

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

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO AGENTE DE ACOPLAMENTO (TITANATO) NO
SISTEMA POLIPROPILENO/ATAFULGITA.

EDILÂNE LARANJEIRA

CAMPINA GRANDE - PARAIBA

SETEMBRO - 1992

FT

6.3/84

532

022.00

EDILÂNE LARANJEIRA

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO AGENTE DE ACOPLAMENTO (TITANATO) NO
SISTEMA POLIPROPILENO/ATAPULGITA.

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, EM CUMPRIMENTO
ÀS EXIGÊNCIAS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DOS MATERIAIS NÃO METÁLICOS

PROFESSORA ORIENTADORA: LAURA HECKER DE CARVALHO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

SETEMBRO - 1992



L318a Laranjeira, Edilane
Avaliacao dos efeitos do agente de acoplamento
(titanato) no sistema polipropileno/atapulgita / Edilane
Laranjeira. - Campina Grande, 1992.
94 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e
Tecnologia.

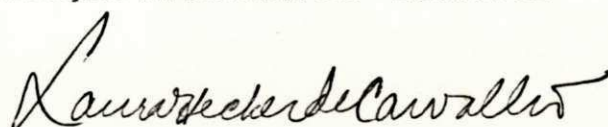
1. Polipropileno 2. Atapulgita 3. Compositos 4.
Dissertacao I. Carvalho, Laura Hecker, Profa. II.
Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

CDU 678.742.3(043)

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO AGENTE DE ACOPLAMENTO (TITANATO) NO
SISTEMA POLIPROPILENO/ATAPULGITA.

EDILÂNE LARANJEIRA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 21.09.92


LAURA HECKER DE CARVALHO

Orientadora



ESTEVÃO FREIRE


Co-Orientador (na Universidade)


ERNST SPIETH

Co-Orientador (na Indústria)


ROMULO FEITOSA NAVARRO

Componente da Banca


ODELSIA L. SANCHEZ DE ALSINA

Componente da Banca

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

SETEMBRO - 1992

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmãos
A Gonzaga e ao nosso filho,
Rodrigo
A Ir. Judith

AGRADECIMENTO ESPECIAL

A DEUS, pela força para resistir, constância para perseverar, paciência no sofrimento e pelo entendimento de que o herói não se faz sem luta!

AGRADECIMENTOS

A orientadora, Prof^ª Laura Hecker de Carvalho, pelo apoio, pela atenção e palavras de incentivo, que hora soavam "fortes", mas que, sem nenhuma dúvida, tinham uma razão de ser: não deixar que a batalha fosse perdida antes da luta. Portanto, aqui está o resultado final: trabalho concluído!

Ao co-orientador na Universidade, Prof^º Estevão Freire, pela dedicação e participação efetiva no desenvolvimento do texto desta dissertação.

Aos coordenadores da Pós-Graduação em Engenharia Química, Professores Kepler Borges França e Odelsia L. Sanchez de Alsina, pelas condições oferecidas para conclusão deste trabalho.

Ao Prof^º Marcelo Silveira Rabello, pelo fornecimento de artigos técnicos, disponibilidade e sugestões oferecidas.

A Eng^ª Maristela Alves da Silva, pela elaboração da análise química, colaboração na confecção dos gráficos e organização final, deste trabalho.

Ao Eng^º Nagel Alves Costa, pela confecção dos gráficos.

As secretárias do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maria José Bezerra Cavalcanti e Maricé Pereira da Silva, pelo incentivo e cooperação, aos professores e alunos, pela convivência, colaboração e experiência adquirida.

Ao co-orientador na Indústria, Polibrasil S/A, Dr. Ernst Spieth, pela confiança, atenção e oportunidade de realização da parte experimental deste trabalho.

Ao chefe do TPL (Laboratório de Tecnologia de Produto), Eng^º Raul San Martín Rivadulla, pelo apoio, pela cooperação e

liberação do Laboratório.

Ao Eng^o João Deway G. N. Segundo, pelas valiosas sugestões.

Aos tecnologistas do TPL, destacando Carlos Herval Bezerra, que teve uma atuação decisiva, em todos os estágios da parte experimental e Wilma Sales C. Rocha, pela realização dos ensaios físicos.

Ao operador de máquinas, Marcos Antônio M. Vasconcelos, pela moldagem dos corpos de prova.

A Roberto e ao estagiário Hélio, pelo auxílio nas misturas dos compósitos e na limpeza dos equipamentos.

Ao ICL (Laboratório de Controle Industrial) na pessoa do supervisor Adauto Luiz M. Mascarenhas, pela realização das análises de umidade e granulometria.

Aos demais funcionários da Polibrasil S/A, pelo agradável acolhimento e companheirismo.

A UBM (União Brasileira de Mineração S/A) na pessoa do Dr. Vicente de Paula M. Freitas, pela concessão da atapulgita.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica (PUC/RJ), na pessoa do Prof^o José Roberto D'Almeida, pela realização das análises por microscopia eletrônica das amostras.

SUMÁRIO

Foram estudados os efeitos da incorporação da atapulgita, uma carga mineral, tratada com agente de acoplamento do tipo titanato, nas propriedades do polipropileno isotático. Compósitos de polipropileno contendo teores de carga de 10, 20, 30 e 40%, em peso, foram misturados à frio em misturador Henschel e em seguida por tamboreamento em misturador tipo "V". A mistura resultante foi processada em extrusora de rosca única e posteriormente triturada no moinho de facas. A moldagem dos corpos de prova foi realizada por injeção. Os produtos foram caracterizados por análises térmica (Calorimetria Diferencial de Varredura), física (índice de fluidez e dureza), mecânica (ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto) e por análise morfológica.

Os resultados mostraram que a resistência ao impacto dos compósitos aumentou com a concentração de TTS (triisostearyl isopropil titanato) diluído, o que foi confirmado pela análise morfológica. A adesão polímero-carga melhorou com tratamento de carga com TTS diluído, em relação ao não diluído, sendo verificada uma adesão melhor quando se utilizou partículas maiores de atapulgita.

O tratamento da carga com TTS diluído não afetou a dureza dos compósitos, bem como o módulo de flexão, em relação ao TTS não diluído. A resistência à tração não sofreu alteração com o tratamento da carga com TTS diluído em relação ao TTS não diluído.

ABSTRACT

The effects of incorporation of a mineral filler treated with a titanate coupling agent on the properties of isotactic polypropylene were evaluated. Polypropylene composites with filler levels of 10, 20, 30 and 40% by weight were mixed at room temperature in a Henschel mixer and also in mixed of "V" type. The resulting compound was processed in a single-screw extruder and finally grinded in a mill. The test specimens were made by injection molding. The products were characterized by means of thermal analysis (differential scanning calorimetry, physical analysis (melt flow index and hardness); mechanical analysis (tensile, flexural and impact tests) and morphological analysis.

Results shown that the impact strength of composites increased with the increasing rate of diluted TTS, wich was corroborated by morphological analysis. The polymer-filler adhesion was improved with the filler treatment with diluted TTS, comparing with non-diluted TTS. The adhesion was improved with bigger filler particles.

The filler treatment with diluted TTS did not affected the hardness properties of composites, as well as the flexural modulus, comparing with non-diluted TTS. The tensile strength did not suffer any modification with the filler treatment with diluted TTS and comparing with non-diluted TTS.

INDICE

1.	INTRODUÇÃO	01
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	04
2.1.	Polímeros	04
2.2.	Cargas	06
2.3.	Compósitos	08
2.4.	Agente de Acoplamento	10
2.5.	Propriedades	14
2.5.1.	Interface	16
2.6.	Caracterização de Compósitos	18
2.6.1.	Ensaio de Tração	19
2.6.2.	Ensaio de Flexão	20
2.6.3.	Ensaio de Impacto	21
2.7.	Processamento de Compósitos.....	23
2.7.1.	Extrusão	24
2.7.2.	Injeção	27
3.	REVISÃO DA LITERATURA	32
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1.	Equipamentos Utilizados	41
4.2.	Produtos Químicos Utilizados	42
4.3.	Métodos Experimentais	44
4.3.1.	Caracterização da Carga	44
4.3.2.	Tratamentos Realizados na Atapulgita	45
4.3.3.	Preparação dos Compósitos	45
4.3.4.	Análise e Caracterização dos Materiais	46
4.3.4.1.	Caracterização Mecânica	46
4.3.4.2.	Caracterização Térmica	47

4.3.4.3. Caracterização Física	49
4.3.4.4. Análise Morfológica	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Caracterização dos Materiais	50
5.1.1. Atapulgita	50
5.1.1.1. Análise Termogravimétrica e Química ..	50
5.1.2. Caracterização Física dos Compósitos	51
5.1.2.1. Dureza	51
5.1.2.1. Índice de Fluidez	54
5.1.3. Caracterização Térmica	54
5.1.4. Caracterização Morfológica	61
5.1.4.1. Compósitos com Atapulgita não Tratada	61
5.1.4.2. Compósitos com Atapulgita Tratada com TTS	63
5.1.4.3. Compósitos com Atapulgita Tratada com TTS Diluído	66
5.1.5. Caracterização Mecânica	67
5.1.5.1. Ensaio de Tração	67
5.1.5.2. Ensaio de Flexão	71
5.1.5.3. Ensaio de Impacto	74
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES	80
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
9. ÍNDICE DE FIGURAS	90
10. ÍNDICE DE QUADROS	92
11. ÍNDICE DE TABELAS	93
12. ÍNDICE DE ANEXOS	94

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos compósitos poliméricos foi motivado pela tentativa de substituir materiais de engenharia tradicionais tais como a madeira, o vidro e materiais metálicos por produtos sintéticos com propriedades obtidas conforme se deseja.

De uma forma bastante abrangente, pode-se dizer que os compósitos são materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não poliméricos, onde um dos componentes, descontínuo dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural), e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço (componente matricial) (Mano, 1991). Embora o compósito apresente propriedades diferentes dos materiais constituintes, cada um deles permanece com suas características individuais.

As propriedades dos polímeros são alteradas pela adição de cargas, notadamente o comportamento mecânico. As cargas além de reduzir em geral, a resistência ao impacto, causam aumento na viscosidade do material fundido, dificultando seu processamento, podendo também contribuir para uma maior propagação de trincas, reduzindo a resistência à fadiga (Richardson, 1977). As cargas, por outro lado, melhoram determinadas propriedades da matriz, como o aumento da estabilidade térmica e dimensional, e da resistência à tração. Podem, além disso, conferir propriedades específicas como nucleação cristalina, tixotropia e coloração (Gachter & Muller, 1985).

A eficiência da atuação das cargas é tanto maior quanto maior for a sua afinidade com a matriz, e quanto melhor for a

dispersão das partículas. A afinidade entre o polímero e a carga, depende de fatores como a natureza química dos constituintes, a geometria da partícula, e a natureza da superfície da partícula (Kartz & Milewski, 1978; Manrich, 1984).

Agentes de acoplamento do tipo silano e titanato, geralmente são utilizados para modificar a superfície de algumas cargas visando melhorar a compatibilidade com o polímero, visto que estes agentes agem como ligantes entre o polímero (orgânico) e carga (inorgânica) (Manrich, 1984). Não havendo uma boa adesão, a carga poderá ser arrancada da matriz, prejudicando drasticamente as propriedades do compósito. Dessa forma, torna-se fundamental uma boa adesão entre os componentes, para que haja a transferência de tensões do polímero para a fibra, aumentando a resistência mecânica do material (Rabello, 1989).

O uso da atapulgita, como carga em polímero, tem sido registrado somente em poucos trabalhos desenvolvidos recentemente.

A atapulgita é um material argiloso de consistência firme, de baixa densidade, poroso, maciço, quebradiço, de coloração esbranquiçada, amarelada ou esverdeada, possuindo a seguinte fórmula geral: $H_4Mg_6Si_{12}O_{38}(OH)_4 \cdot 6H_2O$ (Drews & Fontes, 1988). Segundo a classificação de Grim (1968) este argilomineral pertence ao grupo das hormitas (sepiolita, paligorsquita e atapulgita). Apresenta textura fibrosa com alguns micra de comprimento e espessura de 50 a 100 Ångstron. A atapulgita libera grande quantidade de água abaixo de 100 °C, sendo verificada mudança estrutural acima de 700 °C.

O presente trabalho teve como objetivo comparar as propriedades mecânicas do polipropileno, após incorporação da atapulgita tratada com um agente de acoplamento (titanato), com a matriz pura. Também foi feito um estudo comparativo de algumas propriedades do sistema polipropileno/atapulgita com propriedades apresentadas por outros compósitos de polipropileno com cargas convencionais, como o talco e o carbonato de cálcio, largamente utilizadas pelas indústrias.

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - POLYMEROS

As características de fusibilidade, que impõem diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos. Os termoplásticos possuem cadeias lineares ou ramificadas, permitindo fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. Os termorrígidos ao serem aquecidos, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis (Mano, 1985).

O polipropileno, pertinente à classe dos polímeros, denominados poliolefinas, é um material termoplástico, que possui determinadas características específicas, como boa resistência química, razoável desempenho à altas temperaturas, além de rigidez e estabilidade dimensional abaixo de 140 °C. Aliado a estes fatores, o polipropileno possui um dos mais baixos valores de densidade (cerca de 0,905 g/cm³) em relação a outros polímeros, o que o torna um dos termoplásticos mais utilizados.

Sua utilização destina-se a construção civil, embalagens, eletrodomésticos, à indústria de eletro-eletrônicos, automobilística, brinquedos, calçados, depósitos para armazenamento de produtos como gasolina, etc.

A presença de grupos metila, pendentos na cadeia principal da macromolécula, favorece a oxidação do polipropileno a temperaturas relativamente altas (80 °C), visto que o átomo de

hidrogênio ligado ao átomo de carbono terciário é mais reativo, principalmente na presença de metais de transição, como o ferro e o cobre. Por causa deste fato, adicionam-se agentes antioxidantes em sua formulação (Machion, 1980). Acima de um determinado valor, quanto maior for o peso molecular, maior será a facilidade de degradação (Mills, 1986). A degradação do polímero pode ser verificada através de suas propriedades reológicas, traduzidas pelo índice de fluidez (Ries & Menges, 1988).

Os aditivos normalmente utilizados no polipropileno, são os seguintes (Quedes & Filkauskas, 1986):

Agente antioxidante - usado para evitar ou retardar a degradação dos termoplásticos causada pela oxidação de suas cadeias, por influência do meio ambiente ou de temperatura elevada durante o processamento;

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

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

Agente nucleante - provoca um aumento substancial na temperatura e na taxa de cristalização, durante o

processamento, produzindo peças injetadas em ciclos de moldagem mais rápidos;

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

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

2.2 - CARGAS

A incorporação de cargas em polímeros termoplásticos e termorígidos tem como objetivo melhorar as propriedades físicas, térmicas e mecânicas da matriz, além de modificar a aparência superficial, as características de processamento e reduzir custos (Linares et al. 1982a). Com isso obtém-se materiais com propriedades especiais para fins específicos (Carière, 1991).

As principais características das cargas que influenciam as propriedades do compósito são o tamanho e o formato geométrico, pois podem alterar a morfologia da matriz (McGenit, et al., 1991).

A carga pode ser de material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com os fragmentos achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material

monocristalino ("Whiskers") (Mano, 1991).

Dentre os principais requisitos que uma carga deve possuir podem ser citados (Richardson, 1977):

- boas propriedades físicas;
- baixa absorção de umidades;
- boa molhabilidade;
- baixo custo e disponibilidade;
- ausência de odor, etc.

O tipo de fibra empregada inicialmente em matrizes termoplásticas eram praticamente as de vidro curto. Nos dias atuais verifica-se a utilização de fibras contínuas e longas, principalmente na obtenção de compósitos de alto desempenho. Nestes compósitos são usadas fibras de carbono e de poliamida aromática (Kevlar) (Freire, 1992).

O emprego de cargas fibrosas proporciona melhor rigidez e resistência mecânica no material, além de conferir boa estabilidade dimensional e bom desempenho à temperaturas elevadas (Bader, 1983).

Teores elevados de carga tendem a reduzir a eficiência de reforço como consequência da difícil dispersão das fibras, do intenso cisalhamento provocado pelo processamento, e da aglomeração e quebra das fibras (Ahmed & Jones, 1990).

A forma das partículas deve ser escolhida em função das propriedades que se desejam no produto final. Quando se requer melhorias na resistência à tração, a forma de fibra, que permite orientação macromolecular em uma direção, pode ser mais

vantajoso. Se, se deseja aumento na resistência ao impacto, a forma de partículas globulares poderá favorecer esta propriedade, pela dispersão de domínios mais macios na massa, que absorvem a energia do choque (Mano, 1991).

Tratando-se de cargas minerais, partículas mais finas são mais eficientes na melhoria de propriedades dos compósitos, devidos a maior área específica, o que implica em maior área de contato (Manrich et al, 1988).

Além das cargas tradicionalmente usadas, tem-se realizado estudos visando o emprego de outras cargas minerais, em polímeros termoplásticos. A sepiolita, que é um argilomineral do grupo das hornitas (sepiolita, paligorsquita e atapulgita) têm sido fonte de extensivo estudo, enquanto que a atapulgita ainda faz parte de um resumido número de pesquisas.

2.3 - COMPÓSITOS

Como já foi dito na Introdução, um compósito pode ser definido como sendo uma combinação de dois ou mais materiais, onde estão presentes uma fase contínua, constituída pela matriz, e a fase dispersa, a carga, sob forma de fibras, partículas esféricas ou plaquetas, embebidas na matriz (Flinn & Trojan, 1981), sendo que cada qual permanece com suas características individuais. A matriz pode ser de material polimérico, metálico ou cerâmico. Os primeiros compósitos de polipropileno surgiram no mercado na década de 40, estando já estabelecidos no mercado no final dos anos 60, sendo usado com fibra de vidro e com talco

(Neumann, 1977). A partir da década de 70, além destas cargas, passou-se a usar o carbonato de cálcio, a mica e a serragem (Asmus, 1981). Posteriormente, foram feitas incorporações de fibras de aramida, de carbono e de boro (Seymour, 1987).

Quando se utiliza uma carga fibrosa, as tensões aplicadas ao sistema são transferidas pelo polímero à fibra por um mecanismo de transferência de tensão por cisalhamento (Brydson, 1977). Um parâmetro importante neste mecanismo é o conceito de "comprimento crítico da fibra" para certo diâmetro, ou seja, o comprimento mínimo necessário para permitir que a tensão na fibra alcance o valor da tensão de ruptura em um esforço de tração (Hsueh, 1990). Abaixo do comprimento crítico, as fibras não serão suficientemente longas para se "agarrarem" com eficiência ao polímero para que possam suportar o esforço e romper-se sob uma carga de tração; ao invés disso, deslizarão e serão arrancadas da matriz (Drzai, 1990). O comprimento crítico de fibra (L_c) é dado por:

$$L_c = DT_f/2A \quad (1)$$

onde:

D - é o diâmetro da fibra

T_f - é a resistência à tração da fibra

A - é o menor valor entre a resistência ao cisalhamento da interface e a resistência ao cisalhamento da matriz (em geral se considera como sendo igual a resistência da matriz).

Os compósitos de polipropileno, apresentam, de um modo

em geral, algumas vantagens e desvantagens que estão descritas no Quadro 1.

QUADRO 1

Vantagens e desvantagens de compósitos de propileno (Asmus, 1981)

	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Aumenta	dureza rigidez resistência à tração estabilidade térmica	densidade desgaste do maquinário
Diminui	contração no molde dilatação térmica ciclo de transformação	tenacidade

2.4 - AGENTE DE ACOPLAMENTO

A adesão interfacial é um dos fatores essenciais para conferir ao compósito boas propriedades térmicas e mecânicas, e considerando a ausência inerente de afinidade entre o polímero (orgânico) e a carga normalmente (inorgânica), é comum a utilização de agentes de acoplamento na superfície da carga, funcionando como ponte entre as duas fases (Rosato, 1970). De um modo geral, a maior parte dos agentes de acoplamento têm dupla

funcionalidade: reagem com a carga e com o polímero. No primeiro caso, há um grupo terminal hidrolisável que reage com o sítio funcional existente na superfície inorgânica e no outro, há um grupo reativo orgânico (grupo organofuncional) que reagirá com a resina (Gachter & Muller, 1985). Além de melhorar a adesão do polímero com o mineral, os agentes de acoplamento também causam melhorias no comportamento reológico do compósito (Plueddemann, 1982).

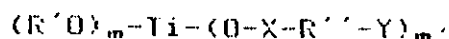
Os agentes de acoplamento, comumente utilizados para modificação da superfície das cargas nos compósitos poliméricos, são do tipo silano ou titanato (Han et al., 1981).

Os silanos, inicialmente utilizados em compósitos de matriz termorrígida com fibras de vidro, estão hoje bastante difundidos como agentes de acoplamento em sistemas envolvendo termoplásticos e carga minerais (Kampouris, 1987). Com termoplásticos, a interação do silano com a matriz não é tão clara quanto nos termorrígidos (Collins, 1977).

A estrutura dos agentes do tipo silano ($R-Si(OR)_3$) é composta de dois centros reativos distintos: um deles contendo grupos orgânicos do tipo amino, vinil, epóxi ou mercapto, reage com a matriz polimérica, o outro contendo grupo alcoxi ($Si(OR)_3$) sofre hidrólise, forma silanol ($Si-OH$) e reage ou condensa na forma de sílica, caulim, etc (Hess, 1983). Usando a ação hidrolítica da água, sob condições de equilíbrio, os silanos organofuncionais aliviam as tensões induzidas termicamente ao longo da interface (Plueddemann, 1982).

Os agentes de acoplamento do tipo titanato, apresentam um grupo alcoxi e três grupos funcionais. O princípio

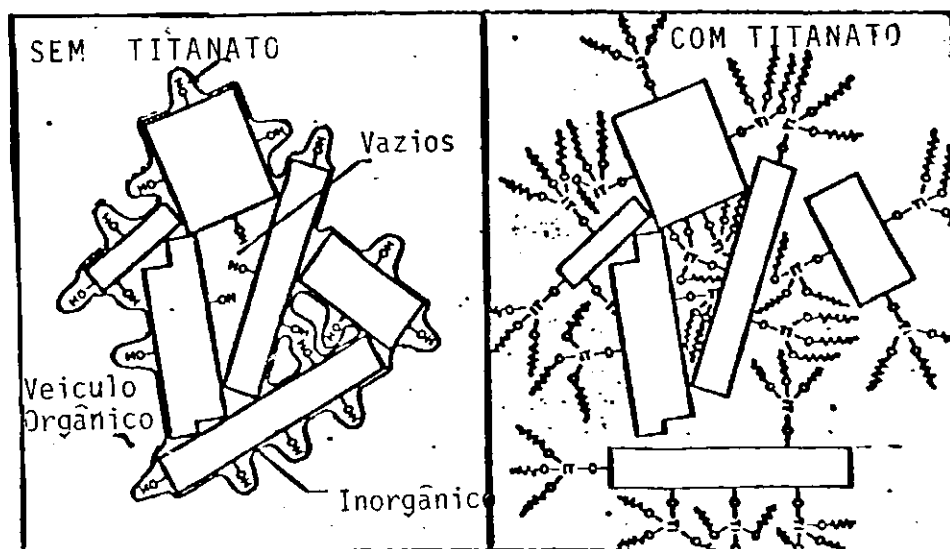
de atuação destes agentes é semelhante ao do silano, embora a construção da molécula do titanato seja mais complicada:



Os grupos R'O reagem com prótons livres na interface inorgânica, resultando na formação de camadas moleculares orgânicas na superfície inorgânica mostrado na Figura 1. O grupo X pode ser um fosfito ou fosfato, uma carboxila ou sulfonila. O grupo R'' é aquele que se liga ao termoplástico, podendo ser de caráter alifático ou aromático. O grupo Y tem a função de ligar-se aos termorrígidos e pode ser grupamentos amina, acrílico, mercapto, hidroxila ou simplesmente hidrogênio não reativo (Gachter & Muller, 1985; Monte & Merigot, 1991).

Figura 1

Mecanismo de atuação do agente de acoplamento titanato (Monte & Merigot, 1991)

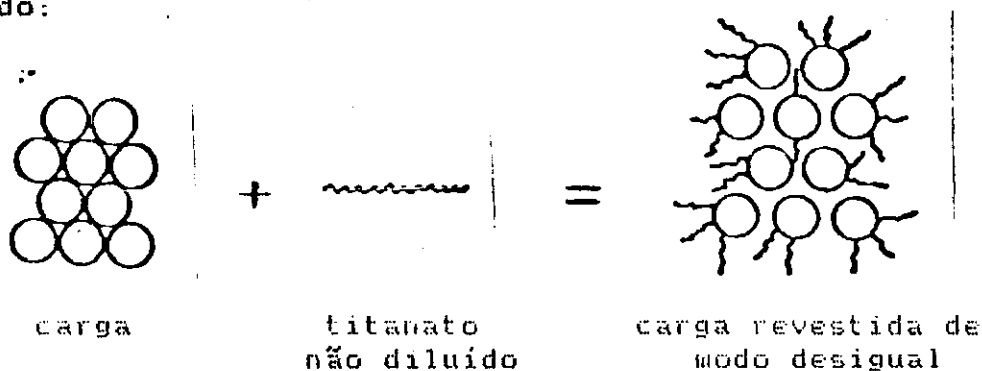


A diluição do titanato em um líquido compatível (por exemplo, nujol), resulta em uma camada uniforme envolvendo a carga, conseqüentemente otimizando as propriedades mecânicas. A Figura 2 ilustra este fenômeno.

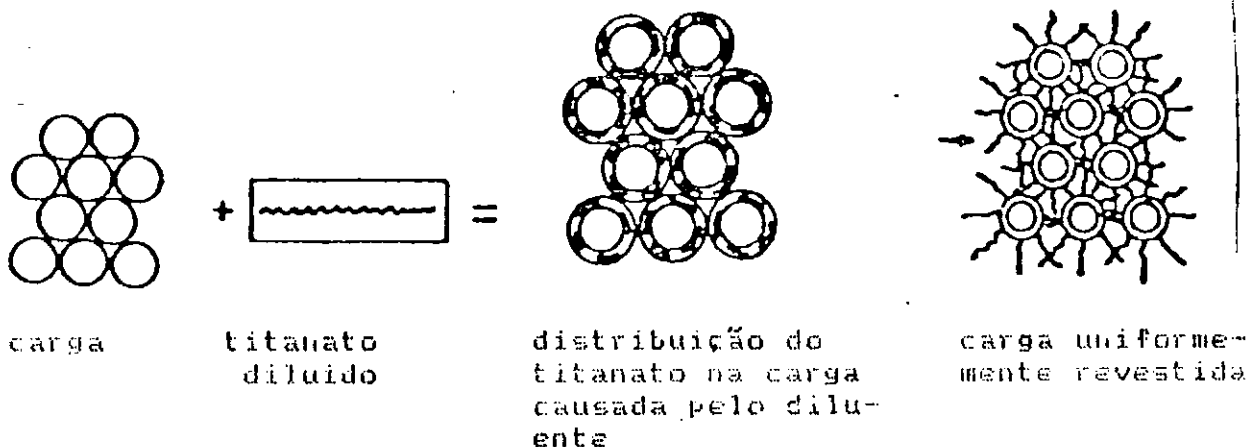
Figura 2

Efeito da diluição do titanato nas partículas da carga (Monte & Sugarman, 1978)

Não diluído:



Diluído:



Uma grande evolução tem-se verificado na funcionalidade dos agentes de acoplamento do tipo titanato, que tem permitido sua aplicação em quase todas as cargas minerais e em grande parte das

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

Nos compósitos de fibra curta, a previsão das propriedades mecânicas é dificultada devido ao largo espectro de comprimentos e orientações apresentadas pelas fibras, resultante do processamento do compósito (Rayson, 1986).

Além do modelo mostrado na equação (2), existem outros utilizando outras variáveis como tamanho de partícula, razão de forma e grau de adesão, na previsão do módulo de elasticidade (Chow, 1980), coeficiente de expansão térmica (Duarte, 1982) e condutividade térmica (Agari & Uno, 1986). Em relação a resistência à tração, os modelos normalmente não retratam com fidelidade o comportamento real.

Para o estudo destes modelos teóricos, geralmente são feitas as seguintes considerações (Holister & Thomas, 1966):

- comportamento elástico, tanto para a fibra como para a matriz;
- adesão perfeita entre matriz/fibra;
- arranjo das fibras regular.

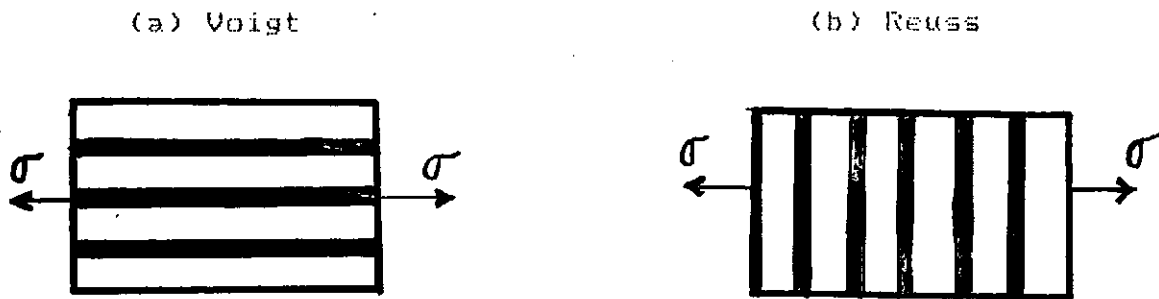
No entanto, em compósitos reais, são verificadas áreas de adesão imperfeita e tensões residuais, como consequência do encolhimento do material, singularidade geométrica e vazios, dentre vários outros fatores (Papanicolaou, 1989). A tendência da fibra em restringir o alongamento livre, da matriz na região próxima à fibra, também prejudica a adesão (Theocaris &

Papanicolaou, 1979).

O modelo teórico mostrado na equação (2), que é o modelo de Voigt, representa a aplicação da força no compósito na mesma direção das fibras, como mostra a Figura 3a, e é o limite superior para o módulo de elasticidade. O limite inferior, que corresponde a atuação da força na direção perpendicular à orientação das fibras, representado na Figura 3b é o modelo de Reuss, mostrado na equação (3). Entre estes dois extremos, encontra-se o valor real do módulo de elasticidade (Folkes, 1985).

$$P = (P_1 \cdot P_2) / (P_1 \cdot V_2 + P_2 \cdot V_1) \quad (3)$$

Figura 3



2.5.1 - Interface

Em geral, as propriedades dos compósitos, dependem da capacidade da resina transferir tensões para a fibra através da interface (Linares & Acosta, 1984), como resultados da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz (Morley & Millman, 1974). A existência de um valor máximo da tensão de

cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, a qual depende de efeitos de fricção, é defendido pelos referidos autores. Portanto, a área de contato entre o polímero e a carga, denominada de interface, assume papel decisivo no que diz respeito às propriedades mecânicas do produto final. Materiais que apresentam uma boa adesão interfacial, possuem, por consequência, boas propriedades mecânicas (Acosta et al., 1986a).

A morfologia da interface em torno da superfície da partícula—pode afetar o comportamento mecânico do material. Atualmente, é comprovado que a atividade da carga induz o arranjo da cadeia polimérica, próxima da superfície da partícula. Variando essa atividade com diferentes tratamentos, pode-se variar a natureza da mesofase e, portanto, todas as propriedades (Acosta et al., 1986c). A existência de uma interfase, comumente chamada mesofase, não é teoricamente concebida, mas, em diversas ocasiões pode ser observada em fotomicrografias (Acosta et al., 1984). A mesofase consiste de áreas de adesão imperfeita, gradientes de tensão e impurezas, dentre outras singularidades que podem iniciar a falha do material (Xavier et al., 1990). Quanto melhor for a afinidade matriz/carga, menor será a possibilidade de umidade, gases ou outras substâncias químicas penetrarem no compósito (English, 1987). O grau de adesão entre as fases diminui com a espessura da mesofase e pode ser avaliado quantitativamente por medidas de resistência à tração do compósito.

A espessura da mesofase depende da energia coesiva do polímero, energia superficial livre da carga e da

flexibilidade da cadeia polimérica da matriz (Theocaris, 1987).

A estrutura supermolecular do polímero é profundamente afetada pelo uso de cargas, uma vez que podem agir tanto como agentes nucleantes ou como inibidores de cristalização. A observação de crescimento esferulítico colunar (transcristalinidade) em torno das cargas, é comumente observado, (Folkes, 1985). Este fenômeno depende das características da superfície da carga (polaridade, defeitos, topografia, etc.) e da matriz (polaridade, compatibilidade, radicais livres, etc.) e causa uma maior adesão (Carvalho & Bretas, 1988).

2.6 - CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS

Os ensaios físicos, térmicos e mecânicos realizados em compósitos, tem como finalidade avaliar as características do material e obter valores para propriedades como a resistência à tração, resistência à compressão, resistência à flexão, conteúdo da fibra, de vazios, densidade e resistência ao impacto; além de propriedades térmicas como T_m , T_g e T_c , dentre outras (Lacosta Berna, 1989).

Várias são as formas utilizadas para determinação das propriedades mecânicas, de acordo com o modo de aplicação do esforço em relação ao tempo (Roark & Young, 1984):

- aplicação de força estática de tempo curto - a tensão é aplicada de maneira gradual, permitindo equilíbrio em todas as partes do material, no decorrer do ensaio. Assim, são

determinadas a resistência à tração e à flexão, o limite elástico, o ponto de escoamento, a resistência no escoamento e o módulo de elasticidade. Através destes ensaios, informações dos efeitos de processamento e de composição sobre as propriedades mecânicas, são obtidas.

- Aplicação de força estática de tempo longo - a tensão máxima é aplicada e mantida, determinando-se, desta maneira, a fluência do material.
- Aplicação de força dinâmica - determina-se, desta forma, a resistência ao impacto.

2.6.1 - Ensaio de Tração

Na previsão da resistência à tração, devido à forte dependência do tempo nas propriedades viscoelásticas, os dados obtidos nestes ensaios não podem ser empregados em projetos de peças poliméricas como no caso dos metais. É necessário conhecer o comportamento do material com respeito à fluência. No caso de compósitos, a presença de fibras torna a análise mais complexa (Turner, 1988).

As curvas de tensão em função da deformação podem apresentar regiões puramente elásticas, ductilidade alta ou baixa, de acordo com o polímero e a temperatura do teste. Vários processos são verificados no decorrer da deformação de um compósito, até a fratura: deformação elástica e escoamento da matriz, orientação das fases amorfa e cristalina, iniciação e

propagação de falhas, que modificam a estrutura do polímero (Pukanszky, 1990). Muitos polímeros amorfos ou semi-cristalinos apresentam o fenômeno de estrição ou "empescoçamento" ("cold-drawing" ou "necking") ou "fluência à frio". A estrição ocorre devido a cristalização por causa do alinhamento forçado das cadeias do polímero. As características do "pescoço" assemelham-se a uma mudança de fase: existem duas regiões com propriedades diferentes e bem definidas. O material alinhado é mais resistente do que as partes não deformadas da amostra.

Os ensaios de tração são afetados pela orientação molecular, pela velocidade de deformação (quanto maior, maior os valores de módulo e resistência à tração) e pela temperatura (Turner, 1988).

2.4.2 - Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão, são mais utilizados para controle de qualidade e especificação de materiais. Neste tipo de ensaio são feitas as seguintes considerações (Martin, 1985; Loveless, 1966):

- não há concentração de tensão nos contatos;
- inexistência de forças horizontais nos suportes;
- variação linear das tensões normais na seção transversal;
- os efeitos das tensões de cisalhamento são desprezíveis, isto é, as seções planas permanecem planas após aplicação das forças;

- não há variação entre os pontos de apoio durante o ensaio.

Esforços combinados de tração, compressão e cisalhamento, são verificados nos ensaios de flexão, conforme está mostrado na Figura 4.

Figura 4

Esforços mecânicos sofridos pelo corpo de prova em flexão
(Freire, 1992)



2.6.3 - Ensaio de Impacto

Este ensaio mede a capacidade que um material tem de absorver energia. É um ensaio de fratura a alta velocidade (Shah, 1984).

Devido sua forte dependência com as condições de moldagem e com a orientação molecular, pois as cadeias orientadas perpendicularmente ao plano da fratura aumentam a resistência do material ao impacto, é o ensaio mais indicado para avaliar estes fatores que afetam as propriedades mecânicas dos produtos moldados por injeção (Murphy et al, 1988 ; Morales & White, 1988).

Os resultados destes testes não podem ser utilizados diretamente como dados de projetos, mas são úteis como testes comparativos entre as energias de impacto de diferentes materiais e o efeito de tratamento térmico e do processamento (se moldados por injeção ou compressão). Estas comparações são bastante dependentes da geometria do material, da dimensão do entalhe e velocidade do impacto (Cantwell & Monton, 1991).

O entalhe afeta a ductilidade das amostras por introduzir componentes triaxiais de tensão de tração, impossibilitando a presença de tensões de cisalhamento que provocam fluxo e deformação plástica, predominando portanto, a fratura frágil (Korowitz, 1982). O exame das superfícies fraturadas indica o tipo de fratura (Hunston, 1984):

- fratura frágil - apresenta pouca deformação plástica, baixo consumo de energia de impacto;
- fratura dúctil - apresentam variações na forma; maior consumo de energia de impacto.

A geometria é um parâmetro fundamental na determinação da resistência ao impacto de um compósito (Cantwell & Morton, 1989). Fibras curtas implicam em redução desta propriedade, pois diminuem o alongamento na ruptura, concentrando tensões nas suas extremidades (McMichael & Fisher, 1989).

Existem várias técnicas para tenacificar um material, para que o mesmo possa ter melhor resistência ao impacto (Cantwell & Morton, 1991):

- o uso de plastificantes (Bradshaw et al., 1972);

- a adição de partículas de borracha (Hunston, 1984);
- redução na densidade de ligação cruzada de termorrígidos como resina epóxi (poli-eter-eter-cetona) (Sykes & Stoakley, 1980).

2.7 - PROCESSAMENTO DE COMPOSITOS

A maioria das técnicas comuns de processamento de polímeros, como injeção, compressão, moldagem por transferência e por extrusão, são também aplicados na moldagem de compósitos mantendo-se os mesmo princípios técnicos, alterando-se apenas as condições de processamento (Blass, 1985).

De um modo geral os métodos de processamento de plásticos reforçados podem ser divididos em duas classes: de molde aberto e de molde fechado. Os processos usando molde aberto necessitam de pouca ou nenhuma pressão para fabricação de peças grandes, proporcionando acabamento apenas numa face da peça. Os principais processos de molde aberto, aplicados principalmente em compósitos termorrígidos, são: moldagem manual ("hand lay-up"), laminação a pistola ("spray-up"), moldagem por bolsa a vácuo por autoclave, vazamento centrífugo e moldagem por bobinagem de filamentos (Borsteli, 1988; Anon, 1989).

Os moldes fechados possuem duas cavidades, "macho" e "fêmea", sendo o material submetido à pressão durante o período de moldagem. Este tipo de molde permite acabamento nas duas faces da peça e excelente reprodutibilidade peça à peça. Os processos de molde fechado mais utilizados são moldagem por transferência,

pultrusão e moldagem por injeção (Mijovic, 1989; Anon, 1987).

Na moldagem de compósito de termoplásticos com fibras curtas, o polímero pode ser adicionado na forma de pó ou grânulos ("pellets").

2.7.1 - Extrusão

Os compósitos podem ser obtidos por dois processos (Gerbig, 1988):

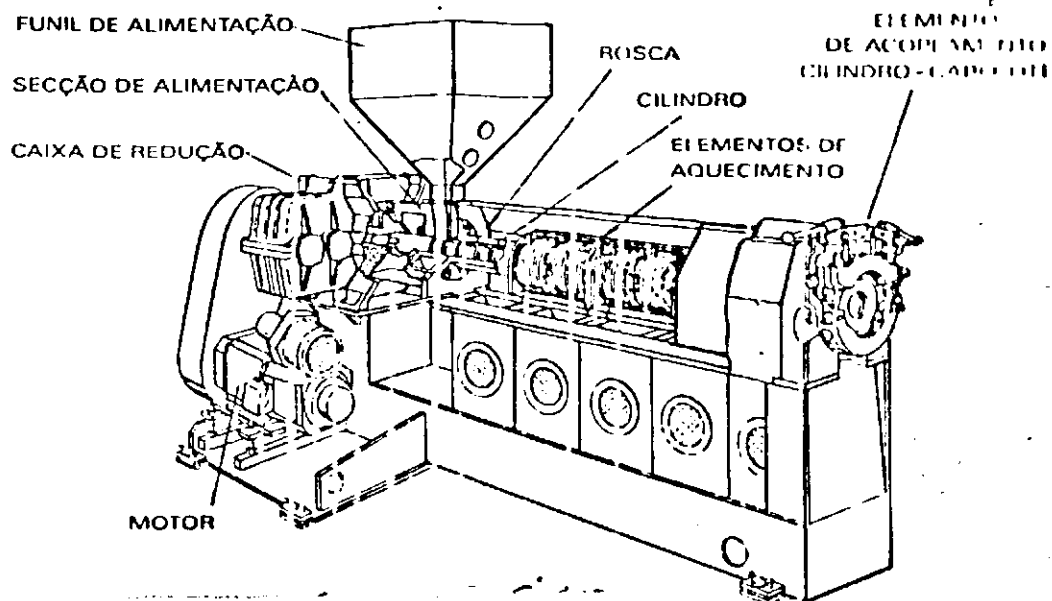
- a) Extrusão coaxial - Nesta técnica, que é a mais antiga, as fibras contínuas são revestidas pelo termoplástico fundido. O compósito é então resfriado e peletizado, obtendo-se portanto, as fibras alinhadas longitudinalmente ao longo do grânulo. Possui como desvantagem a dificuldade de obter-se boa dispersão das fibras (Gwinn & Castagno, 1985).
- b) Processo de composição (extrusão) - é a técnica mais utilizada. O polímero e a fibra são previamente misturados, à seco, e extrusados, à seguir. Este processo facilita a dispersão das fibras, conferindo ao produto final, maior homogeneidade, como também, proporciona a liberação de produtos voláteis (Carvalho F^o, 1979).

A extrusão é um processo pelo qual é possível obter-se produtos acabados ou semi-acabados em regime contínuo, onde o material polimérico, puro ou aditivado, em forma de "pellets" regulares, irregulares ou pó, é fundido, homogeneizado e forçado a passar através de matrizes de formato definido. A Figura 5

mostra o desenho esquemático de uma extrusora de rosca única (Blass, 1985).

Figura 5

Desenho esquemático de uma extrusora de rosca única (Machion & Simielli, 1980)



Além da extrusora de rosca única, também é empregada para composição de termoplásticos reforçados, a extrusora de rosca dupla. Nas extrusoras de rosca simples, a alimentação das fibras, feita separadamente, após a plastificação do polímero, não é usada, tendo em vista que as fibras não se dispersariam de forma satisfatória. Ao contrário, as extrusoras de rosca dupla permitem a alimentação das fibras após plastificação do polímero (Carvalho F^o, 1979).

No Quadro 2 estão descritos as características principais apresentadas pelas extrusoras de rosca única e de rosca dupla (Titow, 1978)

QUADRO 2

Principais características apresentadas pelas extrusoras de rosca única e rosca dupla

ROSCA ÚNICA	ROSCA DUPLA
Maior desgaste	Menor desgaste
Baixo investimento	Alto investimento
Versatilidade para pequenas produções	Mais apropriada para grandes produções
Fácil limpeza e manutenção	Manutenção mais complexa
Não permite auto limpeza da rosca	Roscas auto-limpantes
Requer a alimentação simultânea da mistura polímero-carga	Permite alimentação da carga após plastificação do polímero
Configuração da rosca não pode ser variada	Podem ser usados roscas removíveis

A quebra das fibras durante o processo de extrusão é devido a interações fibra-fibra, fibra-equipamento e fibra-polímero, influenciadas por diversos fatores, como (Richardson, 1983):

- alto cisalhamento;
- velocidade da rosca (quanto maior a rotação, menor o comprimento das fibras);
- temperatura (quanto maior, maior o comprimento final da fibra no compósito);
- viscosidade;
- conteúdo de fibra (quanto maior a quantidade de fibra, maior

será o contato e fricção entre as mesmas, reduzindo o comprimento final das fibras) e.

- desenho da máquina, como por exemplo, a profundidade do canal de homogeneização.

2.7.2 - Inieção

A moldagem por injeção é um dos métodos mais utilizados para materiais termoplásticos. É um processo contínuo, cíclico, que proporciona uma rápida e econômica produção de peças de precisão e de elevada qualidade (Kelleher, 1990).

As máquinas utilizadas para moldagem por injeção são injetora à pistão e injetora tipo rosca recíprocante (Machion, 1980):

a) injetora à pistão - constituída basicamente de um pistão, que força o material plástico através de um cilindro aquecido, à fim de injetá-lo no molde. Para fundir o material, um torpedo é acoplado no interior do cilindro. Tem um campo de aplicação bastante restrito, pois oferece algumas desvantagens, como:

- sistema de aquecimento deficiente;
- má homogeneização do material no cilindro de plastificação (o cilindro não possui força de cisalhamento suficiente e a temperatura na "cabeça" do pistão não é homogênea);
- ciclos de moldagem irregulares, pois, em geral são operadas manualmente.

b) injetora do tipo rosca recíprocante - é uma máquina mais moderna, que utilizando uma "rosca-sem fim", tipo extrusão, acionada por meio de um motor elétrico, promove plastificação e homogeneização da resina, sob a ação de calor e pressão. Através de um sistema hidráulico, a rosca move-se para frente, injetando a resina no molde e, posteriormente, recua para a posição inicial, girando reversamente. Durante o retorno da rosca, o cilindro é realimentado, reiniciando, então, o ciclo de trabalho. A Figura 6 representa o desenho esquemático de uma máquina injetora e na Figura 7 estão representadas as fases de operação.

Figura 6

Desenho esquemático de uma injetora de rosca recíprocante (Machion & Simielli, 1980)

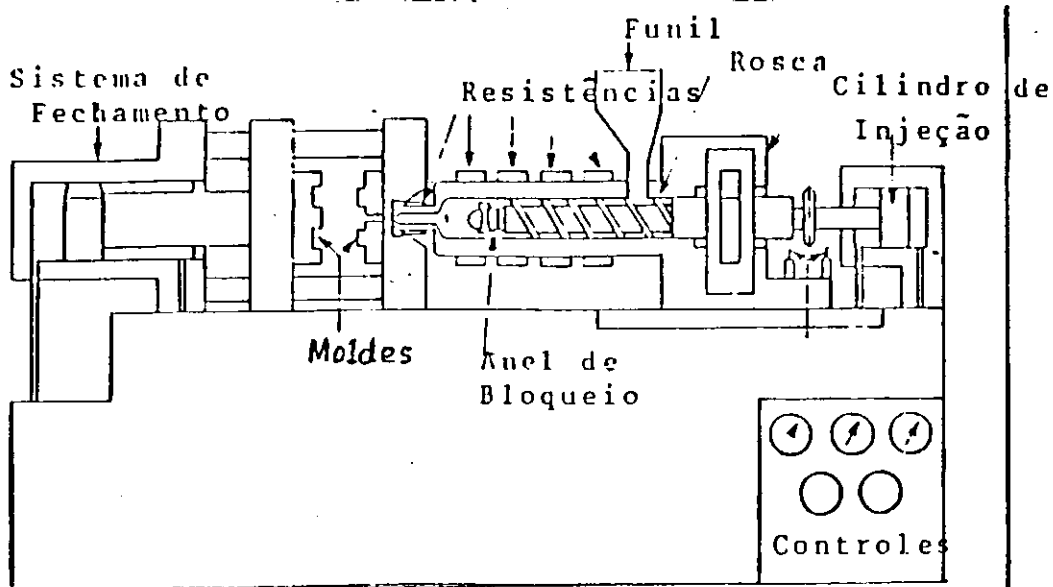
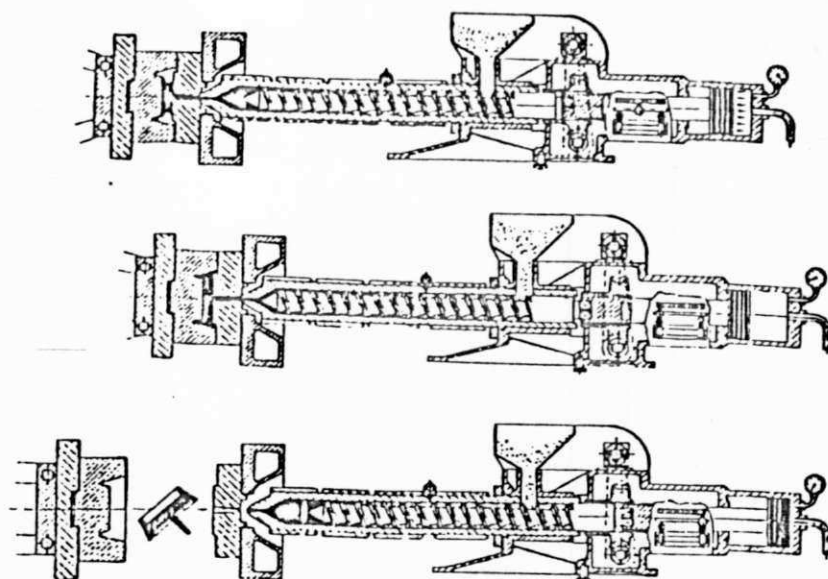


Figura 7

As três fases de operação de uma injetora (Machion & Simielli)



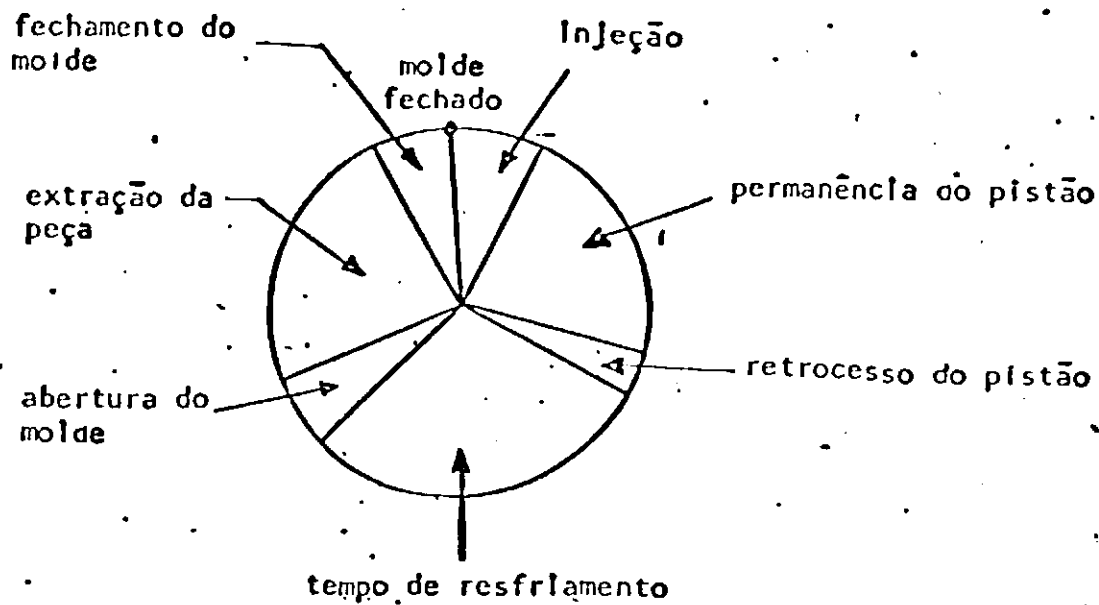
As principais vantagens apresentadas pela injetora tipo rosca reciprocante são:

- rápida plastificação do polímero,
- melhor homogeneidade na temperatura da massa fundida;
- melhor aproveitamento de material recuperado;
- menores perdas de pressão; limpeza do cilindro mais rápido e eficiente.

Por apresentarem resfriamento mais rápido no molde, os plásticos carregados possuem ciclos de injeção menores do que os polímeros sem carga (Rubin, 1988). A Figura 8 mostra um ciclo completo de moldagem por injeção.

Figura 8

Ciclo completo de moldagem por injeção (Machion & Simielli)



A seleção da temperatura de moldagem, além de ser uma função do tipo de material, é afetada pelo nível de orientação e pela temperatura de degradação do polímero. A temperatura do material fundido depende da geometria do parafuso, das propriedades do material e da temperatura do cilindro (Freire, 1992).

A baixa condutividade do polímero, implica em uma temperatura mais alta no interior do molde por um tempo maior, o que traz como consequência o aumento da relaxação das moléculas, dificultando a orientação destas (Rubin, 1988).

Produtos com elevada orientação molecular possuem um comportamento anisotrópico, ou seja, suas propriedades no sentido

da orientação diferem das do sentido transversal (Simiella, 1983).

A técnica de moldagem por injeção é, hoje, bastante utilizada devido a uma série de vantagens apresentadas (Mink, 1971):

- máxima exatidão de forma e dimensão da peça injetada;
- possibilidade de formação de orifícios, marcas, inserções de outros materiais, obtendo-se peças para pronta aplicação;
- superfície com aparência e textura desejada;
- aproveitamento da quase totalidade do material empregado.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Os compósitos envolvendo polímeros termoplásticos e cargas inorgânicas na forma particulada têm sido objeto de extenso estudo, particularmente a partir da década de 70 (Leite & Sousa, 1988).

O uso de cargas e reforços em polímeros vem desempenhando um importante papel na indústria de materiais plásticos, sendo hoje um dos setores dos chamados novos materiais, de maior crescimento (Carrière, 1991). O uso de cargas em polímeros teve início com a necessidade de compensar o aumento crescente dos custos das resinas virgens, como também ampliar a disponibilidade de matéria-prima. Posteriormente, a utilização das cargas se estendeu a cargas minerais que possuíam a capacidade de melhorar algumas das propriedades da matriz. Atualmente, é grande a necessidade de se obter um balanço específico de propriedades, tais como alta resistência à tração, módulo de elasticidade elevado e baixa expansão térmica, para atender aos diversos segmentos do mercado, à custos competitivos (Rossi, 1991). As propriedades dos polímeros carregados diferem em vários aspectos em relação aos sem carga. A estrutura, a morfologia, e suas propriedades finais, dependem principalmente da granulometria, do tamanho, da forma, da orientação, da quantidade e distribuição das partículas, assim como interação da matriz/carga. Por isso, para a aplicação de um determinado compósito, o conhecimento destes fatores é de grande importância.

A influência da atuação das cargas pode ser esperada não somente no processo de cristalização e de fusão do polímero,

mas também na estrutura e morfologia da interface polímero/carga. Estes efeitos dependem essencialmente da natureza da ligação química entre o polímero e a carga. Nos polímeros que não possuem grupos funcionais capazes de formar ligações químicas com a carga, como por exemplo as poliolefinas, a ligação química é realizada através de forças intermoleculares (eletrostáticas, de dipolo induzido e forças de dispersão). Suas energias são baixas e conseqüentemente a adesão interfacial é menor que no interior do polímero, onde as cadeias emaranhadas aumentam a coesão (Rybníkář et al., 1991).

Dentre os polímeros comercialmente utilizados como matriz em compósitos, destaca-se o poliéster insaturado, devido ao custo relativamente baixo e grande facilidade de fabricação sob a forma de laminados. Epóxi, resinas fenólicas, polipropileno, poliamidas e poli(cloreto de vinila) também têm sido bastante utilizados (Baikal, 1982). As fibras que mais se destacam como cargas em polímeros são as de vidro, de carbono, de poliamida aromática (aramidas) e de polietileno de ultra alto peso molecular. As principais cargas não fibrosas de uso comercial são o carbonato de cálcio, o talco, a mica, o negro de fumo e microesferas de vidro (Gächter & Muller, 1985). Também costuma-se utilizar minerais como alumina hidratada, amianto, sílicas naturais e sintéticas, quartzo e barita, dentre outros. Cada um deles desenvolve propriedades próprias e exclusivas nos compósitos poliméricos. Mais do que simples cargas, estes materiais tendem a ser chamados de minerais funcionais

(Gonçalves, 1991).

Atualmente, os aspectos analisados na ciência e tecnologia dos materiais conjugados, são bastante diversificados (Rabello, 1989). Estudos sobre a mecânica de fratura foi realizado por Golovoy (1986), através de testes de impacto em polipropileno reforçado com fibra de vidro. A resistência à abrasão em compósitos particulados foi avaliada por Prasad & Calvert (1980) visando fins odontológicos. Bahl et al. (1988) estudaram o comportamento à oxidação de diferentes fibras de carbono, já que sua aplicação nos setores aeroespacial e bélico, cresce substancialmente.

Inúmeros são os estudos realizados sobre as propriedades dos compósitos. Adur et al. (1989) estudaram as propriedades de resistência à tração e módulo de flexão utilizando o sistema polipropileno/mica. Na avaliação da resistência ao impacto cita-se Stanhuis (1988a) que incorporou pequenas fibras de vidro e elastômero ao polipropileno, e Delphin (1991), que usou compósitos de polipropileno com talco. Em estudos feitos por Zadorecki & Michell (1989), foram avaliados os vários aspectos das fibras de celulose como reforço em polímeros orgânicos moldados por RIM ("Reaction Injection Molding"), que é a moldagem do material reforçado por injeção durante a polimerização. Carvalho et al. (1990) investigou a influência das condições de processamento na resistência à tração, módulo de flexão e dureza de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com fibra de sisal à várias concentrações de carga. O aumento do teor de carga implicou em redução na resistência à tração, aumento no

módulo de flexão e uma pequena diminuição na dureza dos compósitos. Verificou-se que a elevação da temperatura de processamento provocou aumento na resistência à tração, leve diminuição no módulo de flexão e redução na dureza. A diminuição da resistência à tração com o aumento do teor de carga foi atribuído à fraca adesão entre matriz e carga, enquanto o aumento do módulo foi interpretado como sendo devido à rigidez das fibras, que causam um enrijecimento do compósito. O aumento na resistência à tração e a diminuição do módulo de flexão dos compósitos em função da temperatura de processamento foi atribuído a um mecanismo simultâneo de degradação e reticulação. Em relação a diminuição na dureza do material, pode ser considerado que esta propriedade é relativamente insensível ao teor de carga, por ser mais fortemente dependente das propriedades da matriz do que do próprio compósito.

Vários são os trabalhos realizados tratando da avaliação de agentes de acoplamento em compósitos poliméricos. Fazendo uso do peróxido de benzoíla, Carvalho et al. (1991) realizaram estudo sobre as propriedades mecânicas no sistema PEAD/Sisal. Os resultados reportados indicaram que a fibra de sisal tratada, proporcionou melhorias na adesão interfacial entre as duas fases do compósito, evidenciadas pelo aumento na resistência à tração do material. Resultados semelhantes foram observados por Chiang & Yang (1988) quando estudaram compósitos de polipropileno com mica modificada com agente de acoplamento do tipo silano. Em trabalhos elaborados por Bataille et al (1989) foram verificadas a influência de fibras celulósicas, tratadas

com o agente de acoplamento do tipo silano, como também, a influência do tempo e da temperatura de processamento nas propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno/fibras de celulose. Os resultados indicaram aumentos significativos na adesão interfacial melhorando, portanto, as propriedades mecânicas do material.

Maiti & Mahapatro (1991) estudaram compósitos de polipropileno com carbonato de cálcio tratado superficialmente com titanato, e mostraram que a incorporação do carbonato modifica as propriedades mecânicas e a morfologia do polipropileno isotático. A resistência à tração dos compósitos, com e sem tratamento, foi reduzida, devido a diminuição do grau de cristalinidade causada pela incorporação da carga. Por outro lado, a resistência ao impacto do material sem tratamento, sofreu uma diminuição seguido de um aumento, sendo este fato atribuído à formação de esferulitos, como também à capacidade de absorver energia com o aumento de porções amorfas do polipropileno isotático. Esta mesma propriedade foi aumentada após tratamento da carga, o que pode ser justificado pela atuação do agente de acoplamento como lubrificante ou plastificante. Em pesquisas realizadas por Monte & Sugerman (1978) em sistemas polipropileno/carbonato de cálcio e polipropileno/talco tratados com TIS (triisosteárol isopropil titanato), verificou-se uma diminuição na resistência à tração dos compósitos, tanto com as cargas modificadas como as não tratadas.

Na tentativa de otimizar propriedades como rigidez e tenacidade do material, Stambuis (1988b) estudou a resistência ao

impacto em sistemas polipropileno/talco/elastômero. Os resultados mostraram que tanto a rigidez como a resistência ao impacto dos referidos compósitos, foram superiores ao polipropileno puro.

O efeito nucleante das cargas em compósitos poliméricos, foi constatado em diversos trabalhos. McGenity et al. (1991) usando polipropileno com carbonato de cálcio e com talco, concluiu que tais cargas não só influenciaram a nucleação, como também a cinética da cristalização. O grau de cristalinidade, orientação e a proporção das fases cristalinas presentes também foram afetados, sendo este fato mais notadamente observado no compósito com talco. Este mesmo efeito foi verificado em estudos elaborados por Gupta et al. (1982) e por Tai et al. (1991) no sistema polipropileno/fibra de vidro.

Poucos são os trabalhos reportados utilizando a atapulgita como carga. Há um número bem mais significativo de trabalhos publicados na literatura, utilizando a sepiolita. O uso deste argilomineral têm sido amplamente estudado por Linares et al. (1982a-b e 1983c-d) e Acosta et al. (1986b-c). No primeiro trabalho (Linares et al., 1982a) estudou-se a influência da sepiolita tratada e não tratada na viscosidade de compósitos de poliéster termorrígido. Foi concluído que a organofilização da carga contribuiu para redução da viscosidade do compósito, em comparação com a carga não tratada. Utilizando o mesmo sistema, Linares et al. (1982b) fizeram um estudo comparativo sobre as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas dos compósitos com várias cargas minerais comumente utilizadas (alumina, caulim e

carbonato de cálcio) e sepiolita. Os resultados mostraram que a sepiolita, devido às suas características (tamanho de partícula, área específica, compatibilidade como consequência da composição química, etc.), conferiu ao material propriedades que não diferiram muito das propriedades apresentadas pelas cargas tradicionais. A obtenção e caracterização de sepiolitas organofilizadas com diferentes ácidos e aldeídos foram estudadas por Linares et al. (1983c). Os mesmos pesquisadores (1983d) estudaram a influência da sepiolita tratada com peróxido de metil-etil-cetona e esterificadas, nas propriedades térmicas e físicas de compósitos de poliéster termorrígido. Os resultados obtidos mostraram que tanto a resistência à tração como o módulo de flexão aumentaram com a elevação do teor de carga, não tratada, havendo uma ligeira redução para as cargas organofilizadas. Acosta et al. (1986b) pesquisaram as mudanças nas propriedades dinâmico-mecânicas do compósito e na cristalização do polipropileno, com a incorporação da sepiolita tratada com ácidos orgânicos e não tratada. Os resultados indicaram que, tanto a sepiolita tratada quanto a sem tratamento, atuaram como agente nucleante, aumentando, portanto, a velocidade de cristalização do polipropileno, que foi mais acentuada com a utilização da carga modificada. As propriedades mecânicas foram estudadas em outro trabalho (Acosta et al., 1986c). Em relação a estas propriedades verificou-se um aumento progressivo na resistência à tração com o aumento do teor de carga, atingindo 17% de melhoria no caso do compósito com 40% de carga em comparação ao polímero puro. Os tratamentos realizados

provocaram um aumento no módulo de elasticidade e na temperatura de amolecimento Vicat, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu acentuadamente, devido à introdução das partículas na matriz polimérica. Resultados compatíveis foram obtidos em pesquisas efetuadas por Morales & White (1988), utilizando sistema semelhante.

Rabello (1989) estudou sobre o efeito da incorporação da atapulgita nas propriedades do polipropileno isotático e comparou com compósitos deste mesmo polímero usando cargas convencionais, fibra de vidro e mica moscovita. Os resultados experimentais mostraram que a atapulgita apresentou um nível de reforço relativamente bom, com pequenos aumentos na resistência até aproximadamente 15% do teor de carga. Observou-se que, tanto a atapulgita como a fibra de vidro e a mica, proporcionaram aumentos na dureza e na temperatura de amolecimento Vicat, conferindo maior estabilidade térmica e dimensional ao compósito. Também foi verificada a atuação da atapulgita e da fibra de vidro como agente nucleante heterogêneo na matriz polimérica. Mesmo sem o uso de agentes de acoplamento, a atapulgita mostrou boa compatibilidade com o polipropileno, aumentando o grau de cristalinidade proporcionalmente ao teor de carga.

A utilização da atapulgita como carga em diversos tipos de polietileno foi investigada por Rabello et al. (1991a e 1991b). No primeiro artigo publicado (Rabello et al., 1991a), estudou-se a influência do tipo de polietileno nas propriedades mecânicas de sistemas com atapulgita tratada e da não tratada com o agente de acoplamento do tipo silano. Verificou-se que para

todos os tipos de polietileno empregados, os compósitos com atapulgita com e sem tratamento, mostraram resistência bem superior em relação aos compósitos de carbonato de cálcio de mesma composição. No entanto, o aumento da resistência à tração do compósito polietileno com atapulgita modificada em comparação com o mesmo sistema sem modificação da carga, foi considerado pouco significativo. Com relação ao módulo de elasticidade e dureza dos compósitos, foi observado um aumento em ambos os casos. A introdução das cargas rígidas na matriz dúctil de polietileno implicou em fragilização do material, tendo em vista que as mesmas atuam como concentradoras de tensão, restringindo a mobilidade da matriz, impedindo a deformação plástica. No segundo trabalho (Rabello et al., 1991b) foi analisado o efeito das condições de mistura nas propriedades de compósitos de polietileno de alta densidade/atapulgita. Verificou-se uma grande dependência da resistência mecânica com o tempo e temperatura de mistura, pois são fatores que controlam parâmetros fundamentais como a dispersão, a degradação e o tamanho das fibras.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

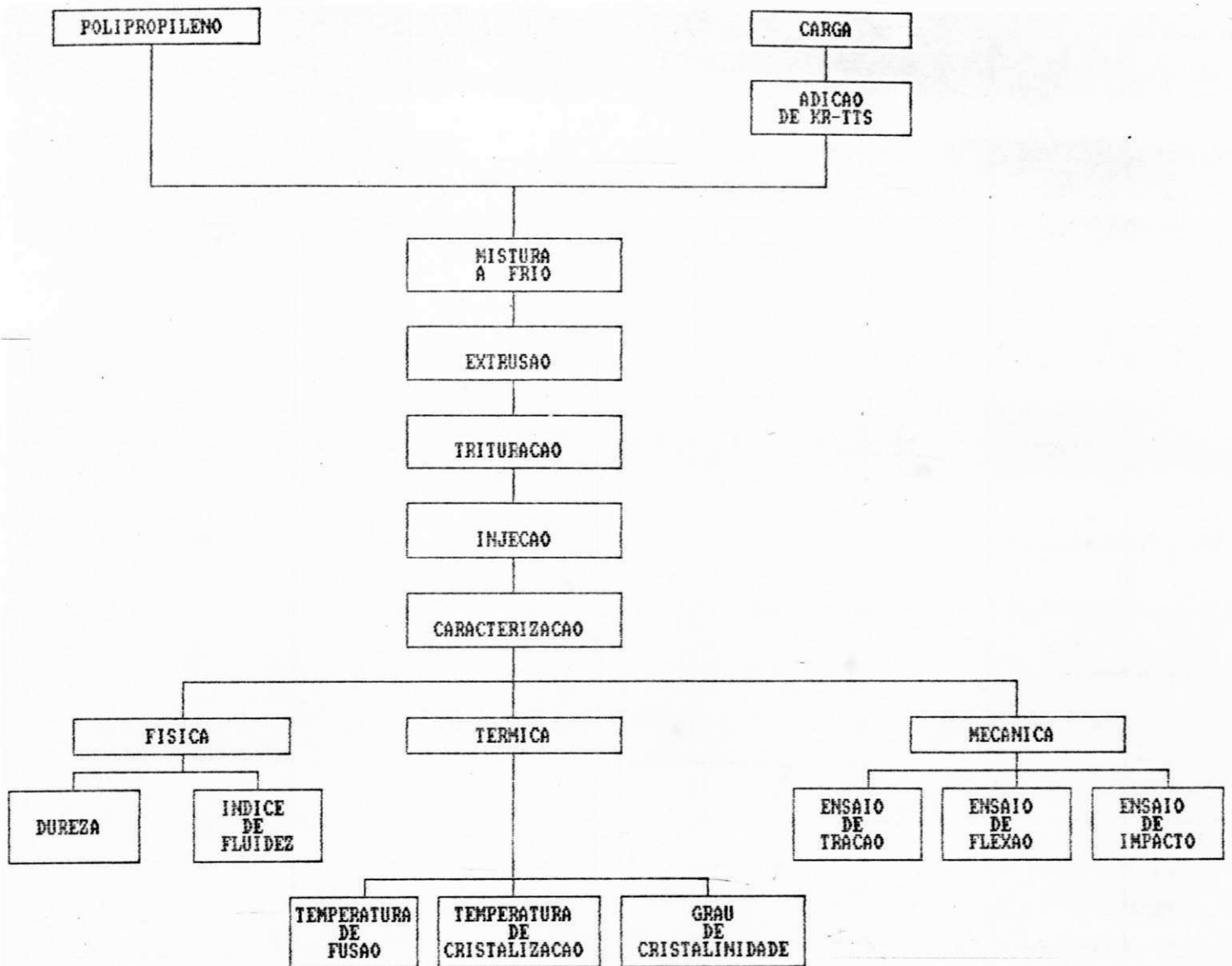
A metodologia de preparação e caracterização dos compósitos foi efetuada conforme o fluxograma apresentado na Figura 9.

4.1 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além dos aparelhos e vidrarias comumente utilizadas em laboratórios, como balança analítica, estufas, becher, etc., foram usados os seguintes equipamentos:

- Aparelho de medida de resistência ao impacto, Testing Machine Inc., modelo 43-1,
- Aparelho de difração de raio-X;
- Calorímetro diferencial de varredura, Perkin Elmer, modelo DSC - 7,
- Durômetro Shore Microtest, modelo 17206;
- Entalhador, TMI, modelo 43-15;
- Extrusora, rosca única, Borg-Mar, modelo 60/24;
- Injetora, Oriente, modelo HD 100/250;
- Máquina universal de ensaios, Instron, modelo 1122;
- Microscópio eletrônico de transmissão;
- Microscópio eletrônico de varredura;
- Misturador tipo Henschel, Mecanoplast, modelo ML-9;
- Misturador tipo "V", modelo Fazzi/145;
- Moimão de facas, modelo GK 75.
- Plastômero de extrusão, Davemport, série 3/81/2462.

FIGURA 9
 METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO
 E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSITOS



4.2 -PRODUTOS QUIMICOS UTILIZADOS

- Atapulgita, fornecida por União Brasileira de Mineração (Campina Grande, PB), proveniente de Nova Guadalupe, PI.
- Carbonato de cálcio, fabricado por Carbonil CL, CE.
- TTS (triisostearoil isopropil titanato) produzido por Kenrich Petrochemicals, Inc. (Bayonne, N. J.) e gentilmente cedido pela Polibrasil S/A (Camaçari-BA).
- Nujol, PIOUG, Produtos Farmacéuticos Ltda.
- Polipropileno isotático, fabricado pela Polibrasil S/A (Camaçari-BA), com a formulação e propriedades mostradas nas Tabelas 1 e 2.
- Talco, fabricado por Micro Service Ltda (Diadema, SP).

TABELA 1

Formulação do polipropileno utilizado

INGREDIENTES	QUANTIDADE (% peso)
Pó base (HF 30)	98,57
Antioxidante primário	00,03
Antioxidante secundário	00,10
Desmoldante	00,20
Antiácido	00,10
Hidratante	01,00

TABELA 2

Propriedades do polipropileno utilizado

PROPRIEDADES	VALOR
Índice de fluidez (g/10 min)	8,70
Resistência ao impacto Izod (J/m)	23,00
Resistência à tração (MN/m ²)	29,70
Módulo de Flexão (GN/m ²)	1,43

4.3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 - Caracterização da Carga

A caracterização morfológica da atapulgita foi realizada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), SP, por

microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X (Rabelló, 1989). A análise química foi feita no Laboratório de Análise Minerais da UFPb, de acordo com método descrito por Santos (1975a).

4.3.2 - Tratamentos Realizados na Atapulgita

A argila, após ser passada em peneira AENT nº 80 e seca em estufa a 110°C por 24 horas, sofreu um tratamento superficial realizado de duas formas:

- a) A Argila foi colocada no misturador Henschel e o titanato (1% em peso) foi adicionado vagarosamente, estando o misturador ligado em velocidade baixa. Fechou-se o aparelho e a velocidade foi aumentada para 1600 rpm durante 3 minutos.
- b) Fez-se uma prévia diluição do titanato em óleo mineral tomando-se 1%, 2% e 3% do agente de acoplamento e do diluente, em relação a quantidade de argila usada. A homogeneização com a carga teve o mesmo procedimento do item anterior.

Depois de tratadas e permanecerem em repouso por 24 horas, as cargas foram secas em estufa a 50°C durante 24 horas.

4.3.3 - Preparação dos Compósitos

Após peneiramento e secagem, as cargas tratadas e não tratadas, em teores de 10%, 20%, 30% e 40%, em peso, foram

misturadas com o polipropileno com a formulação descrita na Tabela 1, à frio no misturador Henschel a 1200 rpm por 3 minutos, e em seguida, por tamboreamento no misturador tipo "V" durante 45 minutos. Esta mistura foi passada na extrusora e a seguir, triturada no moinho. Após serem moldados por injeção, os corpos de prova de tração, flexão e impacto sofreram condicionamento segundo o método ASTM D 618.

As condições de processamento por extrusão e injeção dos compósitos, estão apresentadas nos Anexos 1 e 2, respectivamente.

4.3.4 - Análise e Caracterização dos Materiais

4.3.4.1 - Caracterização Mecânica

- Ensaio de Tração -

Para realização dos ensaios de tração, foi utilizado o método ASTM D 638 com corpos de prova do tipo I, conforme mostrado na Figura 10. As condições usadas nos ensaios de tração e flexão estão apresentadas na Tabela 3.

Figura 10

Forma geométrica do corpo de prova para ensaio de tração e flexão

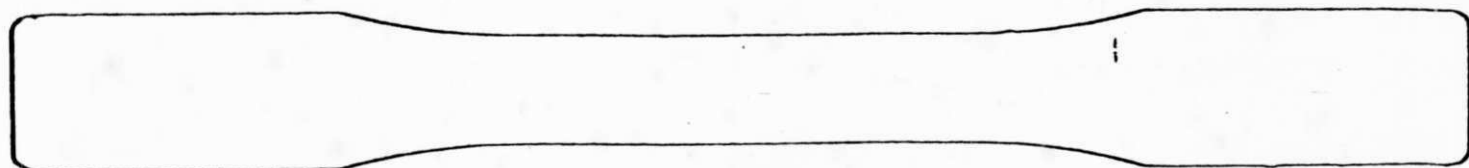


TABELA 3

Condições usadas nos ensaios de tração e flexão

CONDIÇÕES	TRAÇÃO	FLEXÃO
Célula de carga (Kgf)	200	10
Velocidade entre as garras (mm/min)	50	10

- Ensaio de Flexão

O método utilizado para realização do ensaio de flexão foi ASTM D 790. Também foram usados corpos de prova do tipo I, já mostrado na Figura 10.

- Ensaio de Impacto Izod

O método utilizado para a determinação da resistência ao impacto Izod foi o ASTM D 256, em corpos entalhados, com entalhe a 2,5 mm de profundidade.

4.3.4.2 - Caracterização Térmica

- DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

As amostras do compósito, após extrusão e trituração, foram submetidos a análise através de calorimetria diferencial de varredura, para determinação das temperaturas de fusão e

cristalização, e do grau de cristalinidade. O método seguido foi o da SHELL SMS 2719. As temperaturas de fusão e de cristalização foram tomadas como sendo os pontos máximos dos picos de fusão e de cristalização, respectivamente. As condições utilizadas da análise estão mostrados na Tabela 4.

TABELA 4

Condições de análise por DSC

CONDIÇÕES	FUSÃO	CRISTALIZAÇÃO
Temperatura inicial (°C)	30	220
Temperatura final (°C)	220	30
Velocidade de aquecimento (°C/min)	20	-
Velocidade de resfriamento (°C/min)	-	-20

- Grau de Cristalinidade

A determinação do grau de cristalinidade foi feita da seguinte forma:

Por DSC (calorimetria diferencial de varredura) determinou-se a variação da entalpia de fusão da amostra ΔH_{ram} (Mills, 1986) e

$$gc = \Delta H_{ram} / \Delta H_{r100\%} \quad (4)$$

onde gc é o grau de cristalinidade do polímero e $\Delta H_{r100\%}$ é a entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino sendo considerado para o cálculo o valor de 39,42 cal/g (Hage et al,

1988). Foi feita uma correção no valor da entalpia de fusão da amostra, considerando o teor de polímero no compósito. Por exemplo no compósito com 90% de polímero, a entalpia de fusão foi dividida por 0,9, pois esta propriedade é inversamente proporcional à massa da amostra.

4.3.4.3 - Caracterização Física

- Índice de fluidez

O índice de fluidez foi determinado com as amostras após serem extrusadas e trituradas, conforme o método ASTM D 1238.

- Ensaio de dureza

Para determinação da dureza dos materiais, foram utilizados corpos de prova do tipo "I" e seguiu-se o método ASTM 2240.

4.3.4.4 - Análise morfológica

Para a verificação do grau de adesão e do tipo de fratura dos corpos de prova fraturados, os mesmos foram submetidos à análise através de microscopia eletrônica de varredura. Para isto, revestiu-se com uma película de ouro a superfície de fratura dos compósitos. Esta análise foi realizada na PUC/RJ.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 - Atapulgita

5.1.1.1 - Análise Termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica da atapulgita, mostrada na Figura 11, podem ser observadas as seguintes perdas de massa da carga, como consequência da decomposição da mesma, na faixa entre 40 e 670 °C. Em 670 °C, restou um resíduo com cerca de 77% de massa inicial.

As perdas de massa são atribuídas aos seguintes componentes:

- água de umidade adsorvida nos poros (100-110 °C);
- água de arestas da estrutura molecular (~ 220 °C);
- perda de hidroxilas da estrutura (~ 490 °C);
- volatilização de carbonatos (~ 650 °C).

Estes resultados estão de acordo com a análise química, na qual a atapulgita apresentou uma perda ao fogo de 22%, conforme mostra a Tabela 5.

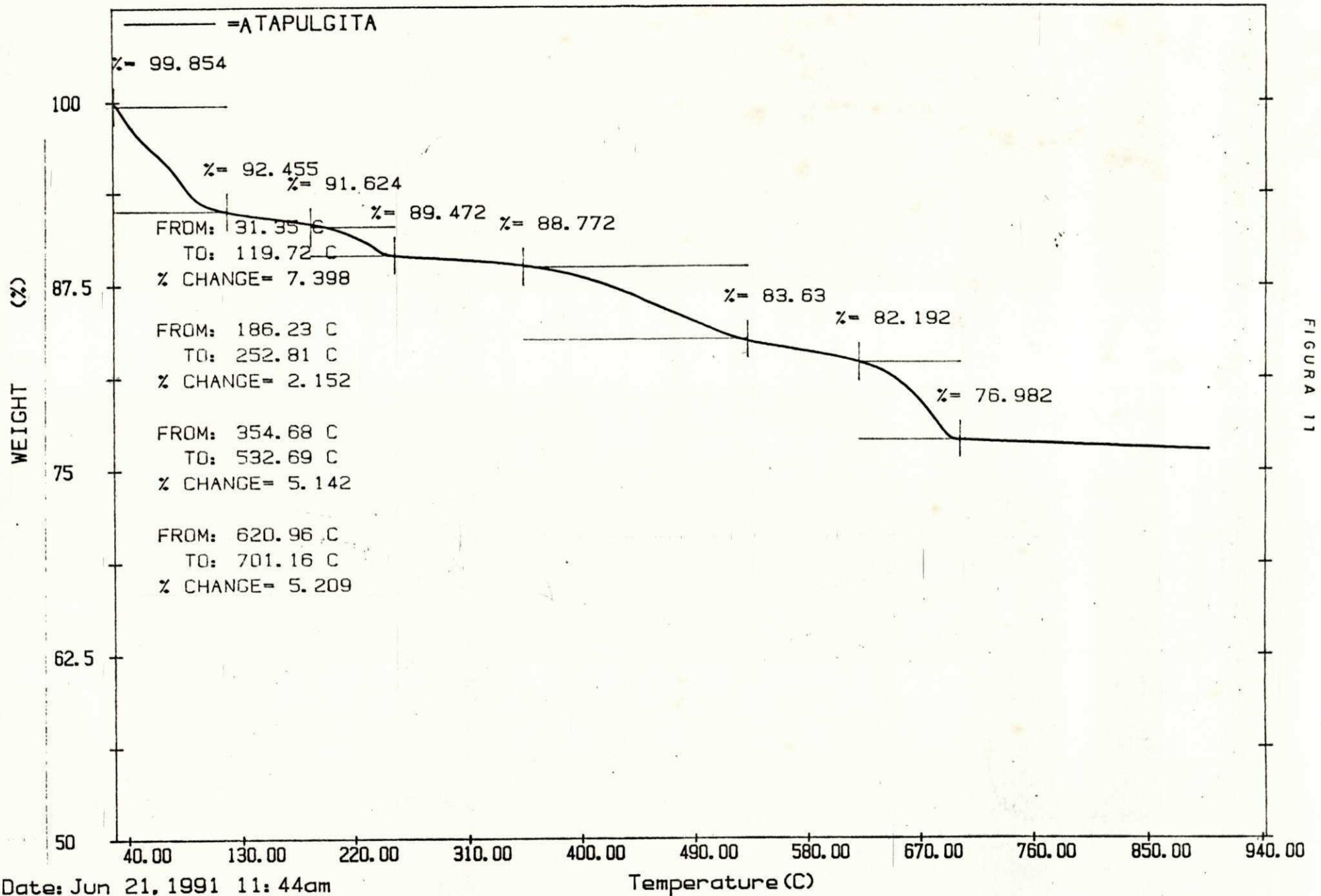


FIGURA 11

Date: Jun 21, 1991 11:44am
 Scanning Rate: 10.0 C/min
 Sample Wt: 4.268 mg Disk: DADO
 File: ATAP OTOM

DELTA SERIES TGA7

TABELA 5

Análise química da atapulgita

ANÁLISES (%)	ATAPULGITA
PF (perda ao fogo)	22,00
RI (resíduos insolúveis)	0,76
SiO ₂	45,02
Fe ₂ O ₃	3,88
Al ₂ O ₃	15,07
CaO	4,15
MgO	9,38
K ₂ O	-
Na ₂ O	0,05

5.1.2 - Caracterização Física dos Compósitos

5.1.2.1 - Dureza

A Figura 12 mostra os valores de dureza dos compósitos de polipropileno com atapulgita não tratada e tratada com TTS, em função da carga. Observa-se que a dureza nos compósitos de polipropileno com atapulgita têm valor levemente superior aos compósitos com talco e carbonato de cálcio (Tabela 7), e os valores de dureza aumentam com o aumento no teor de carga. O tratamento da atapulgita com TTS diluído não afetou significativamente a dureza dos compósitos, conforme mostra a Figura 13.

Figura 12 -Dureza dos materiais em funcao do teor de carga.

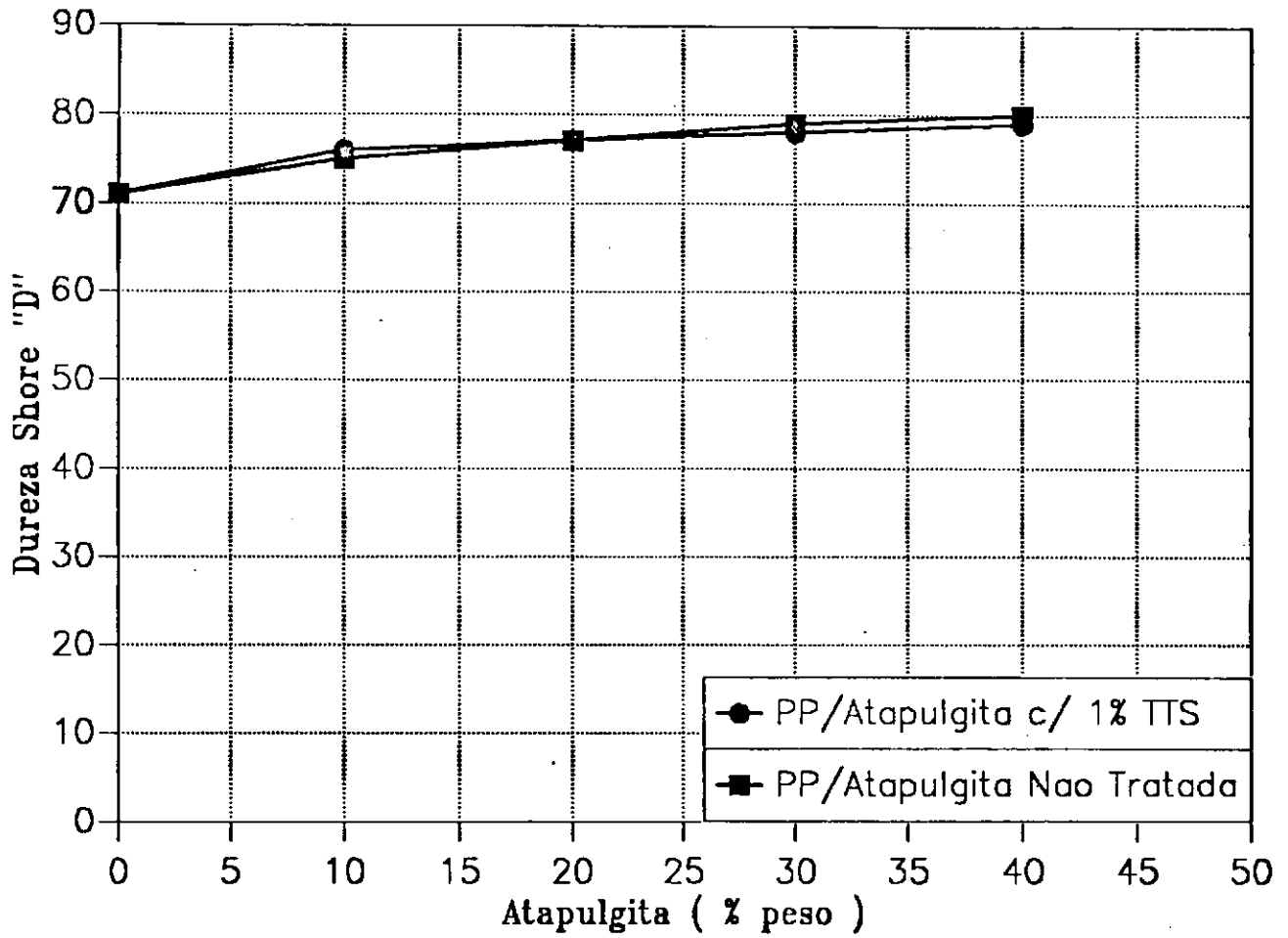
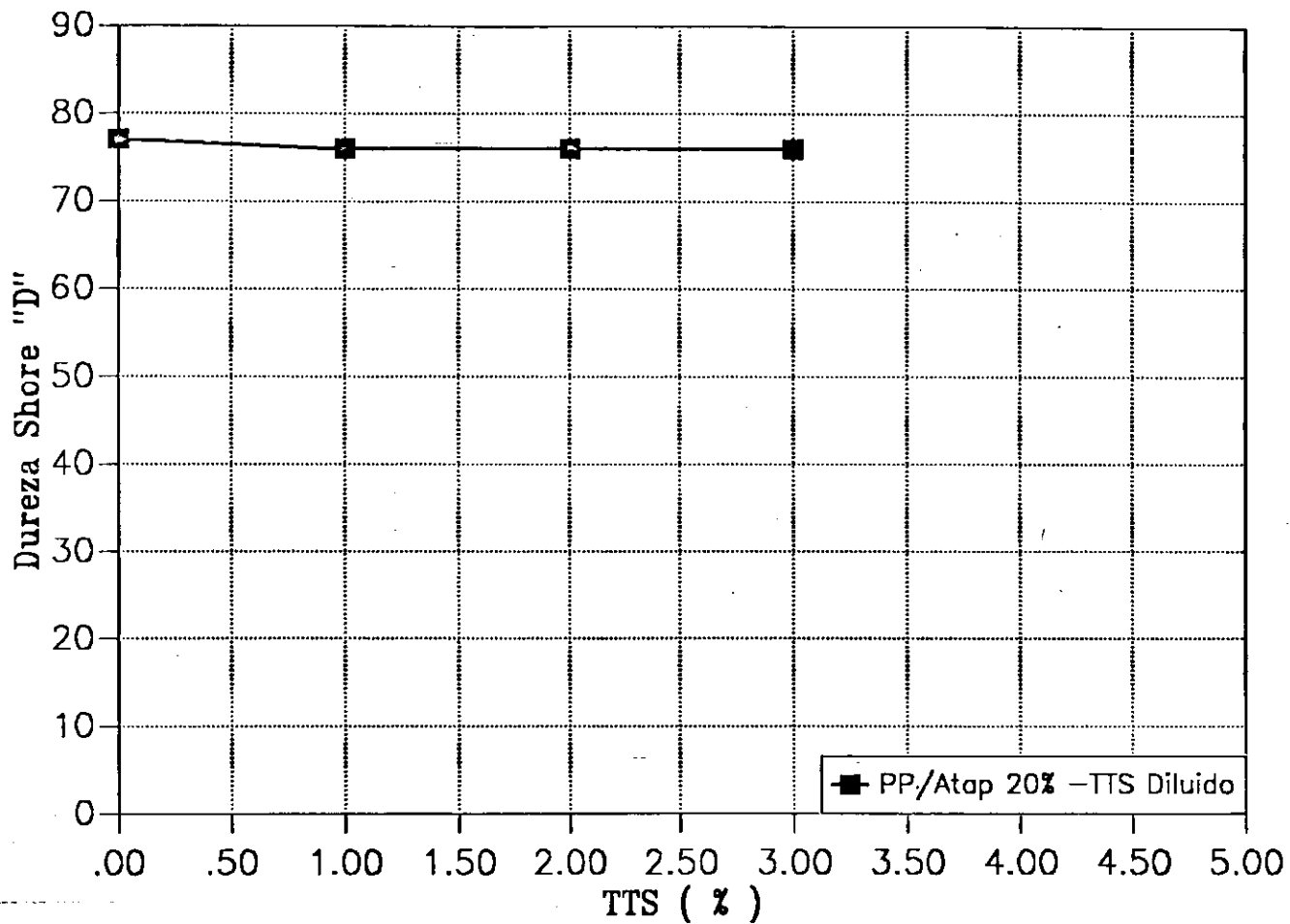


Figura 13- Dureza dos compositos PP/Atapulgita 20% em funcao do teor do TTS diluido.



Uma das razões para o aumento da dureza pode ser atribuído ao aumento do grau de cristalinidade dos compósitos, que aumenta a rigidez do material como um todo, como pode ser visto no item 5.1.3.

5.1.2.2 - Índice de Fluidiez

O índice de fluidiez em função do teor de atapulgita, para os compósitos, está mostrado nas Figuras 14 e 15. Pode ser observado que não houve variação significativa da fluidiez dos compósitos com o tratamento da carga com TTS. Através da observação da Figura 15, que mostra o índice de fluidiez dos compósitos com 20% de atapulgita em função da concentração de TTS diluído, verifica-se que quanto maior a concentração de TTS, menor é o índice de fluidiez do compósito. Este fato pode ser atribuído a um simples aumento da viscosidade dos compósitos, já que as propriedades mecânicas dos mesmos não sofreram alterações.

5.1.3 - Caracterização Térmica

A Figura 16(a-b) mostra uma curva típica de DSC, apresentando um pico endotérmico de fusão em compósitos de polipropileno com atapulgita, e outro pico exotérmico, de cristalização, respectivamente. As curvas de DSC correspondentes à todos os materiais encontram-se no Anexo 3.

Figura 14- Influencia do TTS no indice de fluidez em compositos de PP/Atapulgita

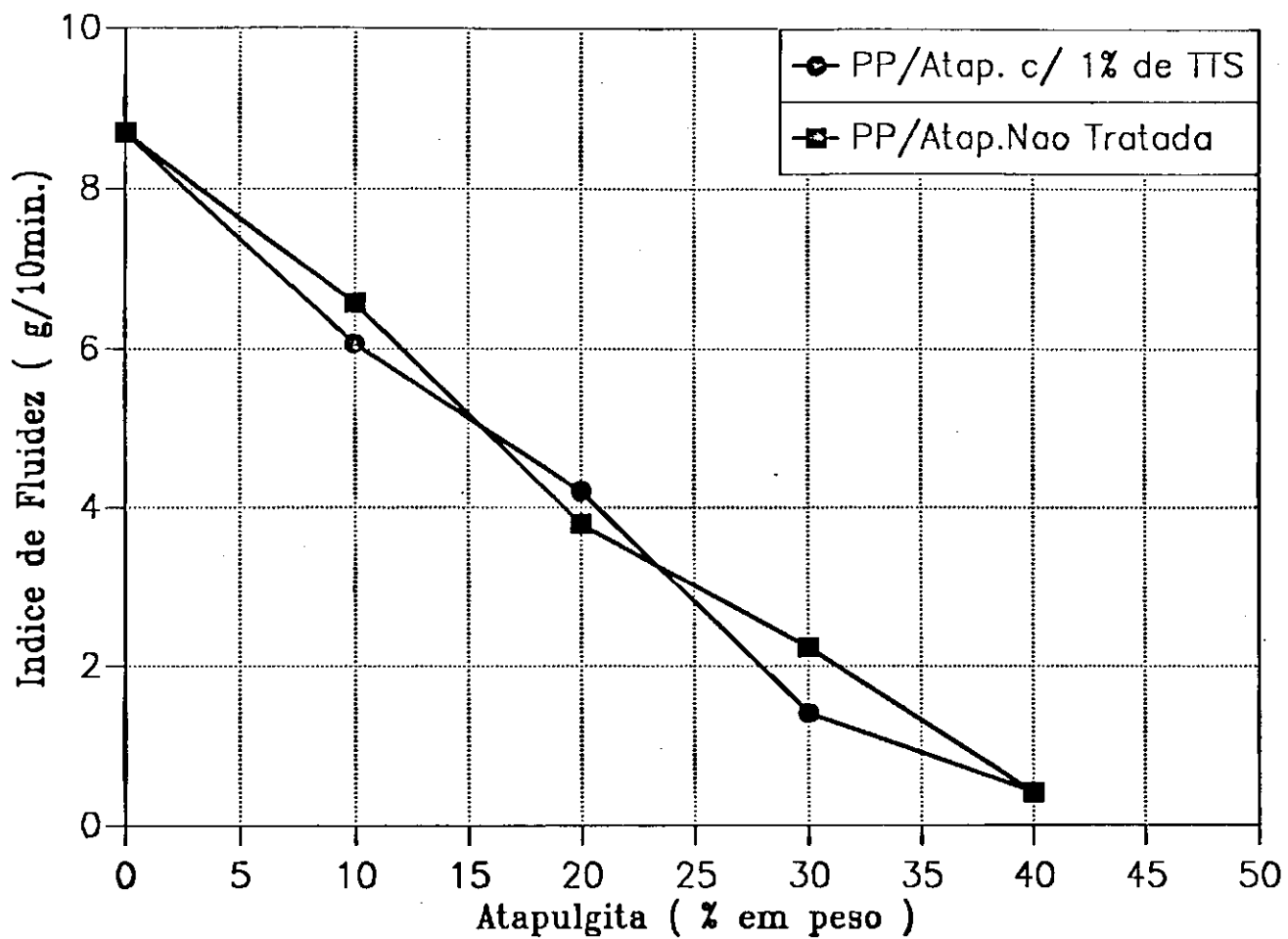
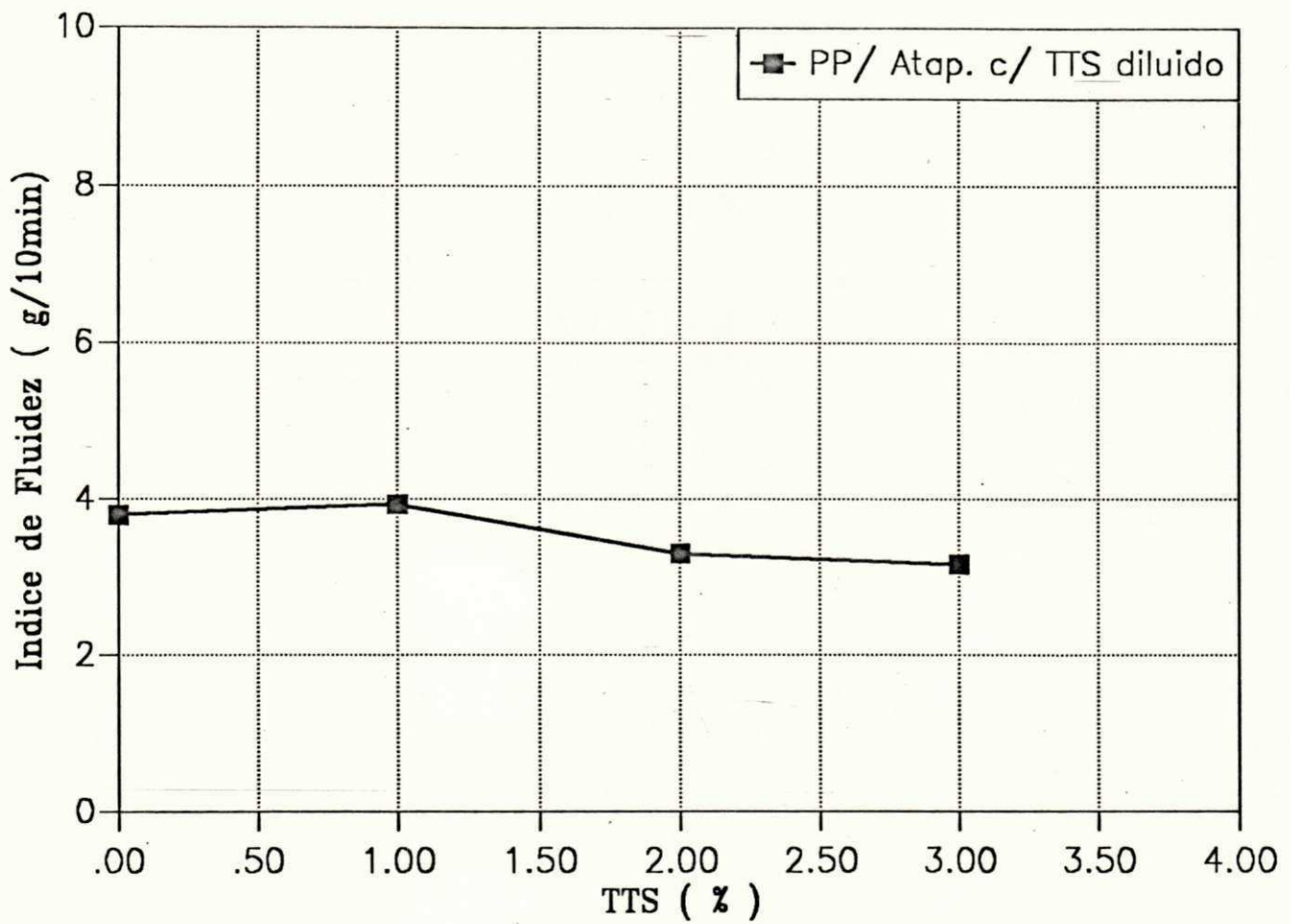


Figura 15- Influencia do TTS diluido no indice de fluidez em compositos de PP/ Atapulgita - 20%.



57

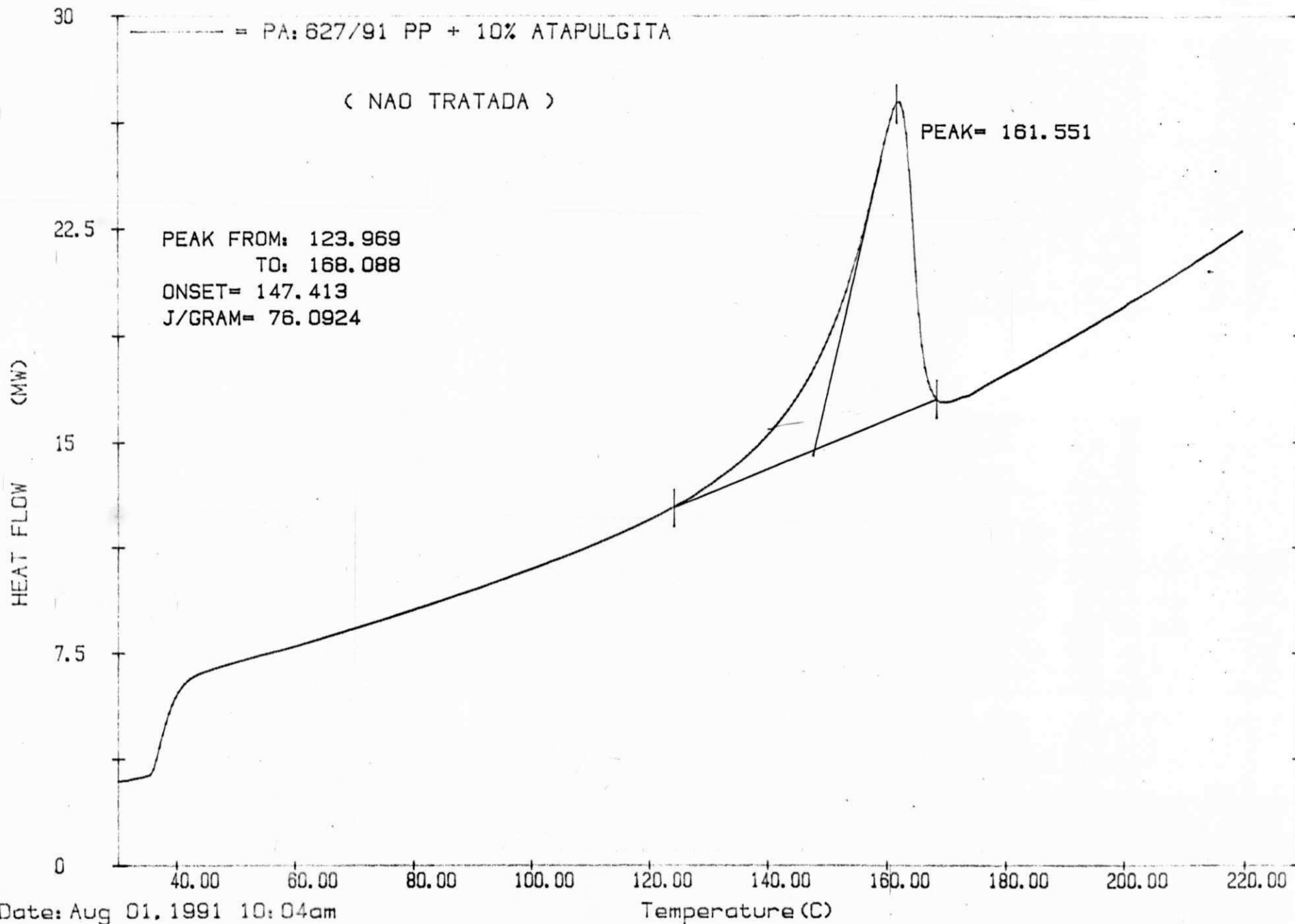
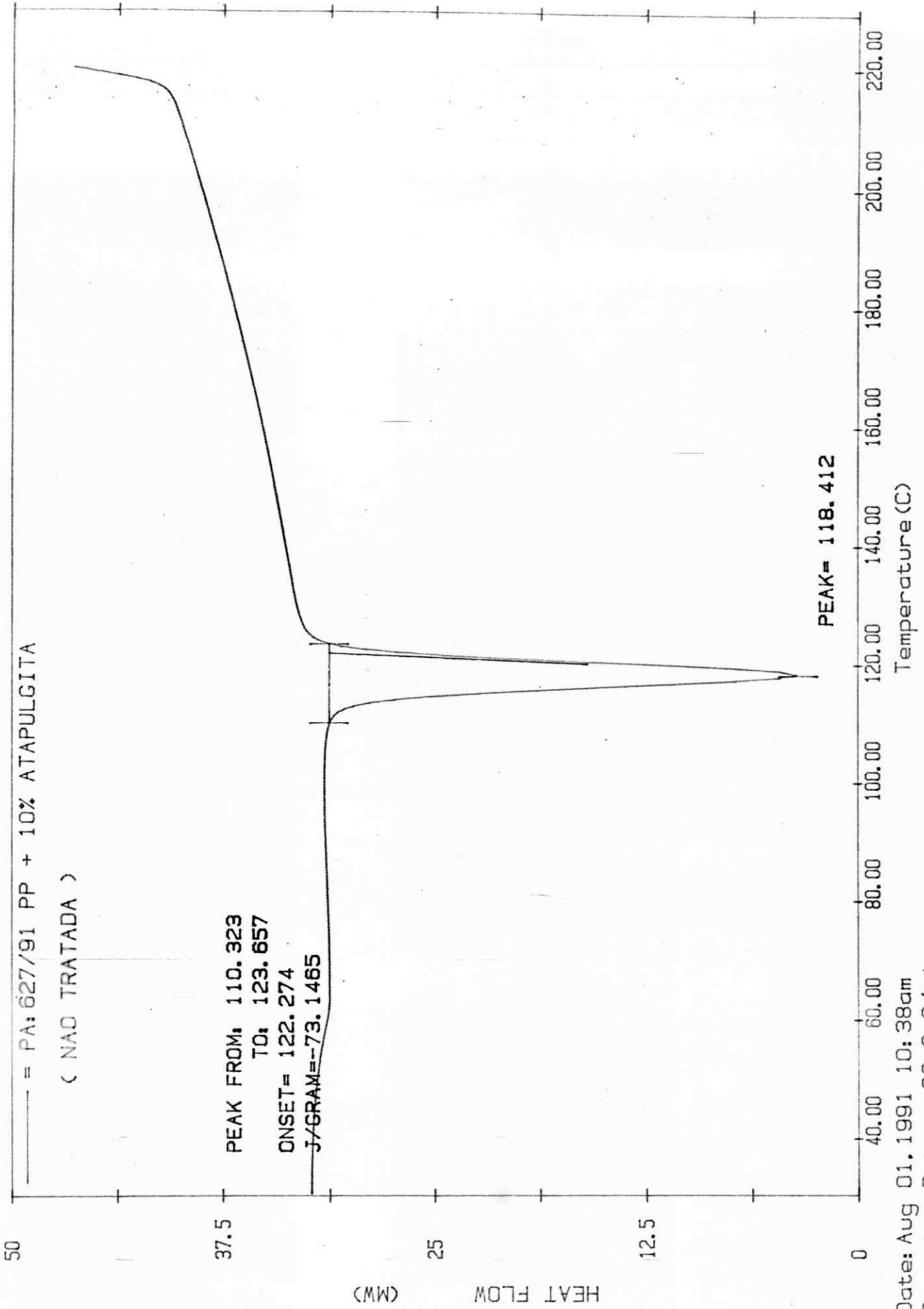


FIGURA 16 (o)

Date: Aug 01, 1991 10:04am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.730 mg Disk: 31
File: PBD7 HERVAL

DELTA SERIES DSC7

FIGURA 16 (b)



Date: Aug 01, 1991 10: 38am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.730 mg Disk: 31
File: PB08 HERVAL

DELTA SERIES DSC7

A Tabela 6, mostra as temperaturas de fusão e os respectivos graus de cristalinidade dos compósitos.

TABELA 6

Temperatura de fusão e grau de cristalinidade das amostras

AMOSTRAS	T_{fmm} (°C)	ΔH_{fmm} (J/g)	gc (%)
PP - 00	163,6	71,4429	43,30
PP - 10A	161,5	81,5470	51,26
PP - 20A	162,2	81,4245	49,37
PP - 30A	162,2	80,9706	49,09
PP - 40A	165,0	84,6320	51,31
PP - 10AK	167,6	76,6480	46,47
PP - 20AK	165,7	87,0250	52,76
PP - 30AK	165,4	85,2840	51,71
PP - 40AK	166,1	87,8650	53,27
PP - 20A(1%)KN	168,1	85,2950	51,71
PP - 20A(2%)KN	165,4	85,1746	51,64
PP - 20A(3%)KN	163,8	78,0020	47,29
PP - 20T	162,0	84,9624	51,51
PP - 20C	161,5	83,4714	50,61

Onde:

- PP - 00 - Polipropileno puro
- pp - 10A - PP/atapulgita 10%
- PP - 20A - PP/atapulgita 20%
- PP - 30A - PP/atapulgita 30%

PP - 40A	- PP/atapulgita 40%
PP - 10AK	- PP/atapulgita 10%, tratada com 1% de TTS
PP - 20AK	- PP/atapulgita 20%, tratada com 1% de TTS
PP - 30AK	- PP/atapulgita 30%, tratada com 1% de TTS
PP - 40AK	- PP/atapulgita 40%, tratada com 1% de TTS
PP - 20A(1%)KN	- PP/atapulgita 20%, tratada com 1% de TTS diluído
PP - 20A(2%)KN	- PP/atapulgita 20%, tratada com 2% de TTS diluído
PP - 20A(3%)KN	- PP/atapulgita 20%, tratada com 3% de TTS diluído
PP - 20T	- PP/talco 20%
PP - 20C	- PP/carbonato de cálcio
T_{fem}	- Temperatura de fusão da amostra
H_{fem}	- Variação da entalpia de fusão da amostra
gc	- Grau de cristalinidade da amostra

A partir dos resultados da Tabela 6, pode-se inferir que o aumento do grau de cristalinidade dos compósitos com a adição de carga é devido à um efeito nucleante na matriz, exercido pela carga, e que tanto a baixos teores quanto a altos teores de carga, o grau de cristalinidade não sofreu variação significativa.

O tratamento efetuado na carga, também não afetou significativamente o grau de cristalinidade. Observou-se apenas um aumento discreto, possivelmente causado pela melhor interação matriz-carga (Rabello, 1989).

5.1.4 - Caracterização Morfológica

5.1.4.1 - Compósitos com Atapulgita não Tratada

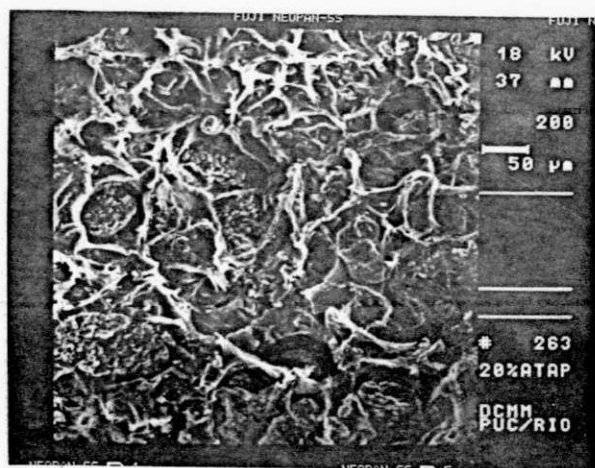
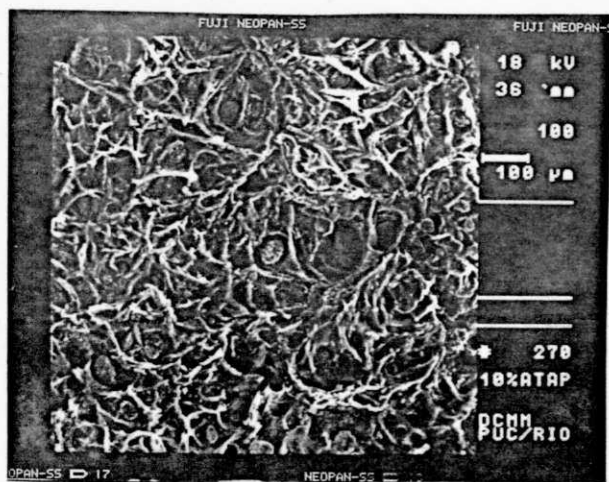
Pode ser observado, a partir das Figuras 17(a-d), as superfícies de fratura obtidos a partir de ensaios de tração dos compósitos de polipropileno com atapulgita não tratada e com velocidade de deformação baixa.

Figuras 17(a-d)

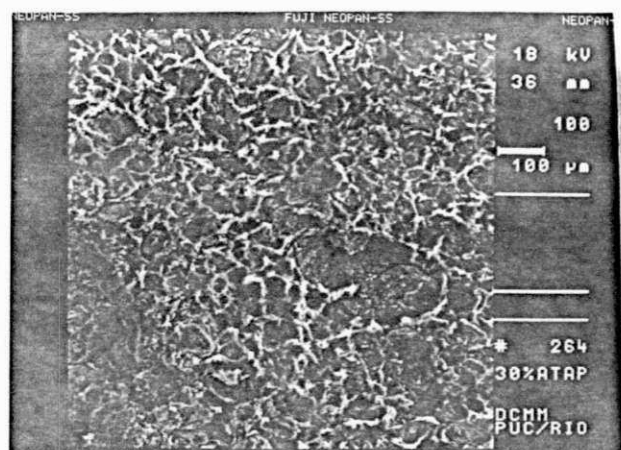
Eletromicrografias dos compósito com atapulgita não tratada

(a) PP-atapulgita 10%

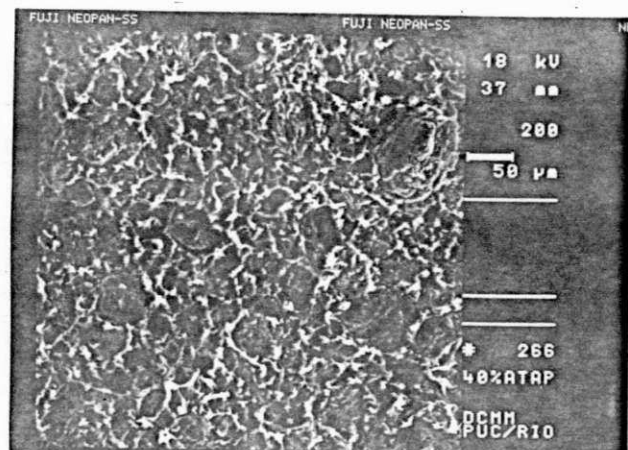
(b) PP-atapulgita 20%



(c) PP-atapulgita 30%



(d) PP-atapulgita 40%



Ocorreu extensivo desenvolvimento de deformação plástica em compósitos PP-atapulgita 10% (Figura 17a), mostrando também uma interface fraca, ou seja, ligação polímero-carga praticamente inexistente, caracterizado pela presença de partículas isoladas, descobertas.

As Figuras 17(b) a 17(d) mostram também as partículas apresentando uma superfície lisa, sem aderência ao polímero. Além disso, pode-se notar que conforme o teor de carga aumenta, há uma diminuição de deformação plástica, da matriz.

5.1.4.2 - Compósitos com Atapulgita Tratada com TTS

Através da observação das Figura 18, pode ser verificado que a amostra com 10% de atapulgita tem a superfície quase toda com "crazes", fissuras ou fendas, (80%). É importante notar que os "crazes" nesta amostra tem uma forma mais alongada, o que pode indicar que rasgamento ou cisalhamento ocorreu na fratura, e ambos os mecanismos implicam em ocorrência de deformação plástica, elevada.

Figura 18

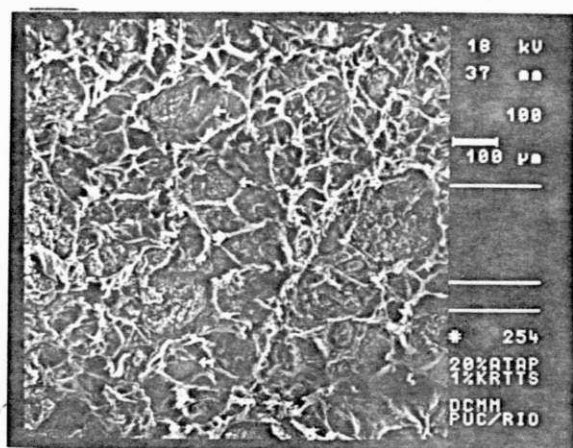
Eletromicrografia dos compósitos com atapulgita 10% tratada com TTS



A amostra com 20% de atapulgita conforme mostra a Figura 19, apresenta características microestruturais semelhantes à amostra com 10%, só que a porcentagem de área com "crazes" é bem menor. Pode ser observado que algumas partículas maiores têm uma pequena aderência à matriz.

Figura 19

Eletromicrografia dos compósitos com atapulgita, 20% tratada com TTS



A Figura 20 mostra o aspecto da fratura para a amostra com 30% de carga. Para a amostra com 40% (Figura 21), existem poucas regiões com deformação plástica; o aspecto geral da fratura é liso, vendo-se as partículas embebidas na matriz. O aspecto da superfície é idêntico ao das amostras com 30% de carga.

Figura 20

Eletromicrografia dos compósitos com atapulgita 30% tratada com TTS

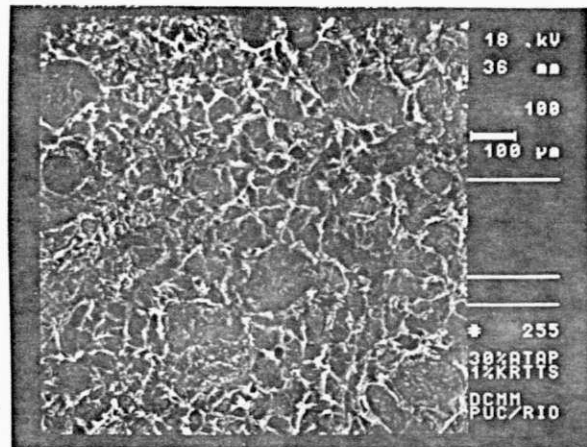
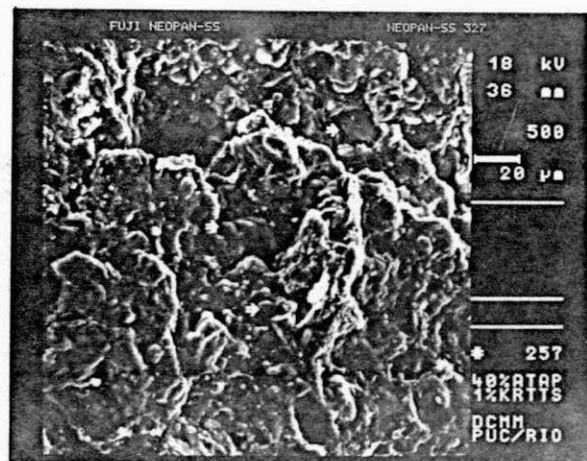


Figura 21

Eletromicrografia dos compósitos com atapulgita 40% tratada com TTS



5.1.4.3 - Compósitos com Atapulgita Tratada com TTS Diluído com Nujol

De um modo geral, a superfície de fratura pode ser subdividida em duas regiões distintas, para todos os compósitos: uma região onde há deformação generalizada da matriz (microestrutura do tipo "craze"), como mostra a Figura 22(a), e outra região, plana, com aspecto liso, Figura 22(b). As partículas da atapulgita possuem tamanho bem distintos e aparentemente a adesão superficial só foi boa para partículas maiores (Figura 23), o que mostra que o tratamento com TTS diluído melhora a adesão na interface polímero-carga.

Figuras 22(a-b)

Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita tratada com 2% de TTS diluído

(a) PP-atapulgita 20%
com 2%-TTS diluído

(b) PP-atapulgita 20%
com 2%-TTS diluído

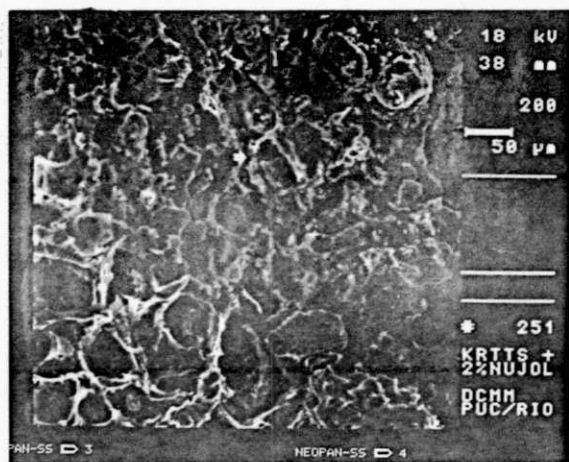
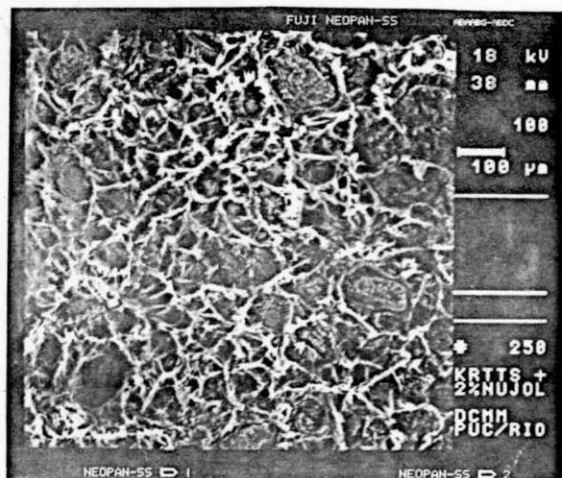
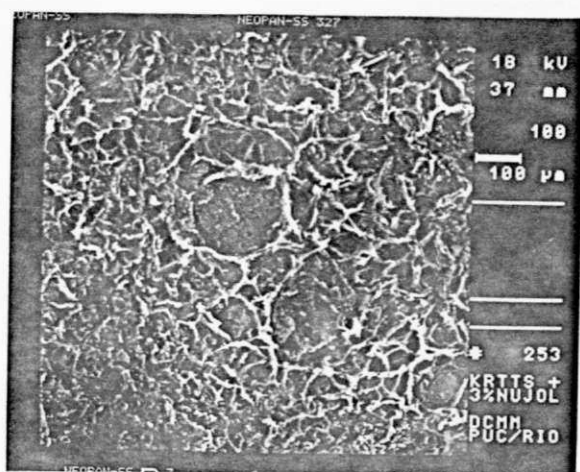


Figura 23

Eletromicrografia dos compósitos com atapulgita tratada com 3% de TTS diluído



5.1.5 - Caracterização Mecânica

5.1.5.1 - Ensaio de Tração

Comparando-se os resultados dos ensaios de tração dos compósitos de polipropileno com 20% de carbonato de cálcio e com 20% de talco, com os dos compósitos de polipropileno com 20% de atapulgita não tratada, percebe-se que os valores se situaram muito próximos, sendo que a resistência à tração deste último teve um decréscimo em relação ao polipropileno/talco, e teve um ligeiro aumento em relação ao polipropileno/carbonato de cálcio, conforme mostram a Figura 24 e Tabelas 7, 8 e 9.

Figura 24 - Resistencia a tracao de composto de PP/Atalugita em funcao do teor de carga.

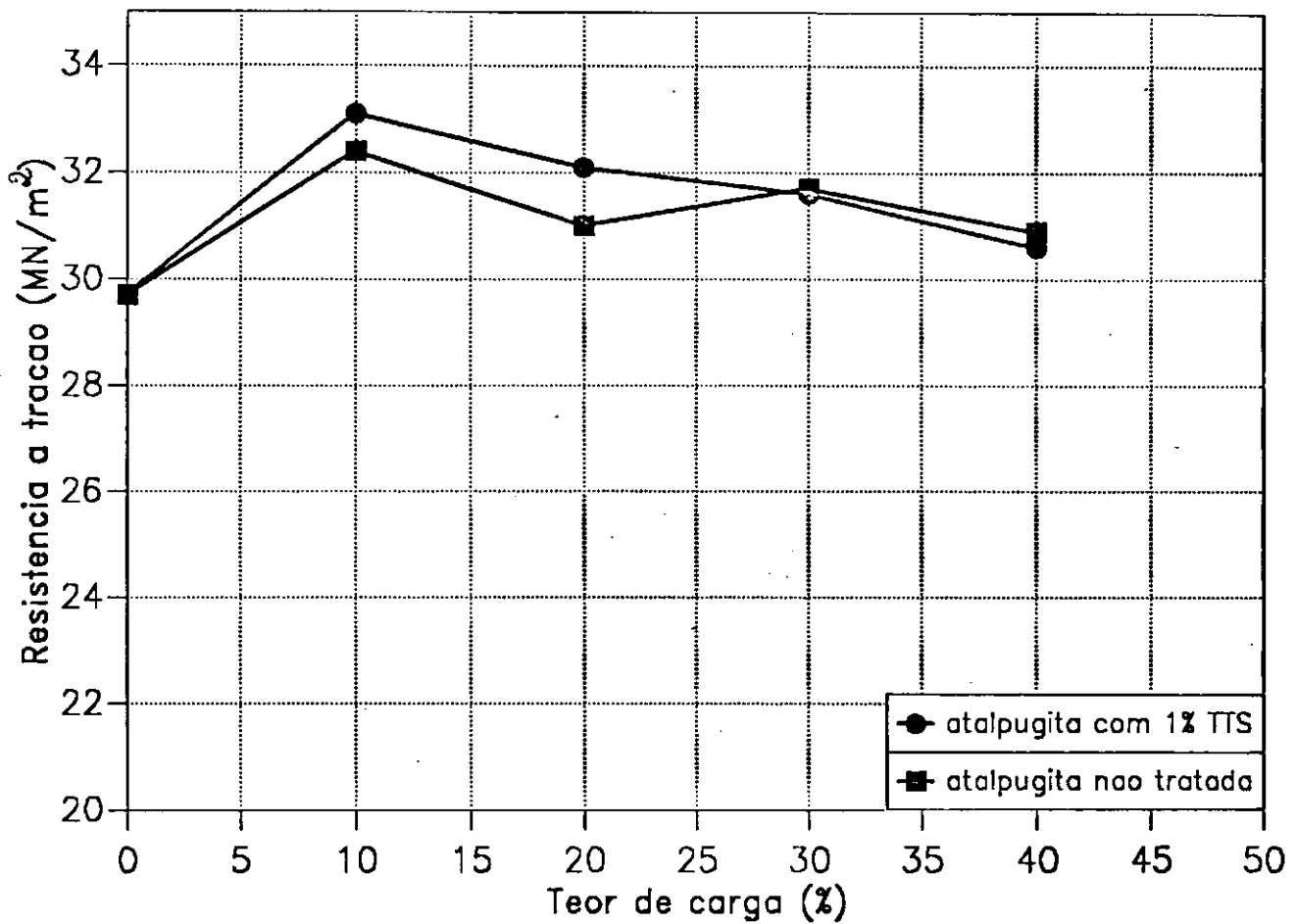


TABELA 7

Valores das propriedades de compósitos de polipropileno/talco-20% e polipropileno/carbonato de cálcio (CaCO_3)

ENSAIOS	TALCO	CaCO_3
Resist. à Tração (MN/m^2)	32,80	28,80
Módulo de Flexão (GN/m^2)	2,84	2,08
Resist. ao Impacto (J/m)	23,00	22,00
Dureza (Shore D)	76,00	75,00
Índice de Fluidiez ($\text{g}/10\text{min}$)	6,24	8,00

TABELA 8

Valores das propriedades de compósitos de polipropileno/atapulgita não-tratada

CARGA (%)	RESIST. À TRACÇÃO (MN/m^2)	MÓDULO DE FLEXÃO (GN/m^2)	RESIST. AO IMPACTO (J/m)	DUREZA (Shore D)	ÍNDICE DE FLUIDEZ ($\text{g}/10\text{min}$)
00	29,7	1,43	23	71	8,70
10	32,4	2,08	20	75	6,58
20	31,0	2,79	20	77	3,79
30	31,7	2,96	17	79	2,24
40	30,9	3,50	13	80	0,41

TABELA 9

Valores das propriedades de compósitos de polipropileno com atapulgita tratada com 1% de KR TTS

CARGA (%)	RESIST. À TRACÇÃO (MN/m ²)	MÓDULO DE FLEXÃO (GN/m ²)	RESIST. AO IMPACTO (J/m)	DUREZA (Shore D)	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g/10min)
00	29,7	1,43	23	71	8,70
10	33,1	1,84	20	76	6,07
20	32,1	2,13	20	77	4,21
30	31,6	2,72	19	78	1,41
40	30,6	3,50	13	79	0,42

TABELA 10

Valores das propriedades de compósitos de polipropileno com atapulgita 20% - tratada com KR TTS diluído

KR TTS DILUÍDO (%)	RESIST. À TRACÇÃO (MN/m ²)	MÓDULO DE FLEXÃO (GN/m ²)	RESIST. AO IMPACTO (J/m)	DUREZA (Shore D)	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g/10min)
0	31,0	2,79	20	77	3,79
1	32,0	2,15	17	76	3,93
2	32,0	2,15	17	76	3,30
3	32,0	2,15	20	76	3,17

Pode ser observado que a influência do tratamento superficial causou um ligeiro aumento na resistência à tração do compósito polipropileno/atapulgita até 20% de carga não afetando esta propriedade a 30 e 40% de teor de carga. O aumento da resistência à tração, embora discreto, com a presença do TTS, pode ser atribuído a melhorias na adesão interfacial entre a matriz e a carga.

Na Figura 25 e Tabela 10, verifica-se a influência da variação da concentração do titanato diluído na resistência à tração do material. Nota-se que os resultados obtidos permaneceram constantes, mesmo aumentando-se o teor do agente de acoplamento.

5.1.5.2 - Ensaio de Flexão

A Figura 26 mostra o efeito do tratamento da atapulgita com titanato no módulo de flexão dos compósitos de polipropileno com atapulgita.

Sabe-se que o módulo de flexão aumenta com o aumento da rigidez do material e com a maior adesão entre matriz/carga. No entanto, os compósitos com atapulgita tratada apresentaram resultados inferiores aos compósitos com a carga não tratada. Uma possível explicação para este fato seria a atuação do TTS como plastificante ou lubrificante.

Figura 25 - Resistencia a tracao de compositos de PP/Atapulgita 20% em funcao do teor de TTS diluido.

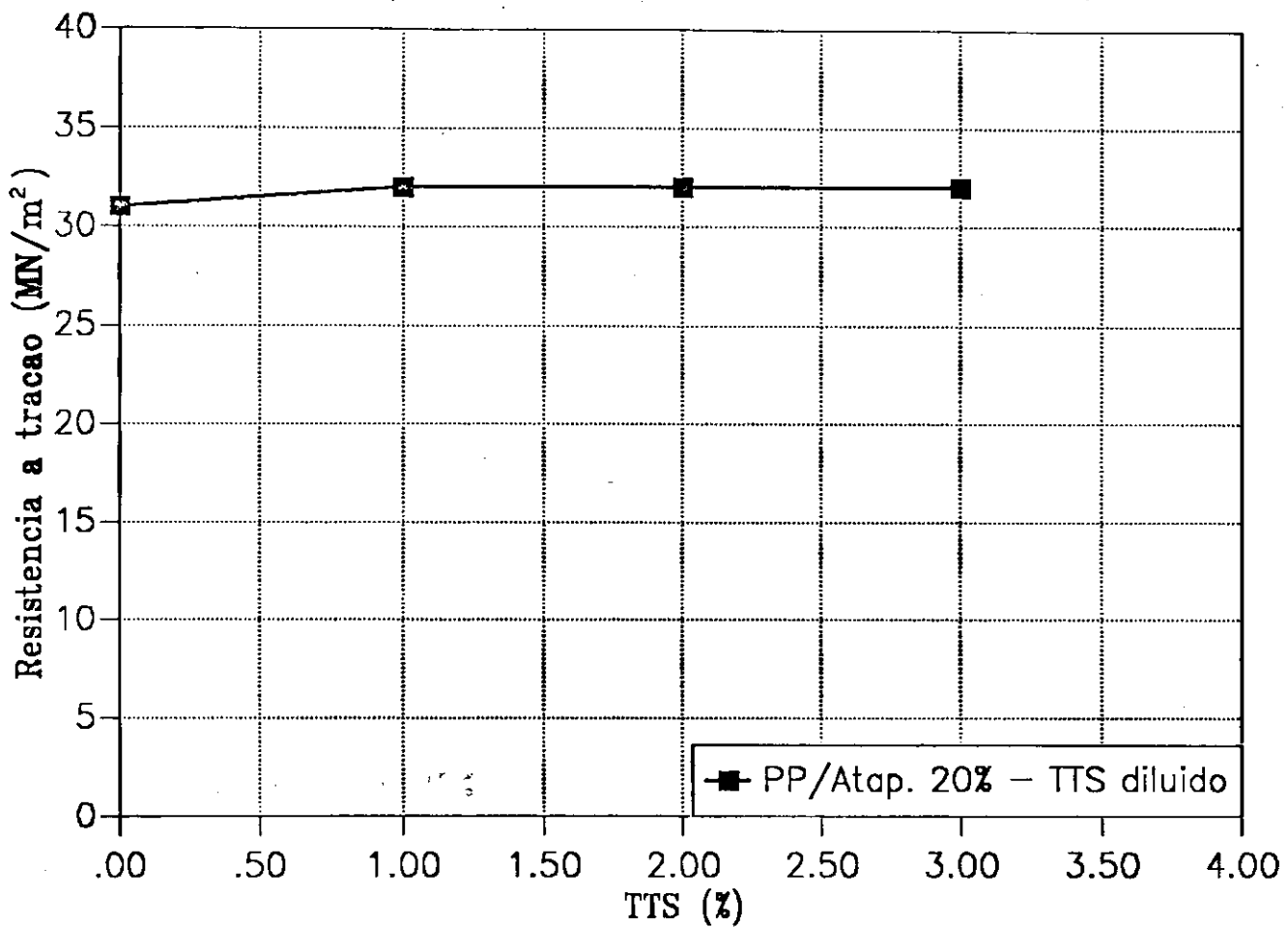
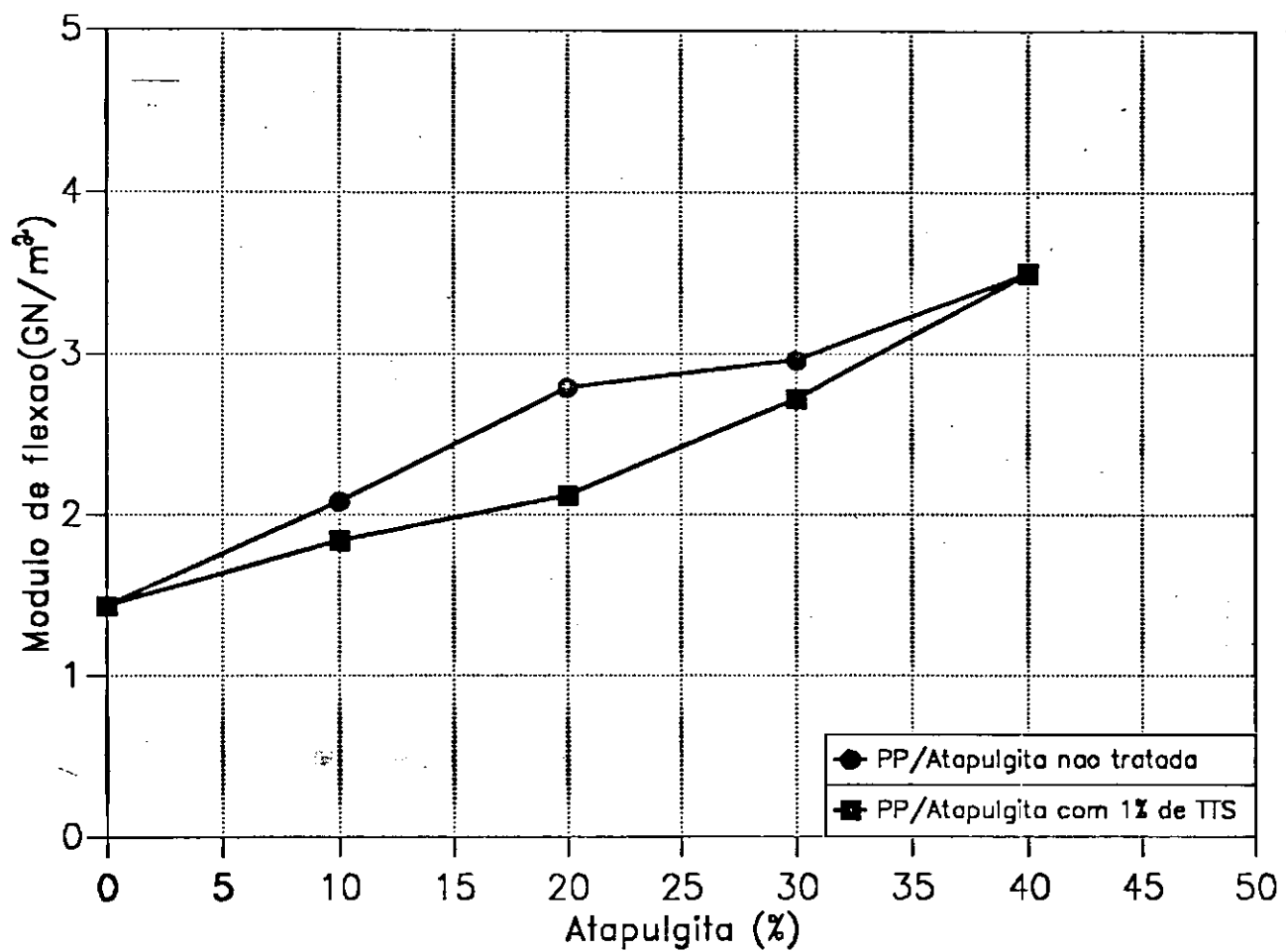


Figura 26 - Modulo de flexao de compositos de PP/Atapulgita em funcao do teor de carga.



A Figura 27 mostra a influência da variação do teor do agente de acoplamento diluído com nujol no módulo de flexão de compósitos de polipropileno com atapulgita. Verifica-se que não houve variação nesta propriedade, com as concentrações de 1 a 3% de titanato diluído. Outro fato observado é que o efeito da diluição do TTS fez com que o módulo de flexão dos compósitos não se sofresse alteração em relação ao TTS não diluído (com teores de 20% de carga).

5.1.5.3 - Ensaio de Impacto

A influência do tratamento da carga com titanato na resistência ao impacto dos compósitos pode ser avaliada através da Figura 28. Até 20% de teor de carga, observa-se que não houve modificação na resistência ao impacto do material. Conforme esperado, o aumento do teor de carga para 30 e 40% provocou uma queda no valor dessa propriedade, pois ocorre fragilização do material com o aumento da concentração de carga, devido à presença de pontos de concentração de tensão. Este fato aconteceu porque as cargas possuem uma tendência a formar agregados a altas concentrações, impedindo o envolvimento completo pela matriz.

Pode ser observado que a 30% de teor de carga a resistência ao impacto, do compósito com carga tratada em relação à não tratada, sofreu aumento, possivelmente devido ao efeito plastificante exercido pelo TTS, conforme mencionado no sub-ítem anterior.

Na Figura 29, verifica-se que o aumento da concentração de titanato diluído de 1 a 3% para compósitos com 20% de carga

não alterou a resistência ao impacto em relação aos compósitos tratados com TIS não diluído.

Figura 27- Modulo de flexao de compositos de PP/Atapulgita 20% em funcao do teor de TTS diluido.

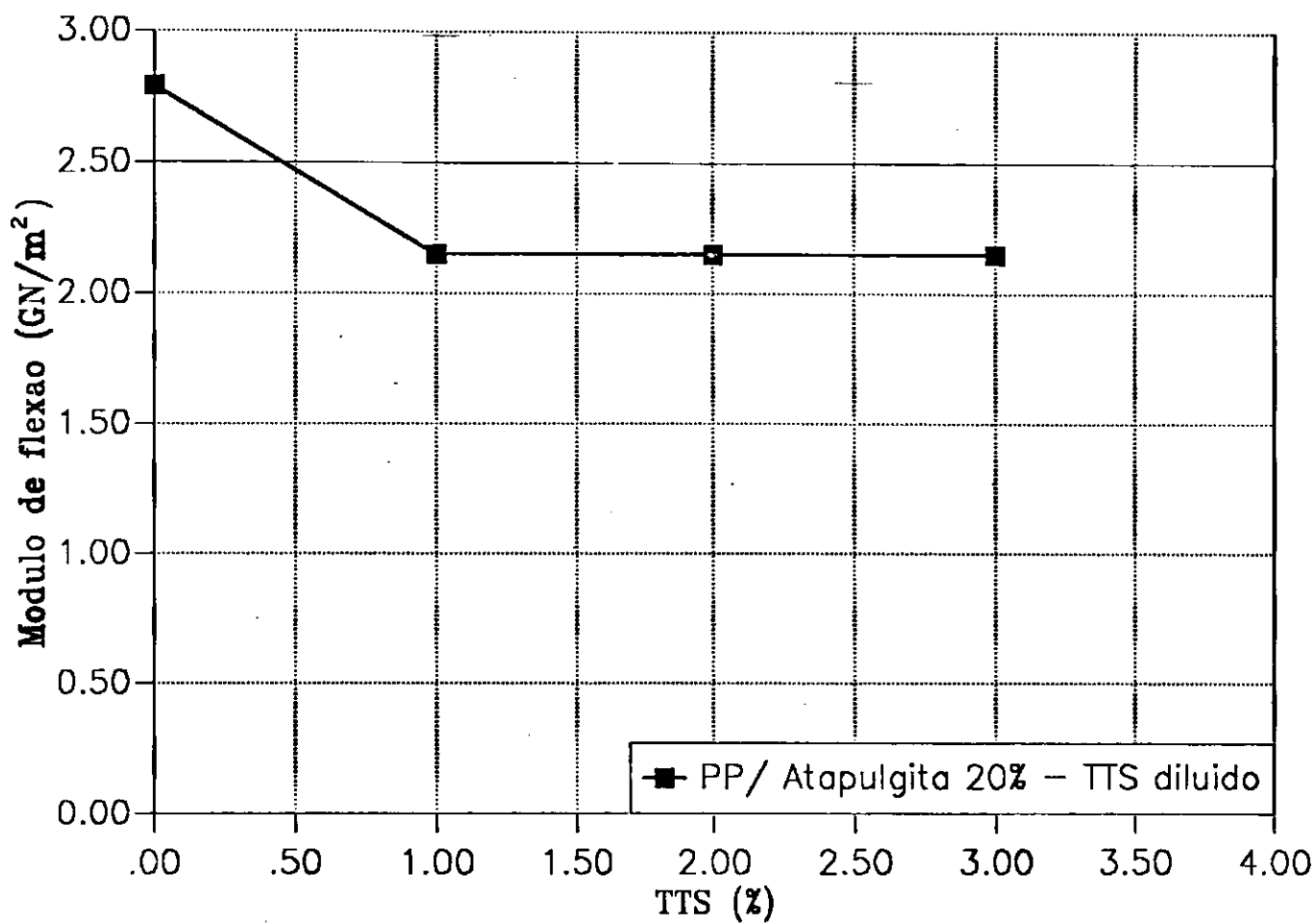


Figura 28 - Resistencia ao Impacto de compositos de PP/Atapulgita em funcao do teor de carga.

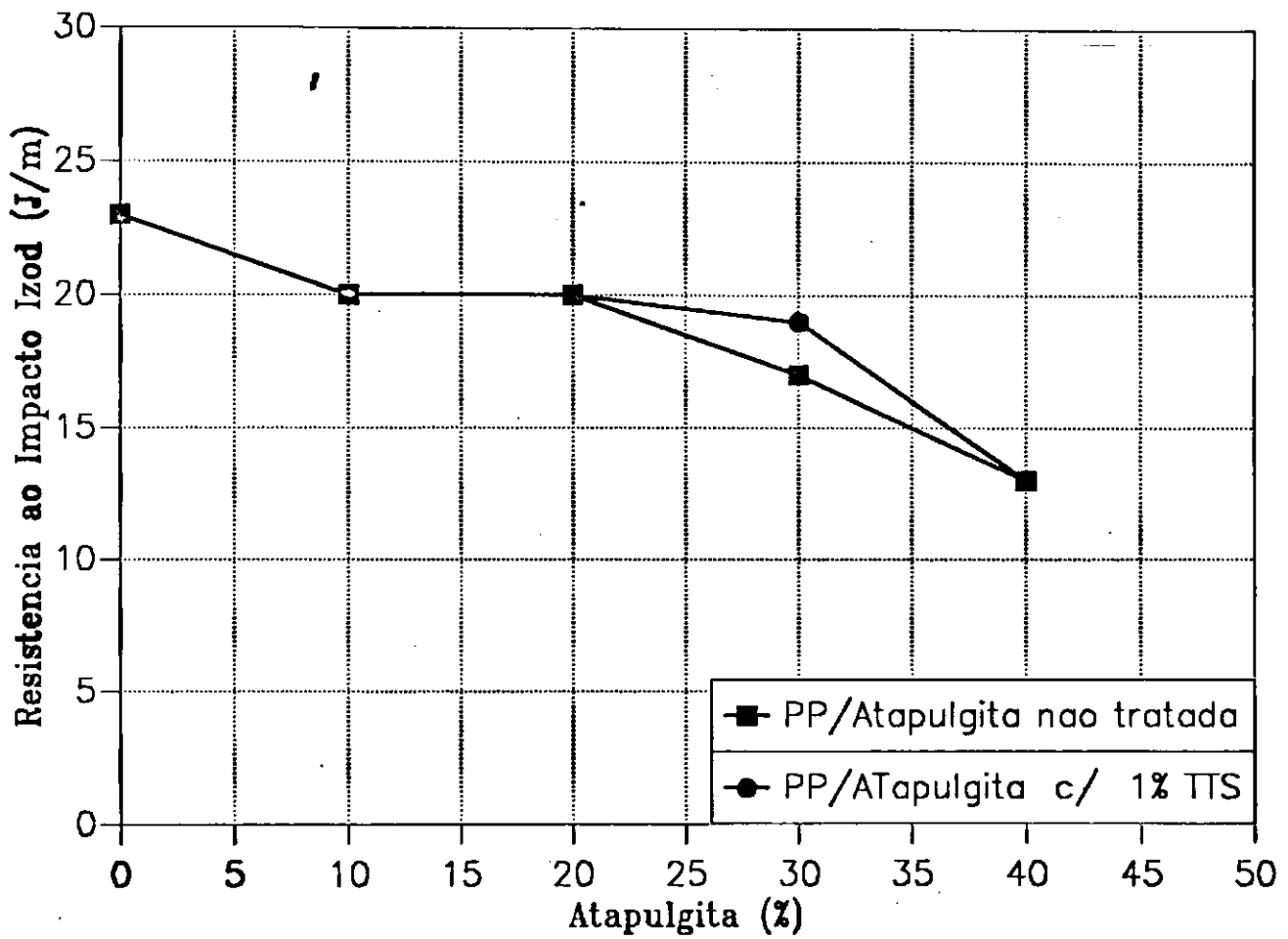
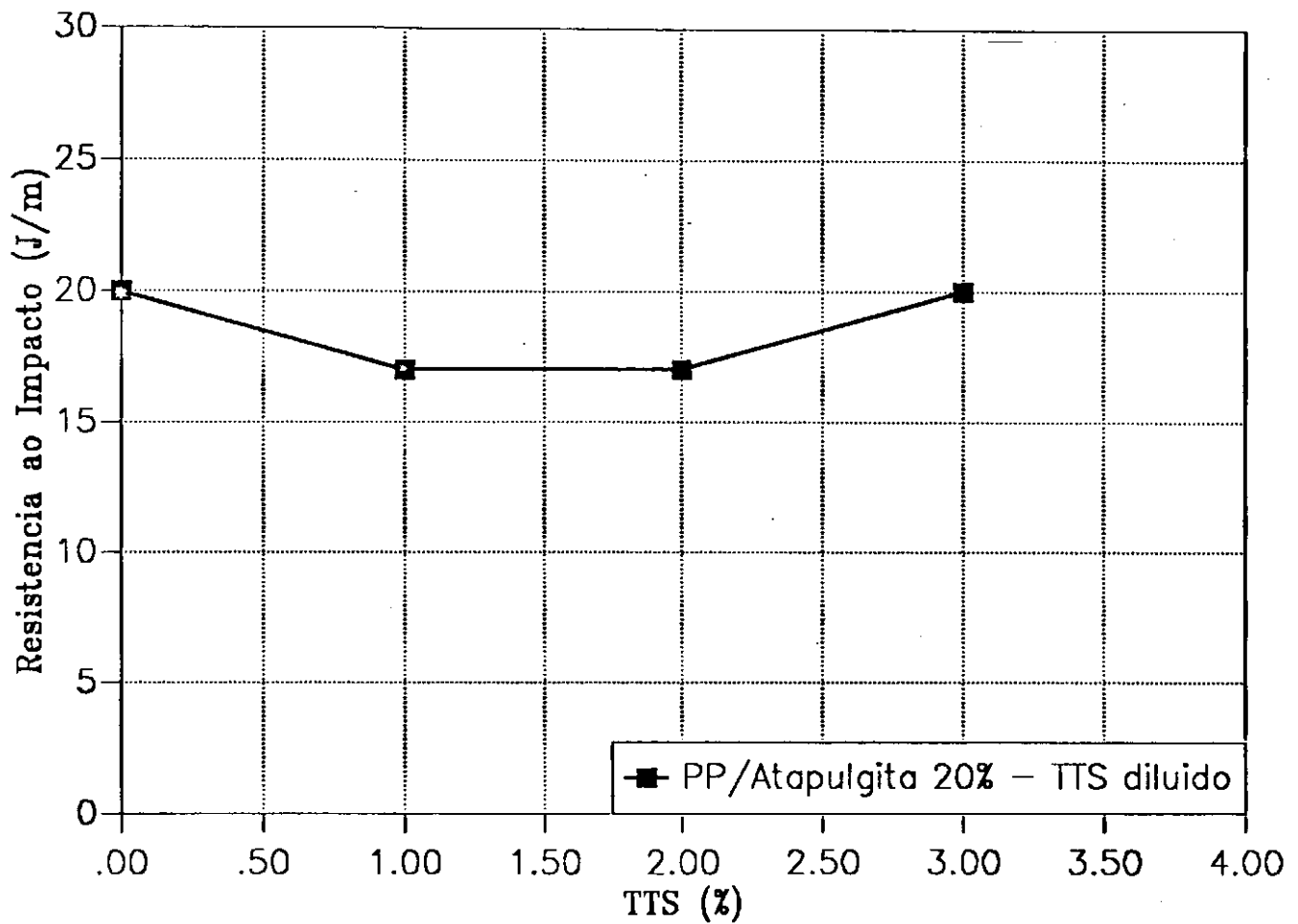


Figura 29 - Resistencia ao Impacto de compositos de PP/Atapulgita 20% em funcao do teor de TTS diluido.



6 - CONCLUSÕES

1. O tratamento da carga com TTS diluído não afetou, de modo significativo, a dureza do compósito.
2. O aumento da concentração de titanato diluído com nujol no tratamento da carga, provocou diminuição no índice de fluidez dos compósitos. Da mesma forma e na mesma intensidade do TTS não diluído.
3. A carga possui um efeito nucleante na matriz, caracterizado pelo aumento do grau de cristalinidade com a adição da carga no polímero.
4. A adesão polímero-carga se mostra mais eficiente nos compósitos com carga tratada com titanato diluído, e com partículas de carga maiores, conforme mostrou a análise morfológica.
5. O tratamento da carga com TTS diluído não afetou a resistência à tração dos compósitos com 20% de carga, e com o aumento do teor de carga ocorreu diminuição da resistência à tração dos compósitos com TTS.
6. Compósitos com carga tratada apresentou valores de módulo de flexão inferiores aos com carga não tratada, devido à efeitos plasticantes exercido pela camada de agente de acoplamento em torno da carga.
7. A diluição e o aumento no teor do TTS não alterou a resistência ao impacto dos compósitos.
8. A análise morfológica mostrou que partículas de carga não tratada não tiveram boa adesão com a matriz polimérica.

7 - SUGESTÕES

1. Fazer um estudo mais completo, usando as concentrações de carga tratada com TTS diluído.
2. Realizar estudos envolvendo outras cargas minerais pertinentes a família das hormitas (sepiolita, paligorsquita), utilizando o mesmo tipo de agente de acoplamento usado neste trabalho.
3. Estudar o mecanismo de fratura dos compósitos tratados com o agente de acoplamento com e sem diluição.
4. Realização de mistura dos componentes em equipamentos que proporcionam melhor homogeneização, como a extrusora de rosca dupla.
5. Utilização de uma matriz polimérica que possua índice de fluidez mais elevado visando diminuição na viscosidade do compósito.
6. Utilização de partículas menores de carga visando uma melhor dispersão.
7. Fazer estudo sobre o efeito do "aspecto ratio" (distribuição de tamanho das partículas da carga).
8. Estudar a temperatura de distorção térmica dos referidos compósitos.
9. Realizar ensaios de dureza Rockwell visando resultados experimentais mais coerentes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, J. L.; ROCHA, C. M.; OJEDA, M. C. & LINARES, A. - The Effect of Several Surface Modified Sepiolites on the Transition Temperatures and Crystallinity of Filled Polypropylene - Die Angewandte Makromolekulare Chemie 126, 51-55 (1984).
- 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. I. Surface Treated and Characterization of the Sepiolites - Journal of Applied Polymer Science 31, 2351-2359 (1986a).
- ACOSTA, J. L.; OJEDA, M. C.; LINARES, A. & ROMERO, M. - Changes in the Dynamic Properties and in the Crystallization of Polypropylene by Incorporation of Surface Treated and Untreated Sepiolite - Die Angewandte Makromolekulare Chemie 139, (1986b) p. 201-207.
- ACOSTA, J. L.; OJEDA, M. C.; MORALES, E. & LINARES, A. - The Effect of Interfacial Adhesion and Morphology on Mechanical Properties of Polypropylene Composites Containing Different Acid Surface Treated Sepiolites - Journal of Materials Science 21, 725-728 (1986c).
- ADUR, A.; CONSTABLE, R. & HUMENIK, J. - Performance Enhancement in Mica Filled Polypropylene - Plastics Compounding, Jan./Feb., 153-159, (1989).
- AGARI, Y. & UNO, T. - Estimation on Thermal Conductivities of Filled Polymers - Journal of Applied Polymer Science 32, 5705-5712 (1986).
- AHMED, S. & JONES, F. R. - A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites - J. Mater. Sci., 25, 4933-4942 (1990).
- ANON - Fillers and Reinforcements - Plast. Compound., 1989/90 Redbook, 74-102 (1989).
- ASMUS, K. D. - Poliolefinas Reforzadas, Rev. Plast. Mod. 42, 314-323 (1981).
- BADER, M. G. - Reinforced Thermoplastics, em Kelly, A.; Mileiko, S. - Handbook of Composites, vol. 4 - Fabrication of Composites, cap. 4, Elsevier Science Publishers, 1983, 177-219.
- BAHL, O.P.; DHAMI, L. M. & MANOCHA, L. M. - Estudos Sobre o Comportamento de Oxidação de Diferentes Fibras de Carbono - Rev. Plast. Mod. 181, 57 (1988).

- BAIJAL, M. (Editor) - *Plastics Polymer Science and Technology* - John Wiley & Sons, New York, 1982.
- BATAILLE, P.; RICARD, L. & SAPIEHA, S. - Effects of Cellulose Fibers in Polypropylene Composites - *Polymer Composites*, Vol. 10, N. 2, 103-107, (1989).
- BILLMEYER JR., F. - *Testbook of Polymer Science* - John Wiley & Sons, New York, 1984.
- BLASS, A. - *Processamento de Polímeros* - Ed. da UFSC, Florianópolis, 1988.
- BORSTELI, H. J. - Hand Lay-up, Spray-up, and Prepreg Molding, en *Engineered Materials Handbook, Engineering Plastics*, Vol 2, 338-343, Int 1., 1988.
- BRADSHAW, F. J.; DOREY, G. & SIDEY, G. R. - Impact Resistance of Carbon Reinforced Plastics - RAE TR 72240 (MOD, 1972).
- BRYDSON, J. A. - *Materiais Plásticos*, 3ª Edição, 1977. - Dissertação de Mestrado, UFRJ., R. de Janeiro, 1992.
- BUSIGIM, C.; MARTINEZ, G.; WOODHAMS, T. & LAHTINEN, R. - Factors Affecting the Mechanical Properties of Mica-Filled Polypropylenes - *Polymer Engineering and Science* 23, 766-770 (1983).
- CARVALHO Fº, A. - *Termoplásticos Reforçados com Fibras de Vidro*, *Plast. Rev.*, 31-35 (1979).
- 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 de Materiais*. Campinas, 1988. p. 457-459.
- CARVALHO, L.; RABELLO, M.; COSTA, R.; NASCIMENTO, U. & SOARES, C. - Modificação de PEAD Através da Incorporação de Sisal - *Anais do 9º CBECIMAT*, Águas de São Pedro, SP, 1990. p. 187-189.
- CARVALHO, L.; RABELLO, M.; SOBRINHO, A. NASCIMENTO, U. & OLIVEIRA, C. - Compósitos PE. III. Estudo do Tamanho da Fibra em Compósitos PEAD/Sisal - *Anais do 1º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, SP, 1991, p. 430-432.
- CANTWELL, W. & MORTON, J. - The Impact Resistance of Composite Materials - a Review - *Composites* 22, 347-362 (1991).
- CARRIÈRE, J. - Perspectives de Développement des Charges Minérales Pour les Polymères - *Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers* - *International Symposium*, Le Mans, 1991. p. 231-235.

- 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 35, 807-823 (1988).
- CHOW, T. - The Effect of Particle Shape on the Mechanical Properties of Filled Polymers - Journal of Materials Science 15, 1873-1888 (1980).
- CIMINELLI, R. - Critérios para a Formulação de Cargas e Reforços Minerais em termoplásticos - Anais do 5º Congresso Brasileiro de Plástico Reforçado, 147-168, (1988).
- COLLINS, W. - Coupling Agents Silanes - Modern Plastics Encyclopedia; McGraw - Hill, Inc., New York, 1977.
- DELPHIN, J. - L apport des Charges à L amélioration des Propriétés Physico-Chimiques des Matières Plastiques-Mineral an Organic Functional Fillers in Polymers-International Symposium, Le Mans 1991, p. 113-121.
- DREWS, M. & FONTES, C. - Testes Geofísicos em Ocorrências de Atapulgita em Nova Guadalupe, PI - Relatório Para Centro de Geofísica Aplicada, Ministério das Minas e Energia, 1988.
- DRZAI, I. T. - The Effect of Polymer Matrix Mechanical Properties on the Fiber-Matrix Interfacial Shear Strength - Mater. Sci. and Eng., 289-293 (1990).
- DUARTE, O. - Estudo das Propriedades Físicas do PEAD Carregado com Diatomito - Dissertação de Mestrado, USP, S. Paulo, 1982.
- ENGLISH, L. K. - Fabricating the Future with Composite Materials - part IV: the interface - Mater. Eng. 104, 41-45 (1987).
- FERRARO Jr., D. - PP Quer Exorcizar o Perigo da Superoferta - Revista Plástico Moderno, 8-12, (1990).
- FLINN, R. & TROJAN, P. - Engineering Materials an their Applications - Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.
- FOLKES, M. J. - Short Fiber Reinforced Thermoplastics - Research Studies Press, New York, 1985.
- FREIRE, E. - Caracterização e Análise Estrutural de Polipropileno Reforçado com Fibra de Vidro Através do Método de Elementos Finitos - Dissertação de Mestrado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
- GACHTER, R. & MULLER (Editors) - Plastics Additives Handbook Hanser Publishers, Munich, 1985.
- GERBIG, S. - Reinforced Plastics - Thermoplastics, em Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. -

- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 14, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, p. 327-350.
- GOLOVOY, A. - The Influence of Velocity on the Impact Strength of Glass Reinforced Polypropylene - Polymer Composites 7, 405-412 (1986).
- GONÇALVES, J. - Revista Plástico Moderno 209, (1991) p. 6-16.
- GRIM, R. - Clay Mineralogy - McGraw - Hill Book Company, New York, 1968.
- GUPTA, A.; GUPTA, V.; PETERS, R.; HARLAND, W. & BERRY, J. - The Effect of Addition of High-Density Polyethylene on the Crystallization and Mechanical Properties of Polypropylene and Glass-Fiber Reinforced Polypropylene - Journal of Applied Polymer Science 27, p. 4669-4686 (1982).
- GUEDES, B. & FILKAUSKAS, M. - O Plástico - Editora Érica Ltda, S. Paulo, 1986, p. 117-122.
- GWINN, R. & CASTAGNO, J. - Fillers/Reinforcements: Growing Market Segment. Plastics Engineering, december 1985.
- HAGE, E. Jr.; GHIDELLI, L. & D'AMICO, P. - Nucleação Heterogênea na Cristalização de Polipropileno Isotático - Anais do 8º CBECIMAT, Campinas, SP, (1988), p. 392-395.
- HAN, C. VAN DEN WEGHE, T.; SHETE, P. & HAW, J. - Effects of Coupling Agents on the Mechanical Properties of Filled Polypropylene - New York, 1981, p. 197-204.
- HESS, K. M. - Advances in the Production of Filled Plastics. Kunststoffe, vol. 73 (6), 1983, p. 2-4.
- HOLISTER, G.; THOMAS, C. - Fiber Reinforced Materials, Elsevier Publishers Co., New York, 1966.
- HSUEH, C. - Interfacial Debonding and Fiber Pull-out Stress of Fiber Reinforced Composites, Mater. Sci. and Eng., 1-11 (1990).
- HUNSTON, D. L. - Composites Interlaminar Fracture: Effect of Matrix Fracture Energy - Composites Tech Review 6 (1984), p. 176-180.
- KAMFOURIS, E. & PAPANAYIDES, C. - The Influence of Fiber Pretreatment on the Mechanical Properties of Nylon 6,6 Asbestos Composites. II. Interfacial Coating of Asbestos Fibers with a thin Film of Nylon 6,6 - Journal Applied Polymer Science, v. 33, (1987), p. 205-213.
- KARTZ, S. & MILEWSKI, J. - Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics. Reinhold, N. York, 1978.

- KELLEHER, P. G. - Report on the State of the Art: Injection Molding of Fiber Reinforced Thermoplastics. Part I. Materials and Processes Advances in Polymer Technology, vo. 10 (3), 219-230, (1990).
- KOROWITZ, E. - Plastics Testing, em Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, v. 18, 1982.
- LACOSTA BERNA, J. M. - Ensayos Mecanicos de Materiales Compuestos - Revista Plástico Moderno 58, 73-82, (1989).
- LEITE, R. & SOUSA, J. - Otimização das Propriedades Físicas do Polipropileno Usando Cargas Híbridas - Anais do 5º Cong. Bras. de Plást. Reforçado, 1988, p. 31-38.
- LINARES, A.; ACOSTA, J. & VIGO, J. - Influencia de Compuestos Organominerales en las Propriedades Químicas, Tecnológicas y Reológicas de Composites - III. Influencia de la Sepiolita Original y Organofilizada sobre la Viscosidad de Poliésteres Termoendurecibles. Aplicación de Diseños de Experiencias y Optimización de Variables - Revista Plástico Moderno 310, 397-408, (1982a).
- - IV. Estudio Comparativo de las Propriedades Tecnológicas que Imparten: Caolín, Omya, Alúmina y Sepiolita a Compuestos de Poliésteres Termoestables - Rev. Plast. Mod. 311, 551-562, (1982b).
- - VI. Obtención y Caracterización de Sepiolitas Organofilizadas con Diferentes Aldehídos y Ácidos - Rev. Plast. Mod. 325, 43-56, (1983c).
- - VIII. Influencia de Sepiolitas Acetaladas y Esterificadas en las Composites a Base de Poliéster Termoestable - Rev. Plast. Mod 326, 155-162, 1983d).
- - A Contribution to the Study of the Polymer-Filler Interface in Polyester an Surface Treated Sepiolite Composites, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 121, 137-150, (1984).
- LOVELESS, H. S. - Flexural Tests, em Testing of Polymers - London, cap. 10, Interscience, 1966, p. 321-348.
- MACHION, P. & SIMIELLI, E. - Informações Gerais Sobre Polipropileno - Apostila interna da Polibrasil S/A, 1980.
- MAITI, S. & MAHAPATRO, P. - Mechanical Properties of Applied Polymer Science 42, 3101-3110 (1991).
- MANO, E. - Introdução a Polímeros - Ed. Edgard Blucher Ltda, S. Paulo, 1985.
- - Polímeros como Materiais de Engenharia - Ed. Edgard Blucher, S. Paulo, 1991.

- MANRICH, S. - Efeito do Tratamento do Diatomito com Poli(Acidoacrílico) e Silanos nos Compostos de PEED - Anais do 5º Cong. Bras. de Eng^m e Ciência dos Materiais. Porto Alegre, 1982. p. 625-632.
- - Estrutura e Propriedades de Compósitos de PEED + Diatomito Modificado Superficialmente com Agentes de Acoplagem - Anais do 3º Cong. Bras. de Plást. Reforçado, 1984.
- - Comportamento Físico de Compósitos Poliméricos Polipropileno/Escamas de Vidro - Anais do 8º CBECIMAT, Unicamp, S. Paulo, 1988, p. 475-478.
- MANSON, J. & SPELING - Polymer Blends and Composites - Plenum Press, New York, 1976.
- MANSON, J. - Interfacial Effects in Composites - Pure and Applied Chemistry 57, 1667-1678, 1985).
- MARTIN, S. S. - Capítulo VII. Propriedades Mecânicas Estáticas y Dinâmicas (I) - Rev. Plast. Mod., 50, 51-56 (1985).
- McMICHAEL, S. & FISHER, S. - Understanding Materials with Instrumented Impcato - Mater. Eng., 47-50 1989).
- McGENITY, P.; HOOPER, N.; PAYNTER, C.; RILEY, A.; NUTBBEM, C.; ELTON, N. & ADAMS, J. - The Nucleation and Crystallisation in Polypropylene by Mineral Fillers - Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers - International Symposium. Le Mans, 1991. p. 213-218.
- MILLS, N. J. - Plastics Microstructure, Properties and Applications - Edward Arnold, London 1986.
- MILLER, E. (Editor) - Plastics Products Design Handbook - Marcel Dekker, New York, 1981.
- MIJOVIC, J. - Thermoplastic Matrices for Advancred Composites - Polym. News 14, 171-186 (1989).
- MINK, W. Injección de Plásticos - 4ª Edição - Barcelona (Espanha), Editorial Gustavo Gili S/A, 1971.
- MORLEY, J. & MILLMAN, R. - The Application of Self Adjusting Interfaces to the Desing of Fibrous Composites - Journal of Materials Science 9, 1171-1182 (1974).
- 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, 1978. p. 1-5.

- - Ken-React Reference Manual: Titanate and Zirconate Coupling Agents (Bulletin KR 1084 1), 1985, p. 230.
 - - Revista Plastico Moderno 296, (1981), p. 198-200.
 - - Functional Fillers and Polymers via Titanate and Zirconate Coupling Agents - Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers International Symposium, Le Mans (1991), p. 51-56.
- MORALES, E. & WHITE, J. - Injection-Molded Sepiolite-Filled Polypropylene: Mechanical Properties and Dimensional Stability - Journal of Materials Science 23, 4525-4533 (1988).
- MURPHY, M.; THOMAS, K. BEVIS, M. - Relationships Between Injection Molding Conductions, Micromorphology and Impact Properties of Polypropylene: I. A Typical Comercial Grade - Plast. Rubb. Process. Appl. 9, 3-16 (1988).
- NEUMANN, E. - Termoplasticos Reforzados - Rev. Plast. Mod. 34, 103-107 (1977).
- PAPANICOLAOU, G.; MESSINIS, G.; KARAKATSANIDIS, S. - The Effect of Interfacial Conditions on the Elastic Longitudinal Modulus of Fibre Reinforced Composites, J. Mater. Sci., 24, 395-401 (1989).
- PLUEDDEMANN, E. P. - Silane Coupling Agents - Plenum Press, New York, 1982.
- PRASAD, S. & CALVERT, P. - Abrasive Wear of Particle-Filled Polymers - Journal of Materials Science 15, 1746-1754 (1980).
- PUKANSZKY, B. - Influence of Interface Interaction on the Ultimate Tensile Properties of Polymer Composites - Composites 21, 255-262 (1990).
- RABELLO, M. - Comportamento Físico de Compósitos de Polipropileno/Atapulgita - Dissertação de Mestrado, UFFb, C. Grande 1989.
- - Compósitos de PE. I. Influência do Tipo de PE nas Propriedades Mecânicas de Compósitos com Atapulgita - Anais do 1º Cong. Bras. de Polímeros. S. Paulo, SP, (1991a), p. 420-425.
 - - Compósitos de PE. II. Influência das Condições de Mistura nas Propriedades de Compósitos PEAD/atapulgita - Anais do 1º Cong. Bras. de Polímeros. S. Paulo, SP, (1991b), p. 426-429.
- RAYSON, H.; McGRATH, G.; COLLYER, A. - Fiber Whiskers and Flakes for Composite Applications, em Clegg, D.; Collyer, a. eds.; Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics, Elsevier Applied Science Publishers, London, cap. 2, 1986, p. 29-64.

- RICHARDSON, R. A. - Polymer Engineering Composites - Applied Science Publishers, London, 1977.
- RIES, H.; MENGES, G. - Degradation of Polypropylene in Injection Moulding - Kunstst. Germ. Plast. 78, 32-34 (1988).
- RICHARDSON, P. N. - Plastics Processing, en Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology, 18, 184-206 (1983).
- ROARK, R. & YOUNG, W. - Formulas for Stress and Strain - 5th ed., McGraw-Hill, London, 1984.
- RODRIGUES, F. - Princípios de Sistemas de Polímeros - Editorial El Manual Moderno, México, 1984.
- ROSSI, R. A. - O Desempenho de Espécies Minerais em Promover Características de Reforço em Termoplásticos - Anais do 1^o Cong. Bras. de Polímeros, S. Paulo, SP, 1991. p. 454-459.
- ROSATO, D. - Reinforced Thermosetting Plastics - Encyclopedia of Polymer Science and Technology - John Wiley & Sons, New York, 1970.
- RUBIN, I. I. - Injection Molding, em Mark. II. F.; Bikales, N.; Overberger, C.; Menges, C. - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, cap. 10, 102-138.
- RYBNIKAR, F. - Interactions in the System Isotactic Polypropylene/Calcite - Journal of Applied Polymer Science 42, 2727-2737 (1991).
- SANTOS, P. S. - Tecnologia de Argilas, vol. I. - Editora Edgard Blucher Ltda e Editora da USP, São Paulo, 1975a.
- SEYMOUR, R. B. - Compuestos Poliméricos: Polímeros Carregados - Rev. Plast. Mod., 53, 501-507 (1987).
- SHAH, V. - Handbook of Plastics Testing Technology - John Wiley, New York, 1984.
- SIMIELLI, E. R. - A Escolha do Reforço Certo - Revista Plástico Moderno, 24-29 (1983).
- STAMHUIS, J. E. - Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Composites III. Short Glass Fiber Reinforced Elastomer Modified Polypropylene - Polymer Composites 9, 280-284, 1988a).
- - Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Composites. II. Effect of Polar Componentes in Talc-Filled Polypropylene - Polymer Composites 9, 72-77, (1988b).

- SYKES, G. & STOKLEY, D. - Impact Penetration Studies of Graphite/Epoxy Laminates - Proc 2th Nat SAMPE Tech Conf., 1980, p. 482-493.
- TAI, H.; CHIU, W.; CHEN, L. & CHU, L. - Study on the Crystallization Kinetics of PP/GF Composites - Journal of Applied Polymer Science 42, 3111-3122 (1991).
- THEOCARIS, P.; PAPANICOLAOU, G. - The Effect of the Thermomechanical Behaviour of Composites Reinforced with Short Fibers - Fiber Sci. and Technol., 421-433 (1979).
- - The Mesophase Concept in Composite - Springer-Verlag, Polymer/Properties and Applications, vol. 11, 1987.
- TITOW, W. & LANHAM, B. - Termoplásticos Reforzados, 1^a edição, 1978.
- TURNER, S. - Mechanical Testing, em Engineered Materials Handbook, Engineering Plastics, vol. 2, SAM Int 1, 1988, 544-447.
- XAVIER, S.; SCHULTZ, J. & FRIEDRICH, K. - Fracture Propagation in Particulate Filled Polypropylene Composites - I. Influence of Filler Nature - Journal of Materials Science 25 (1990), p. 2411-2420.
- ZADORECKI, P. & MICHELL, A. - Future Prospects for Wood Cellulose as Reinforcement in Organic Polymer Composites - Polymer Composites 10, 69-77, (1989).

9. ÍNDICE DE FIGURAS

1 - Mecanismo de atuação do agente de acoplamento titanato ..	12
2 - Efeito da diluição do TTS nas partículas da carga	13
3 - Ilustração dos modelos de orientação das fibras, (a) Voigt, (b) Reuss	16
4 - Esforços mecânicos sofridos pelo corpo de prova em flexão	21
5 - Desenho esquemático de uma extrusora de rosca única	25
6 - Desenho esquemático de uma máquina injetora de rosca reciprocante	28
7 - As três fases de operação de uma injetora	29
8 - Ciclo completo de moldagem por injeção	30
9 - Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos	42
10 - Forma geométrica do corpo de prova para o ensaio de tração e flexão	46
11 - Curva de TGA da atapulgita	
12 - Dureza dos materiais em função do teor de carga	52
13 - Dureza dos compósitos PP/atapulgita 20% em função do teor do TTS diluído	53
14 - Influência do TTS no índice de fluidez em compósitos de PP/atapulgita	55
15 - Influência do TTS diluído no índice de fluidez em compósitos de PP/atapulgita 20%	56
16 - Curva típica de DSC (PP/atapulgita 20%), (a) fusão e (b) cristalização	57

17 - Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita não tratada, (a) PP-10%, (b) PP-20%, (c) PP-30% e (d) PP-40%	61
18 - Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita 10% tratada com TTS	63
19 - Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita 20% tratada com TTS	64
20 - Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita 30% tratada com TTS	65
21 - Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita 40% tratada com TTS	65
22 - Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita 20% tratada com 2% de TTS diluído, (a) e (b)	66
23 - Eletromicrografias dos compósitos com atapulgita 20% tratada com 3% de TTS diluído	67
24 - Resistência à tração de compósitos de PP/atapulgita em função do teor de carga	68
25 - Resistência à tração de compósitos de PP/atapulgita em função do teor de TTS diluído	72
26 - Módulo de flexão de compósitos de PP/atapulgita em função do teor de carga	73
27 - Módulo de flexão de compósitos de PP/atapulgita 20% em função do teor de TTS diluído	76
28 - Resistência ao impacto de compósitos de PP/atapulgita em função do teor de cargas	77
29 - Resistência ao impacto de compósitos de PP/atapulgita em função de TTS diluído	78

10 - ÍNDICE DE QUADROS

1 - Vantagens e desvantagens de compósitos de polipropileno .. 10

2 - Características apresentadas pelas extrusoras de rosca
simples e de rosca dupla 26

11 - INDICE DE TABELAS

1 - Formulação do PP utilizado	44
2 - Propriedades do PP utilizado	44
3 - Condições usadas nos ensaios de tração e flexão	47
4 - Condições de análise por DSC	48
5 - Análise química da atapulgita	51
6 - Temperatura de fusão e grau de cristalinidade dos materiais	59
7 - Valores das propriedades de compósitos de PP/talco 20% PP/carbonato de cálcio 20%	69
8 - Valores das propriedades de compósitos de PP/atapulgita não tratada	69
9 - Valores das propriedades de compósitos de PP/atapulgita tratada com 1% de TTS	70
10 - Valores das propriedades de compósitos de PP/atapulgita 20% tratada com TTS diluído	70

12 - INDICE DE ANEXOS

Páginas

1 - Condições de processamento por extrusão	I
2 - Condições de processamento por injeção para corpos de prova do tipo "I" e do tipo "Izod"	II
3 - Curvas típicas DSC	V

ANEXO 1

Condições de processamento por extrusão

AMOSTRA	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)
PP _{pure}	180	190	200	210	220
PP + 20% CaCO ₃	180	190	200	210	220
PP + 20% Talco	180	190	200	210	220
PP + 10% Atapulgita	180	190	200	210	220
PP + 20% Atapulgita	190	200	230	250	-
PP + 30% Atapulgita	190	200	230	250	-
PP + 40% Atapulgita	190	200	230	250	-

onde T₁, T₂, T₃, T₄ e T₅ so as temperaturas das cinco zonas de aquecimento, respectivamente.

OBS:

As alterações verificadas nas temperaturas tiveram como finalidade viabilizar o processamento dos compósito, dificultado pelo aumento do teor de cargas. Com este mesmo objetivo, retirou-se a 5ª zona durante a extrusão dos compósitos de polipropileno/atapulgita com 20%, 30%, 40% de cargas.

ANEXO 2

Condições de processamento por injeção para corpos do tipo "I"

AMOSTRA	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	P _i (Kg/cm ²)	P _r (Kg/cm ²)	P _c (Kg/cm ²)	t ₁ (s)	t _r (s)	t _{r,r} (s)	C _t (s)	R _r (rpm)	V _i (cm/s)
PP - 00	180	190	210	230	75	67	45	7	8	25	40	180	0,7
PP - 20T	180	190	210	230	85	75	45	7	8	25	40	180	0,7
PP - 20C	180	190	210	230	85	75	45	7	8	25	40	180	0,7
PP - 10A	180	190	210	230	85	75	45	7	8	25	40	180	0,7
PP - 20A	180	190	210	230	85	75	45	7	8	25	40	180	0,7
PP - 30A	190	200	220	240	85	75	50	7	8	25	40	180	0,7
PP - 40A	190	200	220	240	85	75	55	7	8	25	40	180	0,7
PP - 10AK	180	190	210	230	85	75	45	7	8	25	40	180	0,7
PP - 20AK	180	190	210	230	85	75	45	7	8	25	40	180	0,7
PP - 30AK	190	200	220	240	85	75	50	7	8	25	40	180	0,7
PP - 40AK	190	200	220	240	85	75	55	7	8	25	40	180	0,7
PP - 20AKN	180	190	210	230	85	75	40	7	8	25	40	180	0,7

onde T₁, T₂, T₃ e T₄ são as temperaturas das quatro zonas de aquecimento, P_i e P_r são as pressões de injeções e recalque, respectivamente, P_c é a contra-pressão, t₁, t_r e t_{r,r} são os tempos de injeção, de recalque e de resfriamento, respectivamente, C_t é o ciclo total, R_r é a rotação da rosca e V_i é a velocidade de injeção.

PP - 00 ---> polipropileno (PP) puro.

PP - 20T ---> PP / talco 20%

PP - 20C ---> PP / carbonato de cálcio 20%

PP - 10A ---> PP / atapulgita 10%

PP - 20A ---> PP / atapulgita 20%

PP - 30A ---> PP / atapulgita 30%

PP - 40A ---> PP / atapulgita 40%

PP - 10AK ---> PP / atapulgita 10%, tratada com 1% de KR TTS

PP - 20AK ---> PP / atapulgita 20%, tratada com 1% de KR TTS

PP - 30AK ---> PP / atapulgita 30%, tratada com 1% de KR TTS

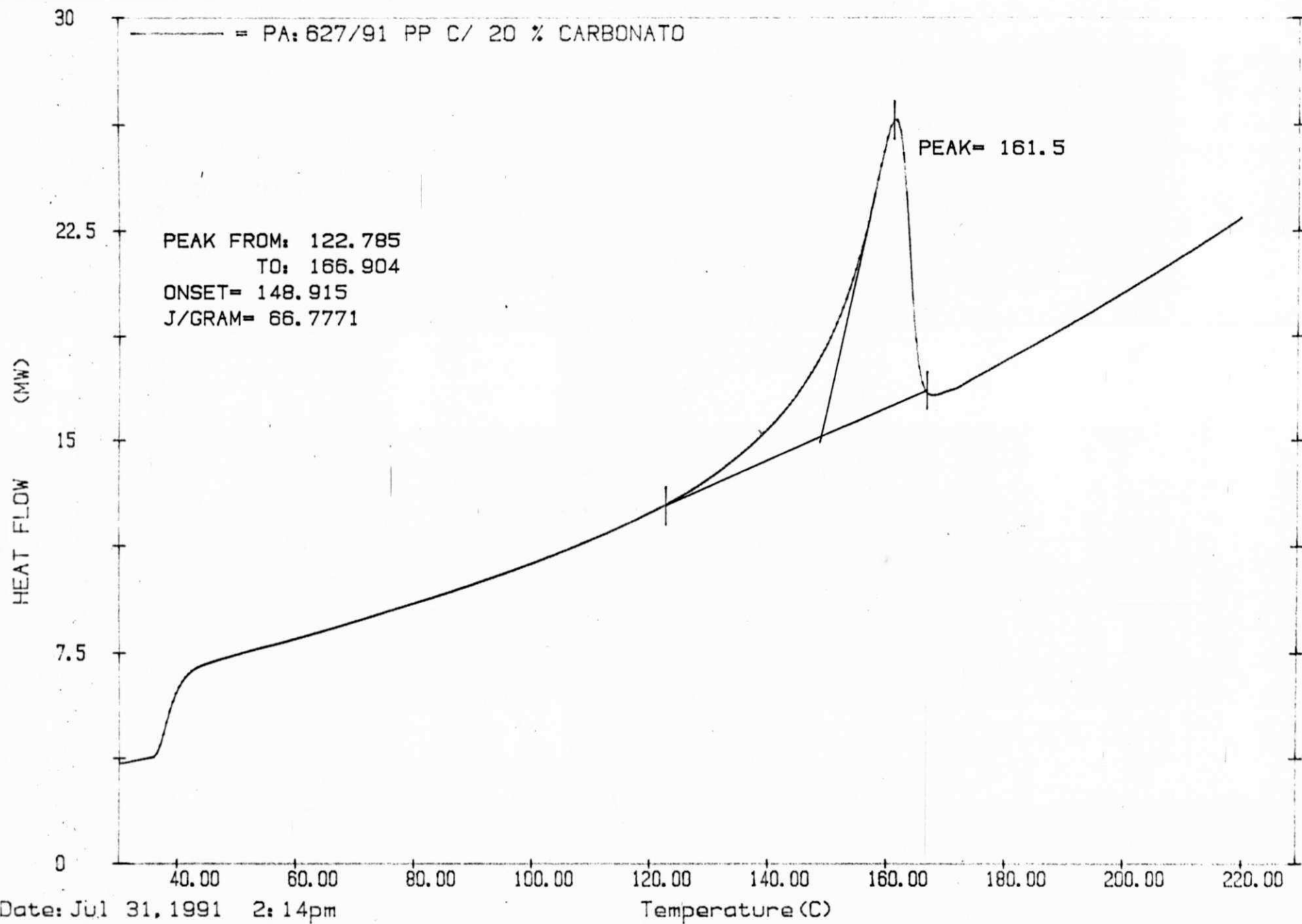
PP - 40AK ---> PP / atapulgita 40%, tratada com 1% de KR TTS

PP - 20AKN ---> PP / atapulgita 20%, tratada com 1%, 2% e 3% de KR
TTS diluído.

ANEXO 2 - continuação

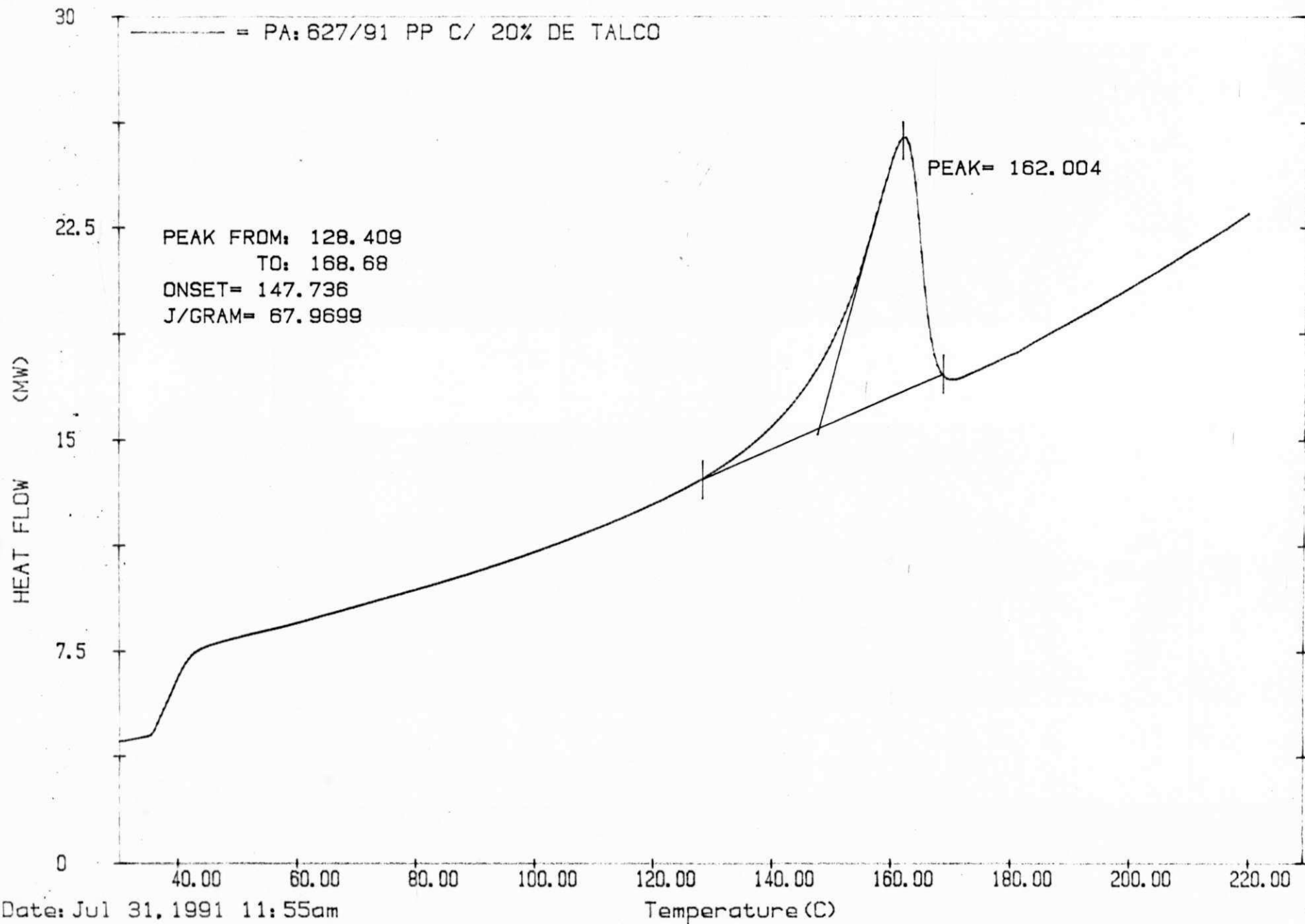
Condições de processamento por injeções para corps de prova do tipo "Izod"

AMOSTRA	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	P _i (Kg/cm ²)	P _r (Kg/cm ²)	P _c (Kg/cm ²)	t ₁ (s)	t _r (s)	t _{r,r} (s)	C _e (s)	R _r (rpm)	V _i (cm/s)
PP - 00	180	190	210	230	85	75	50	3	4	15	22	100	1
PP - 20T	180	190	210	230	85	75	45	3	4	15	22	100	1
PP - 20C	180	190	210	230	85	75	45	3	4	15	22	100	1
PP - 10A	180	190	210	230	85	75	45	3	4	15	22	100	1
PP - 20A	180	190	210	230	85	75	50	3	4	15	22	100	1
PP - 30A	190	200	220	240	85	75	55	3	4	15	22	100	1
PP - 40A	190	200	220	240	85	75	60	3	4	15	22	100	1
PP - 10AK	180	190	210	230	85	75	45	7	4	15	22	100	1
PP - 20AK	180	190	210	230	85	75	50	3	4	15	22	100	1
PP - 30AK	190	200	220	240	85	75	50	3	4	15	22	100	1
PP - 40AK	190	200	220	240	85	75	60	3	4	15	22	100	1
PP - 20AKN	180	190	210	230	85	75	45	3	4	15	22	100	1



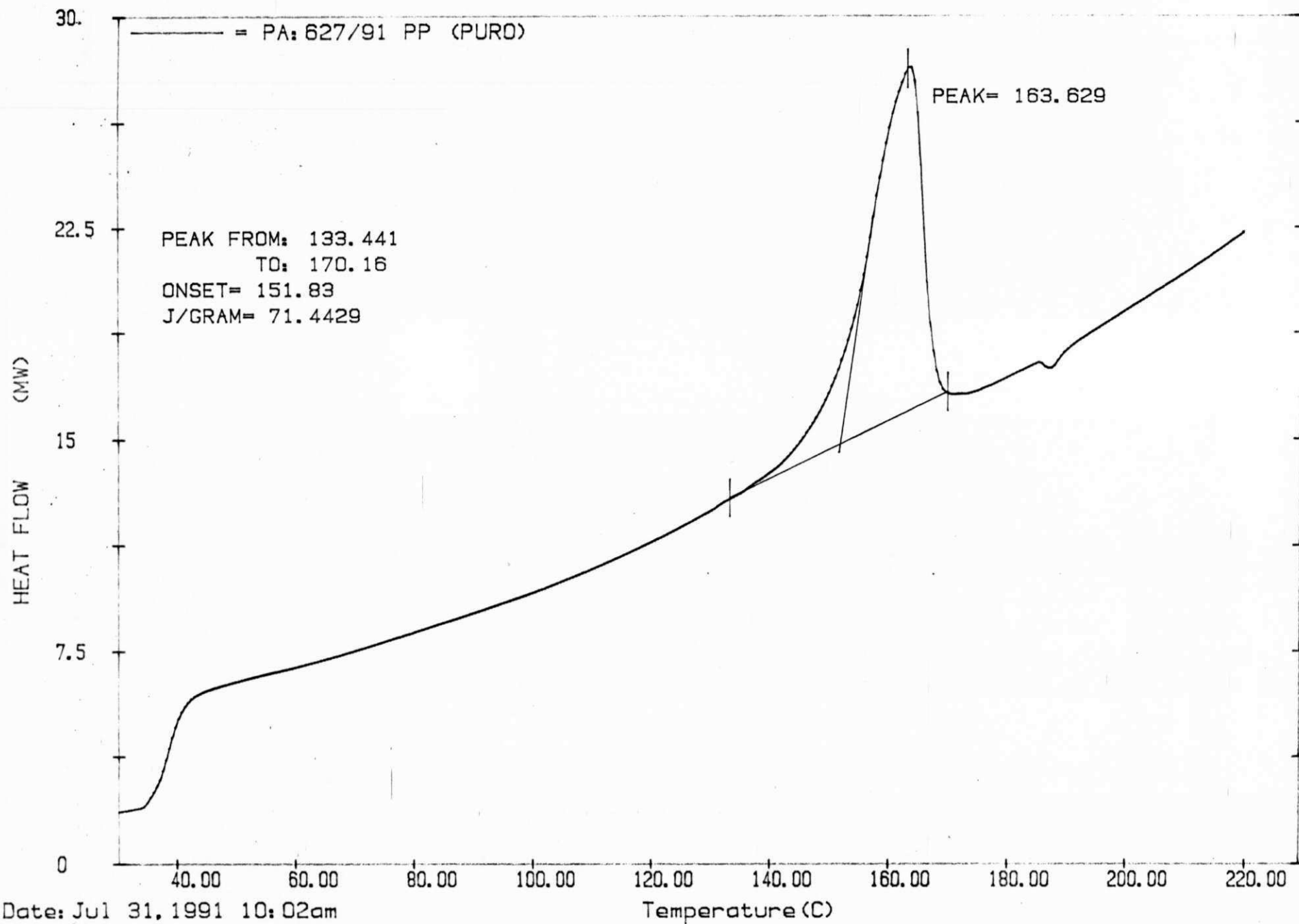
Date: Jul 31, 1991 2:14pm
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.690 mg Disk: 31
File: PB05 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



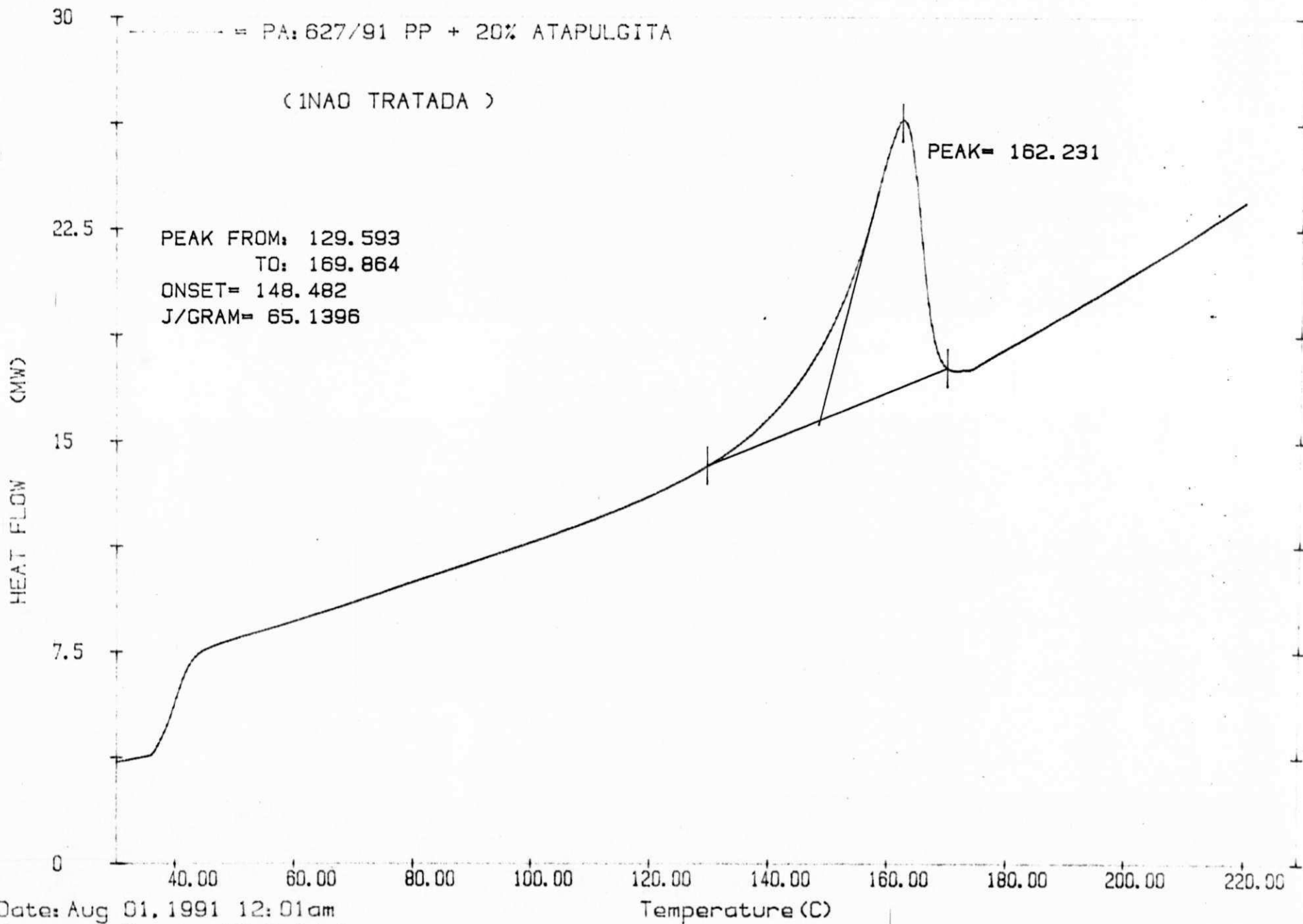
Date: Jul 31, 1991 11:55am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.240 mg Disk: 31
File: PBO3 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



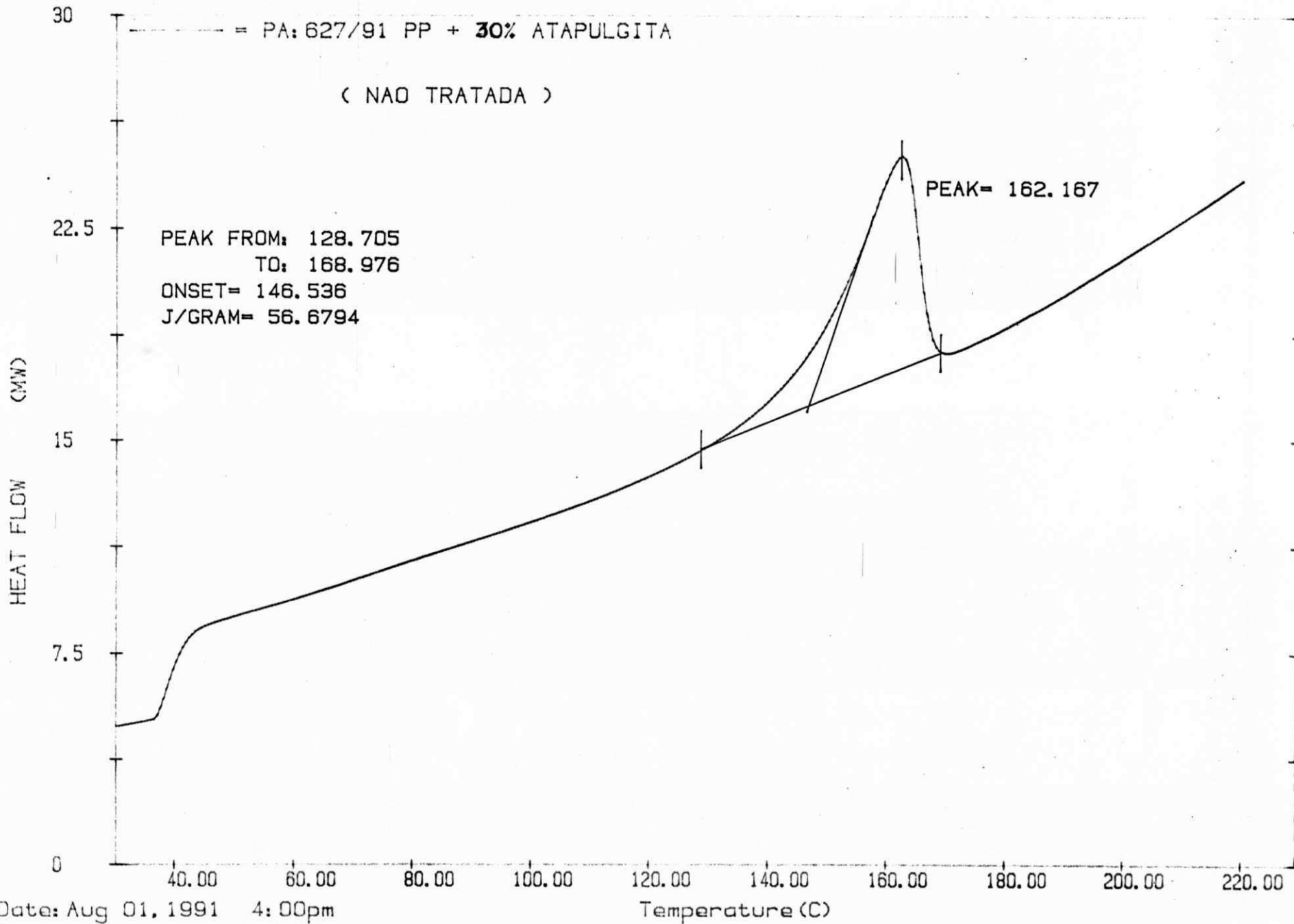
Date: Jul 31, 1991 10:02am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.740 mg Disk: 31
File: PBO1 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



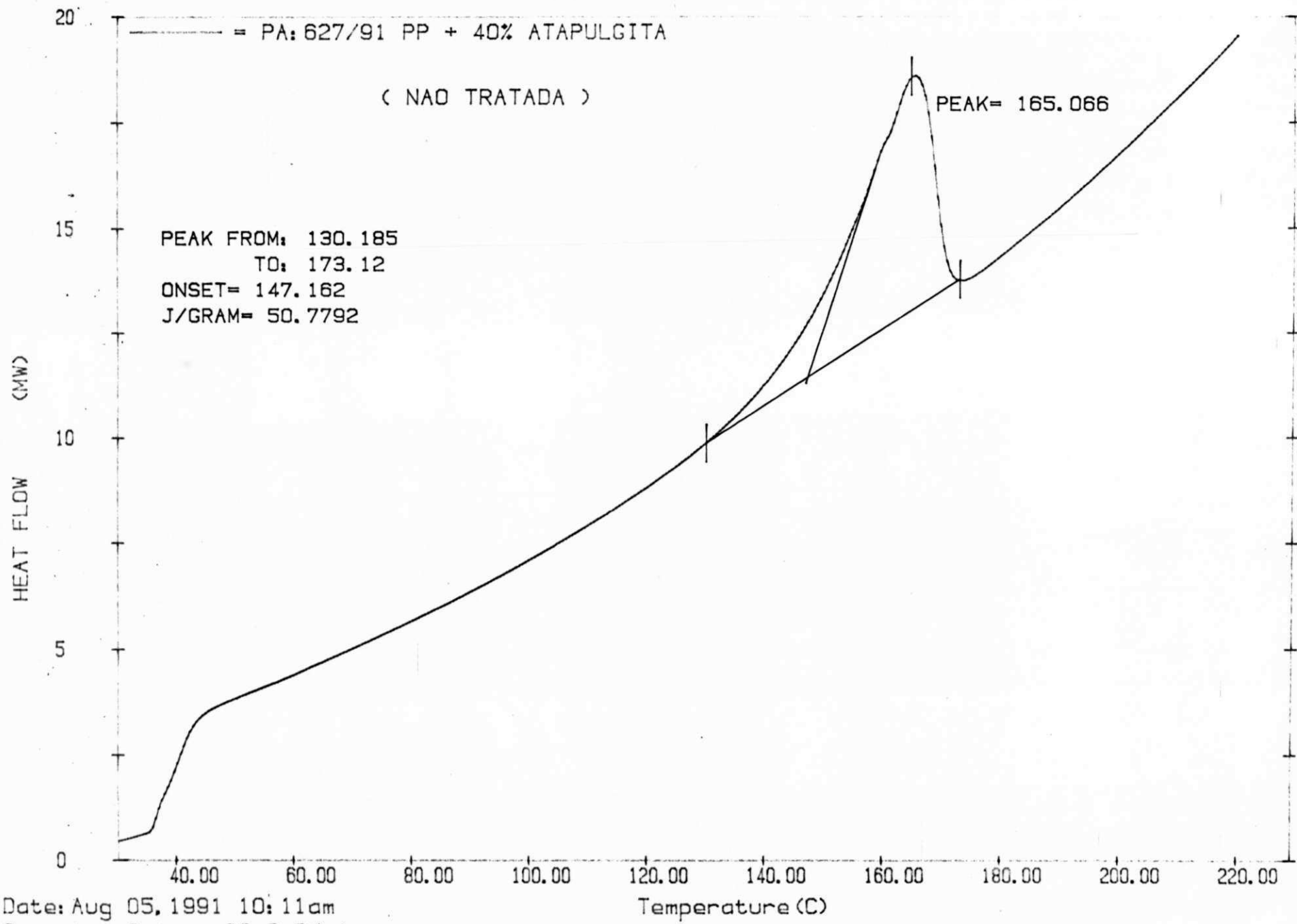
Date: Aug 01, 1991 12:01am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.900 mg Disk: 31
File: P809 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



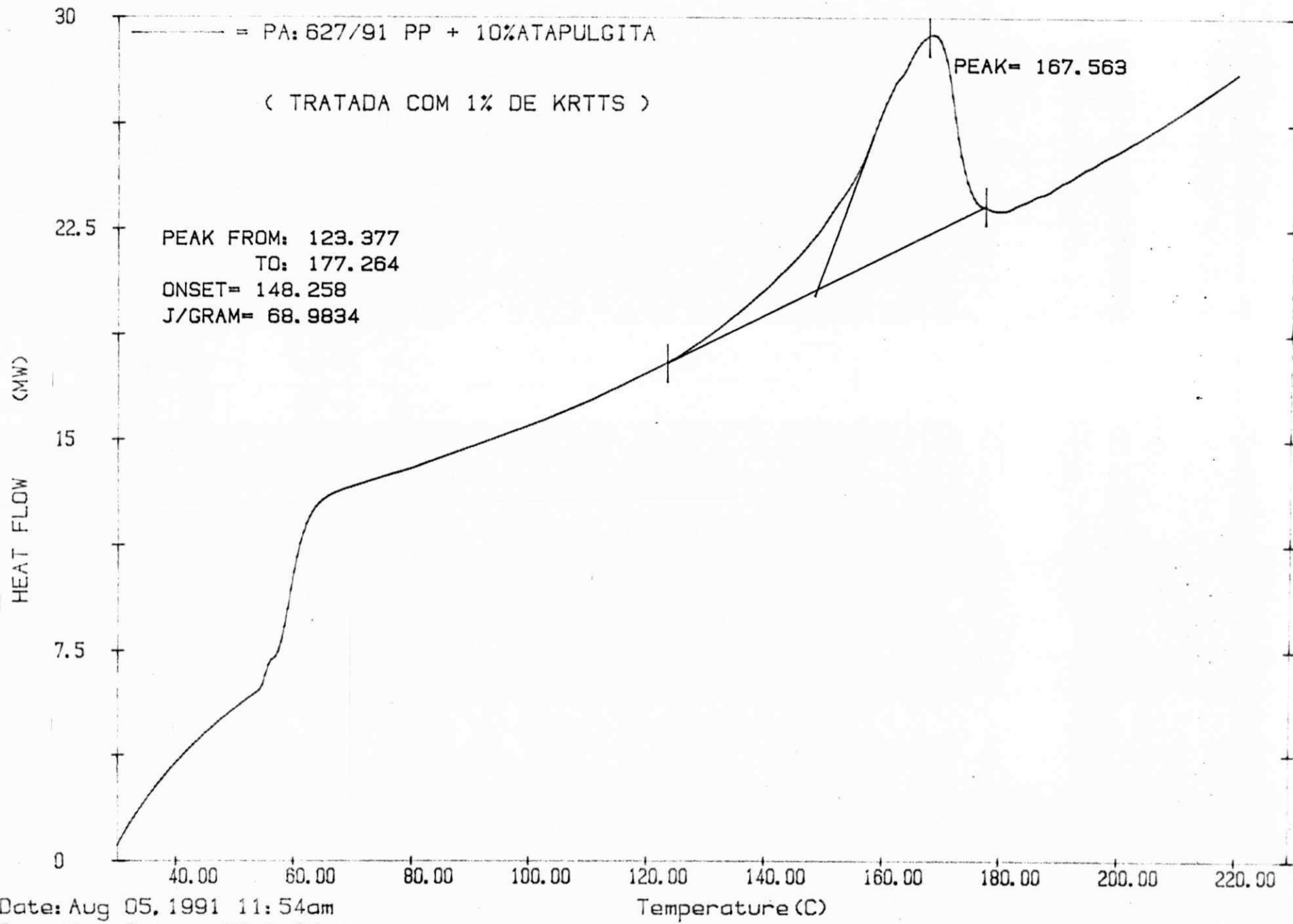
Date: Aug 01, 1991 4:00pm
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.580 mg Disk: 31
File: PB11 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



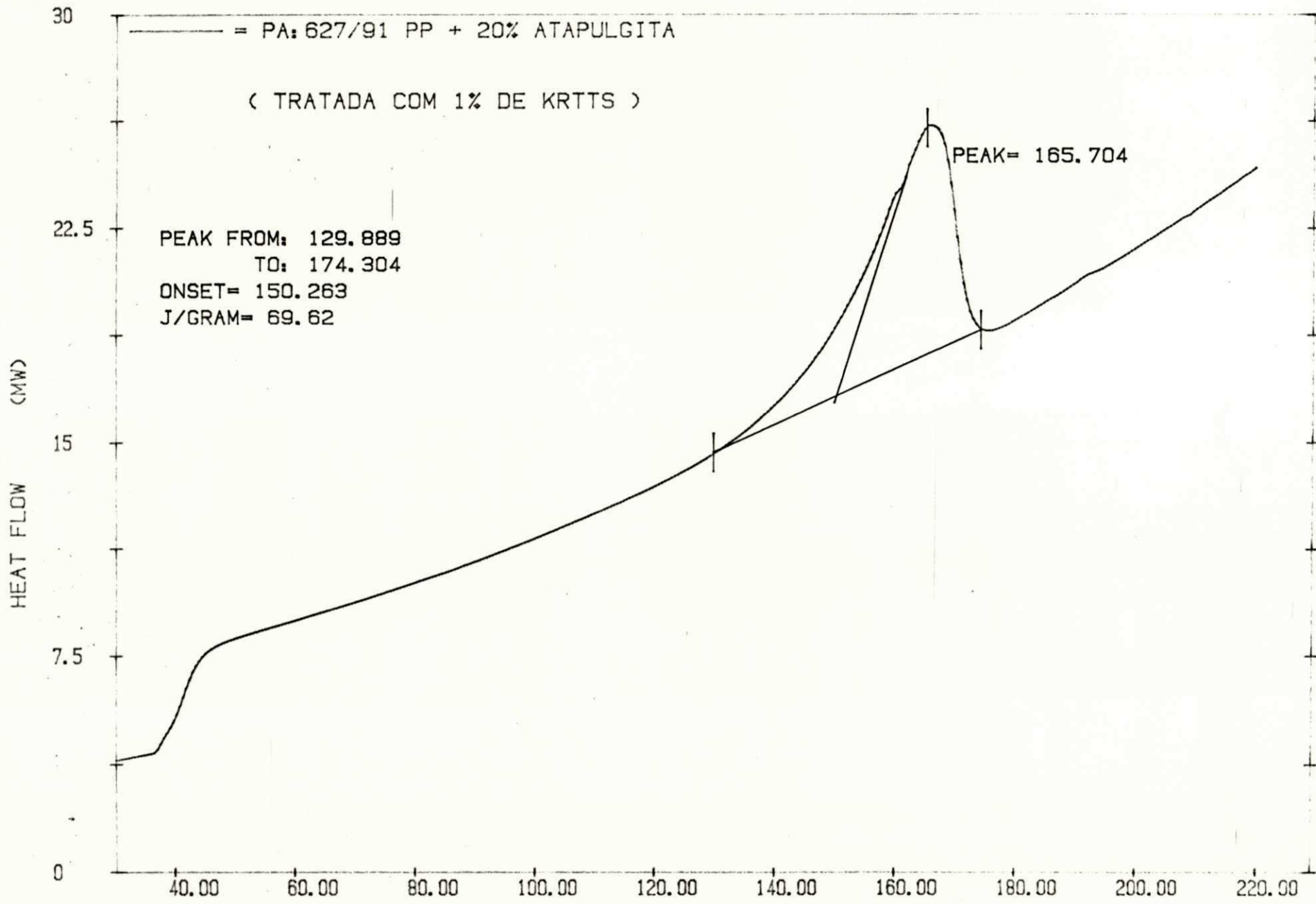
Date: Aug 05, 1991 10:11am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.257 mg Disk: 31
File: PB13 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



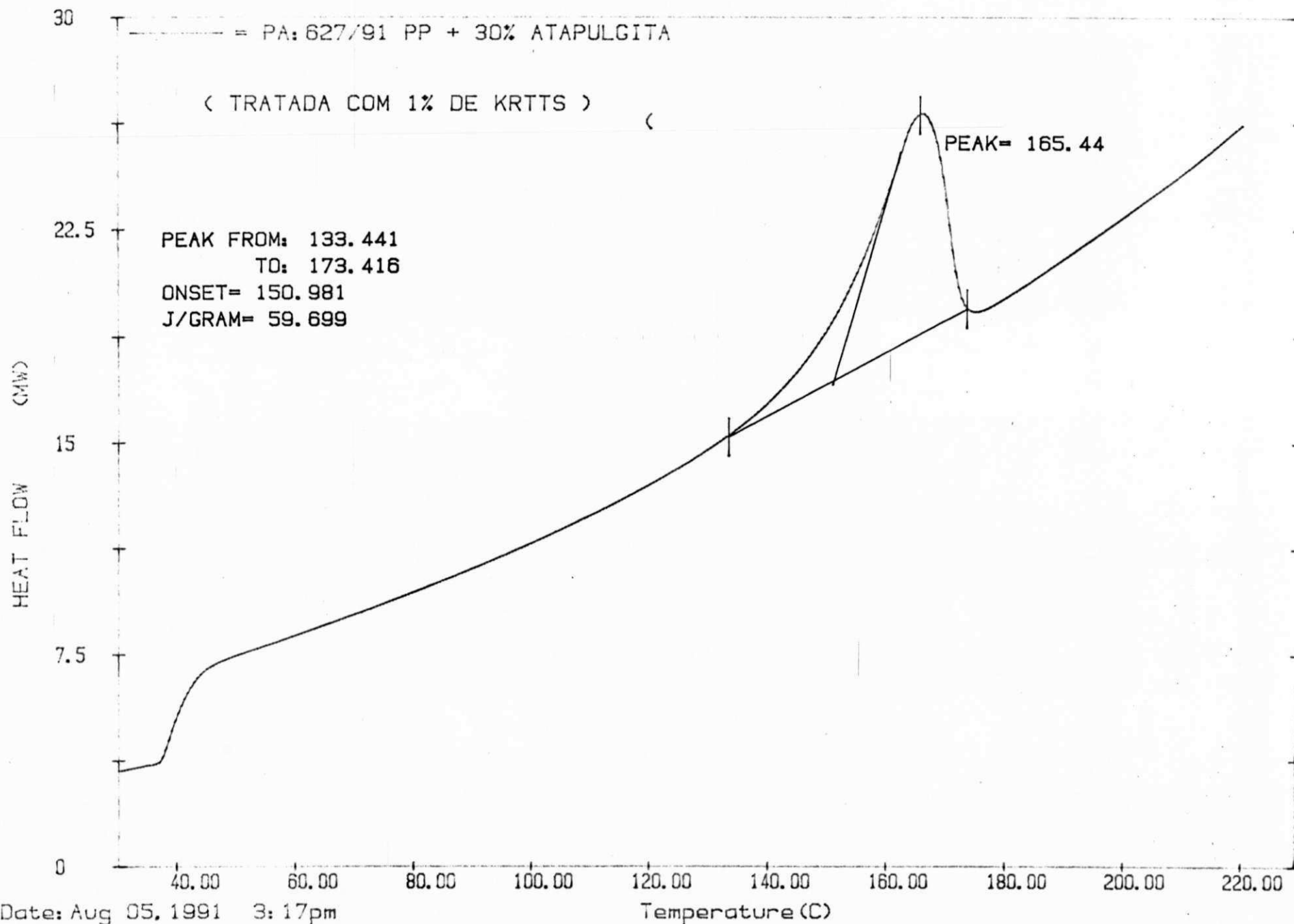
Date: Aug 05, 1991 11:54am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.988 mg Disk: 31
File: PB16 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



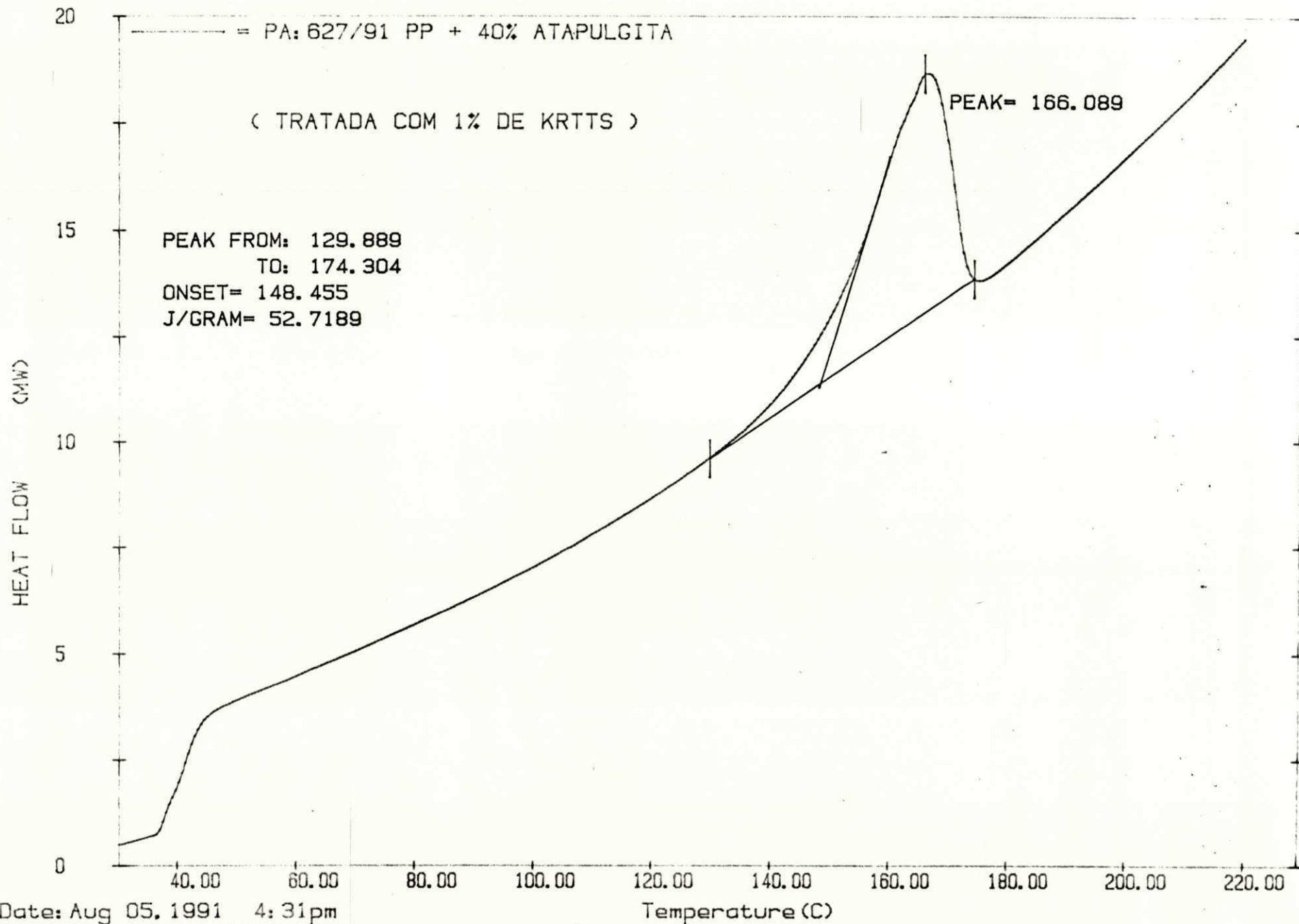
Date: Aug 05, 1991 2:18pm
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.717 mg Disk: 31
File: PB18 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



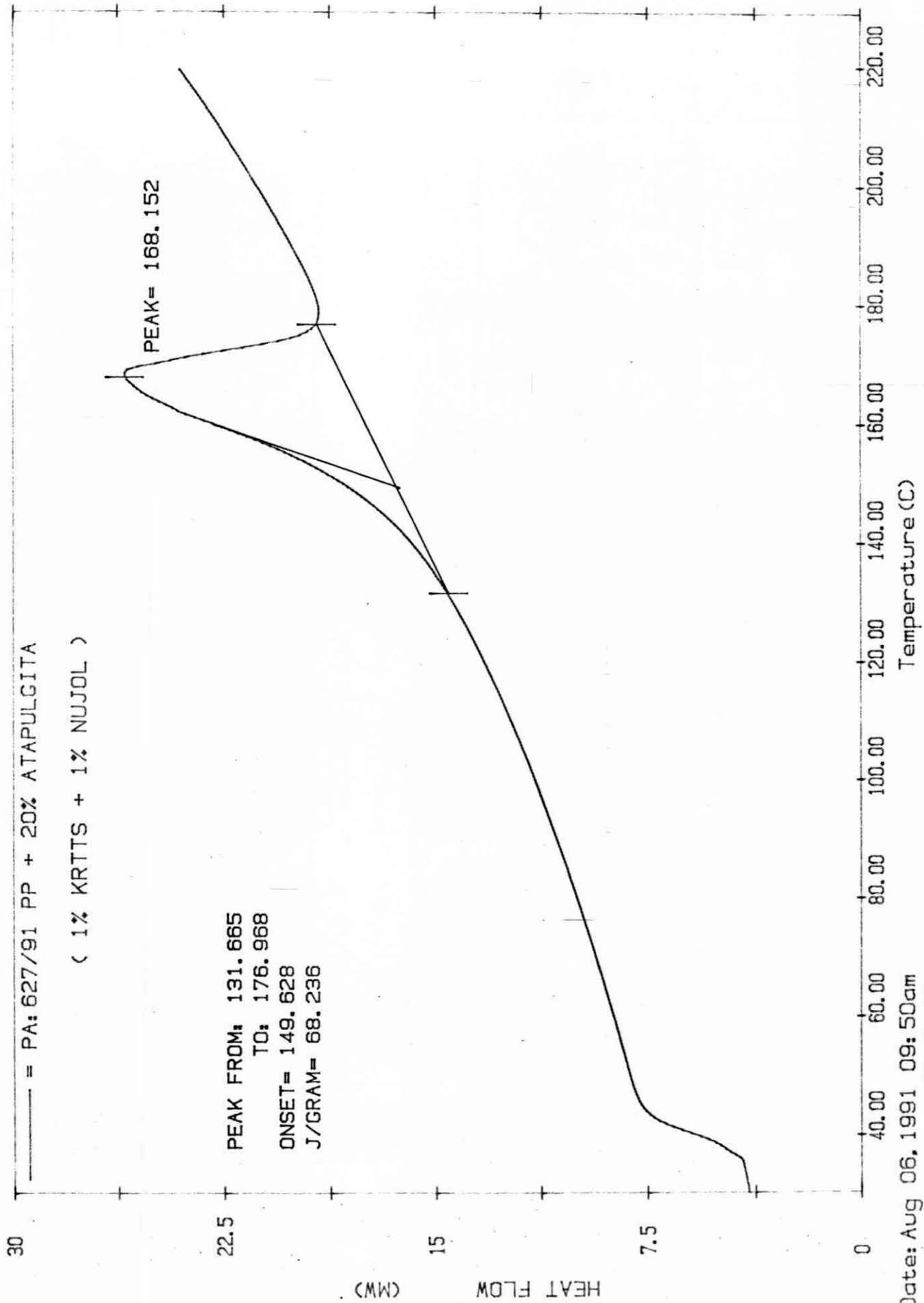
Date: Aug 05, 1991 3:17pm
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.887 mg Disk: 31
File: PB20 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



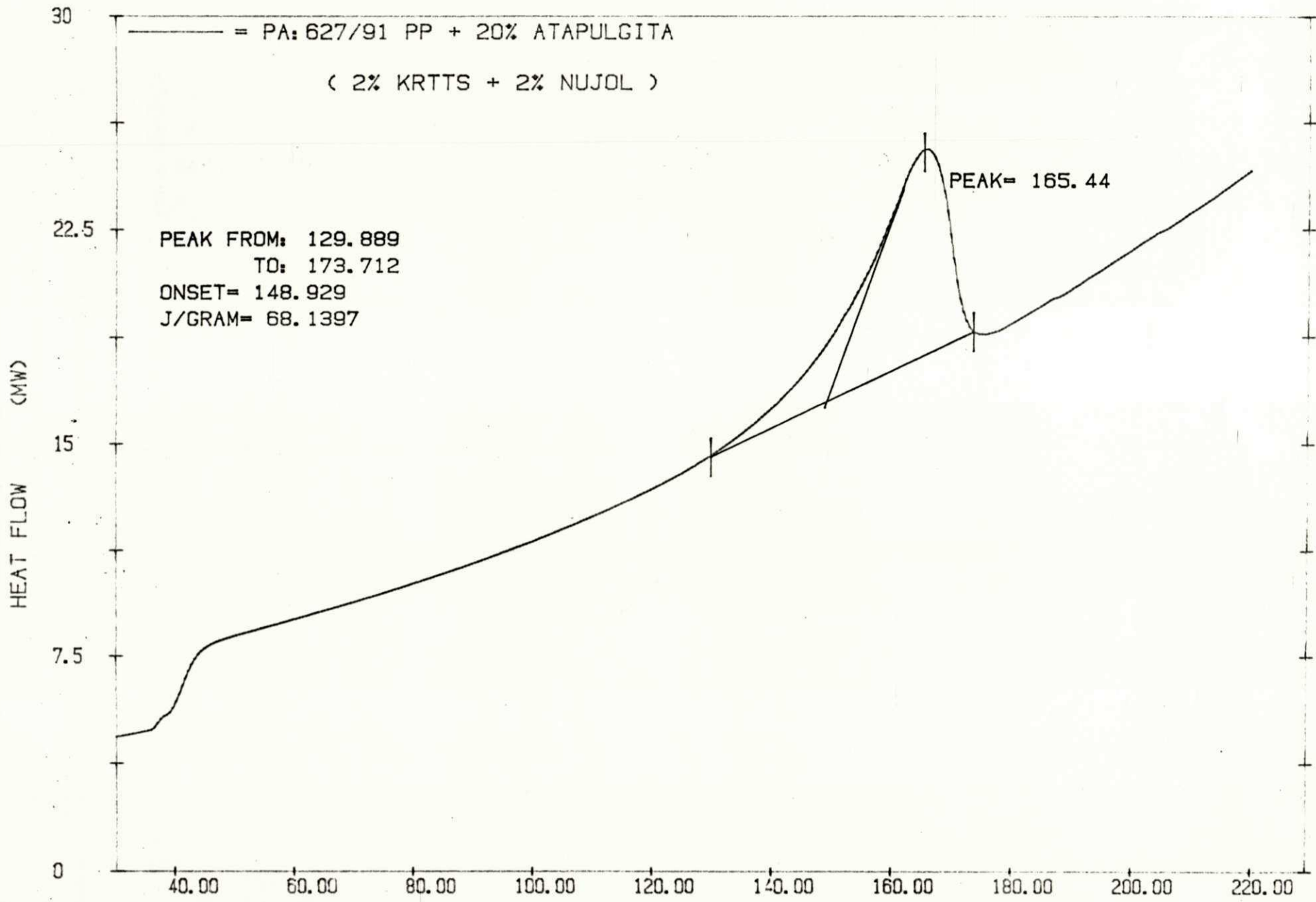
Date: Aug 05, 1991 4:31pm
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.113 mg Disk: 31
File: PB22 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



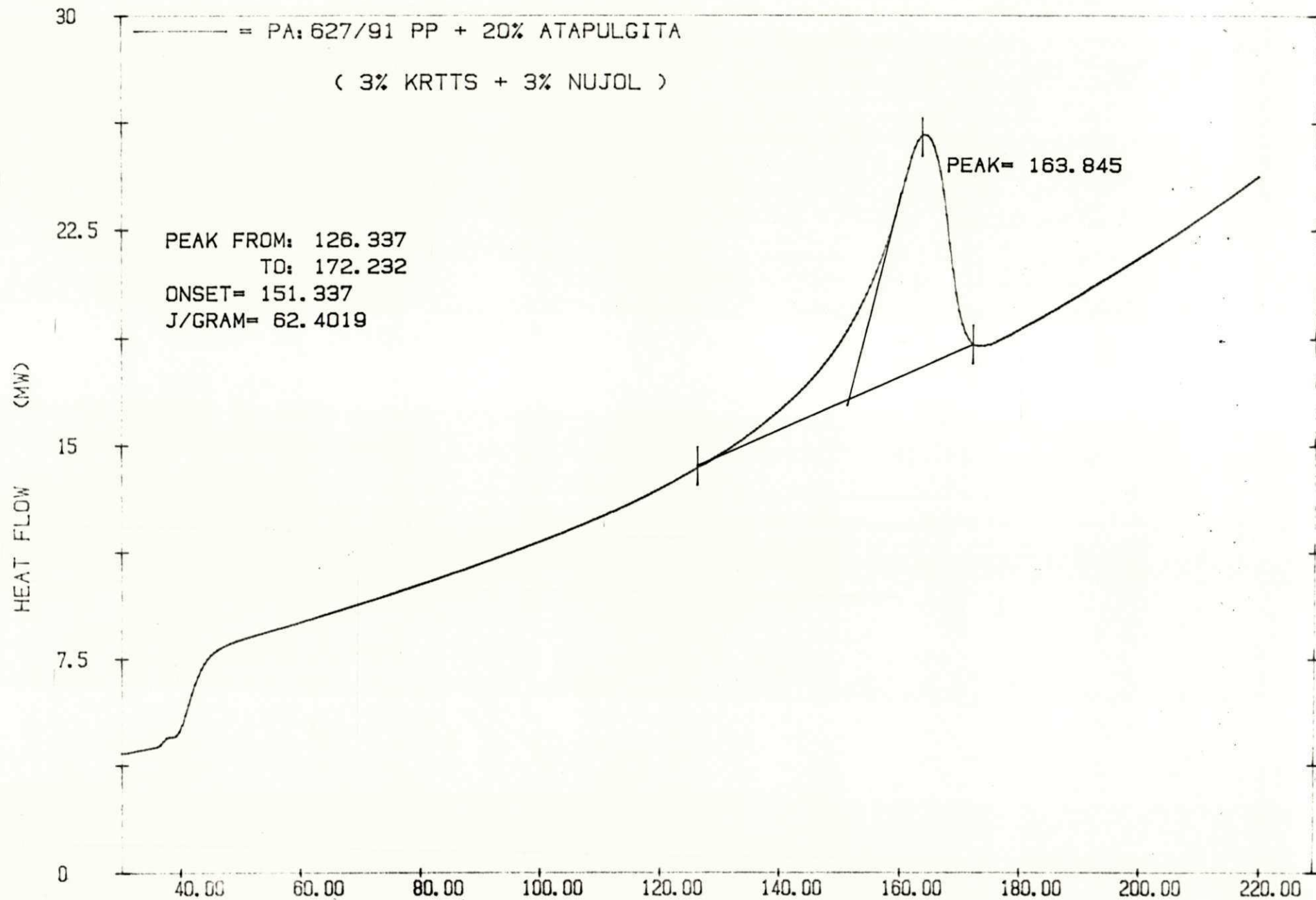
Date: Aug 06, 1991 09: 50am
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.794 mg Disk: 31
 File: PB24 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



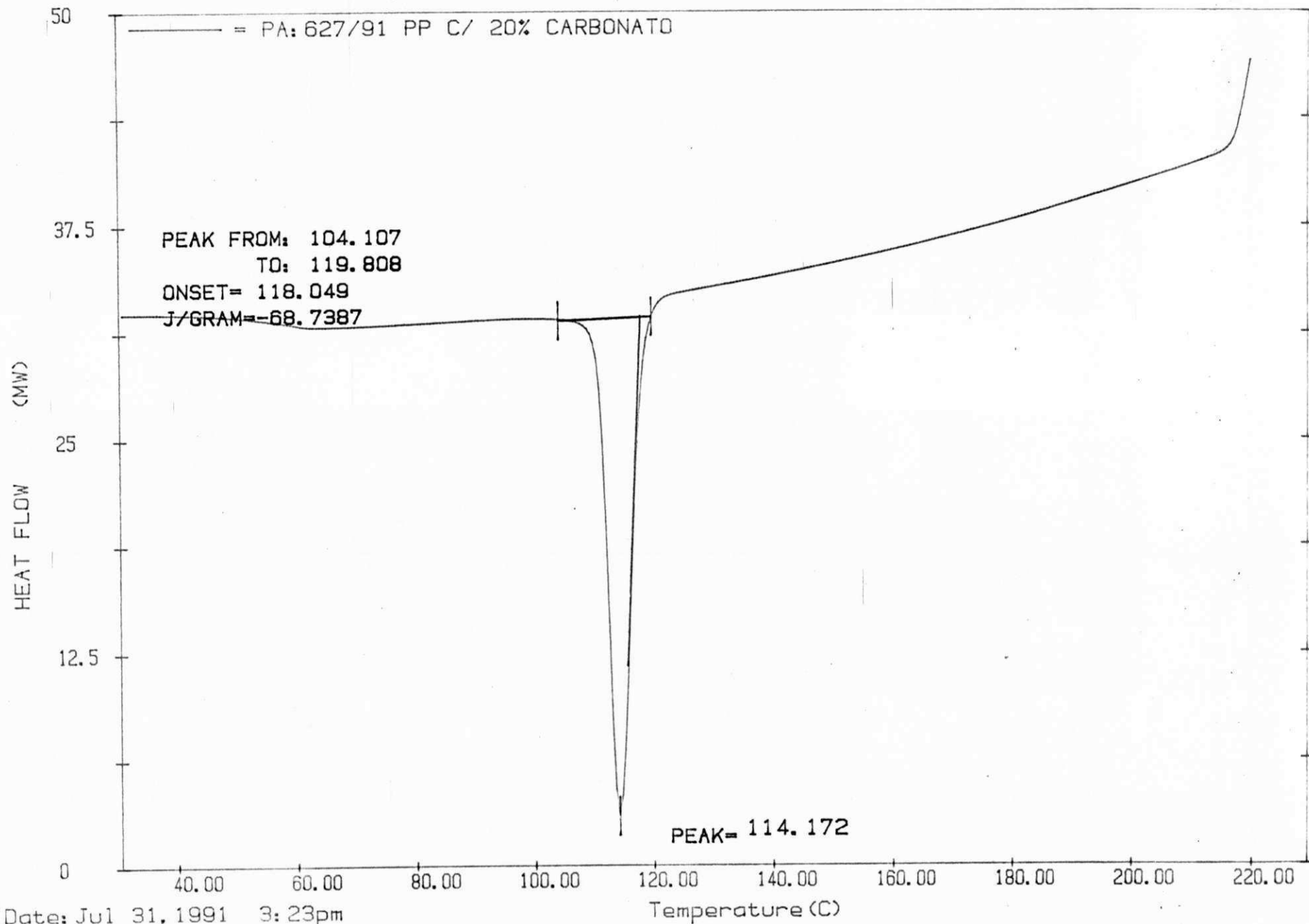
Date: Aug 06, 1991 11:26am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.215 mg Disk: 31
File: PB26 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



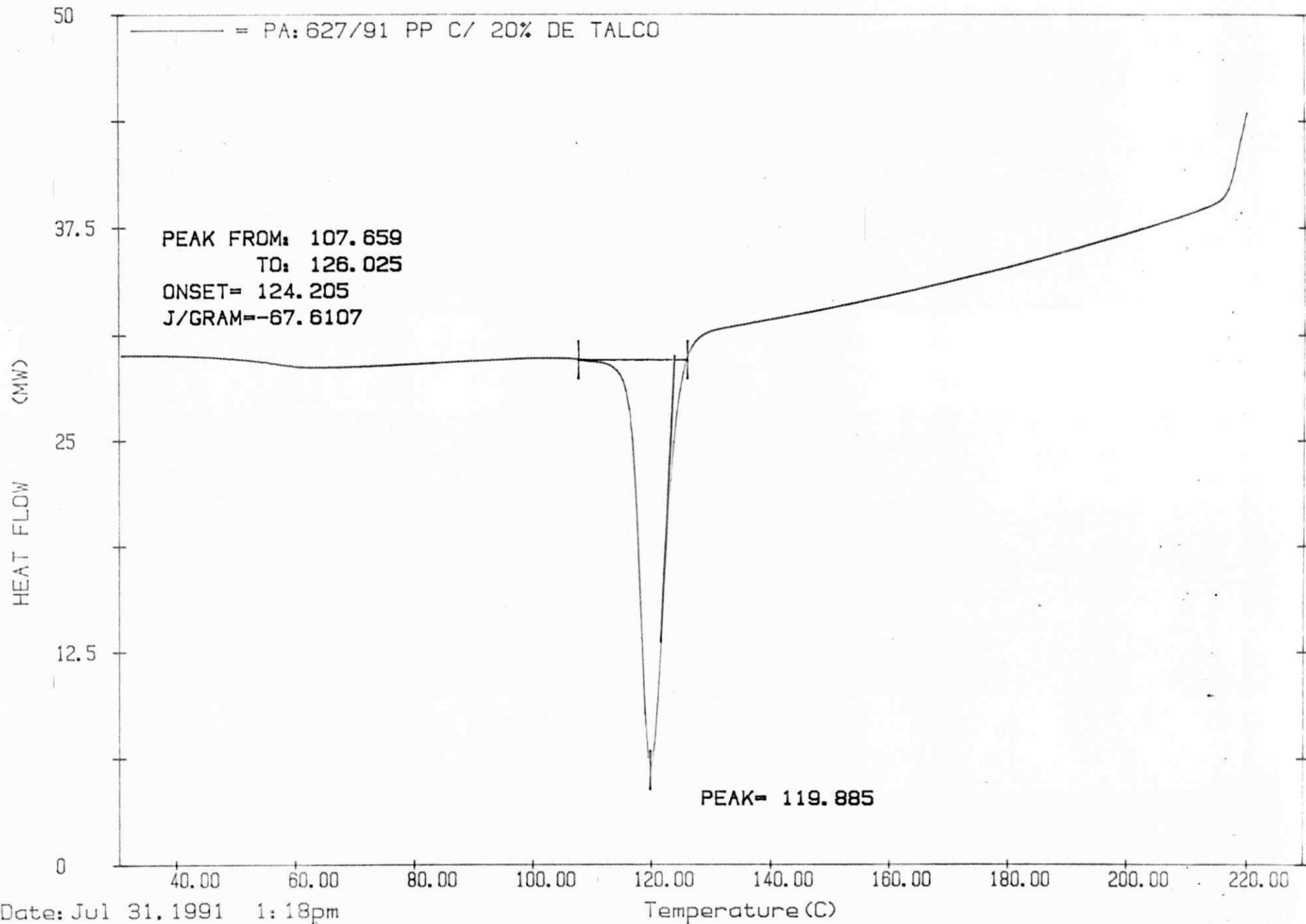
Date: Aug 06, 1991 1:35pm
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.694 mg Disk: 31
File: PB28 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



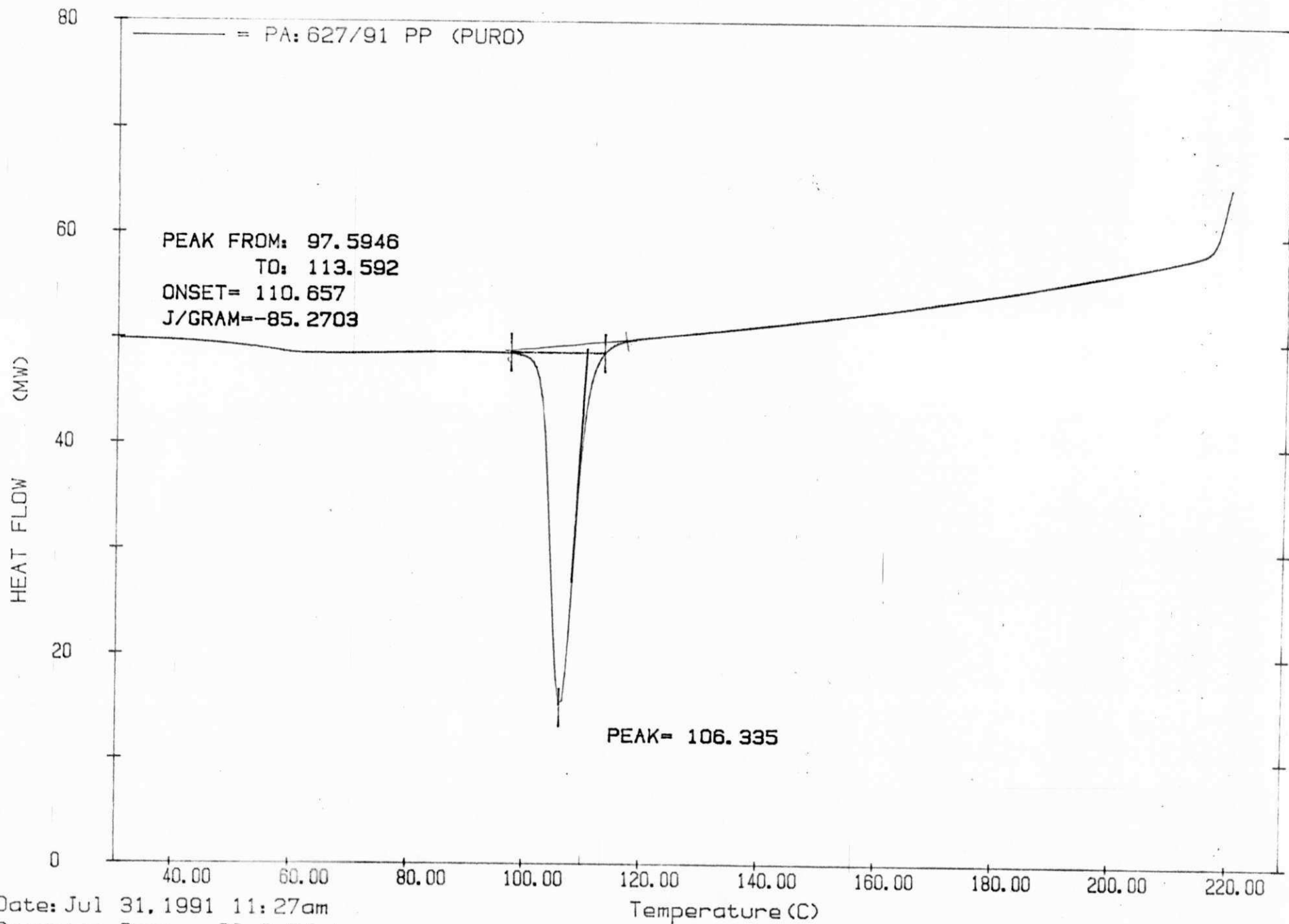
Date: Jul 31, 1991 3:23pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.690 mg Disk: 31
File: P806 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



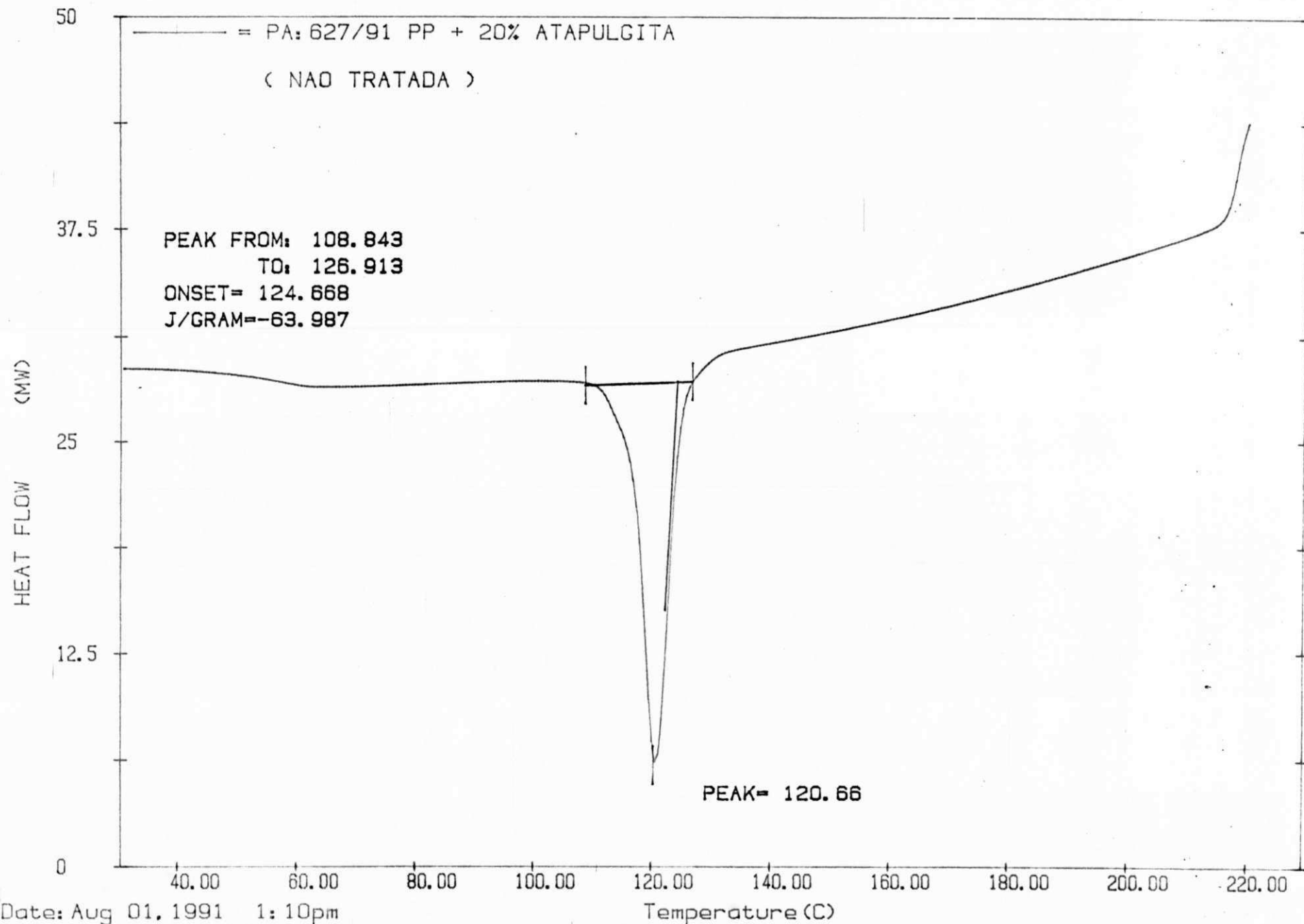
Date: Jul 31, 1991 1:18pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.240 mg Disk: 31
File: PBO4 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



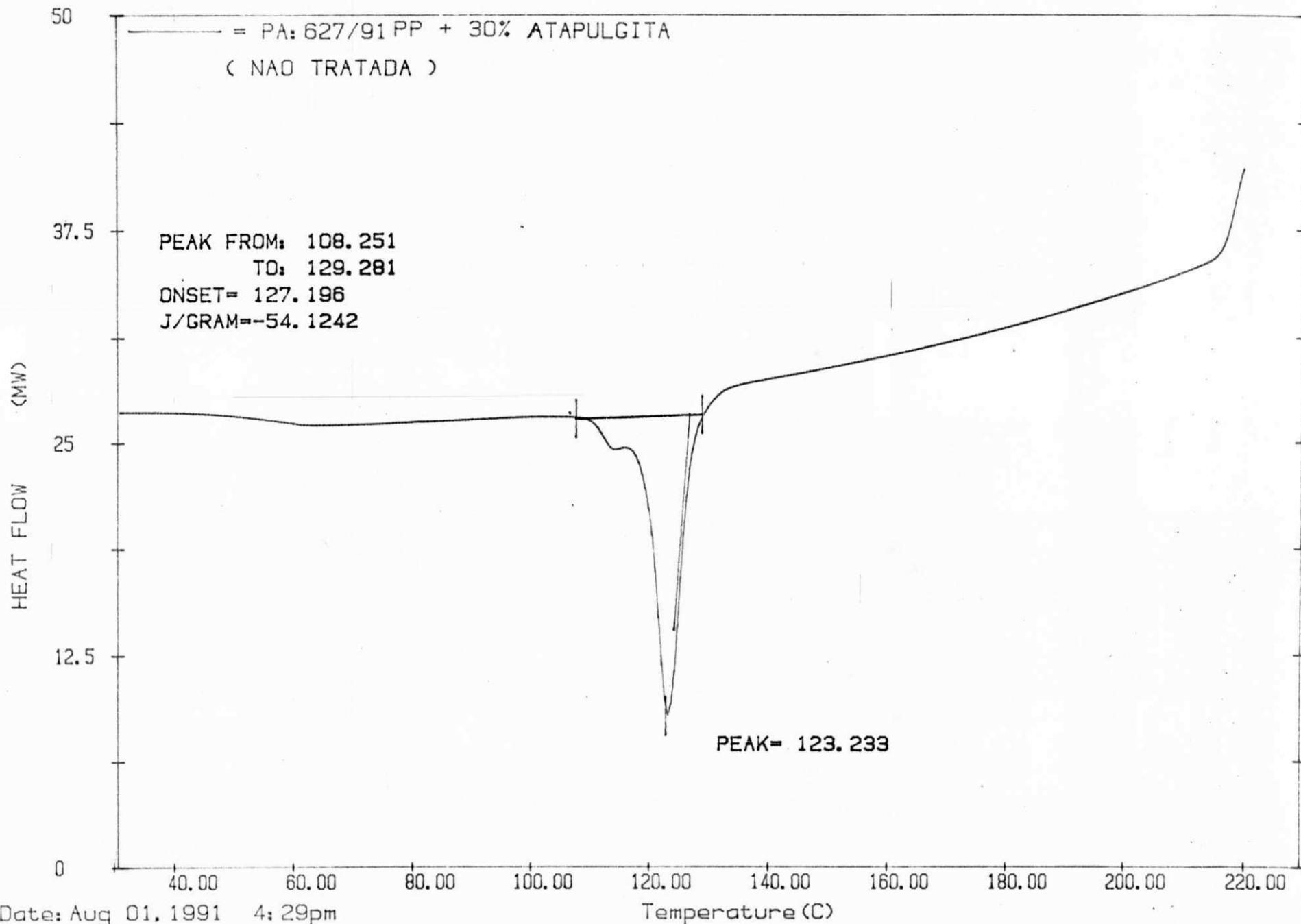
Date: Jul 31, 1991 11:27am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.740 mg Disk: 31
File: PBO2 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



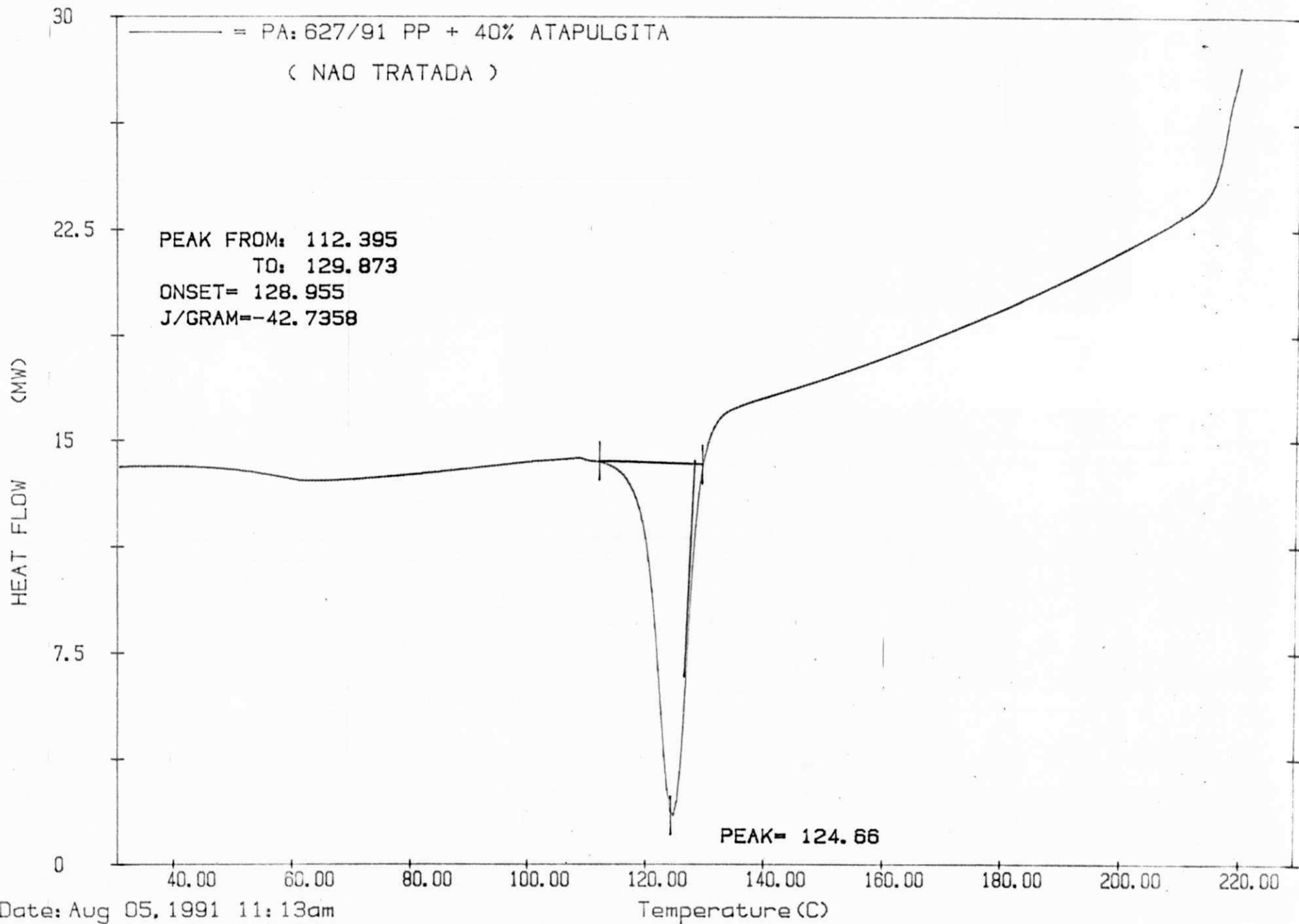
Date: Aug 01, 1991 1:10pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.900 mg Disk: 31
File: PB10 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



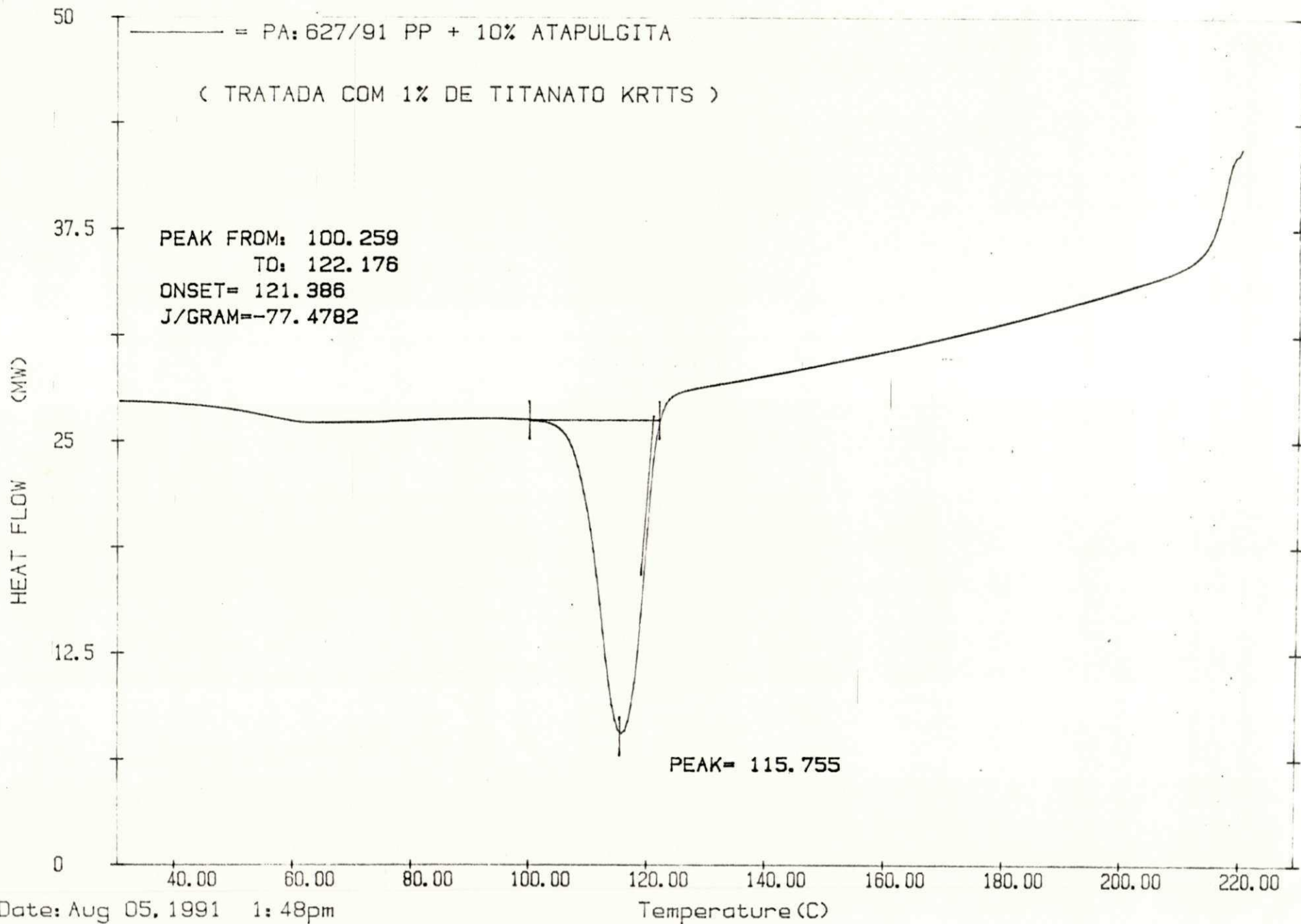
Date: Aug 01, 1991 4:29pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.580 mg Disk: 31
File: PB12 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



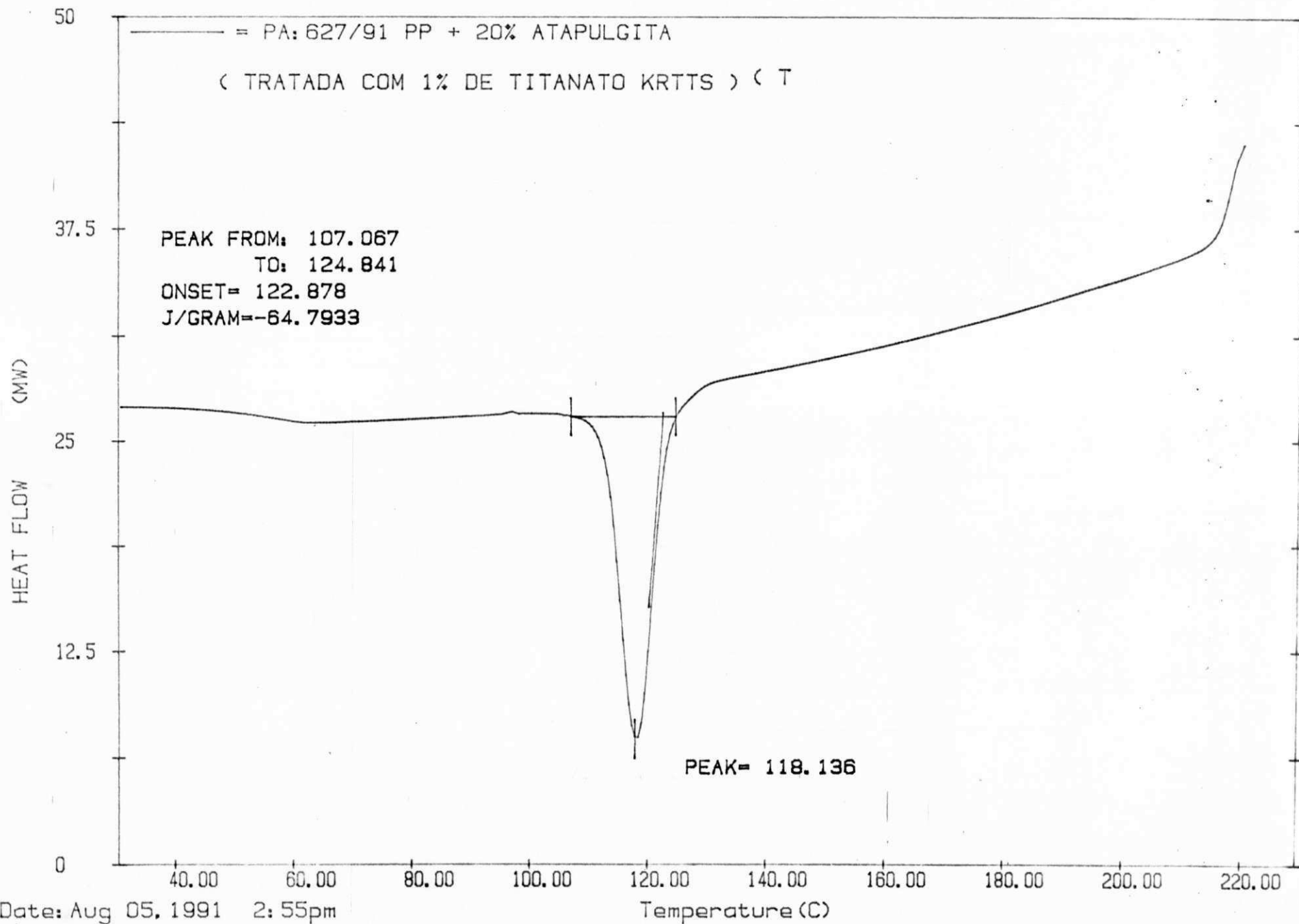
Date: Aug 05, 1991 11:13am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.257 mg Disk: 31
File: PB15 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



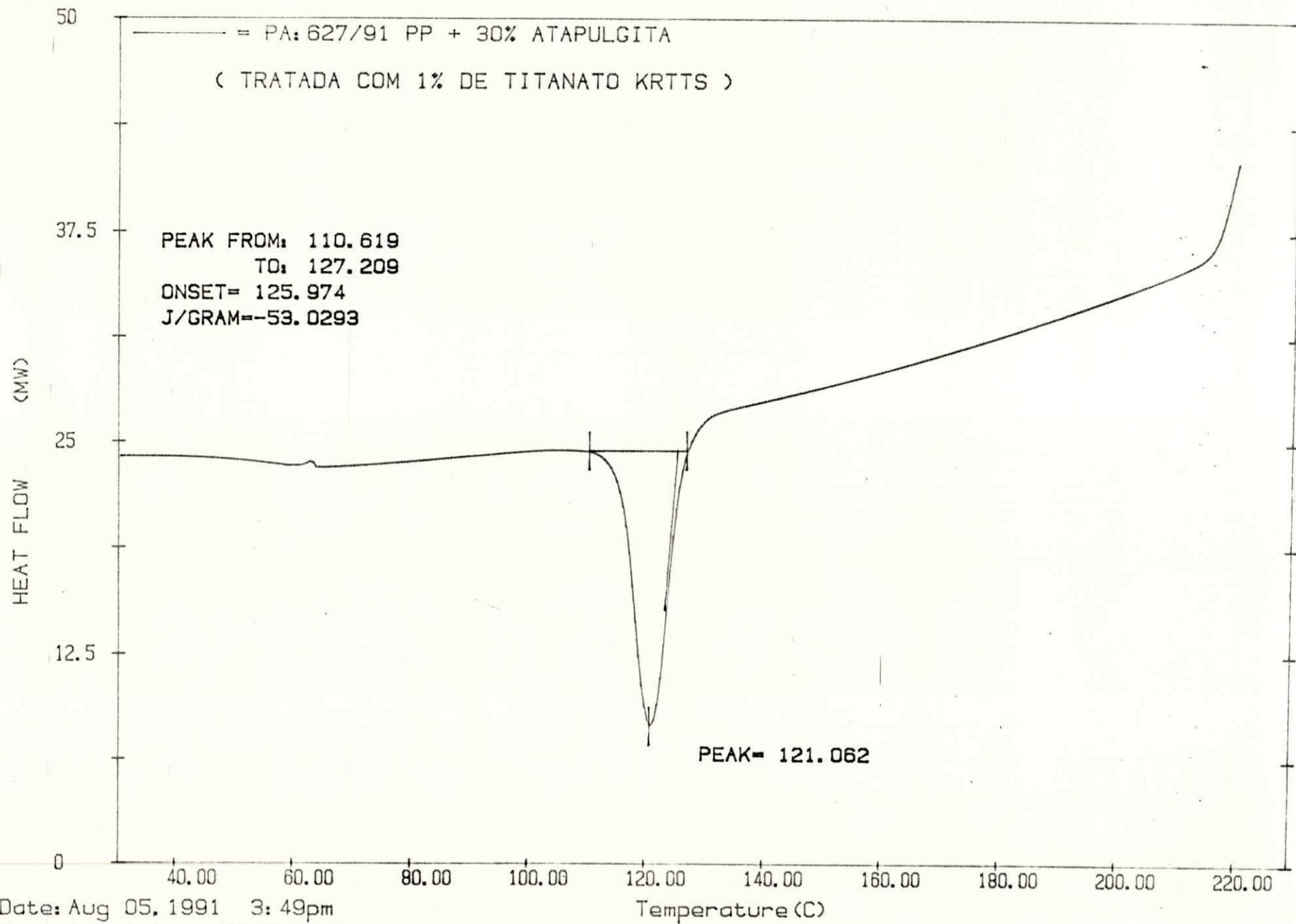
Date: Aug 05, 1991 1:48pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.988 mg Disk: 31
File: PB17 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



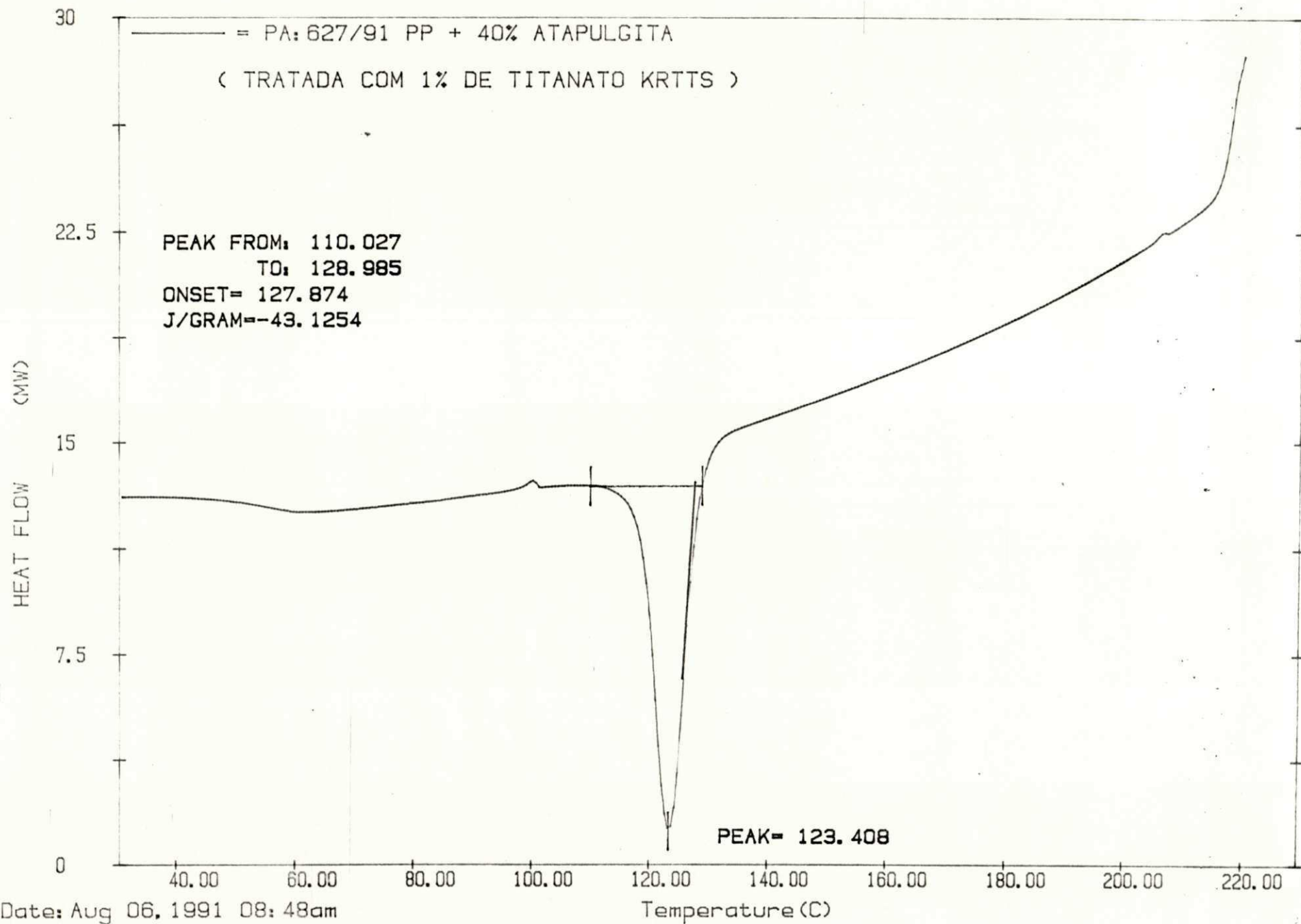
Date: Aug 05, 1991 2:55pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.717 mg Disk: 31
File: PB19 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



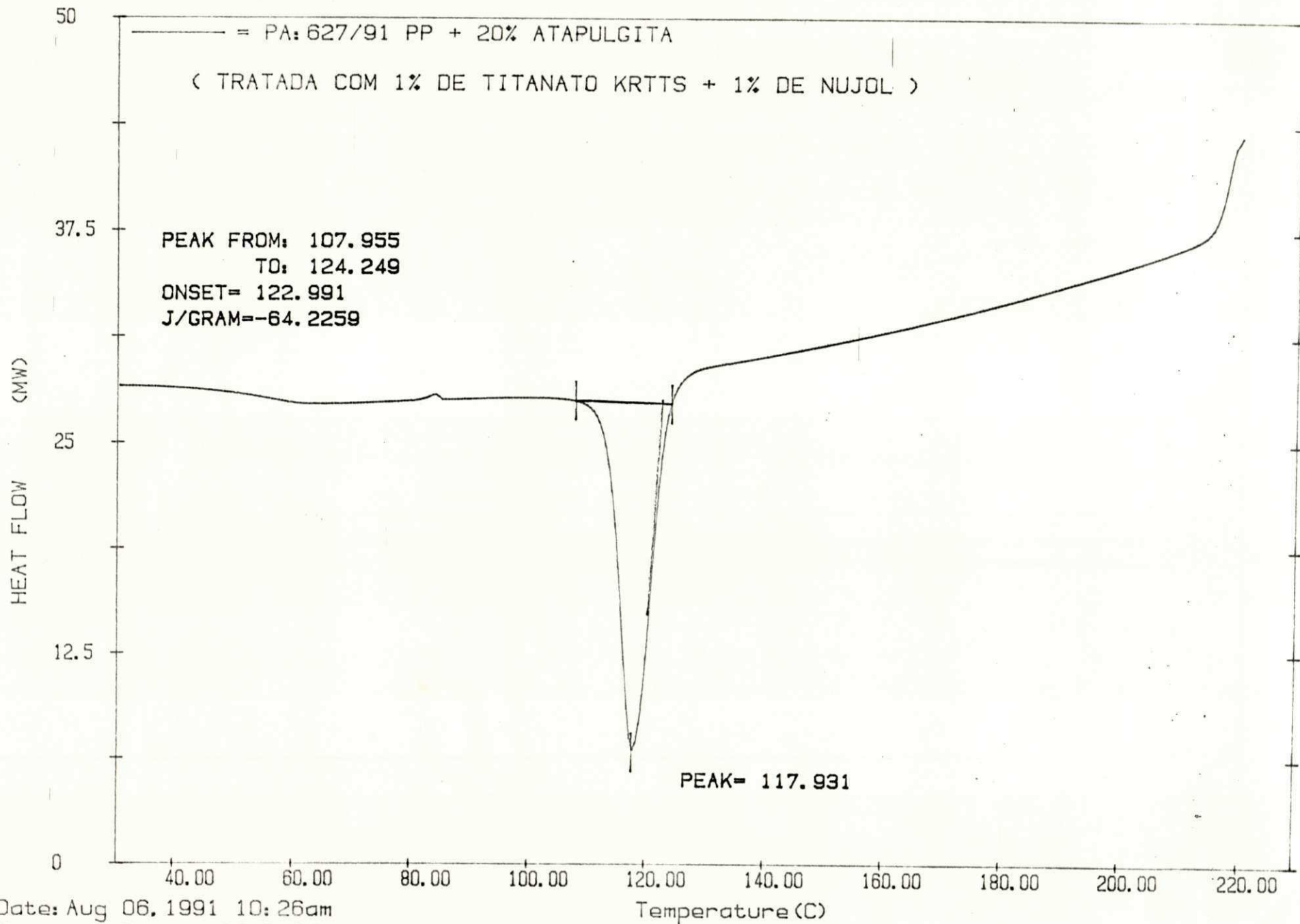
Date: Aug 05, 1991 3: 49pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.887 mg Disk: 31
File: PB21 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



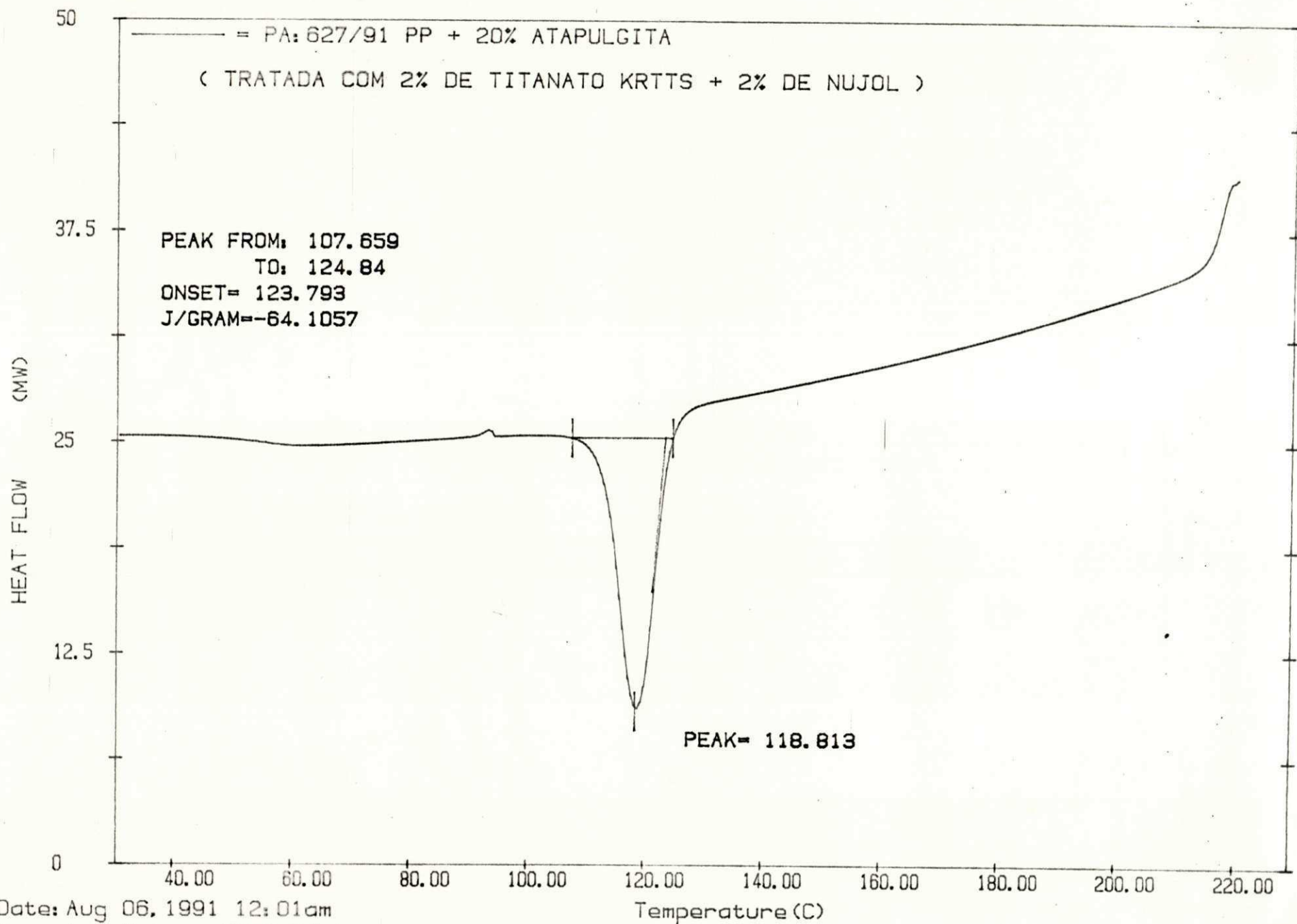
Date: Aug 06, 1991 08:48am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.113 mg Disk: 31
File: PB23 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



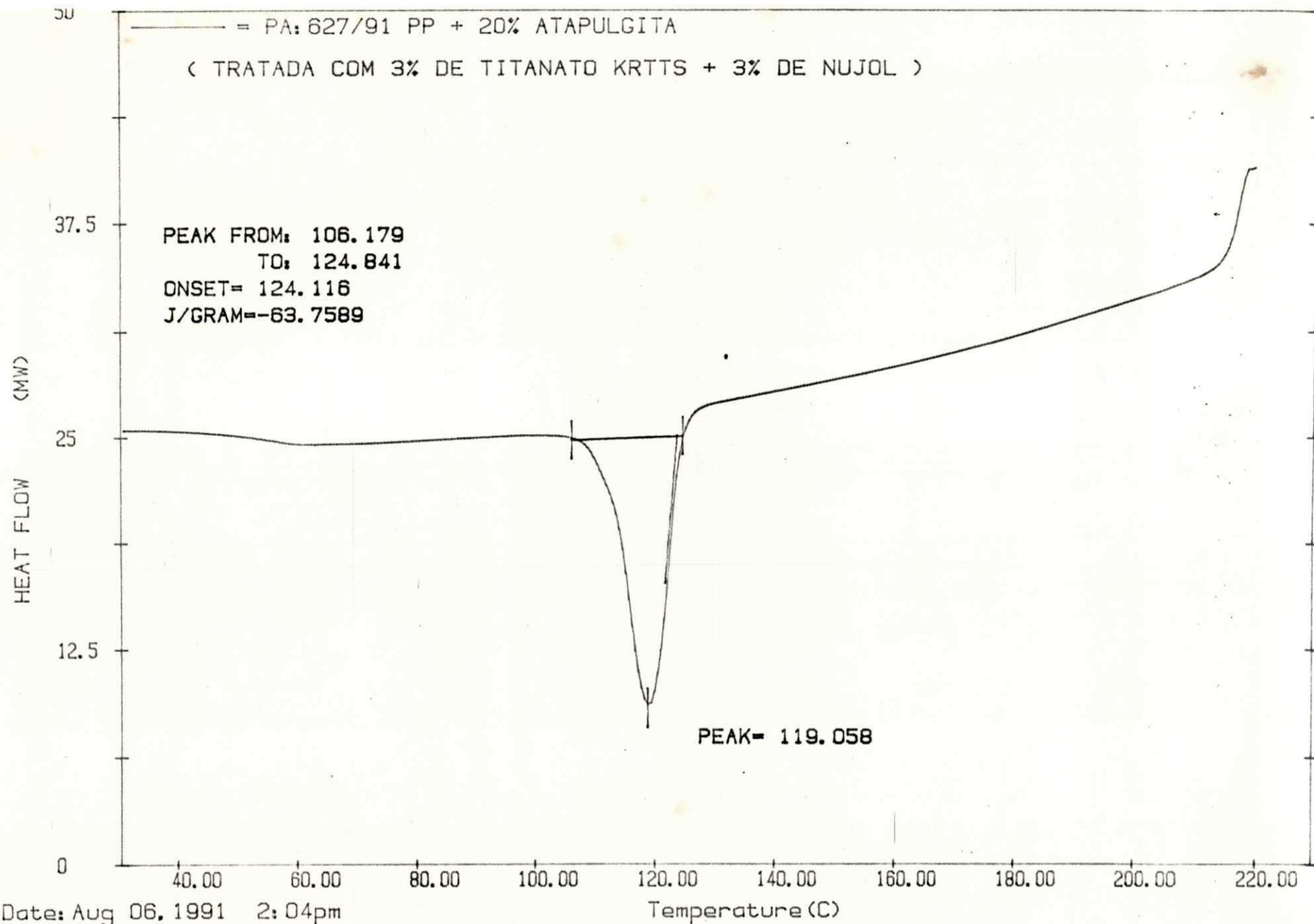
Date: Aug 06, 1991 10:26am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.794 mg Disk: 31
File: PB25 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



Date: Aug 06, 1991 12:01am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.215 mg Disk: 31
File: PB27 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



Date: Aug 06, 1991 2:04pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.694 mg Disk: 31
File: PB29 HERVAL

DELTA SERIES DSC7