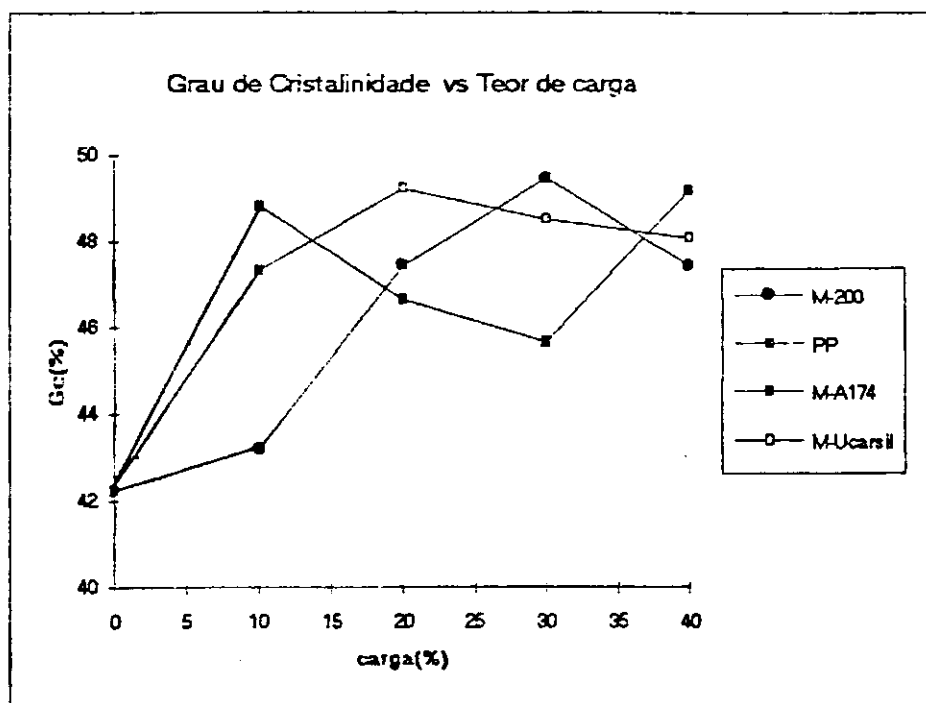


Figura 12 - Influência do tratamento superficial da carga no grau de cristalinidade (determinado por DSC) de compósitos de PP/Mica.

Os dados mostrados na Figura 13 evidenciam, mais uma vez, o efeito nucleante da mica. A adição de mica provoca um aumento considerável na temperatura de cristalização do polipropileno, observado para todos os teores de carga. Verifica-se também que um discreto aumento foi obtido para os compósitos com mica tratada.

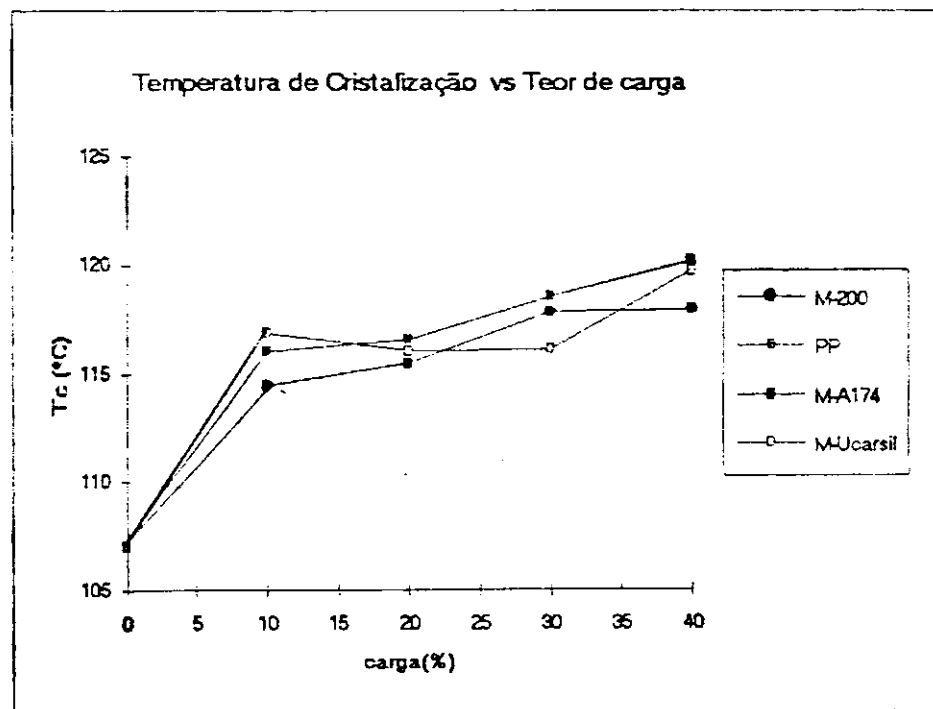


Figura 13 - Influência do tratamento superficial da carga na temperatura de cristalização de compósitos de PP/Mica.

Os valores da temperatura de fusão, temperatura de cristalização, variação de entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos compósitos de polipropileno com mica tratada, estão mostrados na Tabela 9 (APÊNDICE 2). As curvas de DSC estão mostradas no APÊNDICE 3.

## 6. CONCLUSÕES

A influência da granulometria e do tratamento superficial da carga, nos compósitos de polipropileno/mica, foi avaliada através da caracterização mecânica, térmica e termo-mecânica. Os resultados obtidos levaram às seguintes conclusões:

- Os compósitos de polipropileno com mica passada em peneira ABNT nº 200 (diâmetro médio menor que  $75\mu\text{m}$ ) apresentaram melhores propriedades do que aqueles com mica passada em peneiras ABNT nº 80 e 100 (diâmetro médio variando de  $180\mu\text{m}$  a  $150\mu\text{m}$  e de  $150\mu\text{m}$  a  $75\mu\text{m}$ , respectivamente).

- A mica sem tratamento não atuou como agente de reforço ao polipropileno. Este efeito foi verificado através do decréscimo da resistência mecânica do material.

- A carga atuou como agente nucleante para a cristalização do polipropileno, mesmo em teores elevados (de 10 a 40% em peso de carga).

- A mica tratada com o agente de acoplamento silano UCARSIL PC1A/PC1B agiu como reforçante para o polipropileno, quando incorporada em teores de até 20% em peso. Por outro lado, não se verificou efeito reforçante da mica tratada com o A-174.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

1. Realizar análises microestruturais dos compósitos em estudo, visando avaliar a dispersão da carga na matriz, a distância interpartícula e a interação carga-matriz.

2. Verificar o efeito da moldagem por injeção nas propriedades dos compósitos de polipropileno/mica.

3. Estudar o efeito nucleante da mica através da incorporação de até 5% em peso de carga.

4. Realizar estudos complementares das propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânicas nos compósitos de polipropileno/mica.

5. Verificar o efeito da incorporação de mica no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno.

6. Verificar a influência do processamento (tipo e condições) na granulometria final da carga nos compósitos de polipropileno/mica.

7. Fazer análise dinâmico-mecânica (DMA) para os compósitos de polipropileno/mica.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, S. F. Recursos Minerais do Brasil. Vol. 1. Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1973.
- ACOSTA, 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.725-728, 1986.
- ACOSTA, J. L.; OJEDA, M. C.; MORALES, E. & LINARES, A. Morphological, Structural, and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite With Organic Acids. III. Isothermal and Nonisothermal Crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 32, p.4119-4126, 1986.
- ADUR, A.; CONSTABLE, R. & HUMENIK, J. Performance Enhancement in Mica Filled Polypropylene. *Plastics Compounding*, Jan Feb., p.153-159, 1989.
- AGNELLI, J. A. M. & MORGON, C. Síntese e Caracterização de Poliestirenos Modificados Com Elastômeros Termoplásticos. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Vol. 1, p.14-16, 1990.
- AHMED, S. & JONES F. R. A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites. *Journal of Materials Science*, Vol. 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.
- ASTM - Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1990.
- BHATTACHARYA, S. K.; BASU, S. & DE, S. K. Effect of Particle Size on the Mechanical Properties of Poly(vinylchloride) - Copper Particulate Composite. *Journal of Materials Science*. Vol. 13, p.2109-2118, 1978.
- BIGG, D. M. Rheological Behaviour of Highly Filled Polymer Melts. *Polymer Engineering and Science*. Vol. 23, p.206-210, 1983.
- BILLMEYER JR., F. W. Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons, New York, 1978.
- BOAIRA, M. & CHAFFEY, C. Effects of Coupling Agents on Mechanical and Rheological Properties of Mica - Reinforced Polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 17, p.715-718, 1977.

- BOLUK, M. & SCHREIBER, H. Interfacial Interactions and the Properties of Filled Polymers. I. Dynamical-Mechanical Responses. *Polymer Composites*, Vol. 7, p.295-301, 1986.
- BRAGG, T. P. & HELD, M. D. Choosing the Right Talc for Reinforcing Polypropylene. *Plastics Engineering*, p.30-32, 1974.
- BRITO, L. P. & FERREIRA, H. C. Determinação da Área Específica da Fração Fina de Solos Lateríticos da Região Nordeste do Brasil. XXVII Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica. São Paulo, 1983.
- BURDITT, N. Overview of Functional Fillers in Plastics. *Mineral Fillers in Polymers*, p.04-09, 1991.
- BUSIGIN, C.; MARTINEZ, G. M.; WOODHAMS, R. T. & LAHTINEN, R. Factors Affecting the Mechanical Properties of Mica-Filled Polypropylenes. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 23, p.766-770, 1983.
- CAMPBELL, R. W. Characterizing Mineral Fillers for Reinforcing Engineering Thermoplastics. *Plastics Compounding*, Vol. 4, p.31-36, 1981.
- CARVALHO, L.; RABELLO, M.; SOBRINHO, A.; NASCIMENTO, U. & OLIVEIRA, C. Compósitos PE. III. Estudo do Tamanho da Fibra em Compósitos PEAD/Sisal. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, p.430-432, São Paulo, 1991.
- CARVALHO, W. & BRETAS, R. Correlação Morfologia Propriedades Dinâmicas e Mecânicas de Compósitos de Termoplásticos Com Fibras de Carbono. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p.457-459, Campinas, 1988.
- CESSNA, L. C. The Effects of Fiber-Matrix Adhesion in Glass - Reinforced Polypropylene. 2nd AKRON Summit Conference on Polymers. University of AKRON, Ohio, 1971.
- CHEN, T. J. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e uma Correlação Com Algumas Propriedades Tecnológicas. *Cerâmica*, Vol. 20, p.79, 1974.
- CHIANG, W. & YANG, W. Polypropylene Composites. I. Studies of the Effect of Grafting of Acrylic Acid and Silane Coupling Agent on the Performance of Polypropylene-Mica Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 35, p.807-823, 1988.
- CHOW, T. S. The Effect of Particle Shape on the Mechanical Properties of Filled Polymers. *Journal of Materials Science*, Vol. 15, p.1873-1888, 1980.
- COMPOSTELLA, M. The Manufacture and Commercial Applications of Stereoregular Polymers. A. D. Ketley, Ed., Marcel Dekker, New York, Vol. 1, 1967.
- DELPHIN, J. Mineral Fillers in Polymers. p.29-31, 1991.

- DOLOKOVA, V. Effect of Filler Particle Size on the Elastic Modulus of Filled Polypropylene. *International Polymer Science and Technology*. Vol. 4, p.92-93, 1977
- DUARTE, O. Estudo das Propriedades Físicas do Polietileno de Alta Densidade Carregado Com Diatomito. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 1982.
- ECKERT, C. H. & KLINE, C. H. Modified Plastics: the Economics Outlook. *Plastics Compounding*, Vol. 6, p.44-50, 1983.
- FERREIRA, H. C. & SOUZA SANTOS, P. Correlações Lineares Entre Área Específica de Caulins Determinados Por Diversos Métodos Aplicados a alguns Caulins do Nordeste Brasileiro (Estado da Paraíba - Rio Grande do Norte). *Cerâmica*, 18, Vol. 71, p.333, 1972.
- FLINN R. & TROJAN. P. *Engineering Materials and Their Applications*. Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.
- GACHTER, R. & MULLER (Editors). *Plastics Additives Handbook*. Hanser Publishers, Munich, 1985.
- GOMEZ, J. S.; BARBERO, M. A. R.; OTEO, J. L. & VICENTE L. M. Estudio del Sistema Vidno-agente de Acoplamiento - Resina em Materiales Multicomponentes (I). *Revista de Plásticos Modernos*, nº 307, p.60-66, 1982.
- GRIGORIEV, V.; GORDJENKO, V. & TYNNYI, A. Investigation of the Structure and Mechanical Properties of Filled Polypropylene. *Soc. Mat. Sci.*, Vol. 9, p.672, 1973.
- HAGE JR., E. *Compositos e Blendas Poliméricas*. Campinas, 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*. Campinas, p.392-395, 1988.
- HAN, C.; VAN DEN WEGHE, T.; SHETE, P. & HAW, J. Effects of Coupling agents on the Mechanical Properties of Filled Polypropylene. *New York*, p.197-204, 1981
- HARDY, J. The Influence of Mineral Fillers on the Processing and Mechanical Properties of Polypropylene. Ph.D, Thesis, Cranfield Institute of Technology, England, 1983.
- HAWLEY, G. C. Mica-Profits and Problems. 19th. Forum on Geology of Industrial Minerals, 1983.
- IBBOTSON, C. & SHELDON, R. Heterogeneous Crystallization of Polypropylene Terephthalate. *British Polymer Journal*, nº.11, p.146-150, 1979.
- KAMPOURIS, E. & PAPASPYRIDES, C. The Influence of fiber Pretreatment on the Mechanical Properties of Nylon 6,6 Asbestos Composites. II. Interfacial Coating os asbestos

- Fibers With a Thin Film of Nylon 6,6. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33, p.205-213, 1987.
- KARGEN, V.; SOGOLOVA, T. I.; RAPAPORT, N. & KURBANOVA, J. Effect of Artificial Nucleating Agents on Polymers Structure and Properties. *Journal of Polymer Science*. Vol. 16c, p.1609-1617, 1967.
- LANDON, G.; LEWIS, G. & BODEN, G. F. The Influence of Particle Size on the Tensile Strength of Particulate-Filled Polymers. *Journal of Materials Science*. Vol. 12, p.1605-1613, 1977.
- IARANJEIRA, E. Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (Titanato) no Sistema Polipropileno/atapulgita. Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1992.
- LEWIS, T. B. & NIELSEN, L. E. Viscosity of Dispersed and Agglomerated Suspension of Spheres. *Trans. Soc. Rheol.* Vol. 12, p.421-443, 1968.
- LEWIS, T. B. & NIELSEN, L. E. Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 14, p.1449-1471, 1970.
- LUSIS, J.; WOODHAMS, T. T. & XANTHOS, M. The Effect of Flake Aspect Ratio on the Flexural Properties of Mica Reinforced Plastics. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 13, nº 2, p.139-144, 1973.
- MAINE, F. W. & SHEPHERD, P. D. Mica Reinforced Plastics: A Review. *Composites*, p.193-200, 1974.
- MAILL, 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 de 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, p.475-478, 1982
- MANSON, J. A. & SPERLING, L. H. *Polymer blends and Composites*. Plenum Press, London, 1976.
- MANSON, J. A. Interfacial Effects in composites. *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 57, p.1667-1678, 1985.

- MILES, D. C. & BRISTON, J. H. Tecnologia dos Polimeros. Editora da Universidade de São Paulo, 1975.
- MONTE, S. & SUGERMAN, G. Titanate Coupling Agents in Filler Reinforced Thermoplastics. 33rd Annual Technical Conference. Reinforced Plastics Composites Institute the Society of the Plastics Industry, Inc. Bayonne, New York. p.1-5, 1978.
- MOONEY, M. The viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles. Journal of Colloid Science Vol. 6, p.162-170, 1951.
- MUSHACK, R.; LUTTICH, R. & BACHMANN, W. Mineral Fillers in Polymers, p.14-21, 1991.
- NETO, H. L. & PINHÃO, C. M. A. M. Compósito - Panorama e Perspectivas na Brasil. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Vol. 1, p.485-488, 1990.
- NIELSEN, L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Decker, New York, 1974.
- ODIAN, G. G. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- OKUNO, K. & WOODHAMS, R. T. Mica Reinforced Polypropylene. Polymer Engineering and Science, Vol. 15, p.308-315, 1975.
- PINHÃO, C. M. A. M.; PEITER, C. C. & NETO, H. L. Compósitos de Matriz Polimérica: Panorama e Perspectivas no Brasil. II Simpósio Latinoamericano de Polímeros. p.1190-1194. México, 1990.
- RABELLO, M. Comportamento Físico de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita. Um Estudo Comparativo. Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1989.
- 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.
- RADOSTA, J. Handbook of Fillers and Reinforcements, (Katz, H. & Milewski, J., editors), Van Nostrand Reinhold, cap.9, 1978.
- RAJ, R. V.; KOKTA, B. V.; MALDAS, D. & DANEALT, C. Use of Wood Fibers in Thermoplastics. VII. The Effect of Coupling Agents in Polyethylene- Wood Fibers Composites. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 37, p.1080-1103, 1989.
- RAMOS, M. A.; BERNA, M. & VIGO, J. P. M. Effect of Talc Surface Treatment on the Mechanical Properties of Composites Based on PP/LDPE Blend Matrices. Polymer Engineering and Science, Vol. 31, 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.
- RICHARDSON, M. O. Polymer Engineering Composites. Applied Science Publishers, London, 1977.
- ROSSI, R. A. O Desempenho de Espécies Mínerais em Promover Características de Reforço aos Termoplásticos. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, p.454-459, 1991.
- RYBNIKAR, F. Interactions in the System Isotactic Polypropylene-Calcite. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 42, p.2727-2737, 1991.
- SAIHU, S. & BROUTMAN, L. J. Mechanical Properties of Particulate Composites. Polymer Engineering and Science, Vol. 12. p.91-100. 1972.
- SCHREIBER, H. P.; WERTHEIMER, M. R. & LAMBLA, M. Surface Interactions and Some Properties of Filled Polymers. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 27, p.2269-2280, 1982.
- SHANCHAGRIN, B.; FISA, B. & PAVIS, B. Degradation of Mica During Processing With Polypropylene: Influence of Mechanical Properties. ANTEC, p.683-686, 1984.
- SHANKAR, D.; SADHAN, K. DE & DIPAK, K. Effects of Silano Coupling Agents on Mica-Filled Styrene-Butadiene Rubber. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 37, p.1449-1464, 1989.
- SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de Argilas. Vol. I. Editora Edgard Blucher Ltda. e Editora da USP, São Paulo, 1975.
- TAUSZ, S. & CHAFFEY, C. Ultrasonically Delaminated and Coarse Mica Particles as Reinforcements for Polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, p.4493-4500, 1982.
- THEOCARIS, P. S. The Unfolding Model for the Representation of the Mesophase Layer in Composites. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, p.621-645, 1985.
- TROTIGNON, J. P. Mechanical Reinforcing Effect of Mineral Fillers in Polymers. Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, p.391-398, 1991.
- VICK, S. C. Organosilicon Chemicals in Mica-Filled Polyolefins: Improvements in Heat Aging. 39th. Annual Conference Institute. The Society of the Plastics Industry, 1984.
- VU-KHAN, T. Fracture Behaviour of Mica-Reinforced Polypropylene. Effects of Coupling Agent, Flake Orientation and Degradation. Polymer Composites, Vol. 7, p.219-223, 1986.

YOUNGMAN, E. A. & BOOR JR., J. *Syndiotactic Polypropylene*. Vol. 2, A. Peterlin, M. Goodman, S. Okamura, B. H. Zimm, and H. F. Mark, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1967.

## 9. APÊNDICES

### APÊNDICE 1 - Informações sobre a mica

Mica é a designação dada a um grupo de silicatos de alumínio e outros metais, cristalizado no sistema monoclinico, com a característica da clivagem basal paralela, permitindo uma fácil separação em lâminas finas. A maior parte delas contém 4 a 6% de água constitucional eliminável em temperaturas entre 500 e 1000°C.

As micas ocorrem em rochas magnéticas, metamórficas e sedimentares, em concentrações muito variáveis, mas sua exploração industrial é feita predominantemente nos pegmatitos.

Por causa da cristalização muito lenta e da presença de vapor d'água, os minerais neles contidos apresentam-se em cristais bem desenvolvidos, permitindo uma separação fácil dos constituintes mineralógicos.

A mica moscovita ( $K_2 O \cdot 3Al_2 O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2 O$ ) é a variedade mais largamente usada e a que se apresenta com melhor transparência, maior resistência dielétrica e maior perfeição de clivagem, podendo ser facilmente separada em palhetas ínfimas. Sua dureza varia de 2 a 2,5 na escala Mohs, o peso específico está entre 2,8 e 3,1 g/cm<sup>3</sup>, e o índice de refração entre 1,56 e 1,60.

A resistência máxima ao calor atinge 525°C e a resistência dielétrica, a 20°C, é 3250 a 6250.

A moagem da mica não é problema fácil por causa da sua elasticidade e pouca dureza; quando se procura fazer a moagem, as palhetas deslizam umas sobre as outras sem se desagregarem, como se estivessem lubrificadas. O processo por via úmida obtém produtos melhores e de maior preço (Abreu, 1973).



APÊNDICE 2. Tabelas dos resultados da caracterização mecânica e térmica de compósitos de polipropileno/mica.

Tabela 6. Influência da granulometria de carga nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/mica.

AMOSTRA	R.T. (MPa)	ALONG. (%)	M.Y (MPa)	M.F. (GPa)
PP	39,59	154	690	1.30
PP+10% M-200	38,39	12,24	740	1,57
PP+20% M-200	35,29	5,09	860	5,37
PP+30% M-200	32,51	3,10	950	7,43
PP+40% M-200	30,27	2,04	1010	10,39
PP+10% M-100	37,63	8,00	1040	2,17
PP+20% M-100	33,77	3,94	1200	5,24
PP+30% M-100	30,88	1,97	1190	6,80
PP+40% M-100	25,12	1,98	1210	9,27
PP+10% M-80	35,87	8,48	1030	1,85
PP+20% M-80	31,59	4,43	1160	5,35
PP+30% M-80	26,19	2,22	1190	7,06
PP+40% M-80	25,00	1,82	1190	9,18

Onde:

R.T. → resistência à tração na ruptura

ALONG. → alongamento na ruptura

M.Y. → módulo de Young

M.F. → módulo de flexão

PP → polipropileno

M-200 → mica passada em #ABNT nº200

M-100 → mica passada em #ABNT nº100

M-80 → mica passada em #ABNT nº 80.

Tabela 7. Influência da granulometria de carga nas propriedades térmicas de compósitos de polipropileno/mica

AMOSTRA	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta^f H(am)$ (J/g)	G <sub>c</sub> (%)
PP	159,5	108,0	69,27	42,0
PP+10% M-200	161,7	114,5	71,27	43,2
PP+20% M-200	160,5	115,5	78,23	47,4
PP+30% M-200	160,1	117,8	81,59	49,5
PP+40% M-200	160,0	118,0	78,25	47,4
PP+10% M-100	160,3	114,1	74,00	44,9
PP+20% M-100	159,8	115,0	78,53	47,6
PP+30% M-100	159,2	116,2	77,43	47,0
PP+40% M-100	159,5	119,5	79,98	48,5
PP+10% M-80	160,8	114,0	74,32	45,1
PP+20% M-80	158,9	114,3	81,45	49,4
PP+30% M-80	158,7	115,8	82,66	50,1
PP+40% M-80	158,5	116,2	79,73	48,3

Onde:

T<sub>m</sub> → Temperatura de fusão da amostra

T<sub>c</sub> → Temperatura de cristalização da amostra

$\Delta^f H(am)$  → Variação de entalpia de fusão da amostra

G<sub>c</sub> → Grau de cristalinidade

PP → Polipropileno

M-200 → Mica passada em peneira ABNT n° 200

M-100 → Mica passada em peneira ABNT n° 100

M-80 → Mica passada em peneira ABNT n° 80

Gc → Grau de cristalinidade

PP → Polipropileno

M-200 → Mica passada em peneira ABNT n° 200

M-100 → Mica passada em peneira ABNT n° 100

M-80 → Mica passada em peneira ABNT n° 80

Tabela 8. Influência do tratamento superficial da carga nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/mica

AMOSTRA	R.T. (MPa)	ALONG. (%)	M.Y. (MPa)	M.F. (GPa)
PP	39,59	154	690	1,30
PP+10% M-200	38,39	12,24	740	1,57
PP+20% M-200	35,29	5,09	860	5,37
PP+30% M-200	32,51	3,10	950	7,43
PP+40% M-200	30,27	2,04	1010	10,39
PP+10% M-A174	37,95	11,30	1120	2,38
PP+20% M-A174	38,31	7,42	1210	5,98
PP+30% M-A174	31,95	2,56	1530	8,17
PP+40% M-A174	30,24	1,78	1540	10,66
PP+10% M-UCARSIL	42,67	7,03	1203	2,08
PP+20% M-UCARSIL	44,32	3,86	1520	6,34
PP+30% M-UCARSIL	34,70	2,31	1630	8,62
PP+40% M-UCARSIL	31,44	1,85	1750	12,24

Onde:

R.T. → Resistência à tração na ruptura

ALONG. → Alongamento na ruptura

M.Y. → Módulo de Young

M.F. → Módulo de flexão

PP → polipropileno

M-200 → Mica passada em peneira ABNT nº 200

M-A174 → Mica tratada com agente de acoplamento silano A-174

M- UCARSIL → Mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B

Tabela 9. Influência do tratamento superficial da carga nas propriedades térmicas de compósitos de polipropileno/mica

AMOSTRA	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta^l H(am)$ (J/g)	G <sub>c</sub> (%)
PP	159,5		108,0	69,27
PP+10% M-200	161,7	114,5	71,27	43,2
PP+20% M-200	160,5	115,5	78,23	47,4
PP+30% M-200	160,1	117,8	81,59	49,5
PP+40% M-200	160,0	118,0	78,25	47,4
PP+10% M-A174	160,6	116,0	80,52	48,8
PP+20% M-A174	160,7	116,6	76,94	46,7
PP+30% M-A174	160,8	118,5	75,31	45,7
PP+40% M-A174	160,2	120,2	81,15	49,2
PP+10%M-UCARSIL	160,7	116,9	78,10	47,4
PP+20%M-UCARSIL	160,4	115,7	82,19	49,8
PP+30%M-UCARSIL	159,9	116,8	80,00	48,5
PP+40%M-UCARSIL	160,1	119,7	79,32	48,1

Onde:

T<sub>m</sub> → Temperatura de fusão da amostra

T<sub>c</sub> → Temperatura de cristalização da amostra

$\Delta^l H(am)$  → Variação de entalpia de fusão da amostra

Gc → Grau de cristalinidade da amostra

PP → Polipropileno

M-200 → Mica passada em peneira ABNT nº 200

M-A174 → Mica tratada com silano A-174

M-UCARSIL → Mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B

### APÊNDICE 3 - Curvas de DSC para os compósitos de polipropileno/mica.

Onde:

AM.A1 → Polipropileno + 10% de mica passada em # ABNT nº200

AM.A2 → Polipropileno + 20% de mica passada em # ABNT nº 200

AM.A3 → Polipropileno + 30% de mica passada em # ABNT nº 200

AM.A3 → Polipropileno + 40% de mica passada em # ABNT nº 200

AM.B1 → Polipropileno + 10% de mica passada em # ABNT nº 100

AM.B2 → Polipropileno + 20% de mica passada em # ABNT nº 100

AM.B3 → Polipropileno + 30% de mica passada em # ABNT nº 100

AM.B4 → Polipropileno + 40 % de mica passada em # ABNT nº 100

AM.C1 → Polipropileno + 10% de mica passada em # ABNT nº 80

AM.C2 → Polipropileno + 20% de mica passada em # ABNT nº 80

AM.C3 → Polipropileno + 30% de mica passada em # ABNT nº 80

AM.C4 → Polipropileno + 40% de mica passada em # ABNT nº 80

AM.D1 → Polipropileno + 10% de mica tratada com silano A-174

AM.D2 → Polipropileno + 20% de mica tratada com silano A-174

AM.D3 → Polipropileno + 30% de mica tratada com silano A-174

AM.D4 → Polipropileno + 40% de mica tratada com silano A-174

AM.E1 → Polipropileno + 10% de mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B

AM.E2 → Polipropileno + 20% de mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B

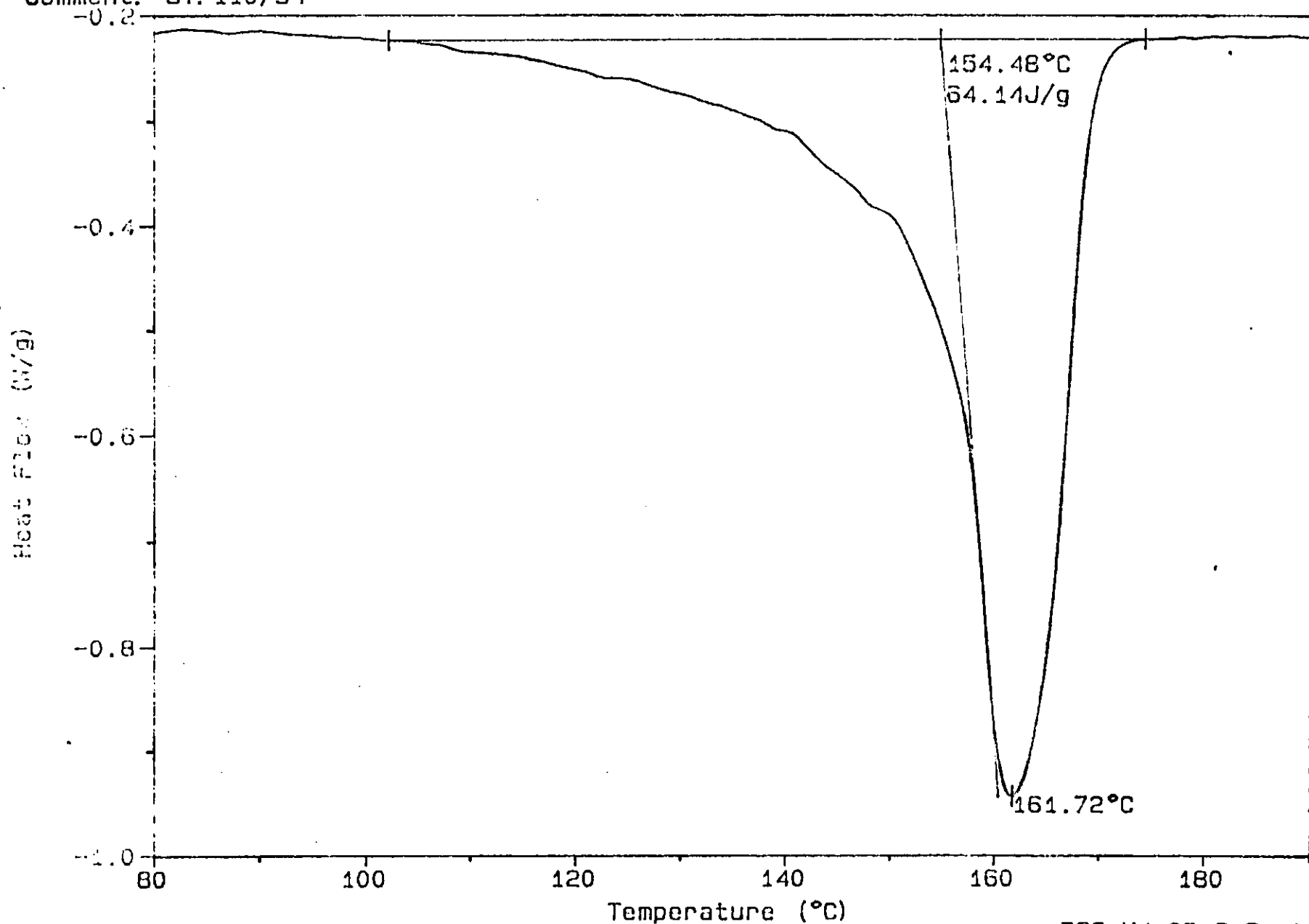
AM.E3 → Polipropileno + 30% de mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B

AM.E4 → Polipropileno + 40% de mica tratada com UCARSIL PC1A/PC1B.

Sample: AM.A1  
Size: 5.7510 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST: 110/94

DSC

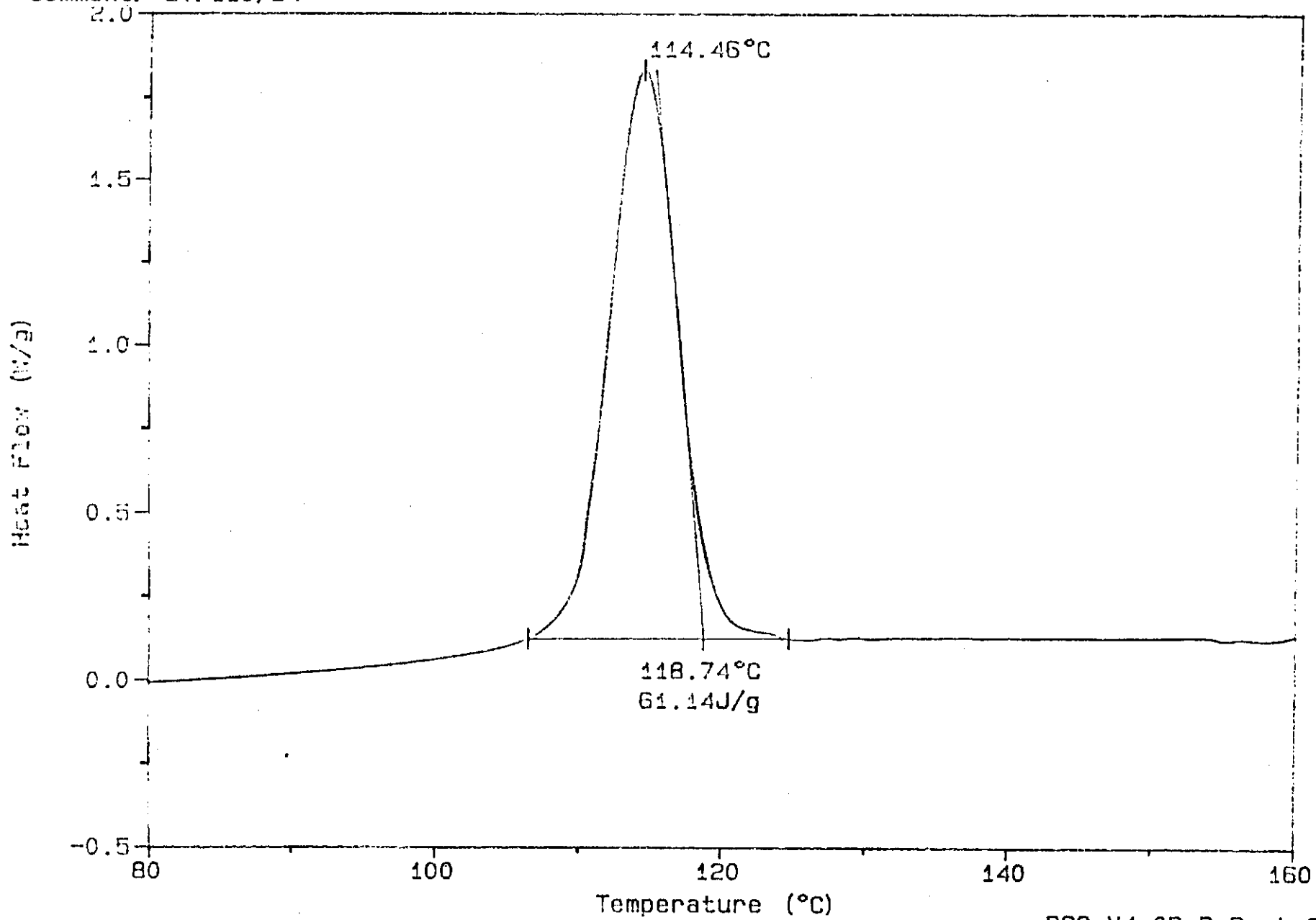
File: ST110.01  
Operator: MARCIA  
Run Date: 21-Jun-94 14:11



Sample: AM.A1  
Size: 5.7510 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST: 110/94

DSC

File: ST110.01  
Operator: MARCIA  
Run Date: 21-Jun-94 14:11

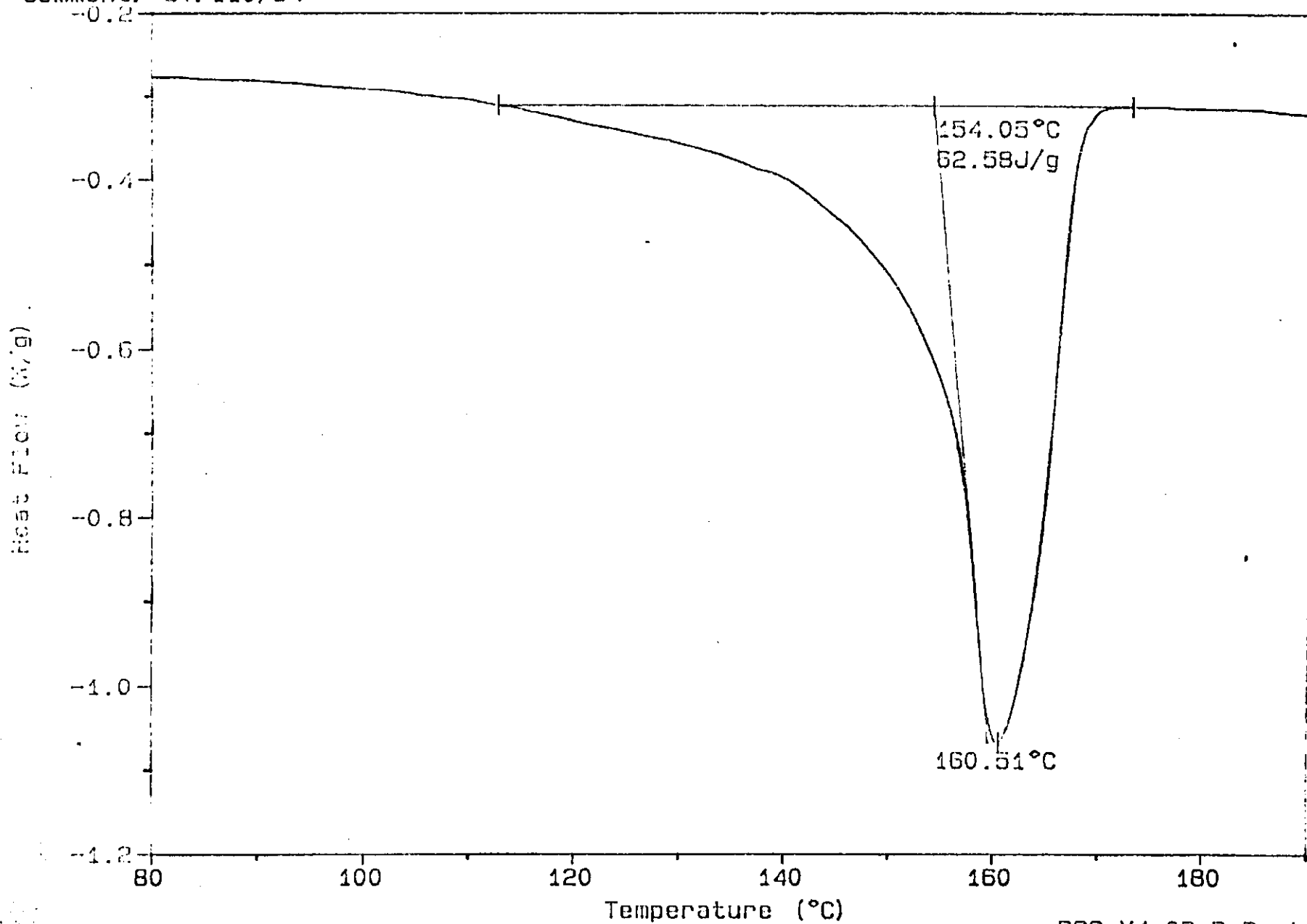




Sample: AM.A2  
Size: 5.9260 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST: 110/94

DSC

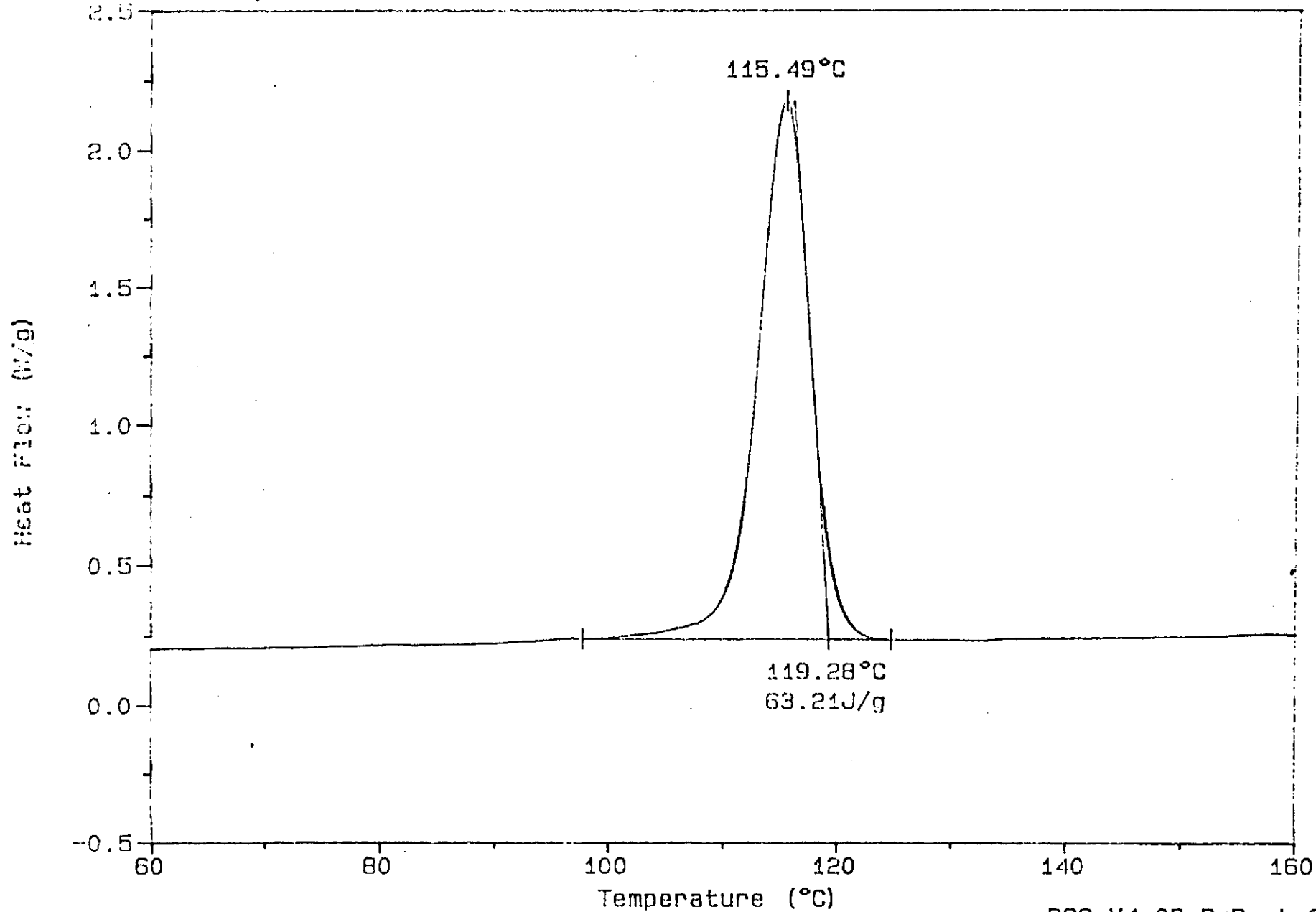
File: ST110.02  
Operator: MARCIA  
Run Date: 21-Jun-94 16:09



Sample: AM.A2  
Size: 5.9260 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST: 110/94

DSC

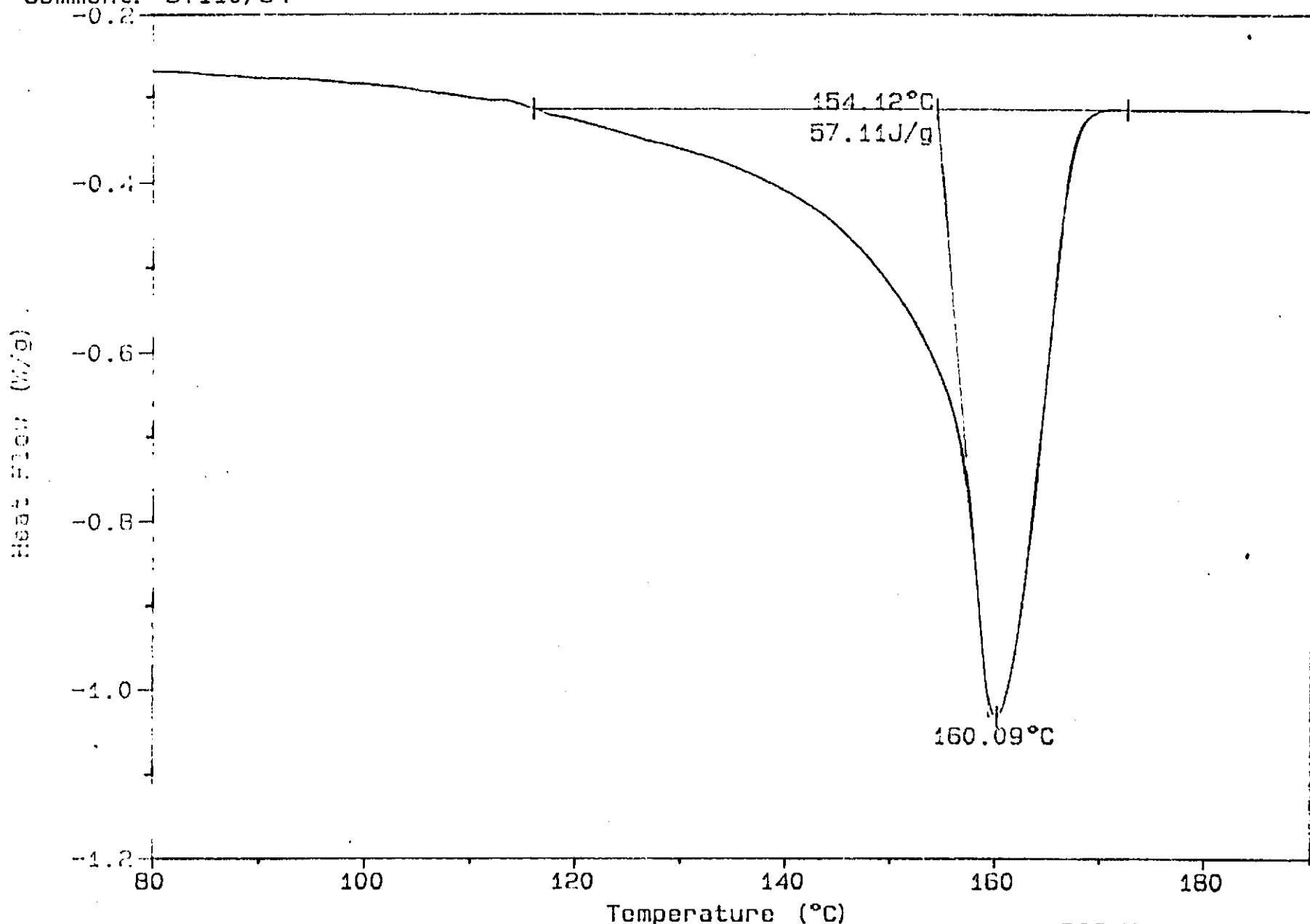
File: ST110.02  
Operator: MARCIA  
Run Date: 21-Jun-94 16:09



Sample: AM.A3  
Size: 5.9680 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

# DSC

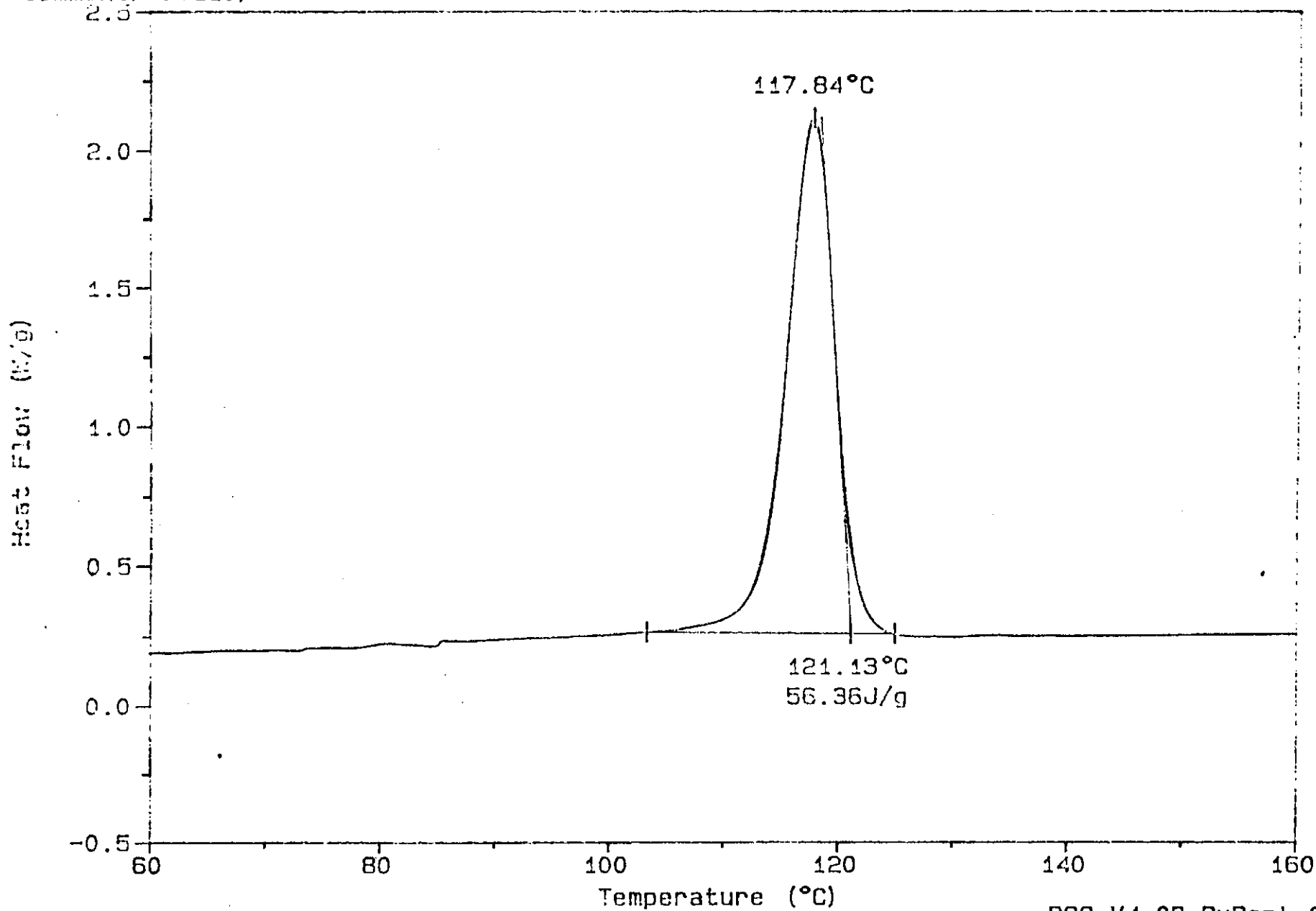
File: ST110.03  
Operator: MARCIA  
Run Date: 22-Jun-94 15:28



Sample: AM.A3  
Size: 5.9680 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

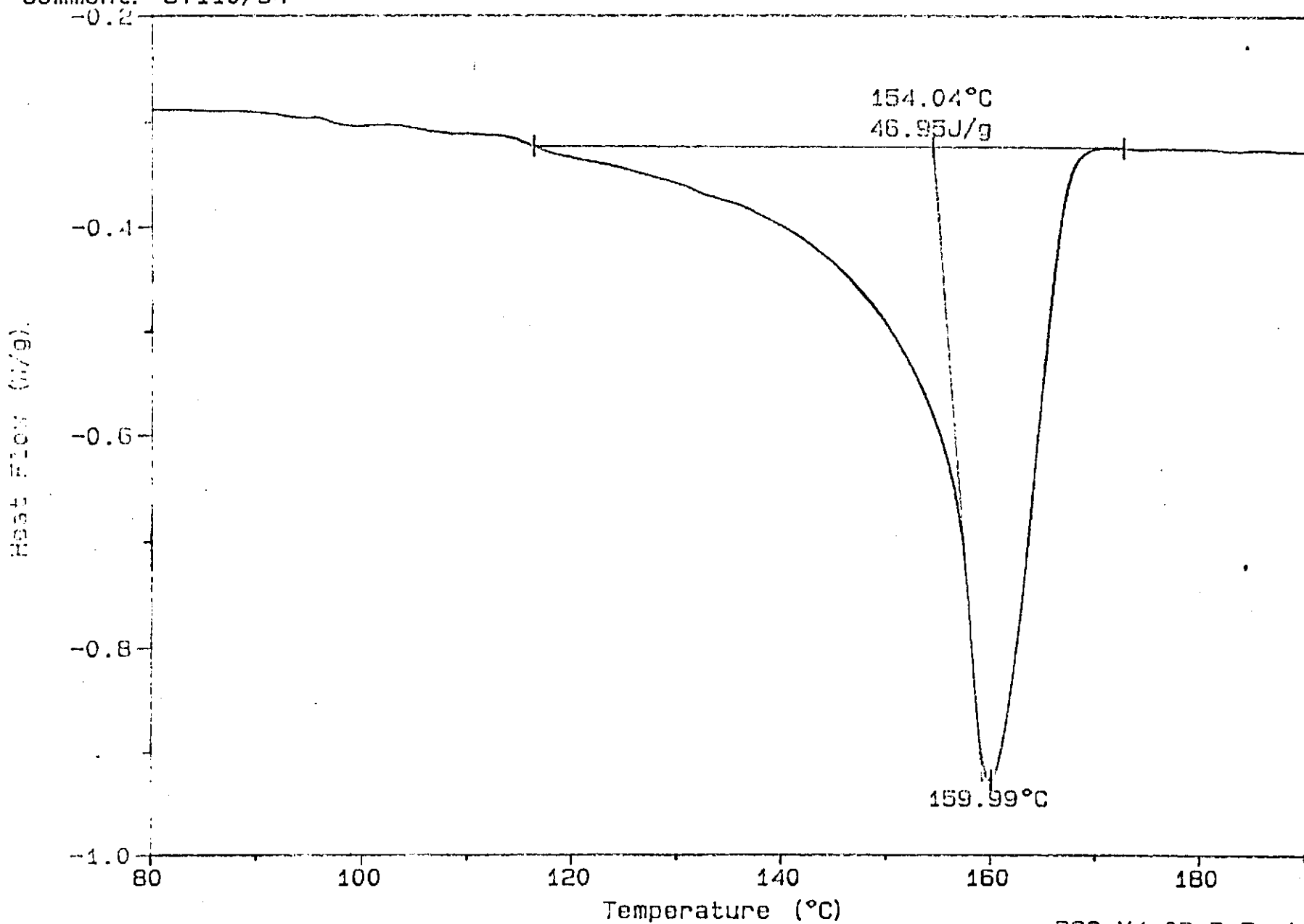
File: ST110.03  
Operator: MARCIA  
Run Date: 22-Jun-94 15:28



Sample: AM.A4  
Size: 5.9400 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

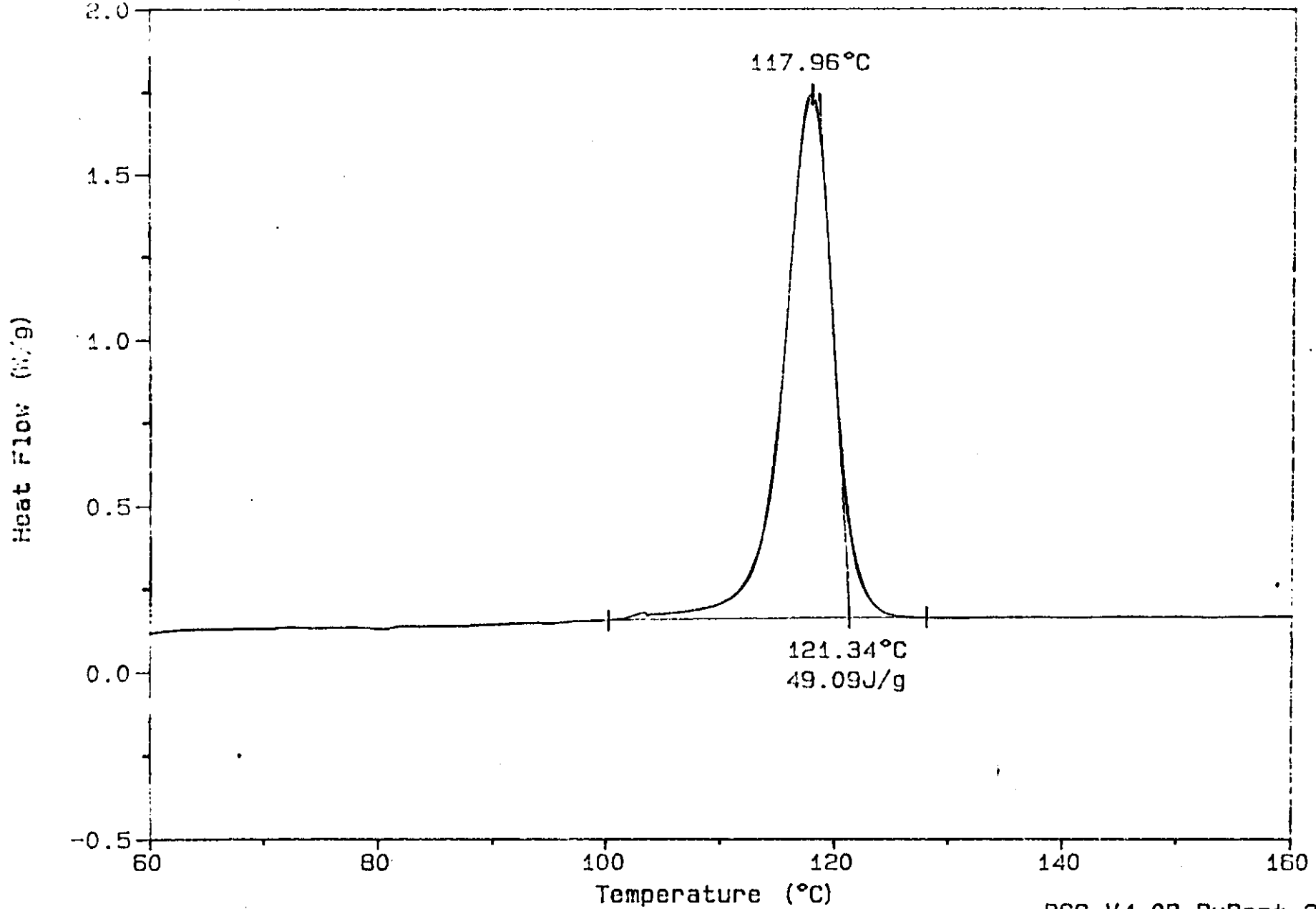
File: ST110.04  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 08:55



Sample: AM.A4  
Size: 5.9400 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

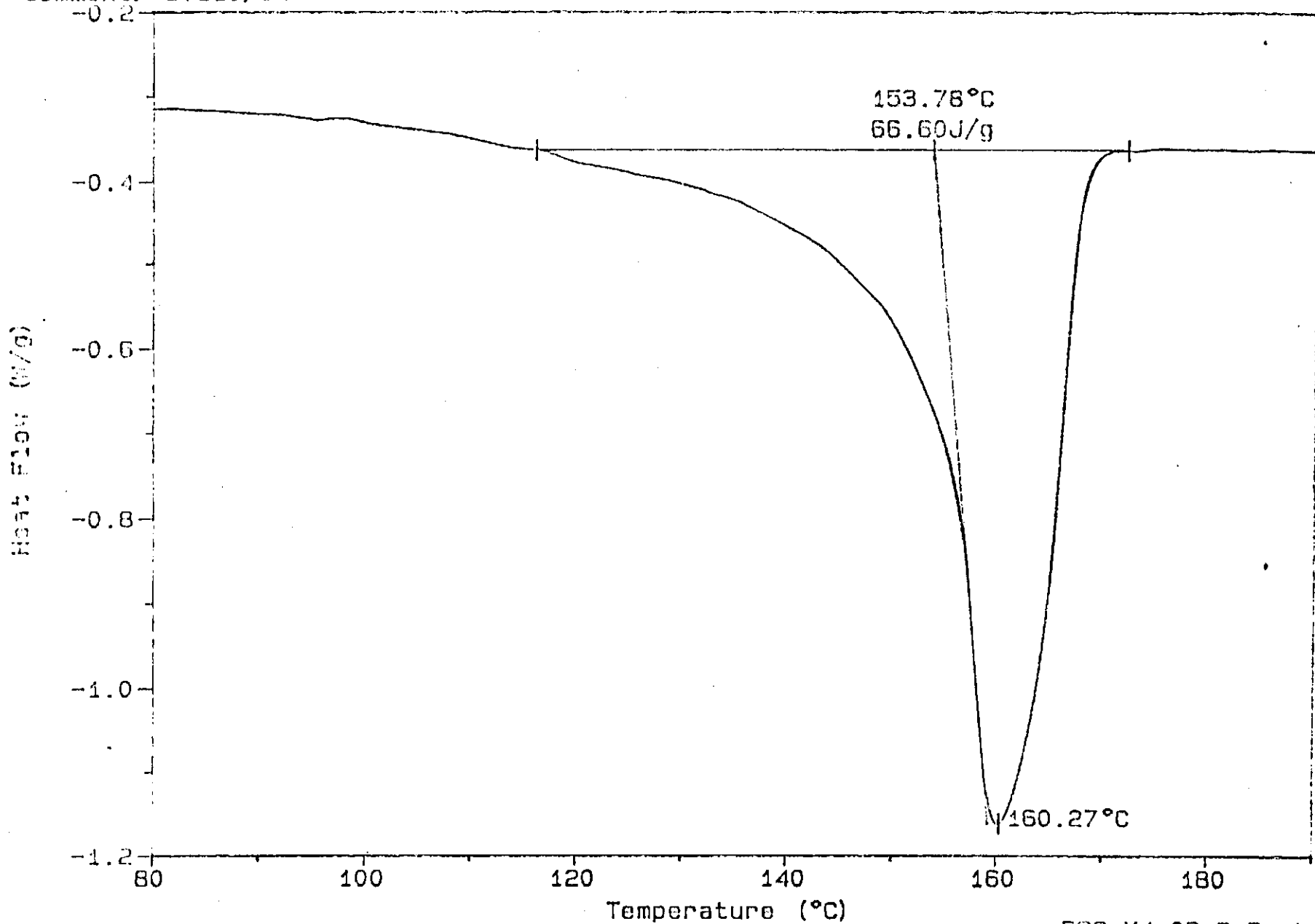
File: ST110.04  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 08:55



Sample: AM.B1  
Size: 5.1870 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

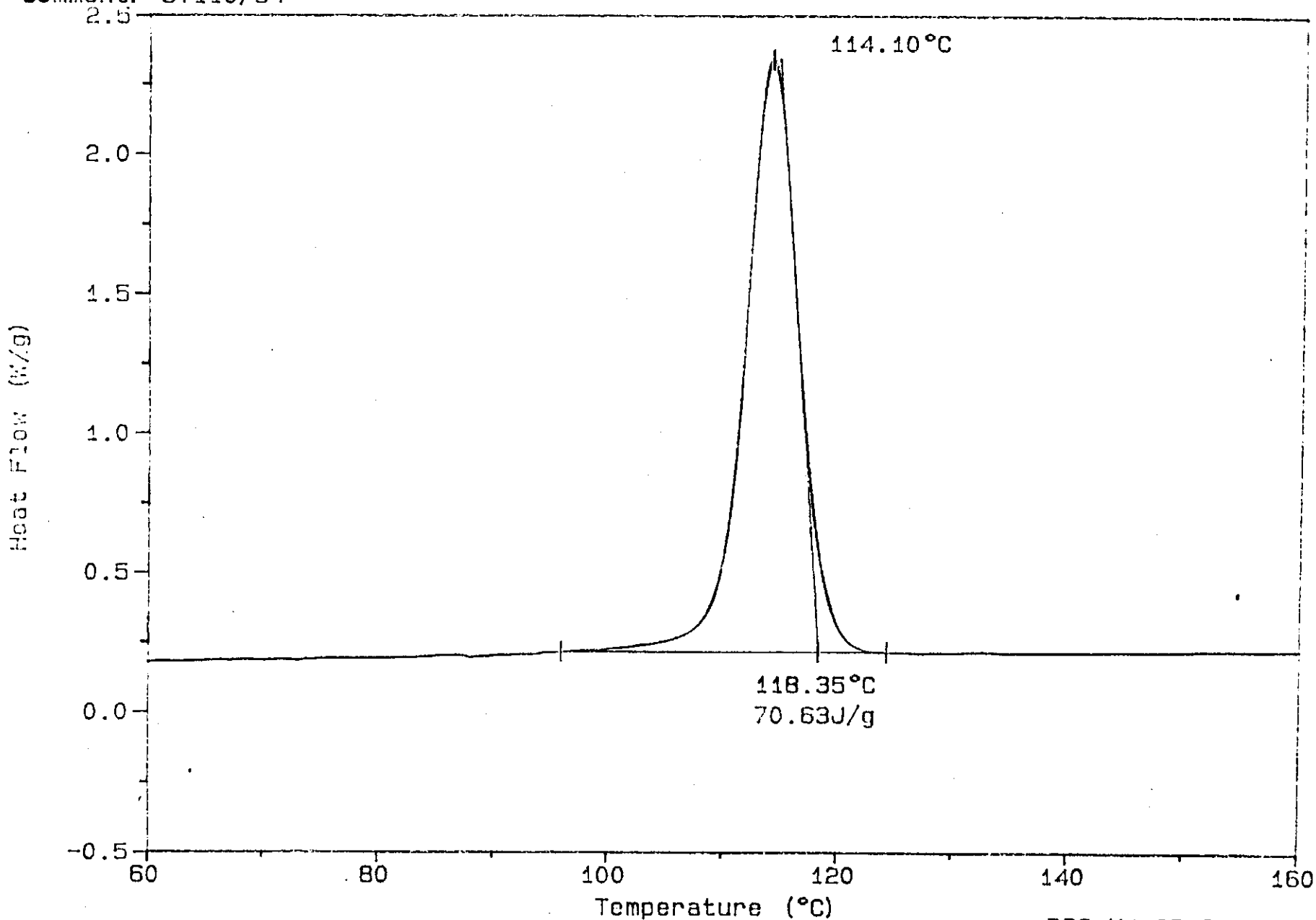
File: ST110.05  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 11:06



Sample: AM.B1  
Size: 5.1870 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

File: ST110.05  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 11:06



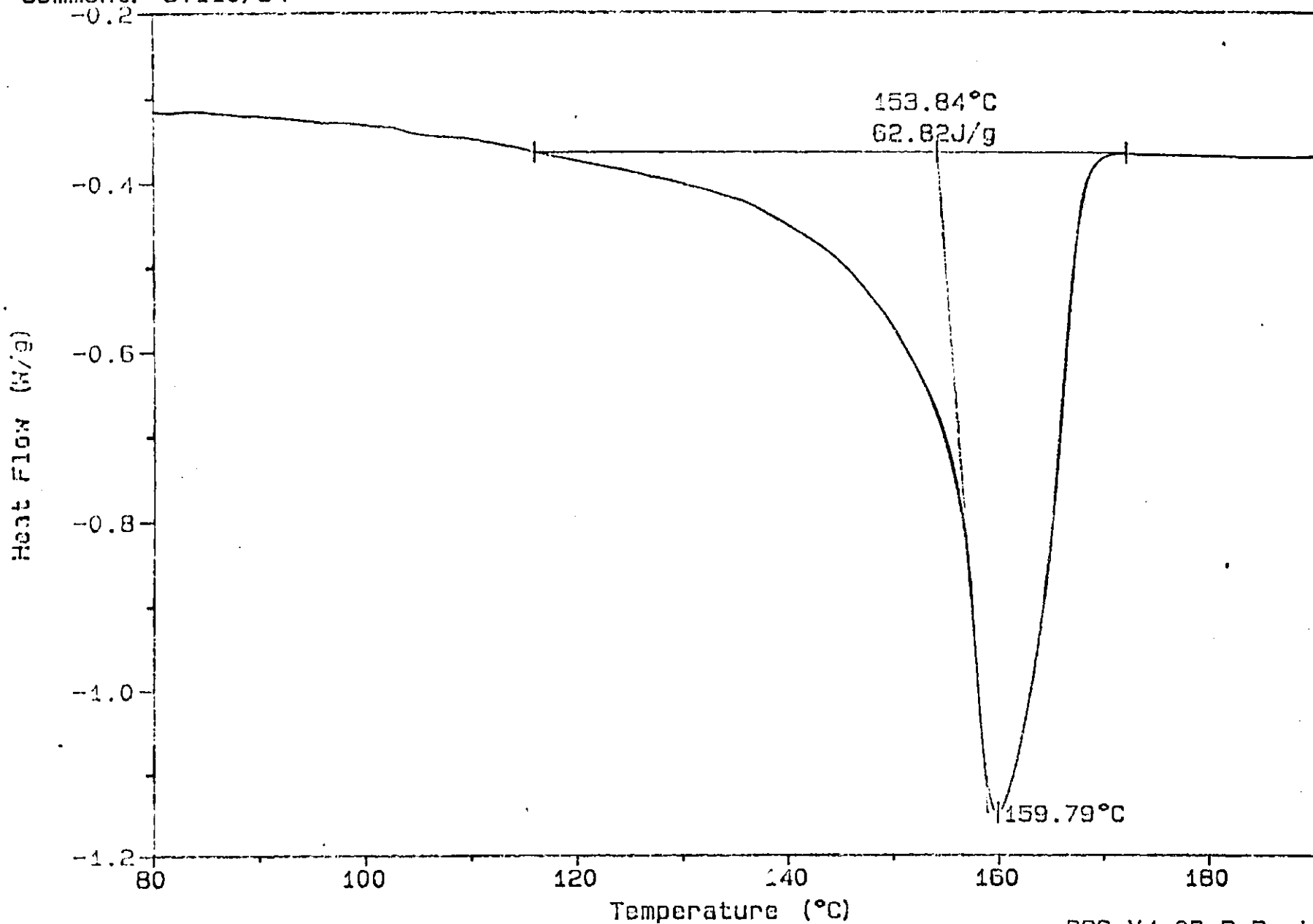
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
BIBLIOTECA / FARMACIA



Sample: AM.B2  
Size: 5.7440 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

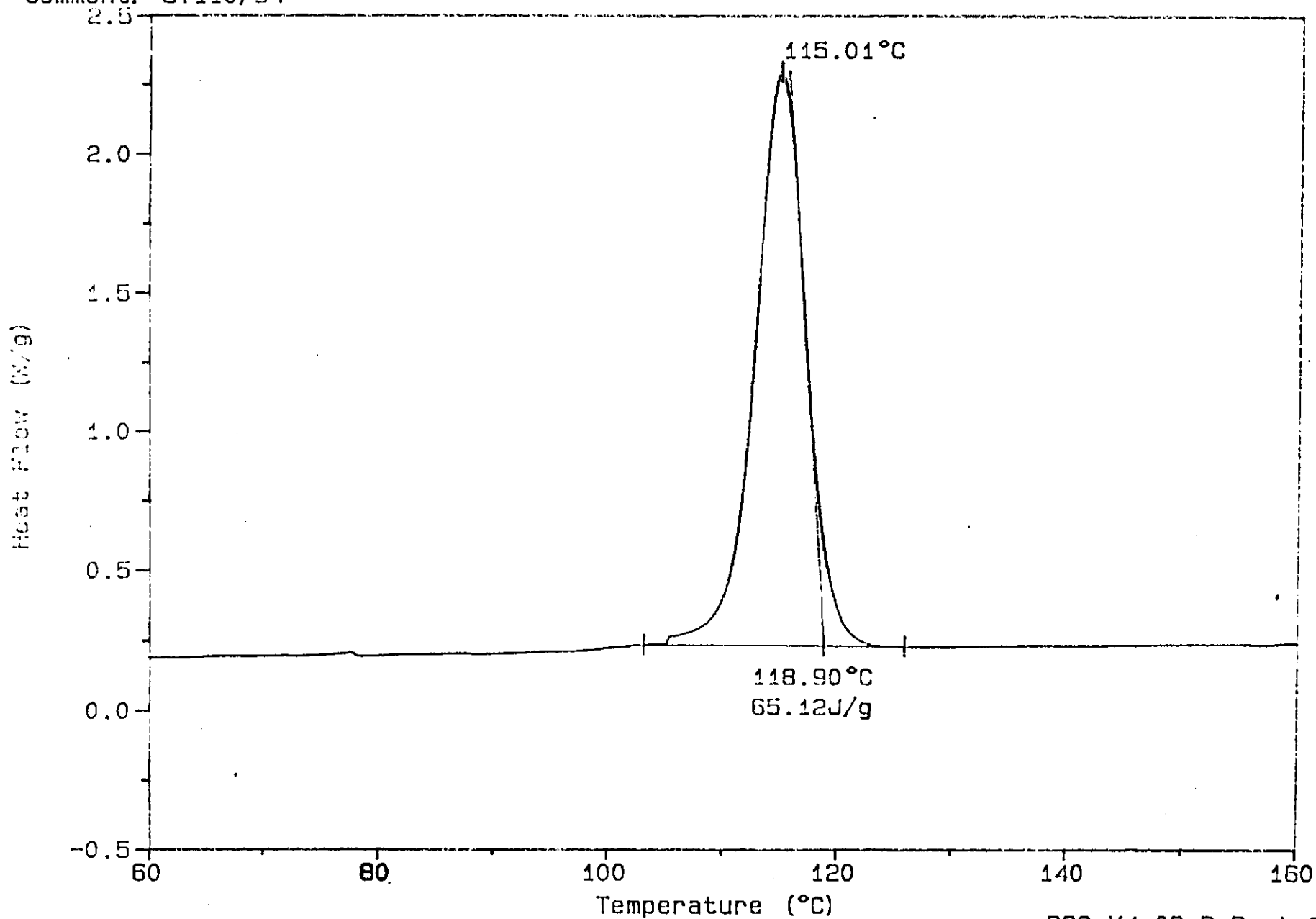
File: ST110.06  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 12:20



Sample: AM.B2  
Size: 5.7440 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

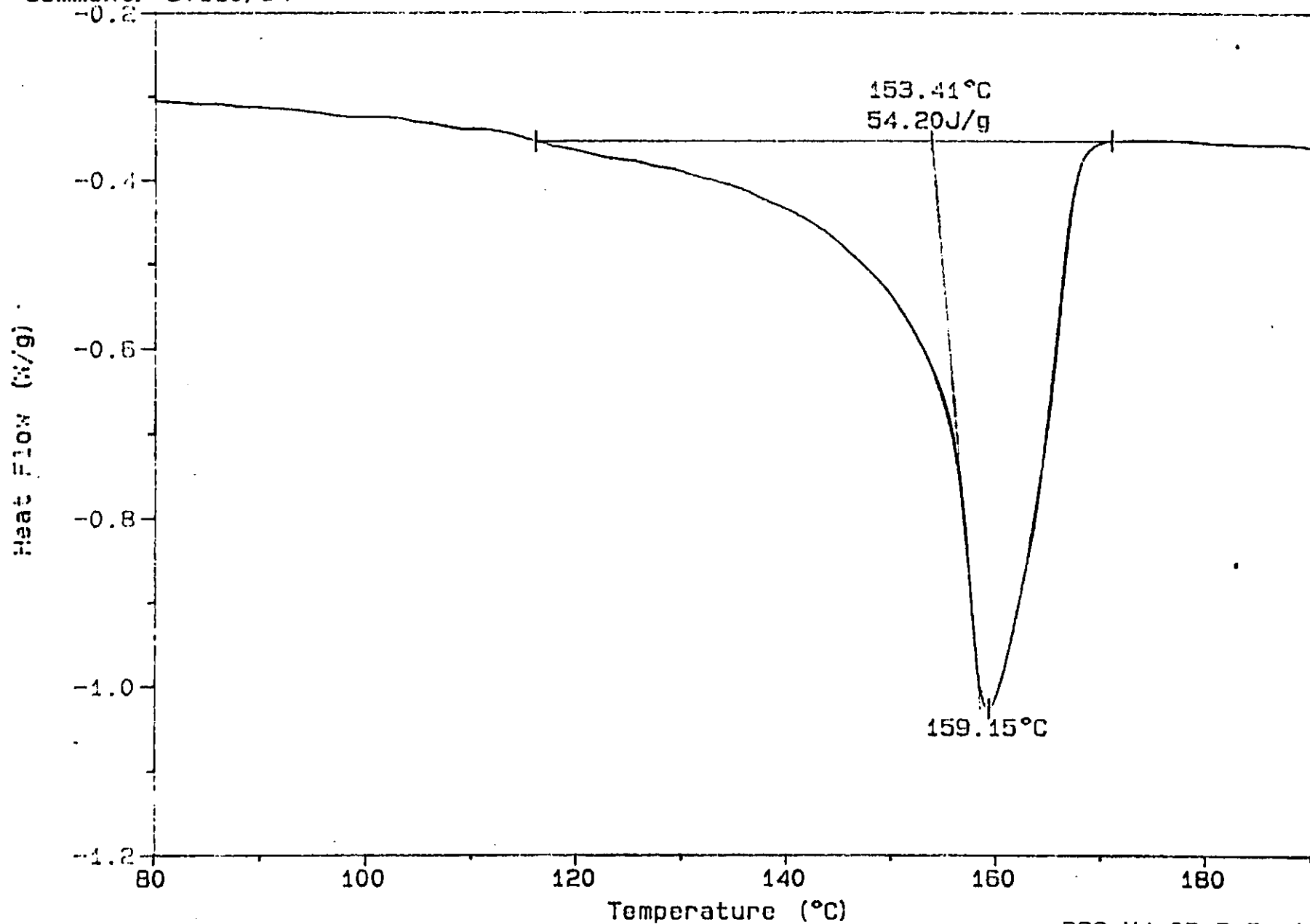
File: ST110.06  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 12:20



Sample: AM.B3  
Size: 5.6170 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

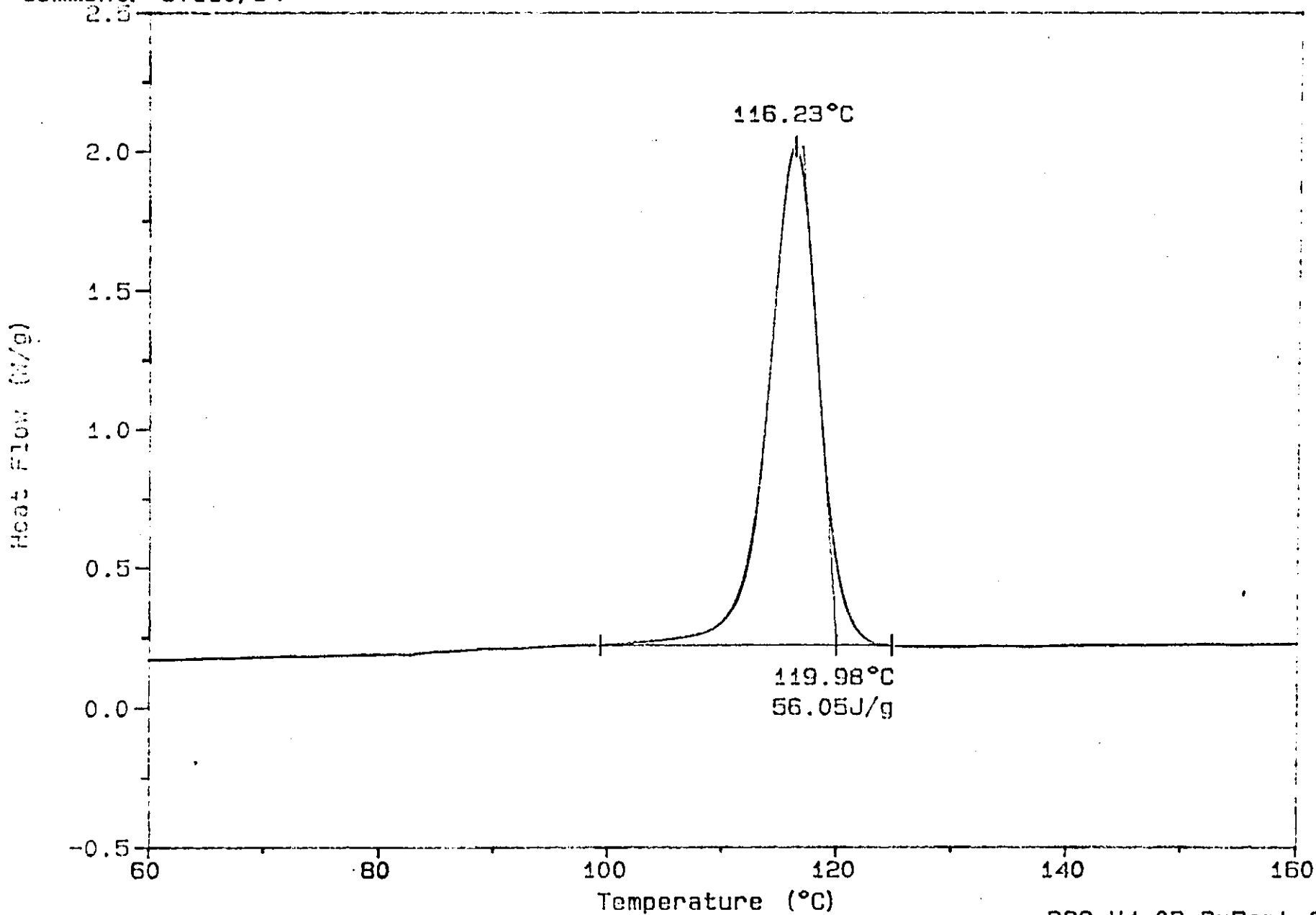
File: ST110.07  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 13:52



Sample: AM.B3  
Size: 5.6170 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

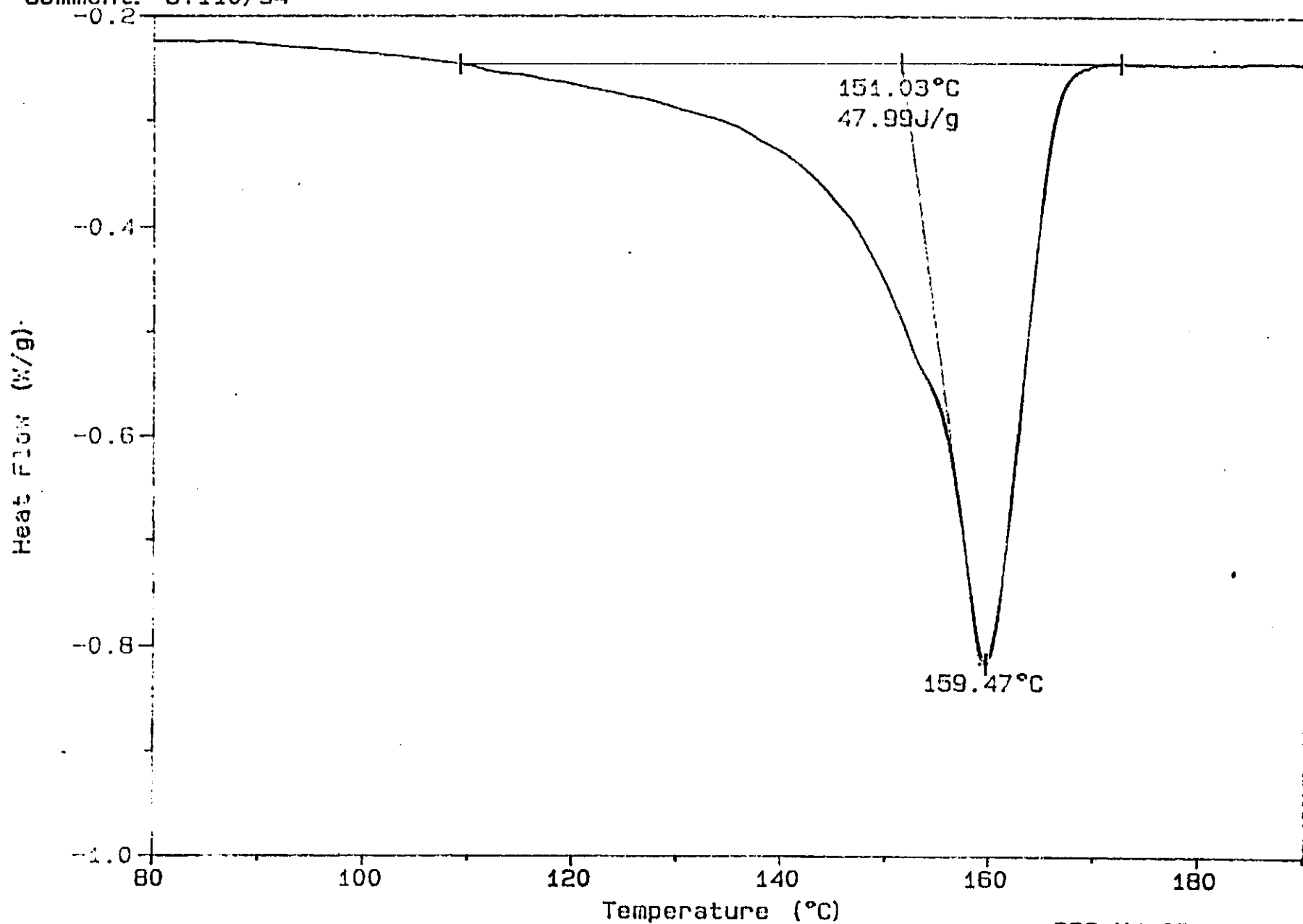
File: ST110.07  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 13:52



Sample: AM.B4  
Size: 5.7810 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

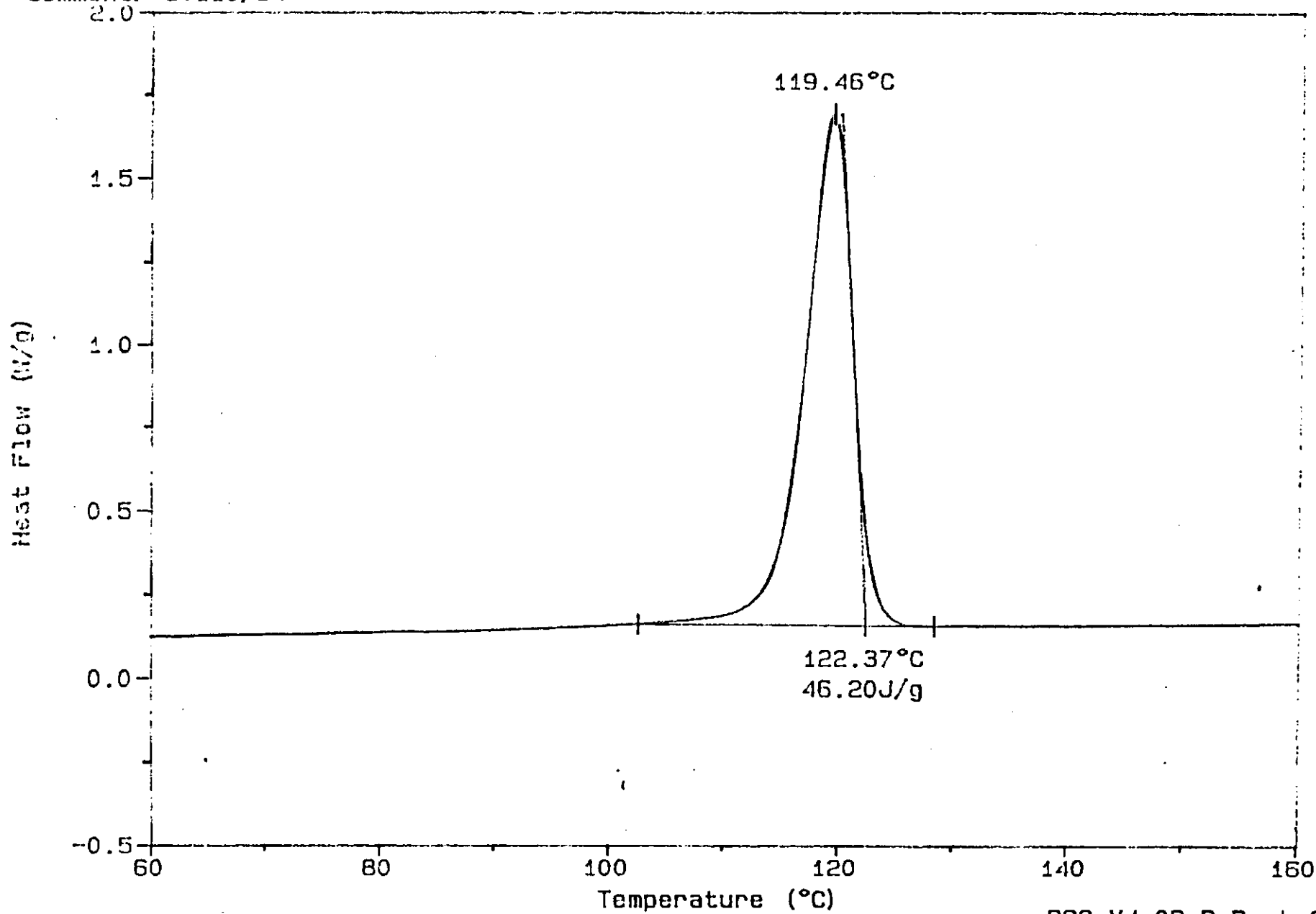
File: ST110.08  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 15:02



Sample: AM.B4  
Size: 5.7810 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

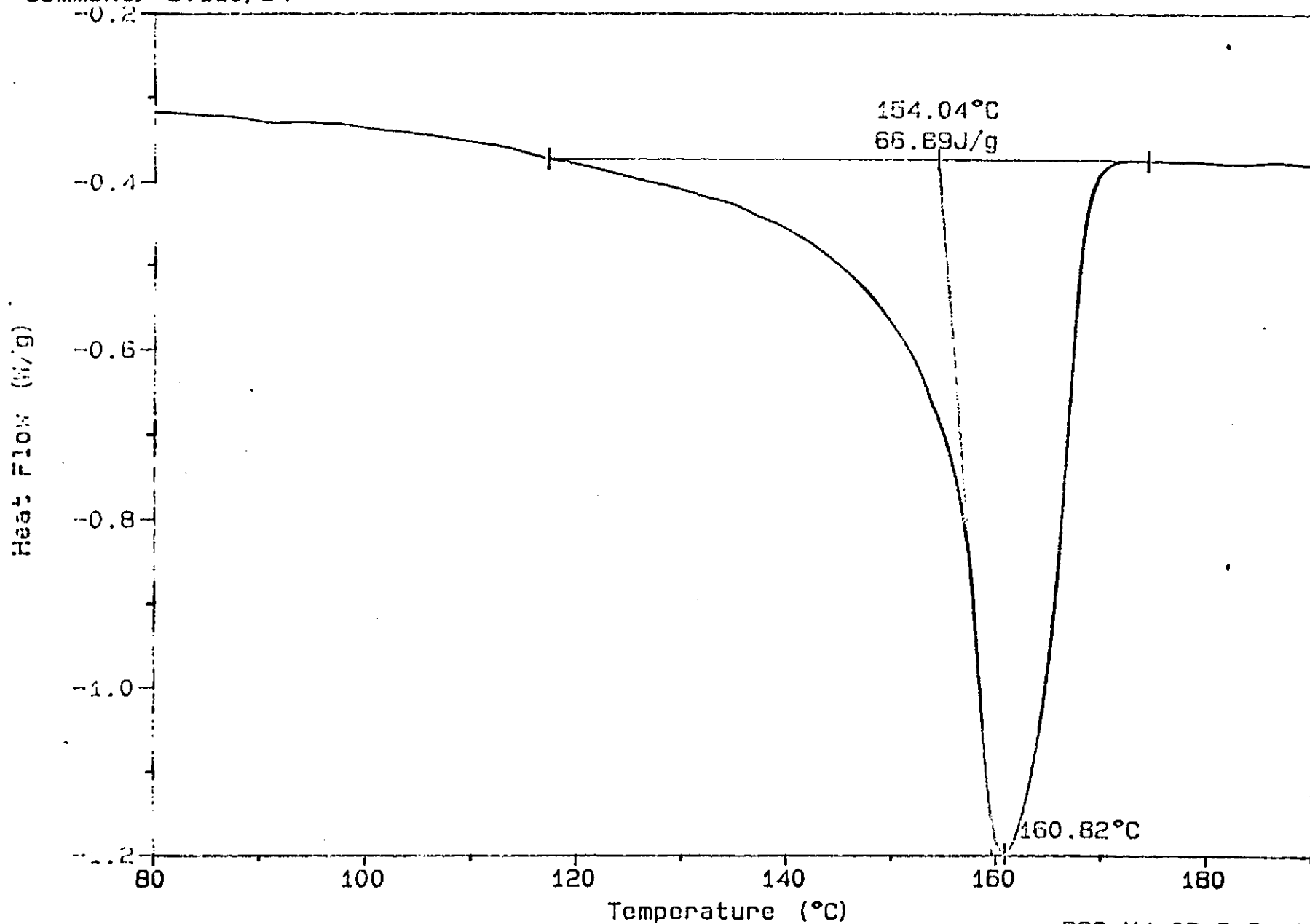
File: ST110.08  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 15:02



Sample: AM.C1  
Size: 5.2350 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

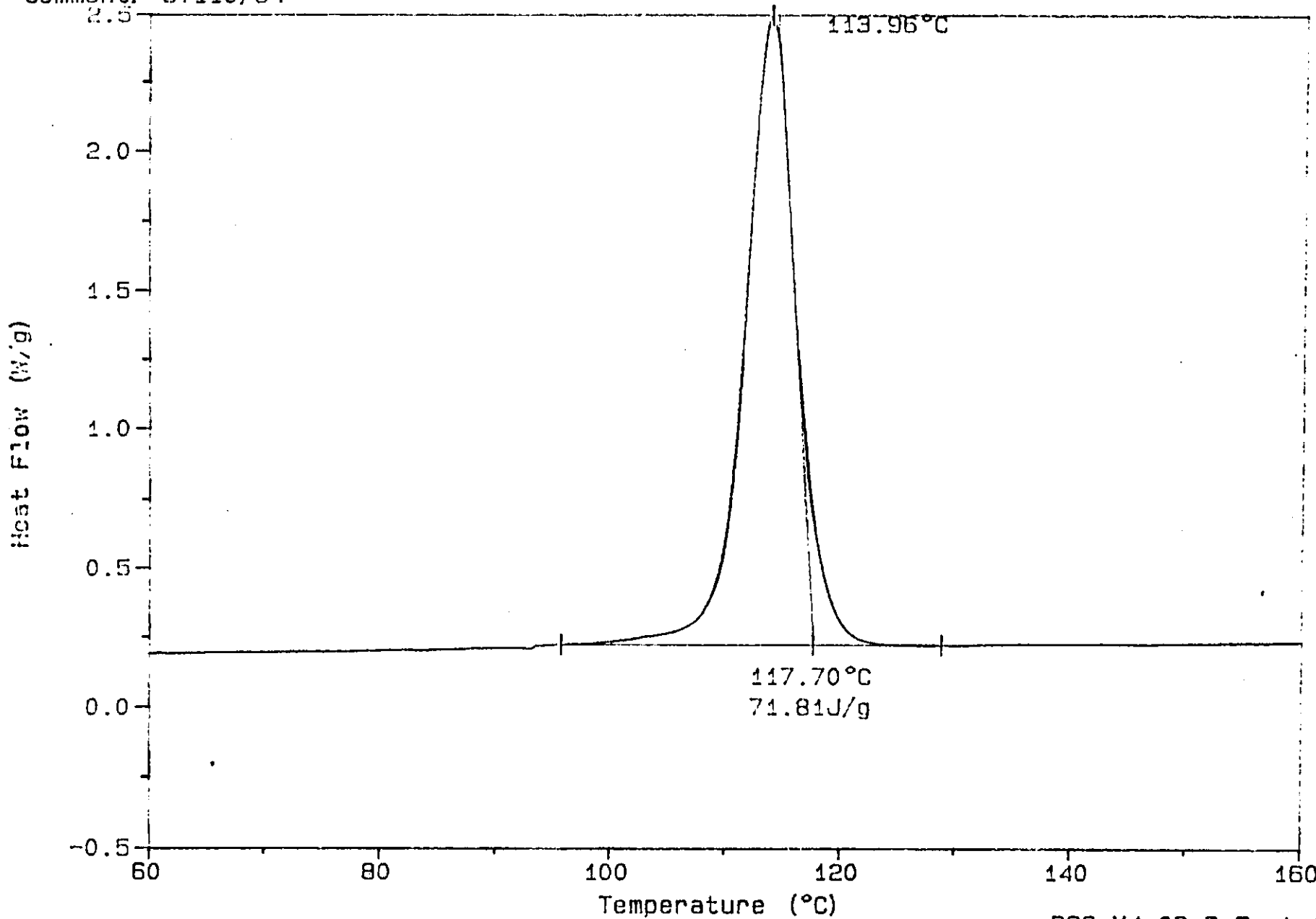
File: ST110.09  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 16:25



Sample: A.C1  
Size: 5.2350 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

# DSC

File: ST110.09  
Operator: MARCIA  
Run Date: 27-Jun-94 16:25

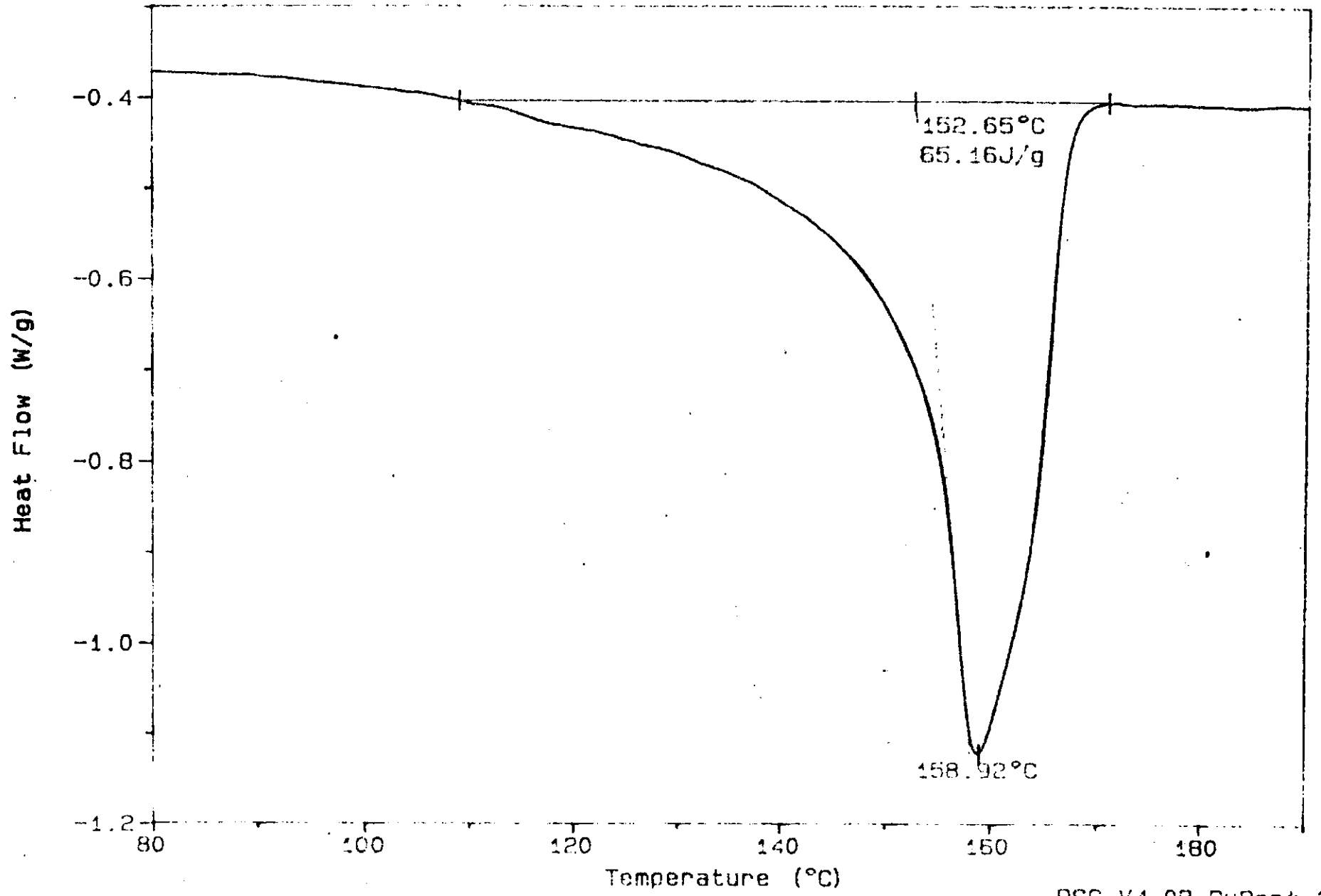




Sample: AMOSTRA 02 (AM.Ca)  
Size: 5.0020 mg  
Method: fusao/CRISTALIZACAO/FUSAO  
Comment: ST: 176/94 ( PP + 20% DE MICA )

DSC

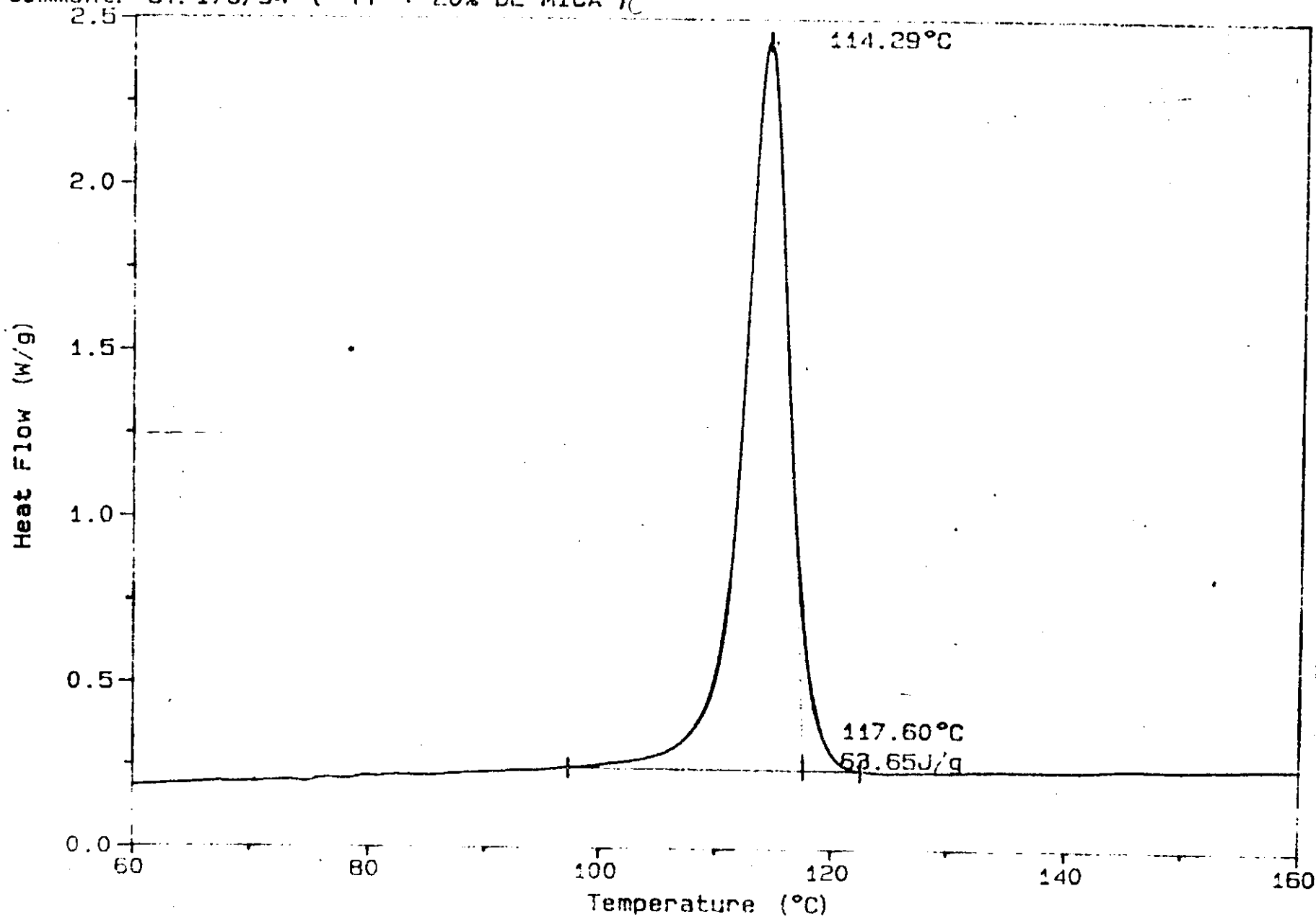
File: ST176.03  
Operator: HERVAL /MARIO  
Run Date: 5-Sep-94 10:42



Sample: AMOSTRA 02 (AM.C2)  
Size: 5.0020 mg  
Method: fusao/CRISTALIZACAO/FUSAO  
Comment: ST: 176/94 ( PP + 20% DE MICA )<sub>C</sub>

DSC

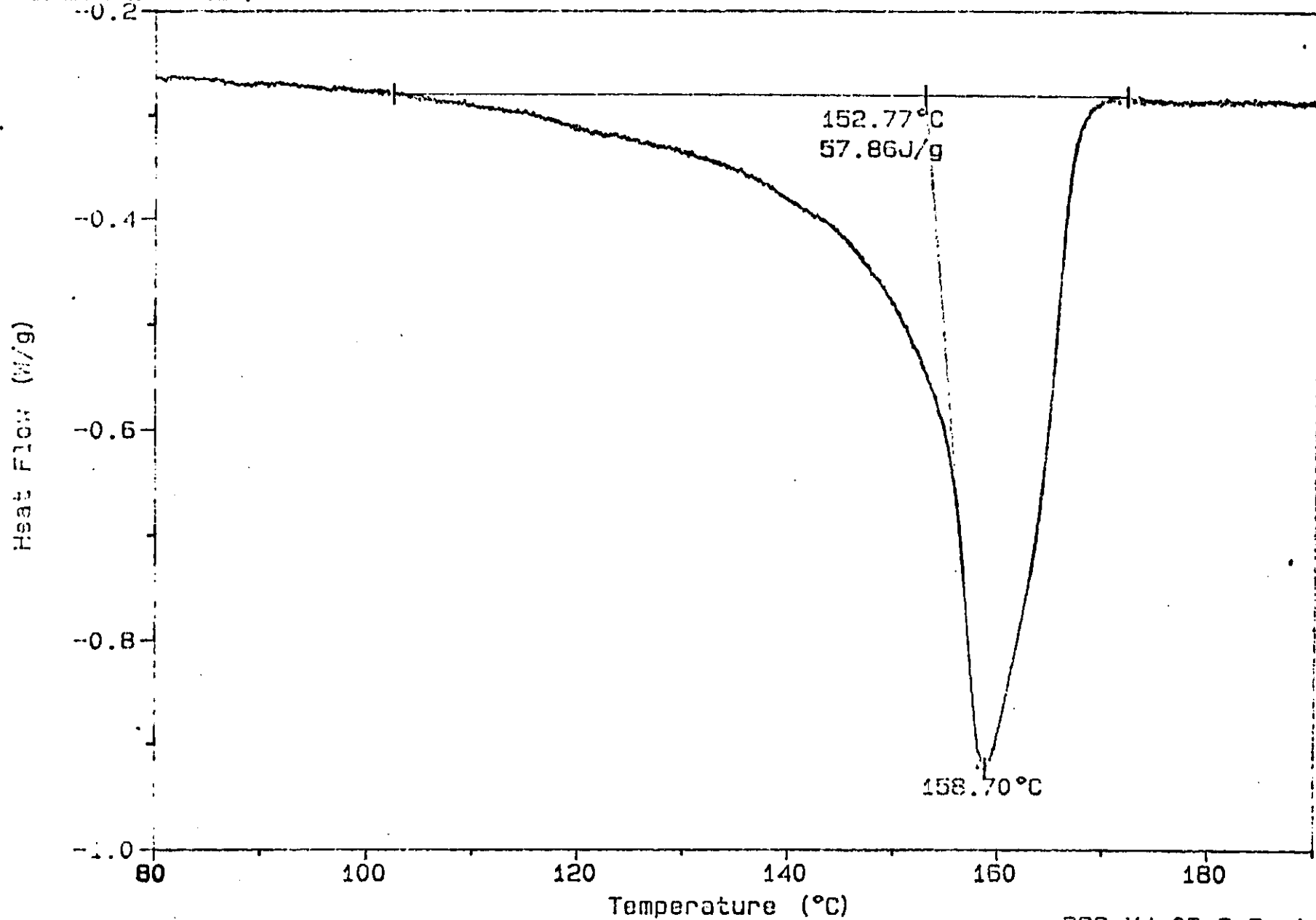
File: ST176.03  
Operator: HERVAL /MARIO  
Run Date: 5-Sep-94 10:42



Sample: AM.C3  
Size: 5.4340 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

# DSC

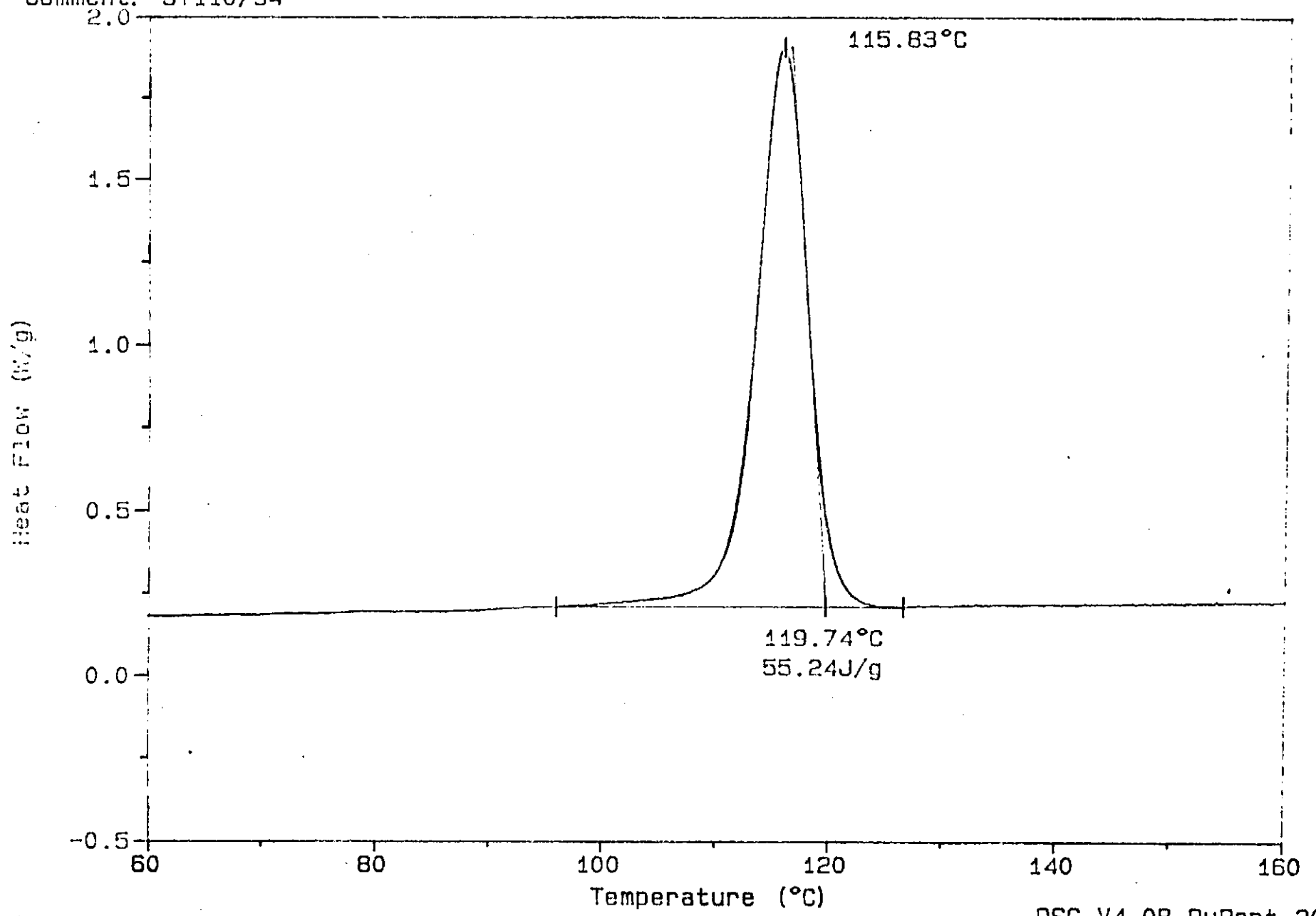
File: ST110.11  
Operator: MARCIA  
Run Date: 28-Jun-94 14:25



Sample: AM.C3  
Size: 5.4340 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

# DSC

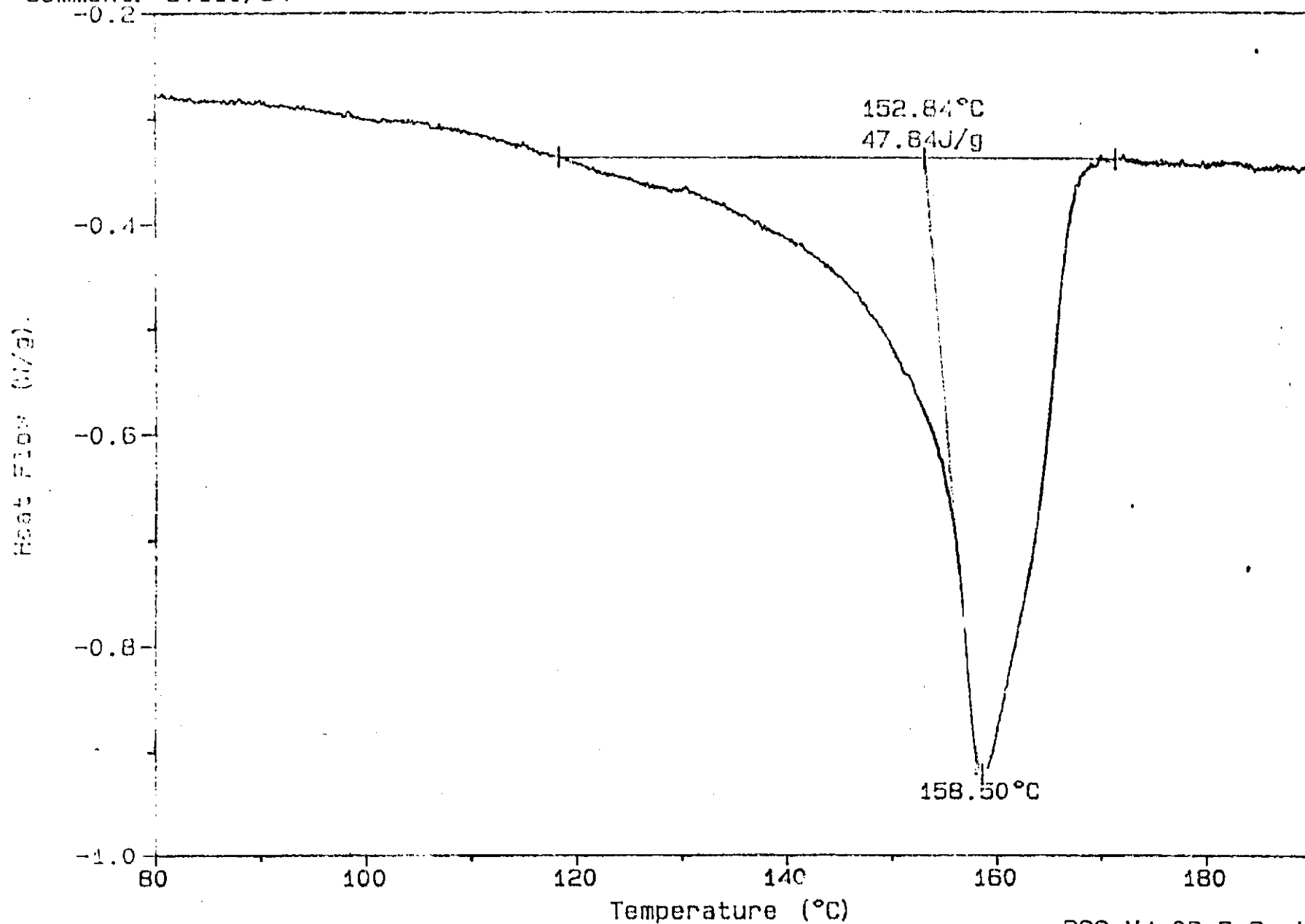
File: ST110.11  
Operator: MARCIA  
Run Date: 28-Jun-94 14:25



Sample: AM.C4  
Size: 5.8690 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

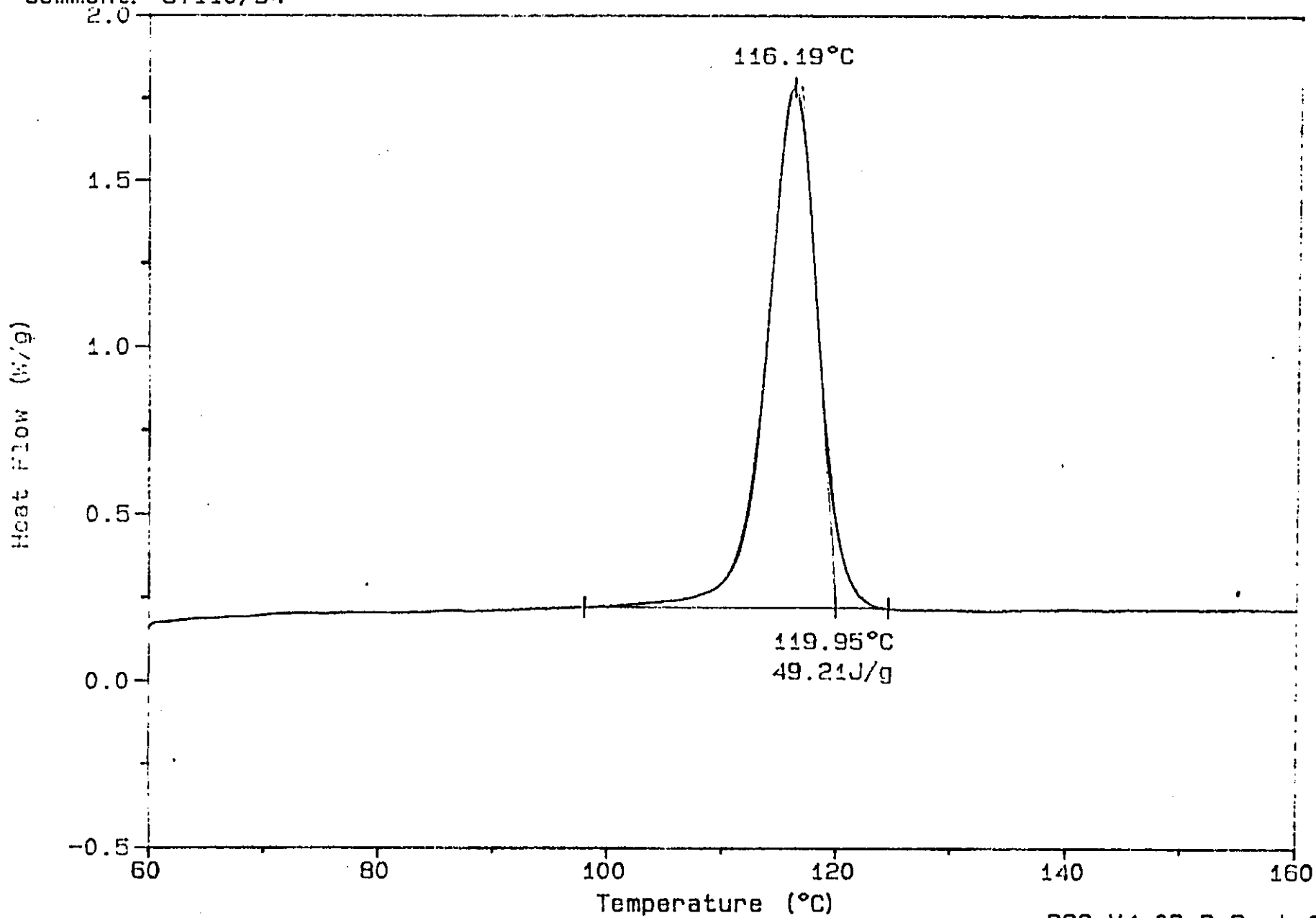
File: ST110.12  
Operator: MARCIA  
Run Date: 29-Jun-94 13:48



Sample: AM.C4  
Size: 5.8690 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

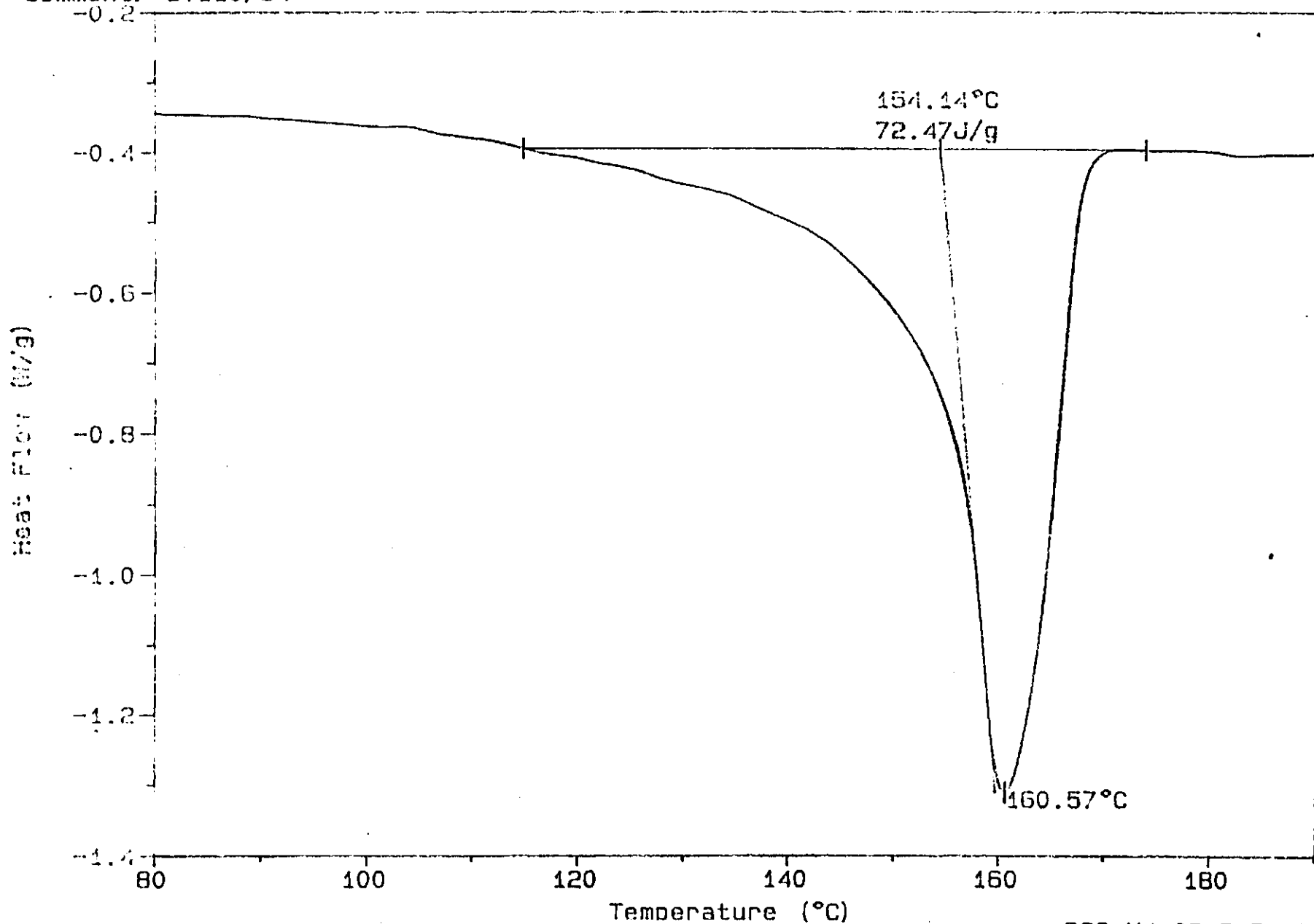
File: ST110.12  
Operator: MARCIA  
Run Date: 29-Jun-94 13:48



Sample: AM.D1  
Size: 5.5850 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

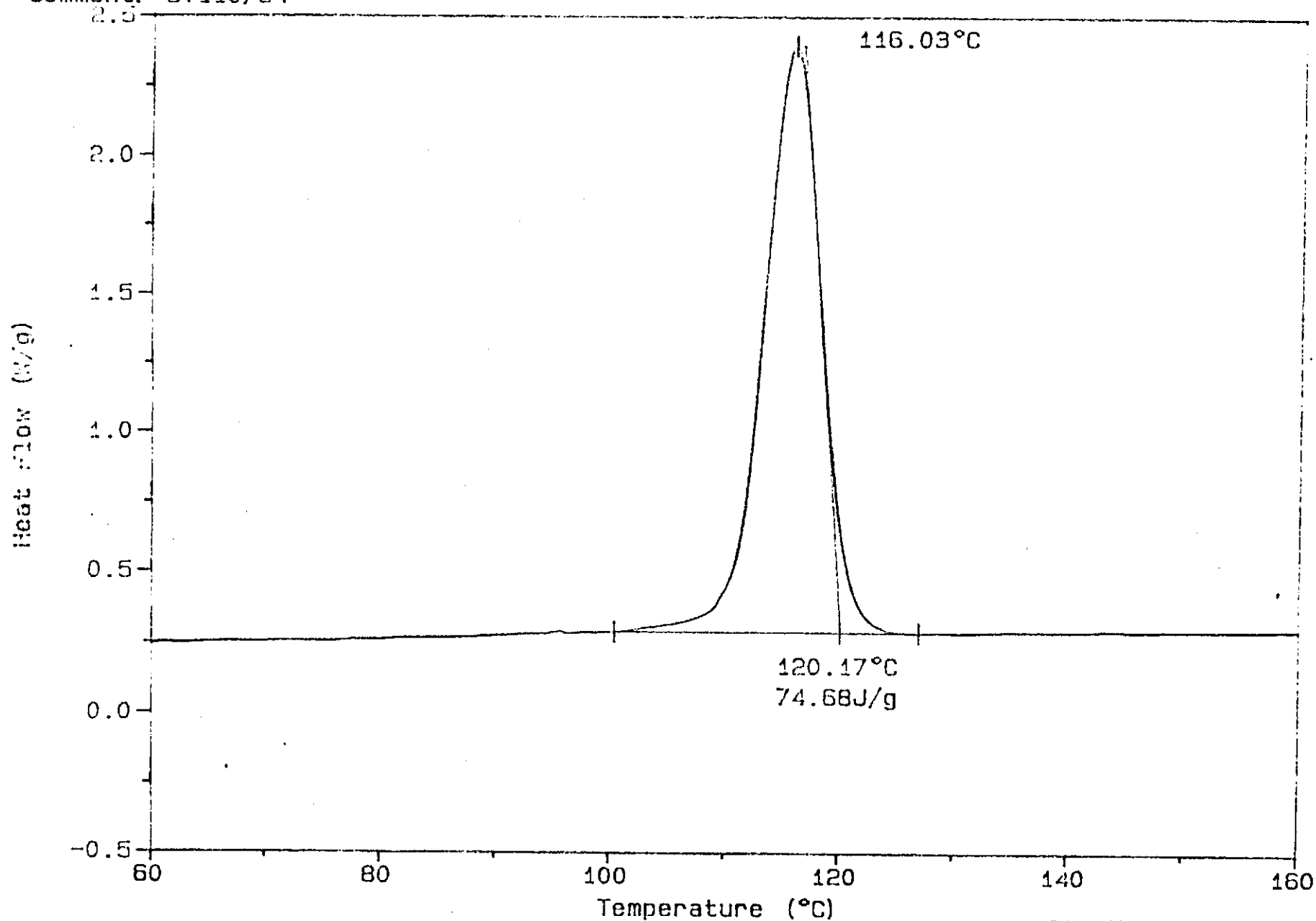
File: ST110.13  
Operator: MARCIA  
Run Date: 29-Jun-94 16:20



Sample: AM.D1  
Size: 5.5850 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

File: ST110.13  
Operator: MARCIA  
Run Date: 29-Jun-94 16:20

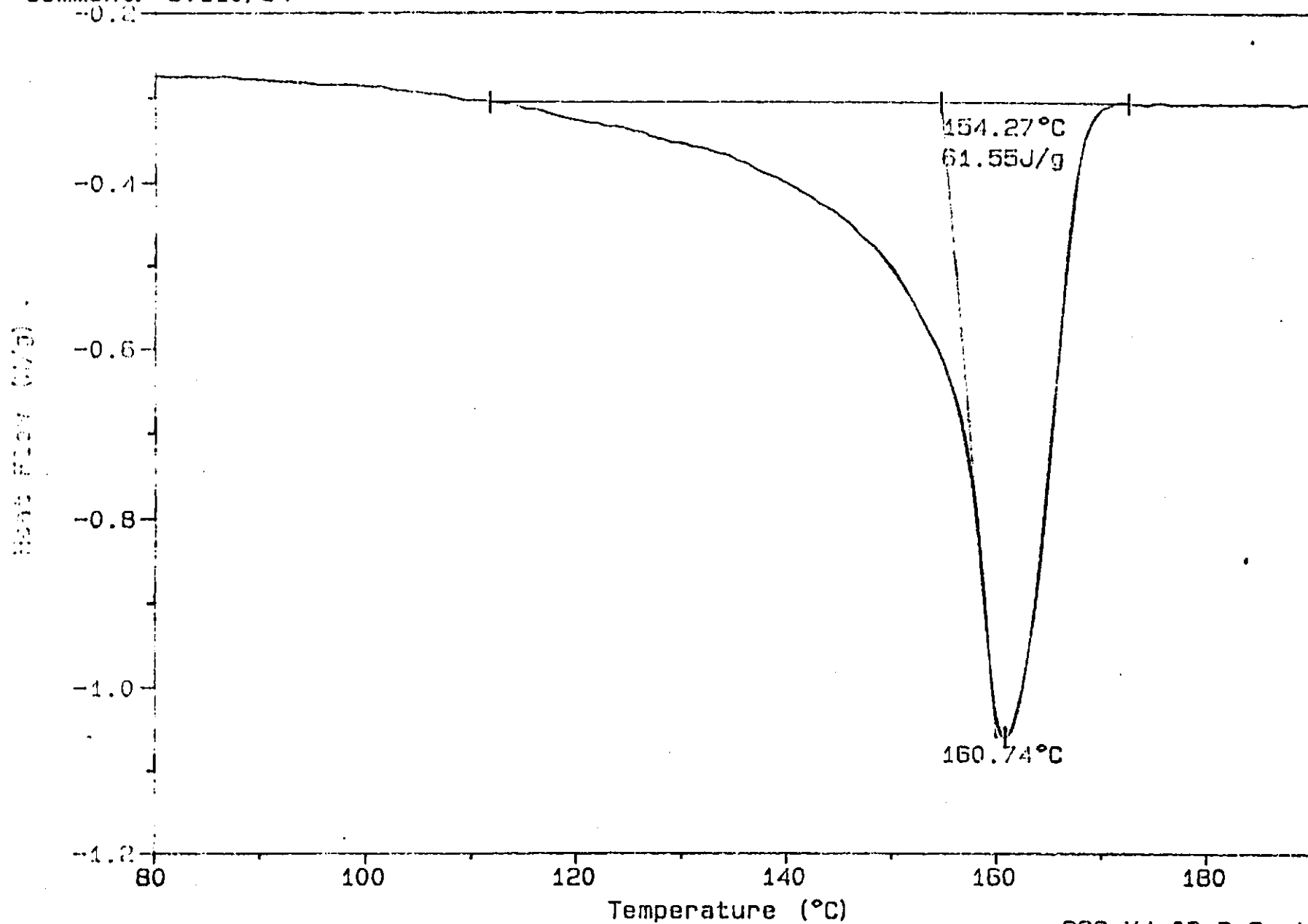




Sample: AM.D2  
Size: 5.8660 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

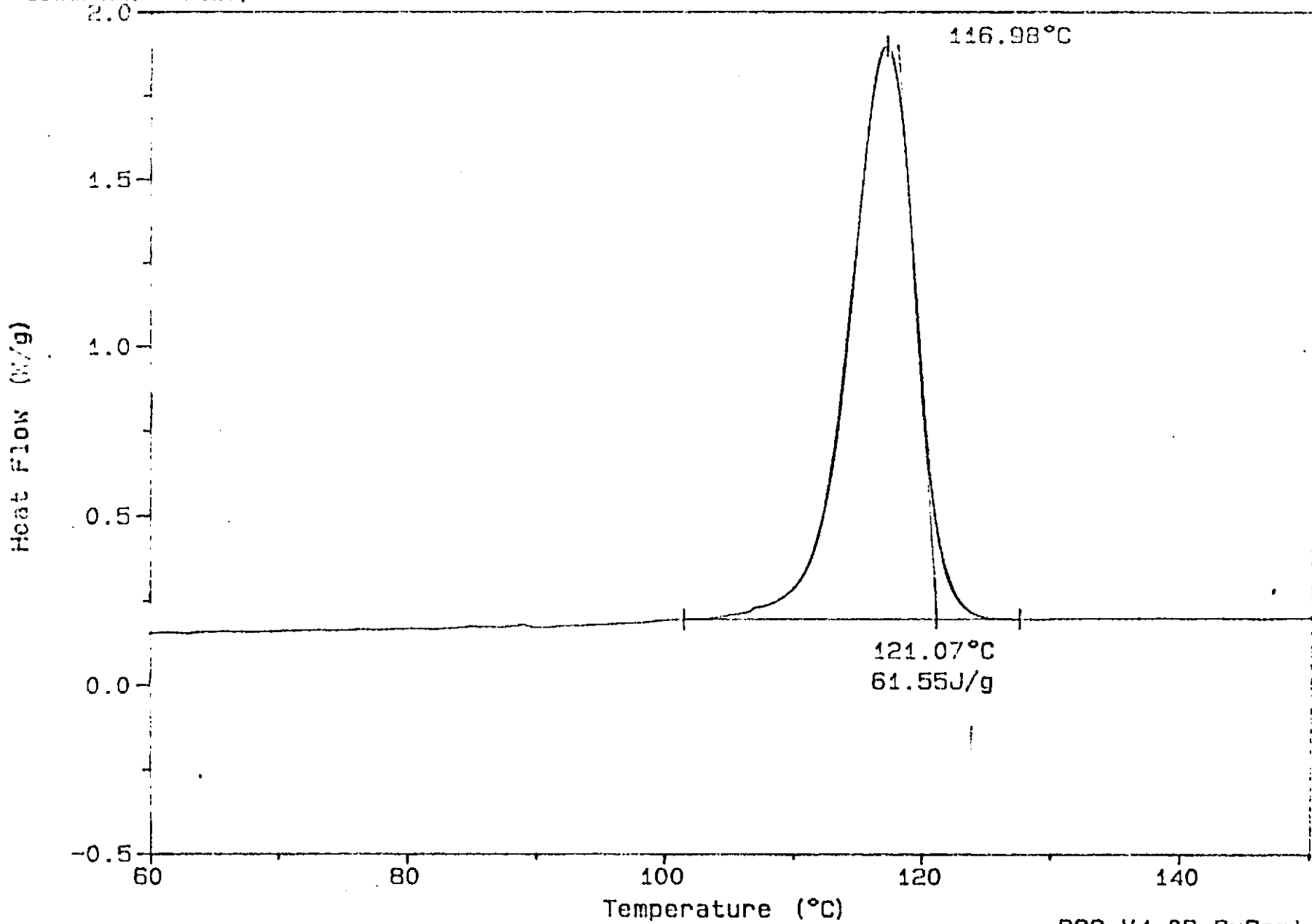
File: ST110.14  
Operator: MARCIA  
Run Date: 5-Jul-94 13:59



Sample: AM.D2  
Size: 5.8660 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

# DSC

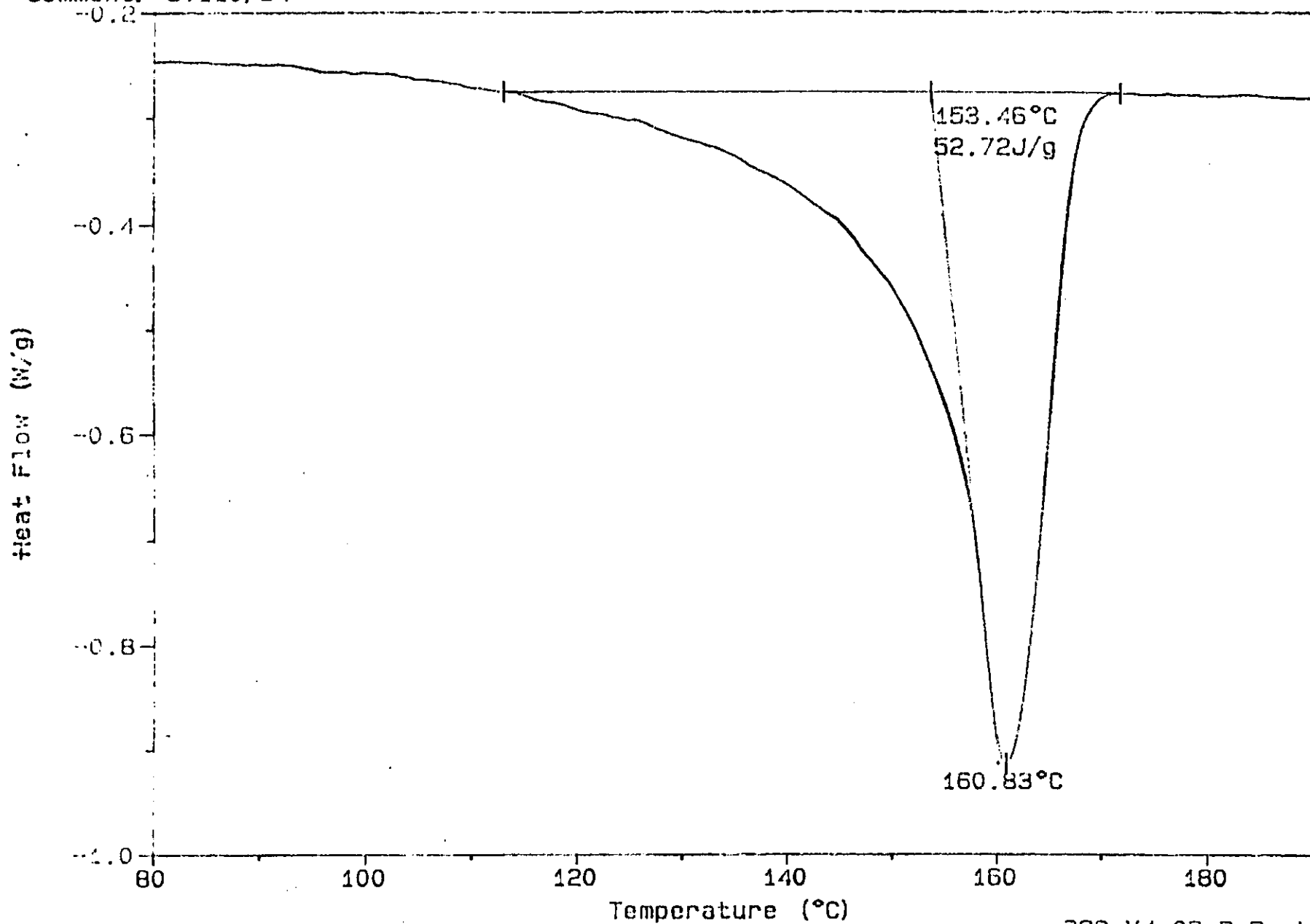
File: ST110.14  
Operator: MARCIA  
Run Date: 5-Jul-94 13:59



Sample: AM.D3  
Size: 5.3300 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

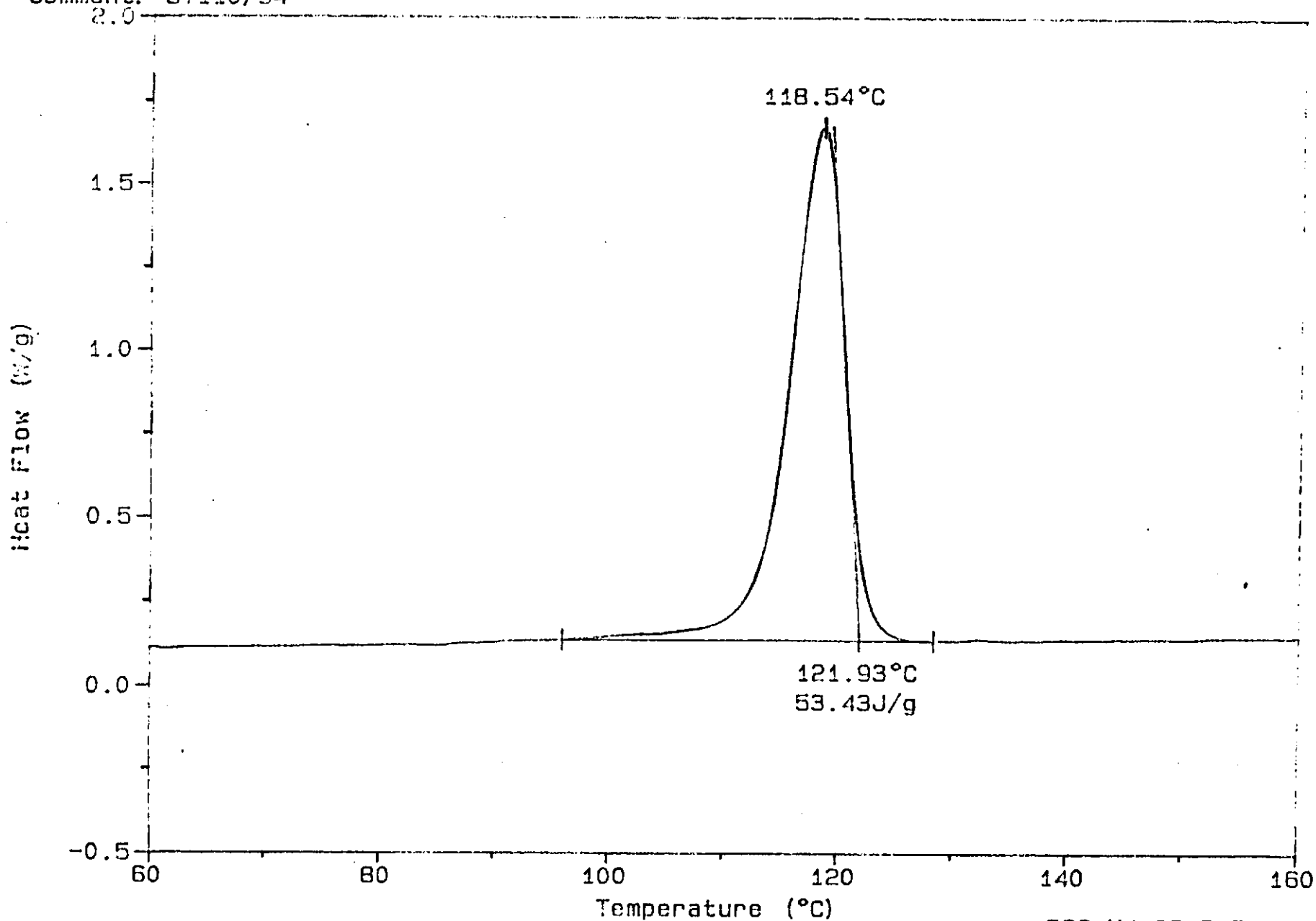
File: ST110.15  
Operator: MARCIA  
Run Date: 5-Jul-94 15:10



Sample: AM.D3  
Size: 5.3300 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

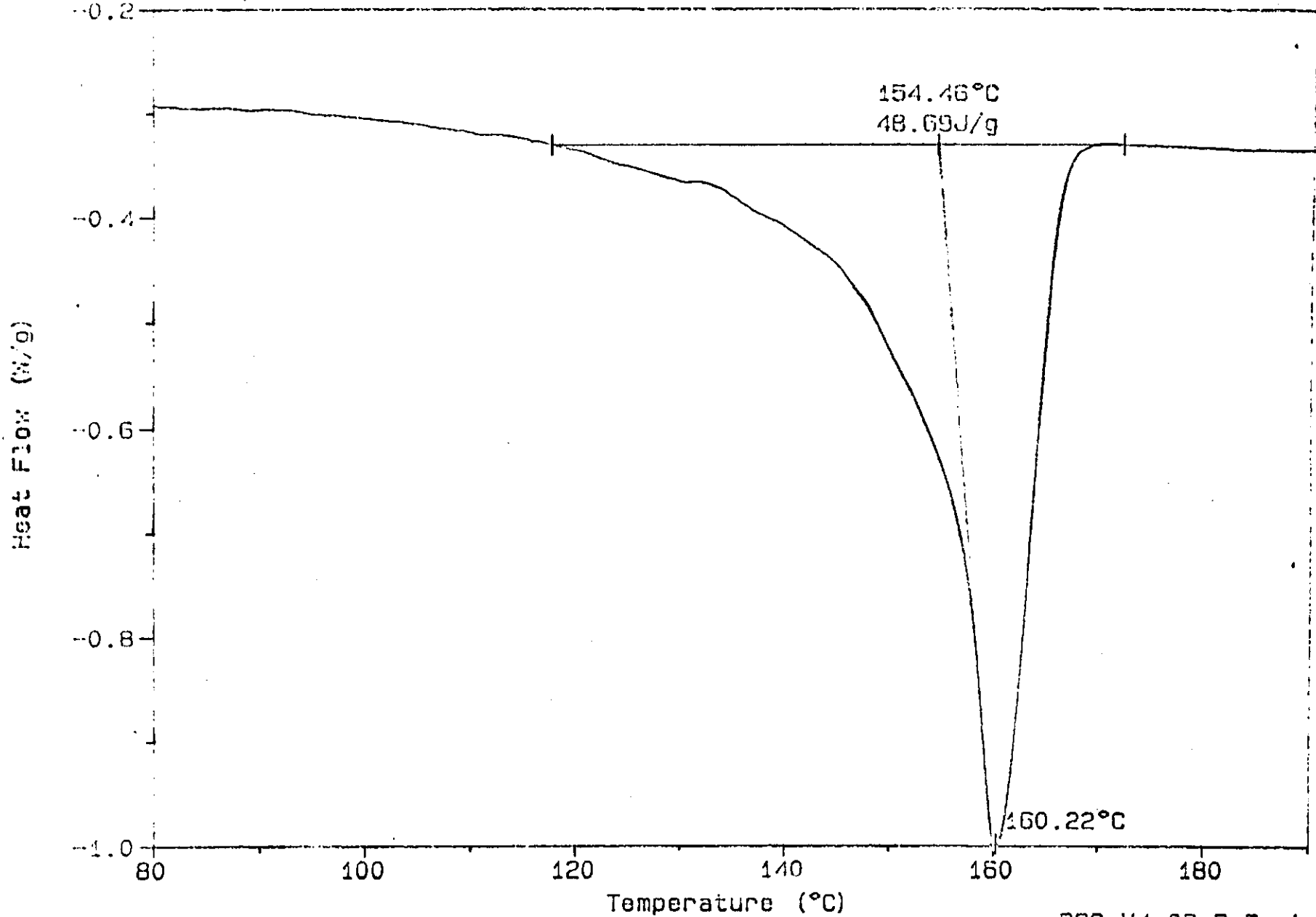
File: ST110.15  
Operator: MARCIA  
Run Date: 5-Jul-94 15:10



Sample: AM.D4  
Size: 5.2760 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

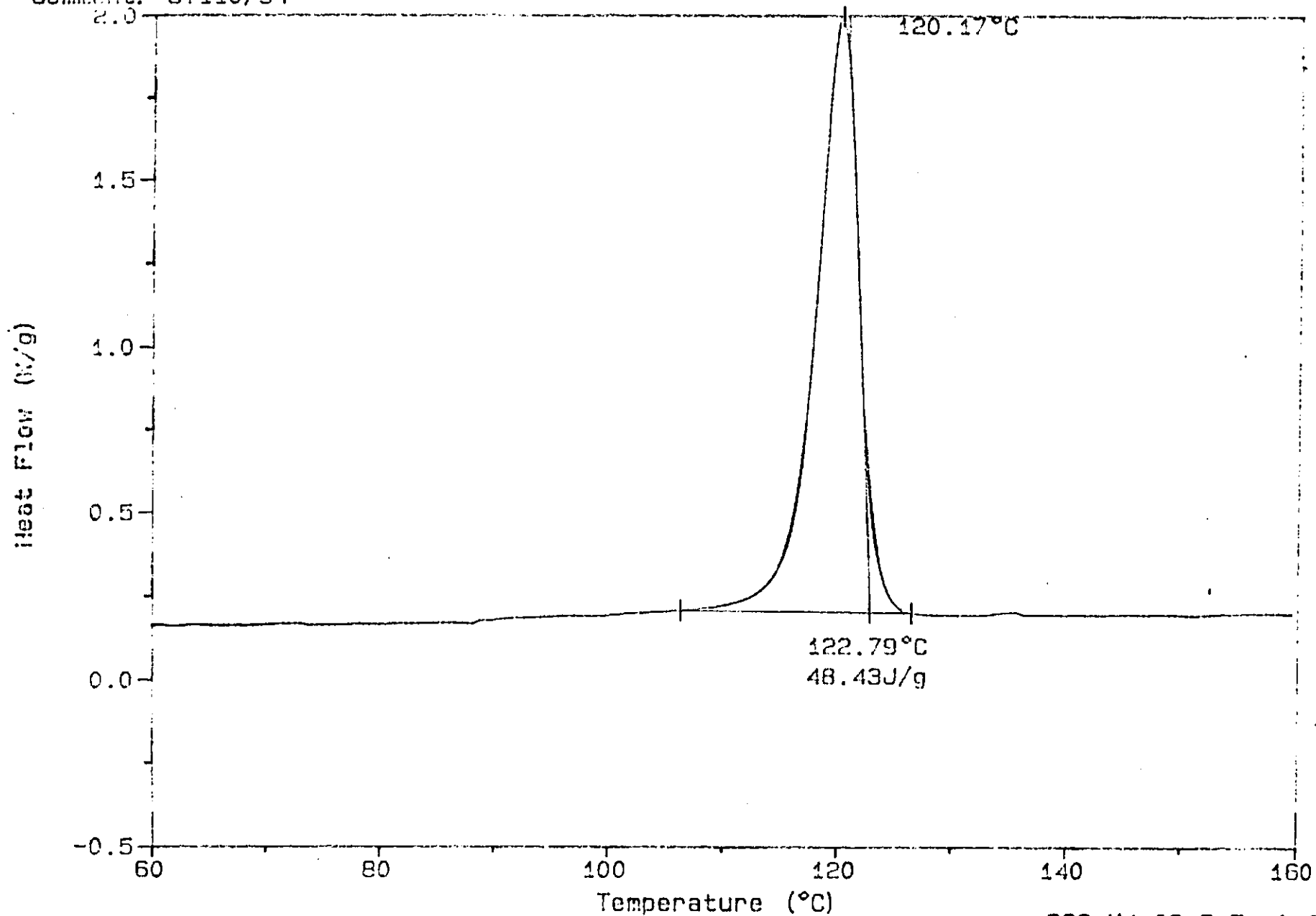
File: ST110.16  
Operator: MARCIA  
Run Date: 5-Jul-94 16:17



Sample: AM.D4  
Size: 5.2760 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

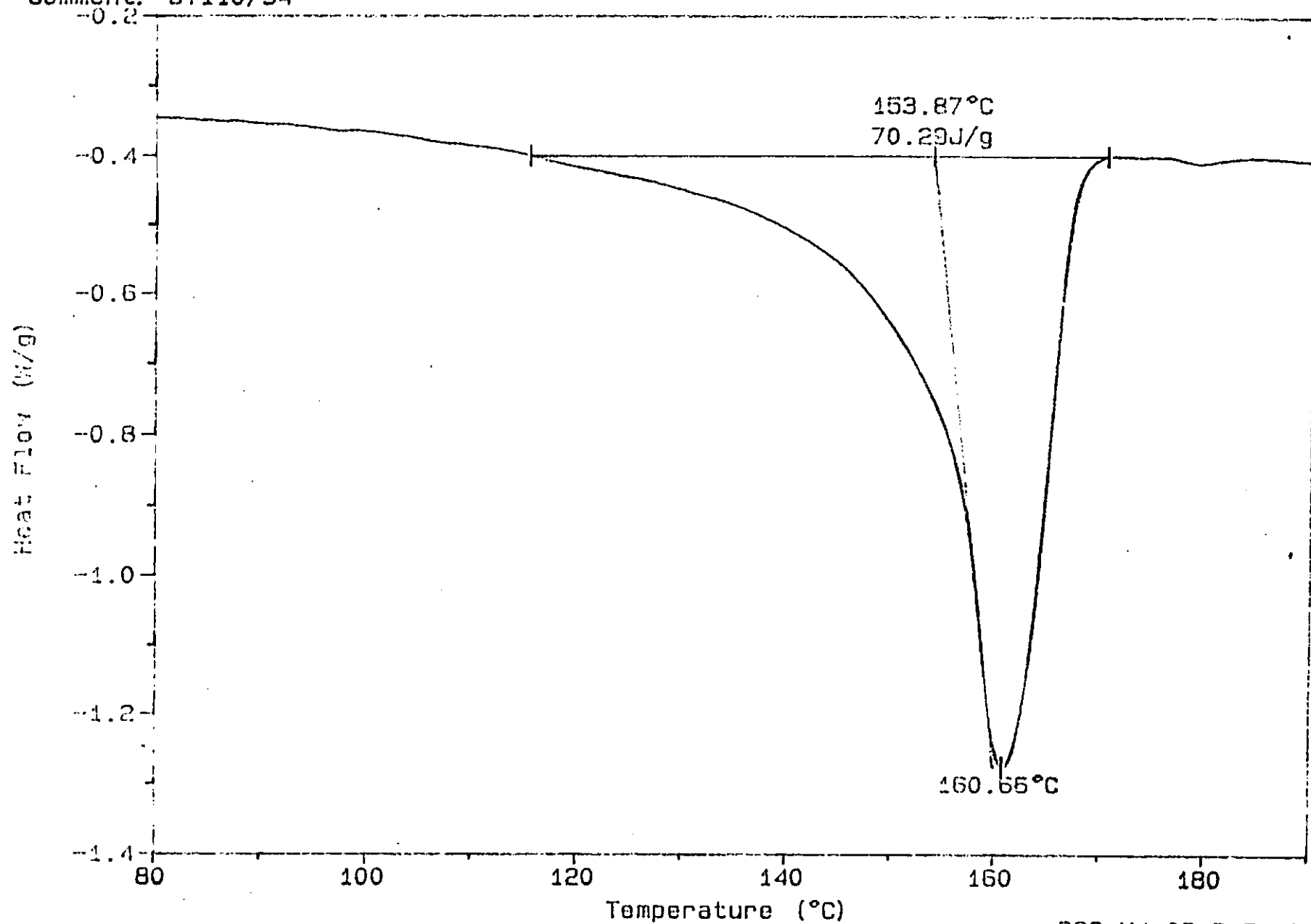
File: ST110.16  
Operator: MARCIA  
Run Date: 5-Jul-94 19:17



Sample: AM.E1  
Size: 5.3120 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

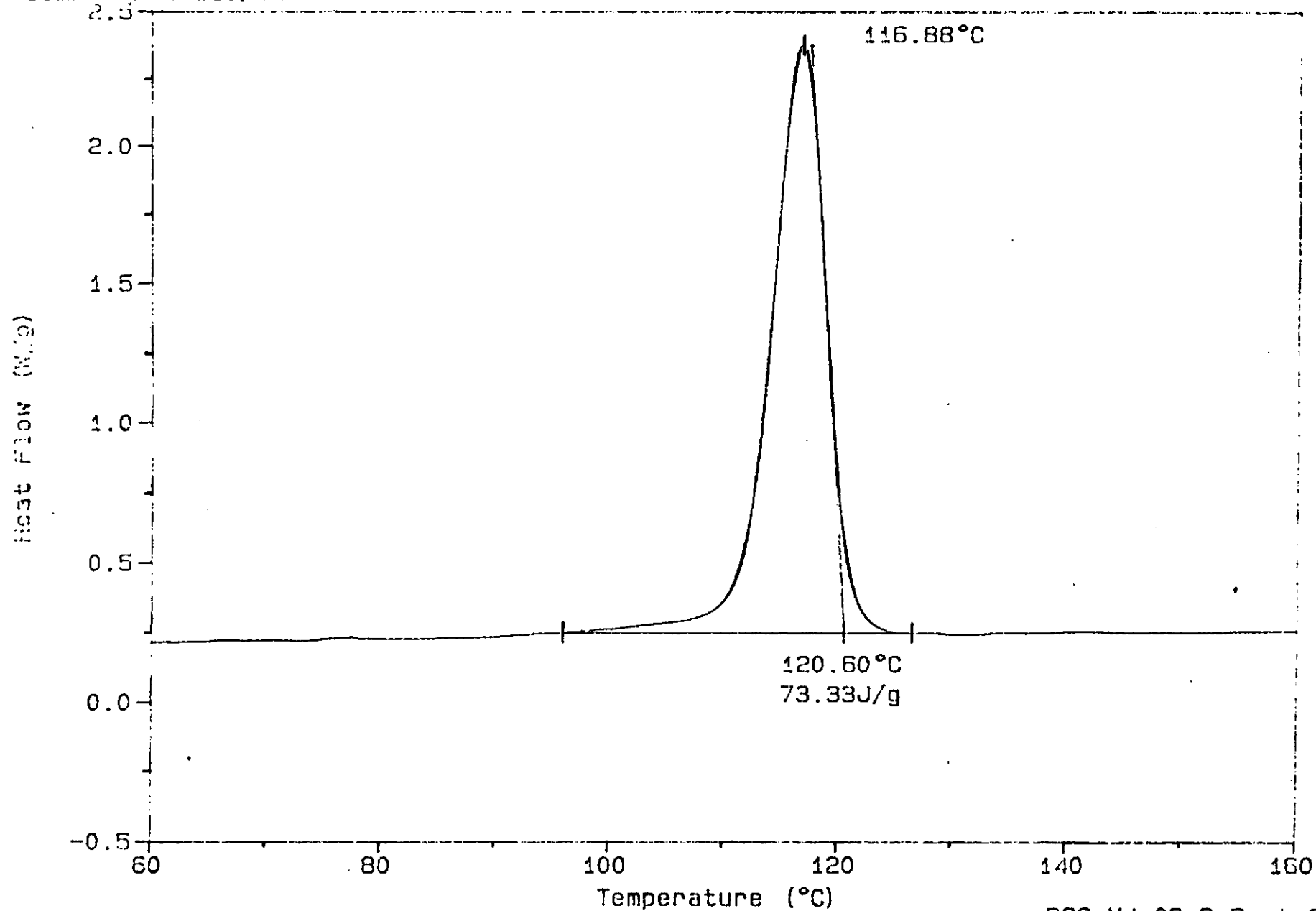
File: ST110.23  
Operator: MARCIA  
Run Date: 11-Jul-94 15:33



Sample: AM.E1  
Size: 5.3120 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

File: ST110.23  
Operator: MARCIA  
Run Date: 11-Jul-94 15:33





Sample: AMOSTRA 03 (AM. Ea)

Size: 5.6590 mg

Method: fusao/CRISTALIZACAO/FUSAO

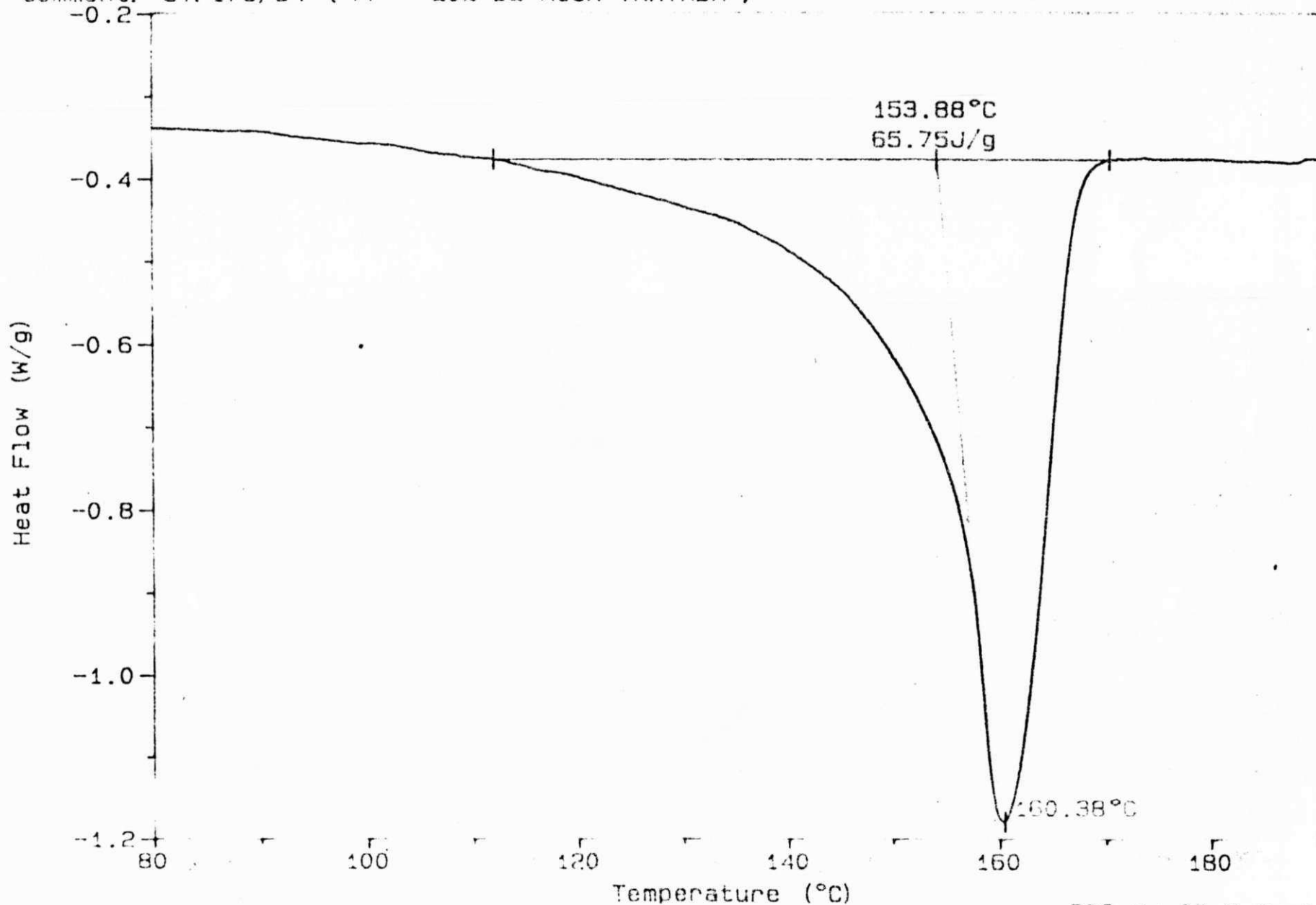
Comment: ST: 176/94 ( PP + 20% DE MICA TRATADA )

DSC

File: ST176.04

Operator: HERVAL

Run Date: 5-Sep-94 14:11



Sample: AMOSTRA 03 (AM.E2)

Size: 5.6590 mg

Method: fusao/CRISTALIZACAO/FUSAO

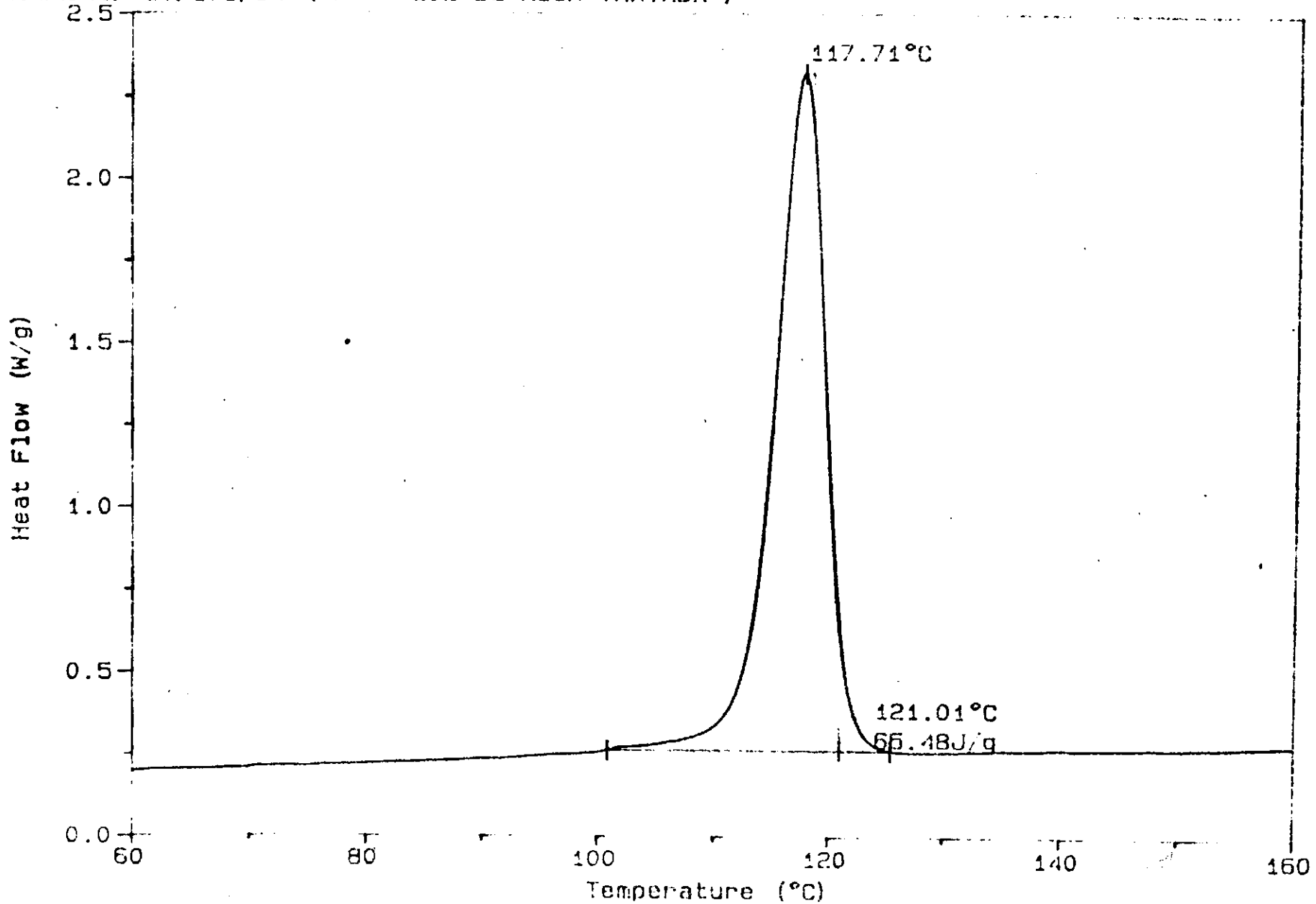
Comment: ST: 176/94 ( PP + 20% DE MICA TRATADA )

DSC

File: ST176.04

Operator: HERVAL

Run Date: 5-Sep-94 14:11



Sample: AMOSTRA 04 (AM-E3)

Size: 5.8160 mg

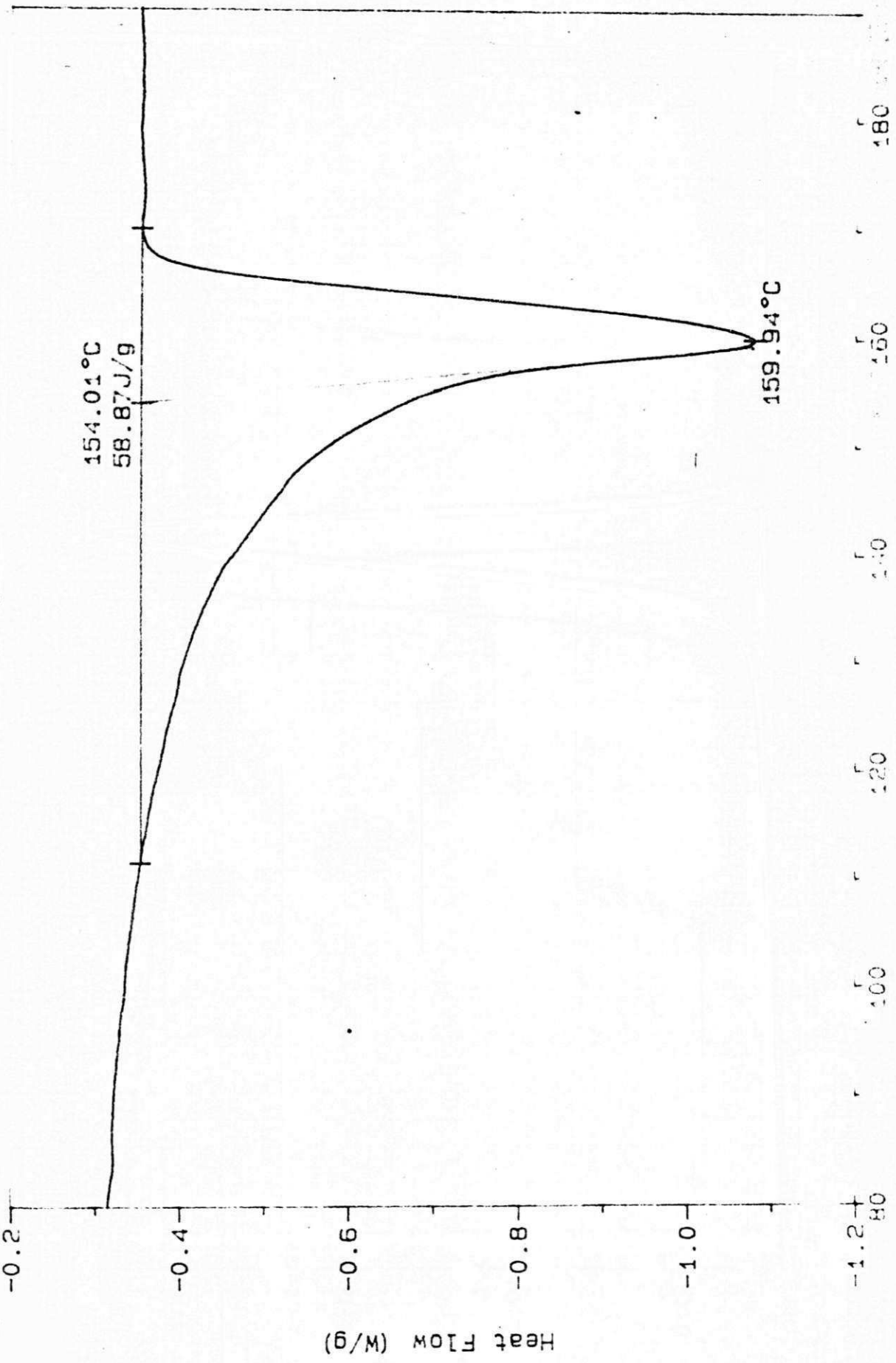
Method: fusao/CRISTALIZACAO/PUSAO

Comment: S:100 (M:30% D: P100 TAA7024)

File: S105.05

Operator: HERVAL

Run Date: 5-Sep-94 15:13



Temperature (°C)

159.94°C

Sample: AMOSTRA 04 (AM. E3)

Size: 5.8160 mg

Method: fusao/CRISTALIZACAO/FUSAO

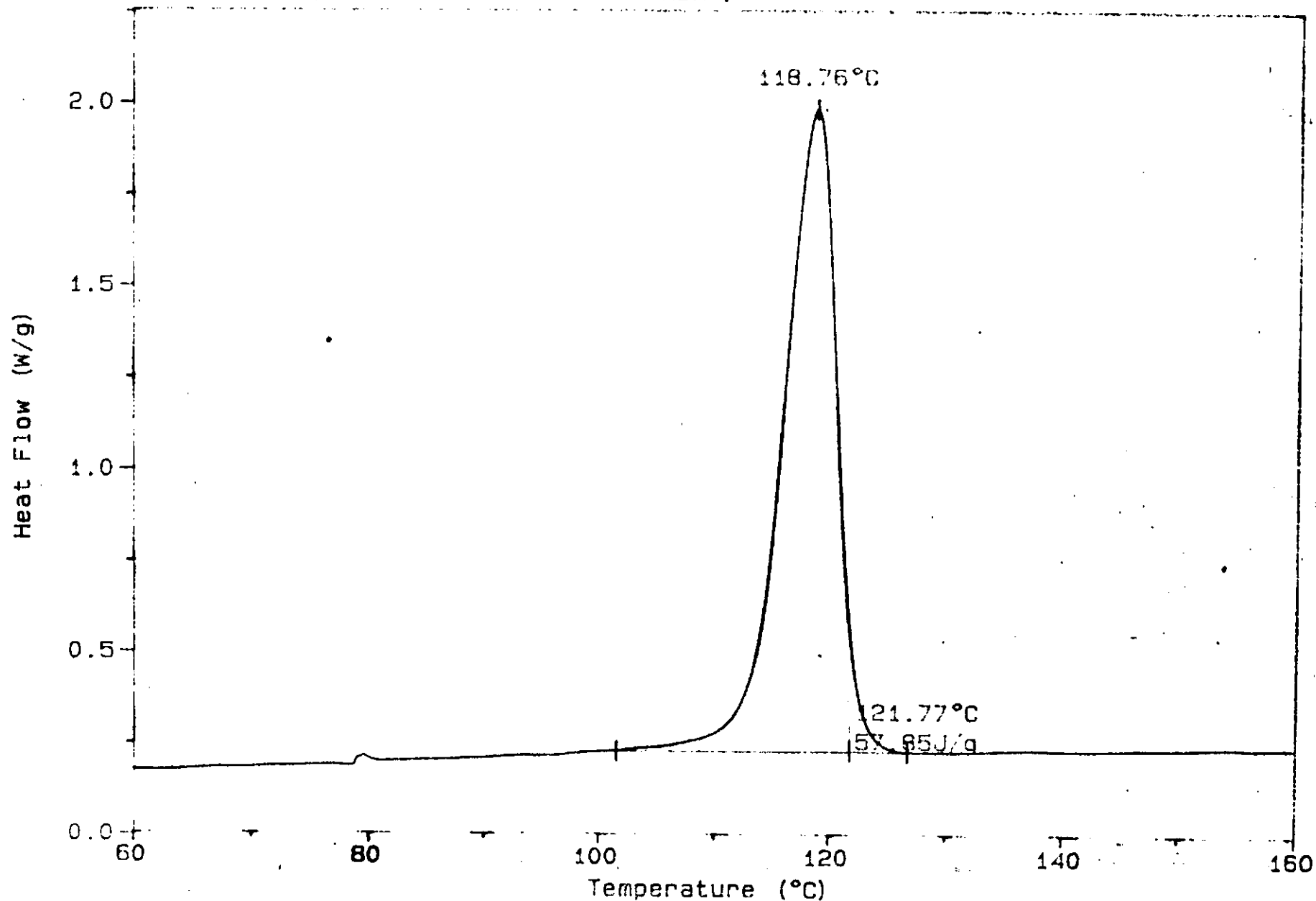
Comment: ST: 176/94 ( PP + 30% DE MICA TRATADA )

DSC

File: ST176.05

Operator: HERVAL

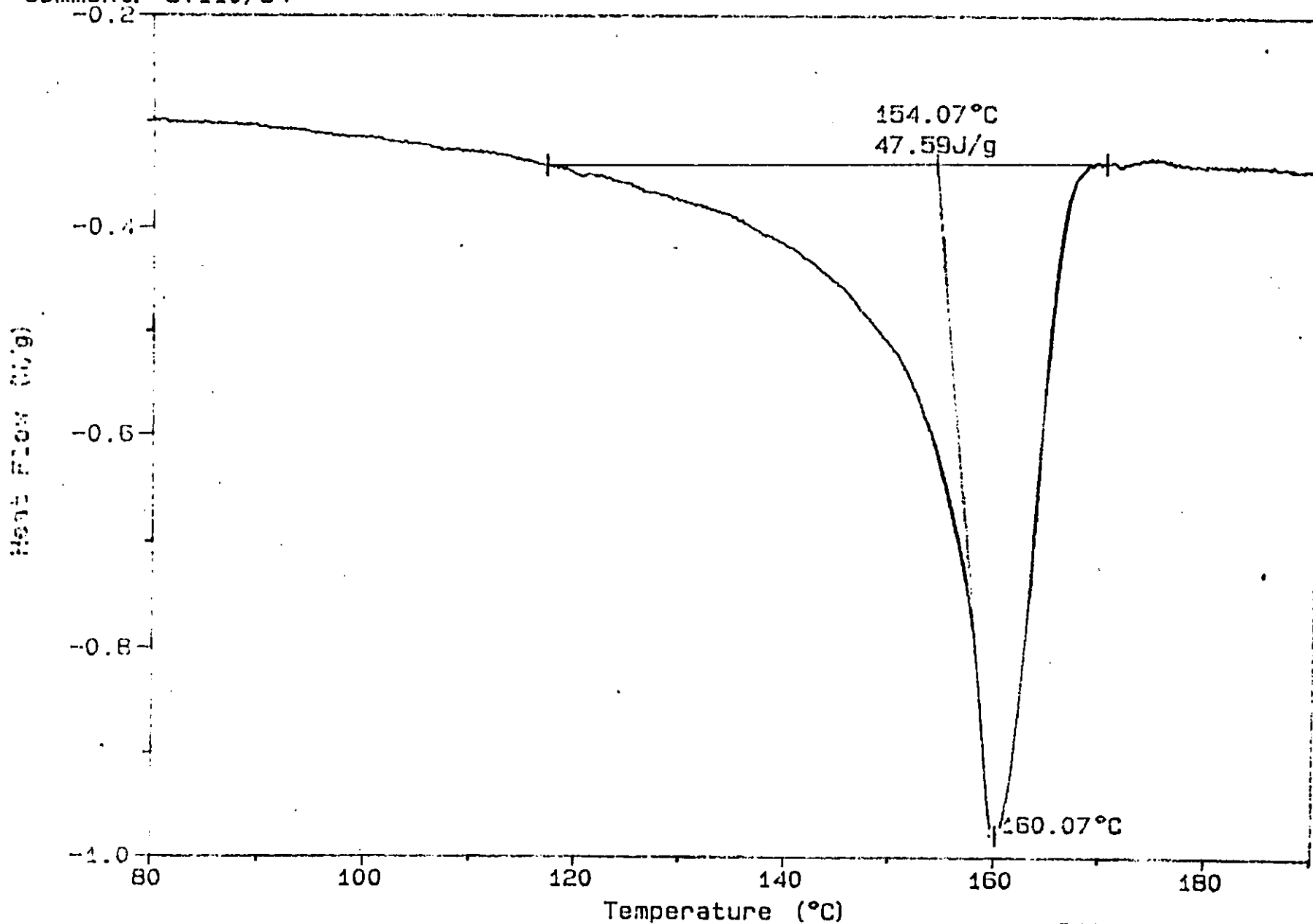
Run Date: 5-Sep-94 15:13



Sample: AM.E4  
Size: 5.8830 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

# DSC

File: ST110.22  
Operator: MARCIA  
Run Date: 11-Jul-94 14:12



Sample: AM.E4  
Size: 5.8830 mg  
Method: FUSAO-CRISTALIZACAO-FUSAO  
Comment: ST110/94

DSC

File: ST110.22  
Operator: MARCIA  
Run Date: 11-Jul-94 14:12

