

EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE FIBRAS CURTAS DE SÍLICA NA RESISTÊNCIA A RISCO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO TENACIFICADOS (PP/POE)¹

Ivani Caetano dos Passos Pizzitola²

Mariana Moura Machado³

Gabriella Reis Carrer Spedo⁴

Hélio Wiebeck⁵

Resumo

A resistência a riscos constitui um importante tema de investigações na indústria automotiva face à relevância da impressão visual causada pela superfície dos revestimentos plásticos internos do veículo. Este trabalho descreve o comportamento quanto à resistência a riscos, além das características morfológicas, propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polipropileno heterofásico, modificados com 5% em peso do copolímero etileno e 1-octeno (POE), com 20% em peso de fibras curtas de sílica e na presença de agente compatibilizante. Comparativamente a compósitos reforçados com talco, bem como a compósitos híbridos (talco e sílica), a adição das fibras curtas de sílica proporcionou resultados superiores em rigidez e inferiores em tenacidade, porém um excelente comportamento à resistência a riscos. A análise morfológica evidenciou a boa dispersão das fibras e a adesão interfacial presente entre reforço-matriz. Estes fatores, assim como o tipo de estrutura e forma do tipo de reforço, são significativos para a redução de descolamentos (*pull out*) ou formação de fissuras e contribuem para a menor deformação da superfície e conseqüente menor efeito de “visibilidade” do risco ou esbranquiçamento por tensão (*stress whitening*).

Palavras-chave: Polipropileno; Fibras de sílica; Resistência a riscos; Tenacificação.

THE EFFECT OF SHORT SILICA FIBERS ON THE SCRATCH BEHAVIOR OF TOUGHENED POLYPROPYLENE COMPOSITES (PP/POE)

Abstract

The scratch resistance is an important topic of research in the automotive industry over the relevance of the visual impression caused by the surface of plastic trim inside the vehicle. This paper describes the scratch behavior, besides the morphological, mechanical and thermal properties of heterophasic polypropylene composites modified with 5 wt% of ethylene and 1-octene (POE) with 20 wt% of short silica fibers and the presence of compatibilizer agent. Compared to composites

reinforced with talc, as well as hybrid composites (talc and silica), the addition of short fibers of silica provided superior results in stiffness and lower in toughness, but an excellent performance for scratch resistance. The morphological analysis showed good dispersion of fibers and interfacial adhesion between the reinforcement and the matrix. These factors, as well as the type of structure and form of the reinforcement, are significant for the reduction of pull out or cracks formation and contribute to the lower surface deformation and consequent minor effect of scratch “visibility” or stress whitening.

Key words: Polypropylene; Silica fibers; Scratch resistance; Toughening.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Pós-graduada / Volkswagen do Brasil Ltda / Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

³ Pós-graduada / Basell Poliolefinas Ltda.

⁴ Graduada / Volkswagen do Brasil Ltda / Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

⁵ Prof. Doutor / Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o uso de polímeros como o polipropileno (PP) tem contribuindo significativamente para inovações tecnológicas em aplicações automotivas. Entretanto, o PP apresenta um comportamento frágil quando submetido a ensaios de resistência ao impacto sob temperaturas abaixo da sua temperatura de transição vítrea (T_g). Para superar esta desvantagem, elastômeros são adicionados a este polímero como uma solução economicamente viável e com resultados plenamente satisfatórios. O desenvolvimento de novas tecnologias e de novos processos viabilizou a utilização de novos polímeros elastoméricos, como os copolímeros de etileno e as alfa-olefinas, bem como alguns elastômeros termoplásticos (TPEs), como modificadores de impacto ou agentes compatibilizantes em blendas de PP. Segundo Tedesco,⁽¹⁾ copolímeros de eteno-octeno têm demonstrado um bom comportamento como modificadores, quando comparados ao EPR e a copolímeros de eteno-buteno.

Usualmente, a tenacificação do PP através de elastômeros resulta na diminuição de propriedades como resistência mecânica e rigidez, o que limita o teor destes modificadores na composição da blenda. Por outro lado, este efeito pode ser compensado através da adição de cargas rígidas como talco e fibras de vidro. Desta forma, um bom balanço em termos de rigidez-tenacidade pode ser obtido através da incorporação de ambos, reforço e fase elastomérica, na matriz de PP.⁽²⁾ Parâmetros micro estruturais como tipo ou natureza da matriz, tamanho e distribuição das partículas de borracha, fração volumétrica da carga, características da carga (forma, diâmetro para partículas, comprimento para fibras, dispersão e distribuição), distância interpartículas e interface carga-matriz, interferem fortemente nas propriedades finais de blendas reforçadas de polipropileno com elastômeros. Além disso, em caso de compósitos com fibras, a adição de compatibilizantes interfaciais apropriados, é extremamente importante para a otimização de propriedades mecânicas pela melhor adesão fibra-matriz.

Compósitos de PP reforçados com talco estão presentes ao longo de todo o veículo, principalmente em componentes pertencentes ao acabamento interno. Como consequência, aumenta-se o interesse pelo desenvolvimento de materiais que proporcionem uma melhor qualidade superficial, a qual está relacionada a fatores como tipo de textura, baixo brilho, isenção de marcas e linhas de fluxo (defeitos de processo), bem como quanto à resistência a riscos. A presença de riscos na superfície de peças internas, além de reduzir o apelo visual, aponta para fragilidade e para baixa durabilidade, mesmo que não haja o comprometimento funcional. A deformação causada por riscos na superfície do PP se tornou um importante tema de pesquisas no campo da ciência dos materiais, principalmente devido ao efeito deletério proporcionado pela adição de alguns tipos de reforços, como o talco.

Podemos definir, de modo simples, que o risco é uma marca que forma estrias visíveis e danos à superfície, entretanto, a resistência a riscos é muito mais abrangente do que parece.⁽³⁾ Os polímeros são materiais complexos em termos de características intrínsecas e de propriedades como a viscoelasticidade, viscoplasticidade, tensões de tenacidade e de rigidez, morfologia de superfície, dentre outras. Tais fatores são responsáveis pelo especial desafio na construção de um modelo teórico e no desenvolvimento de métodos de testes experimentais que possam prever ou interpretar o comportamento de um material frente às inúmeras formas de resposta às tensões geradas por um risco.

O comportamento de polímeros à resistência ao risco, ou à riscabilidade, tem sido analisado nos últimos cinquenta anos. Os primeiros registros datam de 1955, onde poliestirenos modificados foram testados neste requisito visando aplicação em carcaças de telefones.⁽⁴⁾ Um trabalho importante foi realizado por Briscoe et al.,⁽⁵⁾ em 1996. Os autores construíram mapas de deformação para uma série de polímeros, como poli metil metacrilato (PMMA), politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), dentre outros. Inúmeros dispositivos de testes foram criados nos últimos anos para a avaliação da resistência a riscos. As dificuldades no desenvolvimento destes incluem aspectos como geometria e números de penetradores, coeficientes de fricção, definição de velocidade e pesos, quantidade de cargas e aditivos presentes na composição do material, dentre outros. Uma revisão quanto a dispositivos de destaque foi realizada por Wong et al.,⁽³⁾ o qual cita, dentre outros, o teste por lápis (Pencil test) e o dispositivo Ford Five-Fingers. Dentre os dispositivos mais completos, o dispositivo Ford Five-Fingers, foi muito utilizado pela indústria automobilística, contudo, instabilidades relativas ao método comprometiam a credibilidade dos resultados.⁽⁴⁾

Não só o desenvolvimento apropriado dos dispositivos, mas também as interpretações dos resultados constituem um grande desafio. A interpretação da “visibilidade” de um risco por pesquisadores evoluiu de impressões visuais de um grupo de observadores, passando pela utilização de espectrofotômetros para a medição do espalhamento de luz incidente na superfície, até a análise digital de imagens por *softwares* adequados.⁽⁴⁾ Wong et al.⁽³⁾ desenvolveram uma metodologia bastante robusta para a avaliação da riscabilidade, através de análises de imagens por microscopia e por métodos de elementos finitos (FEA). Segundo Browning et al.,⁽⁴⁾ através da evolução das pesquisas e estudos sobre o tema, como a de Wong et al., novos dispositivos de teste têm mostrado bons resultados quanto à investigação da resistência a riscos, como o citado pela norma ASTM D7027-05.⁽⁶⁾ No momento as indústrias automobilísticas utilizam diferentes métodos de teste para a avaliação da resistência a riscos. A “visibilidade” ou o esbranquiçamento por tensão (*stress whitening*) ocasionada na superfície por um risco é uma característica relevante considerada em aplicações automotivas.⁽⁷⁾ Neste trabalho, o equipamento utilizado para os testes de riscabilidade está descrito no item 2. Este também dispõe de um controle de aplicação de carga, que é mantida constante ao longo da deformação, porém sem monitoramento por sensores. A “visibilidade” do risco é mensurada pela diferença da luz refletida entre superfície riscada e não riscada, através dos seus respectivos comprimentos de onda. A medida desta variação da luminosidade (claro / escuro), determinada por espectrofotômetro, apresenta uma boa correlação com a severidade da deformação observada.

Pesquisa^(8,9) citam o efeito de uma fibra natural inorgânica curta (Silexil[®]), obtida de recursos minerais em abundância no Brasil, quanto à incorporação como agente de reforço em plásticos. Este tipo de fibra apresenta perto de 100% em massa de sílica amorfa e densidade de 1,73 g/cm³, sendo proveniente de minerais denominados esponjilotos, que são espículas de sílica originadas de esqueletos de esponjas de água doce e de organismos semelhantes. O material é tratado superficialmente com o agente 3-aminopropil-trietoxissilano para melhor acoplamento com a matriz polimérica. A morfologia dessas fibras de sílica, de forma oca e como uma agulha cilíndrica, é mostrada na Figura 1.

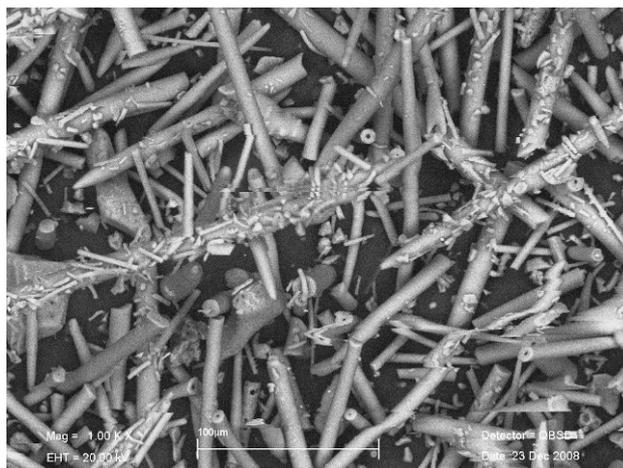


Figura 1. Micrografia das fibras de sílica Silexil[®].

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o comportamento de fibras curtas de sílica como reforço em compósitos de polipropileno heterofásico modificados com o copolímero etileno e 1-octeno (POE). Como agente compatibilizante para uma melhor interação fibra-matriz foi utilizado polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). Visou-se à aplicação em peças internas automotivas, buscando uma adequada relação de rigidez-tenacidade, bem como atendendo às especificações de uma montadora de veículo quanto à resistência a riscos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados neste trabalho foram a resina de polipropileno CP 286 Braskem (índice de fluidez de 18 g/10min - 230°C/2,16 kg), o compatibilizante Bondyram[®] 1001- Polyram (PP-g-MAH, índice de fluidez de 100 g/10min - 190°C/2,16 kg e concentração de MAH de 1% em massa) e o copolímero etileno e 1-octeno (POE) ENGAGE[™] 8100 – DOW (com conteúdo de 1-octeno de 38%, índice de fluidez de 1,0 g/10 min - 190°C /2,16 kg). O talco utilizado foi o TALMAG[®] GM20 – Magnesita. As fibras de sílica (Silexil[®]) apresentam de acordo com as especificações do fabricante Magnesita comprimento médio (l) de 200 µm, diâmetro médio (d) de 10 µm, razão de aspecto (l/d) de 15 e área superficial de 0,70 m² g⁻¹ (BET).

A preparação dos compósitos foi realizada em uma extrusora dupla rosca co-rotacional ZSK25 Super Compounder, da Werner & Pfleider, com rosca de 25 mm de diâmetro, com perfil de baixo cisalhamento, relação L/D= 44. A conformação dos corpos de prova foi realizada em uma injetora Battenfeld, modelo TM 130/525. A composição das formulações preparadas está mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição as amostras de PP/POE, em peso

Amostra	Composição
E/P - 20T	PP, 5% de POE, 20% de talco, 2% de PP-g-MAH
E/P - 20S	PP, 5% de POE, 20% de fibra de sílica, 2% de PP-g-MAH
E/P - 10T/10S	PP, 5% de POE, 10% de fibra de sílica, 10% de talco, 2% PP-g-MAH

Amostras foram submetidas a ensaios de tração conforme a norma DIN EN ISO 527-1,⁽¹⁰⁾ velocidade de ensaio de (50±5) mm/min. O módulo de flexão foi determinado de acordo com os requisitos da norma DIN EN ISO 178,⁽¹¹⁾ porém com

corpos de prova com comprimento de (50 ± 1) mm, largura de $(6 \pm 0,2)$ mm e espessura de 4 mm, distância de apoio de 40 mm, raio de apoio de 1,0 até 1,2 mm e velocidade de ensaio de (14 ± 1) mm/min. Os ensaios de resistência ao impacto Charpy com entalhe foram realizados corpos de prova com as mesmas dimensões dos citados para os ensaios de flexão, segundo a norma DIN EN ISO 179-1,⁽¹²⁾ porém com distância de apoio de 40 mm.

Para determinar as propriedades térmicas dos compósitos utilizou-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Amostras de aproximadamente 10 mg foram aquecidas na faixa de temperatura de 40°C a 220°C, sob taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ e atmosfera inerte de nitrogênio. Ao atingir a temperatura de 200°C, as amostras foram mantidas em isometria de 5 minutos e depois resfriadas novamente até 40°C, sob a taxa de -5°C.min⁻¹. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando-se a entalpia de fusão para um polipropileno 100% cristalino, que neste caso é tomado como 209 J/g.

Corpos de prova de impacto foram fraturados em baixa temperatura, sendo posteriormente analisados quanto à morfologia através do microscópio eletrônico de varredura LEO (modelo VP435i, tensão de aceleração do feixe de 20 keV, distância de trabalho de 19 mm, com recobrimento das amostras por *xputtering*).

Cinco placas planas com aplicação de textura, injetadas com cada uma das formulações, constituíram os corpos de prova avaliados para o ensaio de resistência a riscos. Um dispositivo com uma ponta esférica de metal duro, com diâmetro de 1 mm, foi guiado através do equipamento Erichsen, modelo 430P, traçando riscos na superfície da amostra, sob um peso de 10N e com velocidade de 1,00 mm/min. Formaram-se uma grade de riscos, com vinte linhas, sendo cada uma produzida em um só movimento. Dez linhas foram efetuadas em uma direção, e dez linhas em direção perpendicular as primeiras, com distância de, aproximadamente, 2 mm. Um espectrofotômetro com ângulo de medição 45°/0°- D65, foi então utilizado para determinar a diferença de luminosidade (ΔL^* - Codificação CieLab) entre a superfície riscada e não riscada.

3 RESULTADOS

3.1 Propriedades Mecânicas, Térmica e Características Morfológicas

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades mecânicas obtidas para os compósitos de PP tenacificados

Propriedade	E/P-20T	E/P-10T/10S	E/P-20S
Tensão no escoamento (MPa)	20,70 ± 0,10	21,71 ± 0,10	23,12 ± 0,20
Tensão na ruptura (MPa)	14,11 ± 0,40	17,02 ± 0,30	19,24 ± 0,20
Resistência à flexão (MPa)	36,96 ± 0,54	39,40 ± 0,47	41,78 ± 0,56
Módulo de flexão (MPa)	1814 ± 35	1878 ± 42	1749 ± 37
Alongamento no escoamento (%)	4,22 ± 0,10	3,65 ± 0,20	4,53 ± 0,30
Alongamento na ruptura (%)	73,91 ± 10,20	41,71 ± 3,80	30,30 ± 2,50
Impacto sem entalhe, +23°C (kJ/m ²)	Sem quebra	Sem quebra	Sem quebra
Impacto com entalhe, +23°C (kJ/m ²)	14,40 ± 1,00	9,50 ± 0,50	11,00 ± 0,60
Impacto com entalhe, -30°C (kJ/m ²)	3,70 ± 0,40	3,40 ± 0,20	4,00 ± 0,50

A comparação entre o compósito com fibra (E/P-20S) e com talco (E/P-20T), demonstrou um desempenho satisfatório da fibra de sílica como agente de reforço,

porém com valores de tensão na ruptura modestamente superiores à rigidez proporcionada pelo talco, em torno de 36%, aproximadamente. Este mesmo comportamento foi observado para a resistência à flexão, para o qual houve um pequeno aumento de 13%. O compósito E/P-20S demonstrou valores inferiores para as propriedades de alongamento na ruptura, módulo de flexão, bem como para os requisitos de resistência ao impacto à temperatura ambiente, os quais são relacionados à tenacidade. Por outro lado, a resistência ao impacto destes compósitos em baixa temperatura foi praticamente similar à do compósito E/P-20T, dentro da margem de erro experimental. Os tipos de quebra observados para os compósitos tenacificados após impacto com entalhe à temperatura ambiente foram de quebra parcial para os compósitos E/P-20T e E/P-10T/10S, bem como quebra do tipo dobradiça para o compósito E/P-20S. Já na condição sem entalhe, os corpos de prova de todas as formulações tenacificadas não apresentaram quebra a 23°C.

Na Tabela 3 são mostrados os valores das propriedades térmicas obtidas para os compósitos modificados com POE e para o polímero puro (PP copolímero). Verificou-se que o compósito com fibras de sílica apresentou uma ligeira queda para a temperatura de cristalização e para o grau de cristalinidade tomando-se como referência o polímero puro, não funcionalizado.

Tabela 3. Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) para os compósitos tenacificados

Amostra	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP copolímero	134	170	50	24
E/P-20T	134	169	37	18
E/P-10T/10S	133	169	37	18
E/P-20S	128	169	39	18

Na Figura 2 é mostrada a micrografia da superfície de fratura da amostra E/P-20S, realizada em baixa temperatura. Observou-se que as partículas do copolímero POE apresentaram-se dispersas na matriz, próximas, com formas arredondadas, com tamanhos pequenos e relativamente uniformes. Verificaram-se poucos domínios elastoméricos maiores, os quais provavelmente foram formados pela coalescência dos menores. Houve uma boa molhabilidade e adesão entre a fibra e a matriz, com poucos vazios proporcionados por arrancamento de fibras (*pull out*). Entretanto, muitas partículas de borracha foram descoladas pelo processo de cavitação.

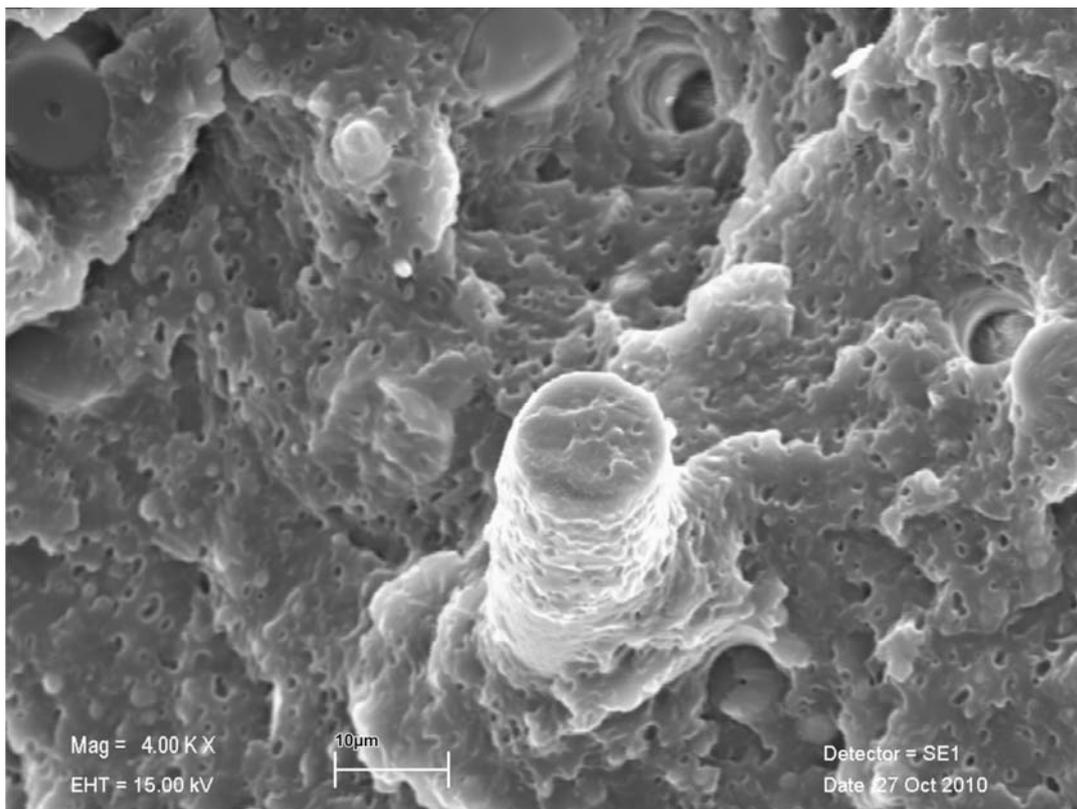


Figura 2. Micrografia da superfície do compósito E/P-20S.

3.2 Resistência a Riscos

Os valores obtidos para a leitura da diferença de luminosidade entre superfície riscada e não riscada estão relacionados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos para a propriedade de resistência a riscos

Amostra	$\Delta L^*(45^\circ/0^\circ - D65)$	Requisito
E/P-20T	$5,66 \pm 1,07$	$ \Delta L \leq 1,5$
E/P -10T/10S	$3,41 \pm 0,38$	
E/P-20S	$1,10 \pm 0,04$	

A “visibilidade” do risco ocasionada nas superfícies das amostras está mostrada de forma comparativa na Figura 3 e na 4.

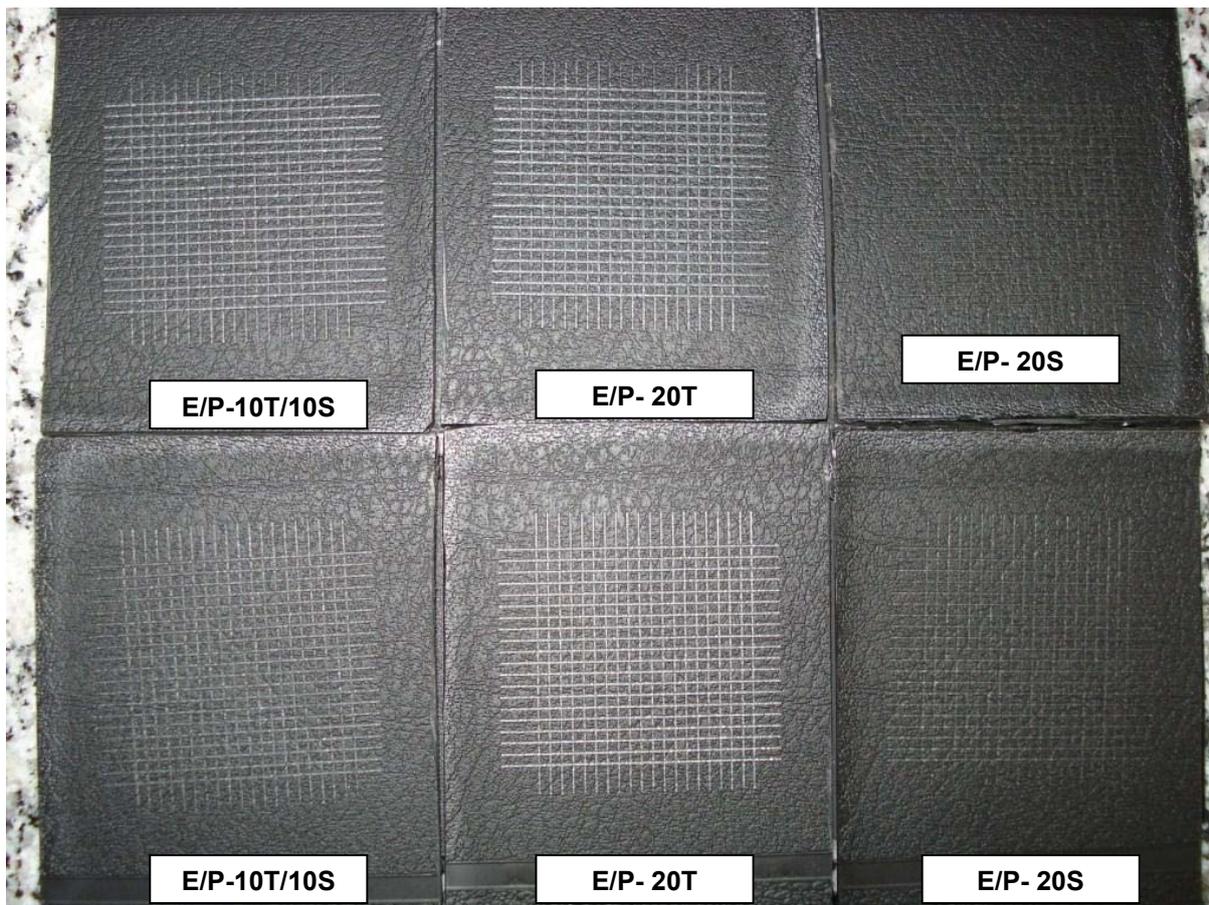


Figura 3. Comparação visual entre amostras das superfícies riscadas dos compósitos.

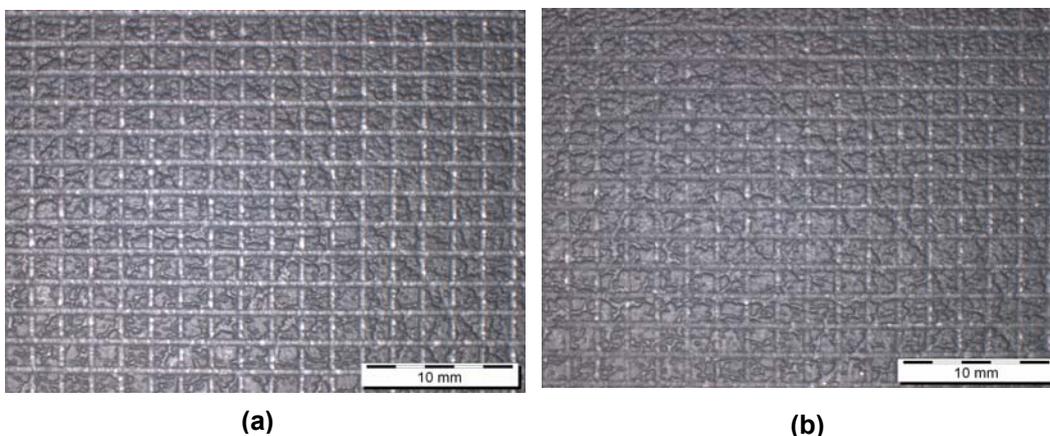


Figura 4. Comparação entre as superfícies de placas injetadas com os compósitos E/P-20T (a) e E/P-20S (b), após o ensaio de resistência a riscos e obtida por microscopia ótica.

Observou-se que o compósito E/P-20S apresentou resultados extremamente satisfatórios, sendo o único compósito avaliado que atendeu ao valor especificado por uma montadora de veículo para a propriedade de resistência a risco. Durante o ensaio, a ponta de teste, ou indentador, promoveu uma significativa deformação plástica na superfície da amostra E/P-20T, maior que a ocorrida na superfície do compósito E/P-20S, como mostrado na Figura 5, obtida por microscopia ótica.

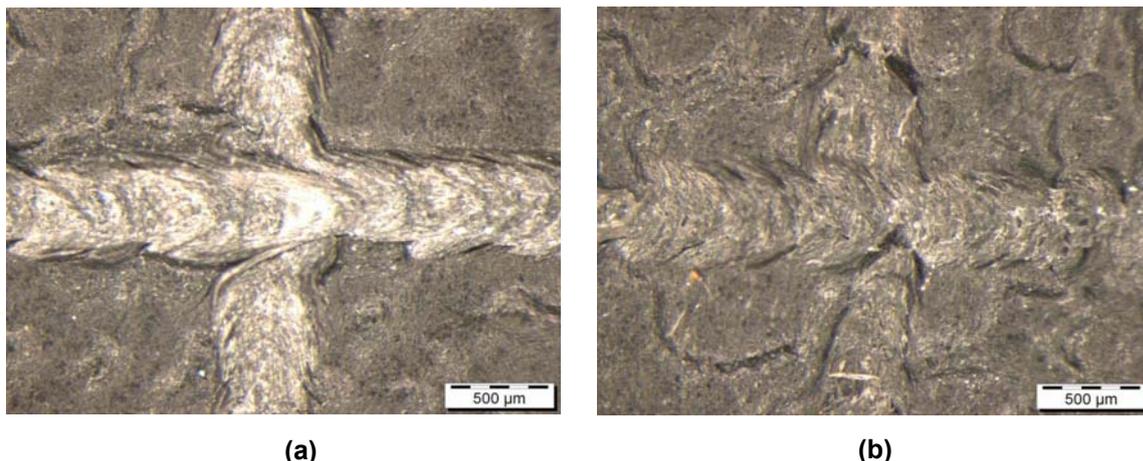


Figura 5. Deformações plásticas ocorridas nas superfícies dos compostos E/P-20T (a) e E/P-20S (b).

4 DISCUSSÃO

4.1 Propriedades Mecânicas, Térmica e Características Morfológicas

Visando-se obter o melhor balanço possível entre rigidez e impacto, dentre outros fatores deve-se garantir uma melhor interação entre a fibra e a matriz, bem como entre a matriz e os domínios de borracha. A sílica é classificada como uma fibra polar, altamente reativa, de caráter hidrofílico e que contém uma grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. As fibras de sílica Silexil[®] são tratadas com o agente 3-aminopropil-trietoxissilano, o qual proporciona um maior grau de molhabilidade. A adesão interfacial proporcionada por esse tratamento foi otimizada pelo uso do PP-g-MAH, cujos grupos reativos de ácidos carboxílicos reagiram com os grupos básicos amina do silano, formando um copolímero grafitizado de PP-co-siloxano. Este último atuou como um compatibilizante interfacial, melhorando as propriedades do material através de uma melhor transferência de tensões entre fibra e matriz. Por outro lado, a afinidade química do POE com a região amorfa do PP heterofásico (polipropileno-etileno) favoreceu interações e interdifusões de segmentos de cadeia na interface polipropileno-domínios dispersos de borracha, contribuindo também para a compatibilização.^(2,13) Através da caracterização morfológica foi possível observar a adesão entre a fibra e a matriz, cujos resultados estão em concordância com os valores satisfatórios obtidos para as propriedades mecânicas.

O tamanho, a forma e a distribuição das partículas, ou domínios da fase discreta, dependem da quantidade relativa entre seus componentes e da razão entre as viscosidades da matriz e do elastômero. O comportamento viscoelástico, por sua vez, é dependente da tensão interfacial entre as fases, bem como das condições de processamento da mistura.⁽¹⁴⁾ A boa dispersão dos domínios de POE ilustrada na micrografia do compósito é um indicativo da baixa tensão superficial entre as fases. A superfície do compósito E/P-20S exibiu uma grande quantidade de vazios, os quais indicaram processos de cavitação da partícula elastomérica por deformação plástica (escoamento), e que absorveram energia. A formação destes vazios é uma das formas de resposta dos polímeros tenacificados às tensões impostas. Por outro lado, esta ocorrência também indicou que a adesão entre a matriz e a fase elastomérica pode ser ainda melhorada, apesar da boa afinidade entre PP-g-MAH/POE. Neste sentido, a otimização do comportamento de compostos de polipropileno tenacificados e reforçados com sílica pode ser alcançada através do



emprego de diferentes tipos de agentes de compatibilização. A grafitação da fase elastomérica é citada na literatura^(2,13,15) como um fator efetivo de contribuição para uma melhor adesão entre as fases e menor tensão superficial, mesmo para fases com afinidade química. Já a utilização de diferentes tratamentos da superfície das fibras, pode favorecer propriedades específicas, como tensão no escoamento e resistência ao impacto, dependendo do tipo de agente utilizado.⁽¹⁶⁾

Aparentemente, não houve comprometimento à viscosidade da matriz de polipropileno e da sua habilidade em transferir tensões de cisalhamento para a fase elastomérica (tendo em vista os bons resultados obtidos para a propriedade de resistência ao impacto). Pesquisas⁽¹⁷⁾ citam que a adição do copolímero POE ao polipropileno não proporciona variações significativas na viscosidade do fundido. A presença das fibras de sílica, do anidrido maleico e do copolímero POE alterou, porém não significativamente, as temperaturas de fusão e de cristalização das misturas, indicando que a morfologia cristalina do polipropileno foi conservada. Os valores de entalpia de fusão e do grau de cristalinidade dos compósitos tenacificados diminuíram em relação ao polímero puro (PP copolímero), não funcionalizado. Este comportamento era esperado em função da redução da porcentagem, em peso, da fase cristalina nas composições.

Ao contrário dos resultados obtidos em alguns trabalhos científicos, o efeito de sinergia proporcionado por cargas híbridas não foi representativo neste estudo. O compósito E/P-10T/10S apresentou valores intermediários comparativamente aos compósitos com talco (E/P-20T) e com sílica (E/P-20S).

4.2. Resistência a Riscos

De acordo com as exigências de uma montadora de veículos, somente o compósito E/P-20S, com fibras de sílica, estaria considerado apto, em termos de resistência a riscos, para ser utilizado em revestimentos internos como painéis de instrumentos, revestimentos de porta, revestimentos de coluna, consoles, dentre outros. O compósito E/P-20S atendeu não só ao requisito da análise qualitativa, apresentando valores menores que o especificado pela metodologia empregada, mas também à impressão visual final. De acordo com Hadal et al.,⁽⁷⁾ medições quantitativas em função da diferença de tonalidade promovida pelo risco constituem um método consistente e confiável de determinação. Observou-se que o compósito com talco, E/P-20T apresentou resultados extremamente insatisfatórios. Durante o ensaio, o indentador promoveu uma significativa deformação plástica na superfície deste compósito, como mostrado na Figura 5. O grau de severidade desta deformação é extremamente relacionado com o descolamento e deslizamento de partículas ou fibras da matriz polimérica. O talco possui uma estrutura lamelar formada por duas camadas tetraédricas de sílica unidas por uma folha octaédrica de brucita. As lamelas, por sua vez, são unidas através de ligações de van der Waals. A alta tensão de cisalhamento gerada durante a formação do risco foi suficiente para romper as estas ligações e promover a delaminação das partículas do talco, tornando-as expostas. Além disso, a baixa dureza Mohs do talco contribuiu para o aumento da profundidade do risco. Quanto mais profundo for o risco e quanto mais vazios ou desfribilações promovidas por delaminações estiverem presentes, maior será a “visibilidade” em função da reflexão da luz. A estrutura da fibra de sílica, semelhante à da fibra de vidro, também contribuiu para o melhor resultado observado para o compósito E/P-20S, entretanto, vários aspectos podem ser responsáveis pelo melhor comportamento apresentado por este compósito. Acredita-se que a melhor



interação fibra-polímero, além da melhor dispersão das fibras, os quais são promovidos por agentes compatibilizantes, sejam fatores significantes para a redução de descolamentos ou formação de vazios e fissuras, que possam contribuir para a menor deformação da superfície e consequente efeito de “visibilidade”. O grau de cristalinidade não foi, aparentemente, um fator de contribuição quanto ao melhor desempenho do compósito E/P-20S, uma vez, que comparativamente ao compósito E/P-20T, não houve diferenças significativas com relação aos valores obtidos para esta propriedade.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que as fibras curtas de sílica amorfa constituem uma alternativa potencial de reforço para compósitos de polipropileno empregados na indústria automotiva, com atribuição de boas propriedades mecânicas e resistência a riscos.

A análise morfológica do compósito tenacificado demonstrou uma satisfatória dispersão dos domínios de etileno e 1-octeno, bem como partículas com formas arredondadas, com tamanhos pequenos e relativamente uniformes, além de uma adequada interação fibra-matriz. Entretanto, verificou-se também um grande número de partículas de borracha descoladas pelo processo de cavitação indicando que, apesar da boa compatibilidade pela semelhança química, a interação ente a matriz de polipropileno e a fase elastomérica pode ainda ser melhorada. A formulação com fibras de sílica, comparativamente à formulação com talco apresentou resultados superiores quanto à resistência a riscos na superfície, tanto em análise quantitativa, como em avaliação visual. O tipo de estrutura e forma da fibra, assim como a melhor interação fibra-polímero são fatores significantes para a redução de descolamentos ou formação de vazios e fissuras, os quais contribuem para a menor deformação da superfície e consequente efeito de “visibilidade” ou esbranquiçamento por tensão (*stress whitening*).

Agradecimentos

Os autores agradecem à LyondellBasell e à Volkswagen do Brasil (Centro Tecnológico de Materiais) pela contribuição na preparação dos compósitos e na realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

- 1 TEDESCO, A. Propriedades de blendas ternárias de polipropileno, 2007, 132 p. Tese de Doutorado - Ciência dos Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2007.
- 2 GARAKANI, M. M.; AREFAZAR, A.; NAZOCKDAST, H. Study on morphological, rheological, and mechanical properties of PP/SEBS-MA/SGF hybrid composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, p. 2704 – 2710, 2007.
- 3 WONG, M.; LIM, G. T.; MOYSE, A.; REDDY, J. N.; SUE, H.-J. A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers. *WEAR*, v. 256, p. 1214 – 1227, 2004.
- 4 BROWNING, R. L.; JIANG, H.; SUE, H.-J. Scratch behavior of polymeric materials. In: FRIEDRICH, K.; SCHLARB, A. K. *Tribology of polymeric nanocomposites*. 1st ed., The Netherlands: Elsevier, 568 p., 2008.
- 5 BRISCOE, B. J.; EVANS, P. D.; PELILO, E.; SINHA, S.K. Scratching maps for polymers. *WEAR*, v. 200, p. 137 – 147, 1996.



- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 7027-05: Standard test method for scratch resistance of polymeric coatings and plastics using an instrumented scratch machine. ASTM International, 2005, 8 p.
- 7 HADAL, R.; DASARI, A.; ROHRMANN, J.; MISRA, R. D. K. Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite-and-talc-containing polypropylene micrometric composites. *Materials Science and Engineering A*, v. 380, p. 326 – 339, 2004.
- 8 SATO, A. K. Desenvolvimento e caracterização de um compósito híbrido de polipropileno homopolímero e micro fibra de sílica amorfa e fibra de madeira, utilizando agente de acoplagem, 2008, 109 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2008.
- 9 SEGATELLI, M. G. Avaliação das propriedades mecânicas e da morfologia de compósitos ternários de poliamida 6, borracha de etileno-propileno-dieno e fibras curtas de sílica, 2005, 94 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2005.
- 10 DIN GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDIZATION. DIN EN ISO 527-1: Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles (ISO 527-1:1993 including Corr 1:1994). German Version, 1996, 10 p.
- 11 DIN GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDIZATION. DIN EN ISO 178: Plastics – Determination of flexural properties (ISO 178:2008). German Version, 2008, 26 p.
- 12 DIN GERMAN INSTITUTE FOR STANDARDIZATION. DIN EN ISO 179-1: Plastics – Determination of Charpy impact properties – Part 1: Non-instrumented impact test (ISO 179-1:2008). German Version, 2008, 30 p.
- 13 SILVA, A. L. N.; ROCHA, M. C. G.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; LOVISI, J.; COUTINHO, F.M. B.; MARIA, L. C. S. M. Desenvolvimento de materiais à base de poliolefinas e elastômeros metalocênicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos - SP, v. 11, nº 3, p. 135 – 141, 2001.
- 14 ABREU, F. O. M. S.; FORTE, M. M. C.; LIBERMAN, S. A. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPES. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos - SP, v. 16, nº 1, p. 71 – 78, 2006.
- 15 DENAC, M.; MUSIL, V.; SMIT, I. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties. *Composites: Part A*, v. 36, p. 1282 – 1290, 2005.
- 16 LAURA, D. M.; KESKKULA, H.; BARLOW, W. J.; PAUL, D. R. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. *Polymer*, p. 4673 – 4687, 2002.
- 17 CHIU, H. T.; HSIAO, Y. K. Compatibilization of poly(ethylene terephthalate)/polypropylene blends with maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer. *Journal of Polymer Research*, v. 13, p. 153 – 160, 2006.