

*Poliamidas de Alto Desempenho para Moldação por Injeção:
Caraterização Termomecânica e Avaliação da Qualidade*

Inês Franco Nunes Pipa de Matos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Professor Doutor António José Boavida Correia Diogo

Co-Orientador: Engenheiro Vasco Luís Rosado Louret Ezequiel

Júri

Presidente: Professor Doutor Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves

Orientador: Professor Doutor António José Boavida Correia Diogo

Vogal: Professor Doutor João Carlos Moura Bordado
Professora Doutora Ana Clara Lopes Marques

Novembro 2018

“Eu sei que não sou nada e que talvez não tenha tudo.
Aparte isso, tenho em mim todos os sonhos do mundo...
...viver não é necessário, o que é necessário é criar”

Adaptado de Fernando Pessoa

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor António José Boavida Correia Diogo, o meu orientador, por todo o apoio, toda a disponibilidade, transmissão de conhecimentos e paciência durante a realização de todo o trabalho.

Ao Professor Hermínio Diogo pela ajuda e laboratório disponibilizados para as análises de DSC, à Professora Ana Fonseca (pertencente à Universidade de Coimbra), pela ajuda, sugestões, apoio e inteira disponibilidade.

À empresa JDeus® por toda a experiência proporcionada, em especial o Eng. Vasco Ezequiel pelo material, ajuda, incansável disponibilidade, preocupação e conhecimento indispensáveis e à Susana Pereira pela sua boa disposição constante, apoio e integração na equipa da linha de montagem.

A todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para aqui chegar, em especial à minha família, principalmente aos meus pais e irmão, que me ajudam todos os dias a batalhar pelos meus objetivos, sem nunca me deixarem de apoiar. Sem esse apoio penso que seria muito mais difícil, Obrigada!

Às minhas amigas pela presença constante para desanuviar a cabeça e pela paciência em ouvirem-me falar “sempre da mesma coisa”, principalmente Filipa Carvalho, Joana Aldeias, Patrícia Garcia, Rute Ferrage e Susana Pinheiro, aos meus amigos, não podendo deixar de mencionar o meu colega Jorge Rodrigues que me ajudou nesta jornada pelo IST. Ao meu namorado por todos os dias me incentivar alcançar os meus objetivos e à paciência prestada.

“Não existe um caminho para a felicidade. A felicidade é o caminho.” Thich Nhat Hanh

Obrigada por me fazerem feliz!

Resumo

Apresenta-se um estudo de caracterização térmica e termomecânica e de avaliação dos teores de humidade de compósitos de poliamidas de alto desempenho, nomeadamente, a poliamida-4,6 (PA-4,6) com um reforço de fibras curtas de vidro de 50% (em peso) e a poliamida-6,6/6 (PA-666) com reforço de fibras curtas de vidro de 30% (em peso), ambas utilizadas em moldação por injeção a alta temperatura (cerca de 300°C).

As poliamidas apresentam uma grande afinidade com a água. Mesmo com teores relativamente baixos de humidade, fica comprometida a processabilidade destes materiais às elevadas temperaturas normalmente utilizadas em moldação por injeção, originando o aparecimento de defeitos que estão na origem da rejeição das peças produzidas. Para a avaliação do desempenho destes materiais realizaram-se:

- a) Ensaio de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), com elevada sensibilidade ao grau de cristalinidade e aos processos envolvidos na cristalização.
- b) Ensaio (termomecânicos) de análise térmica dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA), com elevada sensibilidade aos processos associados à relaxação vítrea e às relaxações sub-vítreas, bem como à orientação das fibras de vidro.
- c) Determinação dos teores de humidade nos granulados e nas peças injetadas, e avaliação preliminar das correlações com a presença de defeitos de injeção.

Os resultados obtidos mostram que os compósitos de PA-4,6 apresentam uma maior sensibilidade à humidade ambiente, quando comparados com os compósitos de PA666. Em ambos os materiais, a variação temporal dos teores de humidade quer no processo de humidificação quer no processo de secagem, mostra a existência de caudas longas (long tail) na zona da saturação ou no final da secagem, o que indicia a presença de processos cooperativos de difusão do vapor de água.

Palavras-chave

Poliamida-6,6/6 com fibra de vidro

Poliamida-4,6 com fibra de vidro

Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA/DMTA)

Secagem de poliamidas

Abstract

A study of thermal and thermomechanical characterization and evaluation of moisture content of high-performance polyamide composites, namely, polyamide-4,6 (PA-4,6) reinforced with short glass fibers (50% by weight) and polyamide-6,6/6 (PA-666) reinforced with short glass fibers (30% by weight). Both are high temperature injection molding grades.

Polyamides have high affinity for water. Even at relatively low moisture content, the processability of these materials is compromised at the high temperatures currently used in injection molding, generating defects in the injected parts that make them unacceptable. For assessing the performance of these composites, the following experimental tests were considered:

a) Differential scanning calorimetry (DSC). DSC data is highly sensitive to the kinetics of crystallization, to the nature of the processes involved in crystallization, and to the amount of crystallized material.

b) Dynamic mechanical thermal analysis (DMA or DMTA), is highly sensitive to microstructural processes involved in the glass relaxation and in sub-glassy relaxations. Both the amount of short glass fibers and their orientation distribution function have a strong and measurable contribution to the Young and shear moduli.

c) Determination of moisture content, both in granulates and in the injected parts, in different conditions. A preliminary analysis of the correlations involving moisture content and the presence of injection defects was also done.

The results show that the composites of PA-4,6 present greater sensitivity to ambient humidity, as compared to PA-666 composites. In both materials, the kinetics of the diffusion of water vapor both in moistening and drying process causes the appearance of long tails at the end of saturation curves zone and at the end of drying curves. The experimental data strongly suggests that water vapor diffusion in the polyamide composites considered here is a cooperative process.

Key words

Polyamide-6,6 / 6 with fiberglass

Polyamide-4,6 with fiberglass

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Dynamic-mechanical thermal analysis (DMA / DMTA)

Polyamide drying

Índice

Agradecimentos.....	v
Resumo	vii
Palavras-chave.....	vii
Abstract	ix
Key words.....	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Abreviaturas.....	xvii
Lista de Símbolos.....	xix
Capítulo I. Introdução	1
1.1 Objetivo e Âmbito do Trabalho.....	3
1.2 Estrutura da Dissertação.....	5
Capítulo II. Materiais Poliméricos	7
2.1 Características dos Materiais Poliméricos	7
2.2 Poliamidas e Humidade	10
2.3 Poliamidas Estudadas.....	11
2.3.1 PA 46.....	11
2.3.2 PA 66 + PA6.....	12
Capítulo III. Exemplo de aplicação	15
3.1 Projeto e conceção de peças	17
Capítulo IV. Processo de Moldação por Injeção de Polímeros	19
4.1 Variáveis de Processo.....	21
4.2 Injeção de Poliamidas	22
4.2.1 Propriedades Mecânicas.....	23
Capítulo V. Técnicas de caracterização	27
5.1 Calorimetria Diferencial por Varrimento (DSC)	27
5.1.1 Técnica de Operação/Funcionamento	27
5.1.2 Procedimento Experimental	28

5.2 Análise Dinâmica e Mecânica (DMA)	29
5.2.1 Técnica de Operação/Funcionamento	30
5.2.2 Procedimento Experimental	33
Capítulo VI. Apresentação e Discussão de resultados	35
6.1 DSC	35
6.1.2 PA 46	36
6.1.1 PA 66 + PA6	37
6.2 DMA.....	39
6.2.1 PA 46	39
6.2.2 PA 66 + PA6	41
6.2.3 Tempo de relaxação.....	42
6.3 Teste de secagem	44
Capítulo VII. Conclusões	51
7.1 Trabalhos futuros	52
Referências Bibliográficas	53
Anexos A	A
Anexos B	C
Anexos C	E
Anexos D	G
Anexos E	I

Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplo de intercooler	3
Figura 2 - Fases de moldação por injeção ^[16]	4
Figura 3 – a) Pé da caixa para uma peça injetada de PA46 (automóvel comercial); b) para PA66+PA6 (automóvel de passageiros)	4
Figura 4 - Esquema simplificado de monómeros e polímeros ^[16]	7
Figura 5 - Representação esquemática de cadeias poliméricas (a) lineares, (b) ramificadas e (c) reticuladas. ^[19]	8
Figura 6 - Diferentes grupos de materiais poliméricos sintéticos ^[25]	8
Figura 7 - Zonas cristalinas e amorfas de um polímero ^[26]	9
Figura 8 - Classificação de polímeros na indústria ^[24]	9
Figura 10 – Reação de condensação da PA 46 ^[27]	11
Figura 11 – Reação química de PA66 e PA6 ^[30]	12
Figura 12 - Esquema simplificado de um intercooler ^[15]	16
Figura 13 - a) Aparelho de moldação por injeção utilizado na JDeus [®] ^[36] ; b) Esquema interno das diferentes fases ^[37]	19
Figura 14 - Ciclo de injeção ^[39]	20
Figura 15 - Peça Injetada de PA46 (automóvel comercial)	20
Figura 16 - Peça injetada de PA666 (automóvel de passageiros).....	20
Figura 17 - Comportamento mecânico de materiais plásticos. A curva A representa o comportamento frágil; a curva B representa o comportamento dúctil e a curva C o comportamento muito elástico ^[42]	24
Figura 18 - Gráfico tensão-deformação para a extensão aplicada na direção paralela e perpendicular à direção das fibras ^[43]	24
Figura 19 - Gradiente de solidificação ^[44]	25
Figura 20 - Esquema da célula de DSC.....	28
Figura 21 - Visualização dos diferentes tipos de transições	28
Figura 22 – a) Cápsula; b) Cápsulas de referência e com a amostra; c) Aparelho usado para os ensaios de DSC 2920 Modulated da TA Instruments	28
Figura 23 - Tensão (ζ), deformação (ϵ) e ângulo de defasagem (δ) de uma análise dinâmico-mecânica ^[46]	30
Figura 24 - Demonstração do ângulo δ ^[46]	31
Figura 25 - Curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura, obtida com os resultados da técnica de DMA ^[46]	32
Figura 26 – Módulos de operação de uma célula de DMA ^[51]	33
Figura 27 - Aparelho utilizado para os ensaios de DMA 242 D da NETZSCH Leading Thermal Analysis	34
Figura 28 - PA 46 AS	36
Figura 29 -PA 46 DS	36

Figura 30 - PA66+PA6 AS	37
Figura 31 - PA66+PA6 DS	37
Figura 32 - Provete de PA 46 a 10Hz (aceite)	39
Figura 33 - Provete de PA46 a 10Hz (rejeitado)	40
Figura 34 - DMA geral de um provete de PA66+PA6 (aceite)	41
Figura 35 - DMA geral de um provete de PA66+PA6 (rejeitado).....	41
Figura 36 - Tempo de relaxação para a PA46 aceite	42
Figura 37- Tempo de relaxação para a PA66+PA6 aceite	43
Figura 38 - Teste de secagem para a PA46	45
Figura 39 - Teste de secagem da PA666	45
Figura 40 - Mittag-Leffler com aproximantes de Padé	48
Figura 41 - Mittag-Leffler com aproximantes de Padé (1-E).....	48
Figura 42 – Mittag-Leffler com aproximantes de Padé para a PA46	49
Figura 43 . Mittag-Leffer com aproximantes de Padé para a PA66+PA6	50
Figura 44 – Análise de Karl Fischer	52
Figura 45 - Curvas de DMA ($\tan \delta$ e E') para a PA46	A
Figura 46 - Curvas de DMA ($\tan \delta$) para a PA66+PA6	A
Figura 47 - Provete de PA66+PA6 rejeitado	C
Figura 48 -Provete de PA66+PA6 rejeitado	C
Figura 49 - Provetes de PA46 aceites	E
Figura 50 – Provetes de PA46 rejeitados	E

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Comparação das propriedades da PA46 reforçada (50%) e não reforçada ^[28]	11
Tabela 2 - Propriedades mecânicas, térmicas e de processamento da PA6 e 66 ^[31] ^[34]	13
Tabela 3 - Comparação das propriedades da PA666 reforçada (30%) e não reforçada	14
Tabela 4 - Parâmetros de funcionamento dos ensaios de DSC	29
Tabela 5 - Especificações da célula do forno do DSC 2920 Modulated DSC da TA Instruments, onde se inserem as cápsulas de amostra e referência.....	29
Tabela 6 - Parâmetros de funcionamento dos ensaios de DMA	34
Tabela 7 - Especificações da célula do forno do DMA 242 D da NETZSCH Leading Thermal Analysis	34
Tabela 8 - Descrição dos provetes analisados por DSC	35
Tabela 9 - %Cx das Poliamidas	38
Tabela 10 - Valores de Energia de ativação aparentes para cada PA	43
Tabela 11 – Cálculos para a Ea da PA46 aceite	I
Tabela 12 – Cálculos para a Ea da PA46 rejeitada	I
Tabela 13 – Cálculos para a Ea da PA66+PA6 aceite	J
Tabela 14 – Cálculos para a Ea da PA66 rejeitada	J
Tabela 15 – Cálculos para a Ea da PA6 rejeitada	K

Lista de Abreviaturas

DMA – Análise dinâmica-mecânica

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

FV – Fibra de vidro

PA6 – Poliamida 6

PA66 – Poliamida 6,6

PA66+PA6 – Copolímero de poliamida 66 e de poliamida 6

PA46 – Poliamida 4,6

%Cx – Percentagem de cristalização

H% - Percentagem de Humidade

% w/w – Percentagem peso/peso

AS – antes do secador

DS – depois do secador

Lista de Símbolos

N_2 – Azoto líquido

E – módulo de Young

E^* - Módulo de Young complexo

E' – Componente elástica do módulo de Young complexo

E'' – Componente dissipativa do módulo de Young complexo

\dot{q} – Taxa de aquecimento

C_p – Calor específico a pressão constante

T_g – Temperatura da transição vítrea

T_f – Temperatura de fusão

ΔH_f – Entalpia de fusão

ΔG_m – Energia livre de Gibbs de uma mistura

ΔH_m – Entalpia de uma mistura

ΔS_m – Entropia de uma mistura

E_a – Energia de Ativação

δ – Ângulo de fase

$\tan \delta$ – Tangente do ângulo de fase

ω – Frequência

t – Tempo

T - Temperatura

σ_0 – Amplitude da tensão máxima

ϵ_0 – Amplitude da extensão máxima

σ_y – Tensão de cedência

ϵ – Extensão

Atualmente, estamos numa Era cada vez mais tecnológica, onde os objetivos têm de ser alcançados com uma grande eficácia num curto intervalo de tempo. Face a estes fatores existe uma grande competitividade a nível industrial, aumentando os padrões de oferta e provocando uma maior necessidade de inovar.

Desde a revolução industrial até a esta Era tecnológica existe uma consideração especial face à redução dos recursos naturais, tentando minimizá-los para a obtenção de novos materiais.

Sem ser exceção, a indústria automóvel, tem reduzido a utilização de recursos naturais - metais - e um aumento significativo no uso de termoplásticos. O uso intensivo de plásticos nesta indústria automóvel, provocam, essencialmente, a redução do peso do automóvel, aumentando, por sua vez, a eficácia e reduzindo os consumos de combustível associados.

Os plásticos de engenharia caracterizam-se por terem propriedades térmicas, mecânicas, etc, superior aos dos termoplásticos de uso geral. Um caso particular dos termoplásticos de engenharia, são as poliamidas alifáticas devido à formação de pontes de hidrogénio entre os grupos amida das cadeias.^[1] As poliamidas podem ser reforçadas com fibras de vidro curtas até teores da ordem dos 50%, o que tem como consequência superior rigidez e maior resistência mecânica^[6].

Na manipulação/ processamento das poliamidas alifáticas há que ter cuidados particulares com presença de humidade, devido à possibilidade de ocorrência de hidrólise, com a consequente redução da massa molecular e das propriedades mecânicas em geral. Em particular, no processamento a altas temperaturas, como é o caso do processo por moldação por injeção, para além das alterações químicas causadas pela hidrólise, a presença de humidade pode estar na origem da formação de diversos defeitos nas peças injetadas (chupados, formação de bolhas, empenamento, por exemplo).

As poliamidas, aqui consideradas, são injetadas a alta temperatura, por volta dos 300°C, e servem para o fabrico de componentes de um *intercooler* utilizado na indústria automóvel.

Os *intercoolers* surgiram na indústria nos anos 30 e 40 com intuito de melhorar a eficácia da alimentação de ar dos motores de combustão e aumentar a potência destes ^{[2][3]}.

Inicialmente os *intercoolers* eram componentes unicamente feitos de metal, nomeadamente alumínio, mas com o avanço da tecnologia foram introduzidos componentes em plástico, usando necessariamente termoplásticos de elevado desempenho, capazes de suportar os ciclos térmicos associados ao funcionamento dos *intercoolers* (ar a mais de 200°C).

1.1 Objetivo e Âmbito do trabalho

1. Objetivo

O principal objetivo centrou-se na caracterização e avaliação das variáveis relevantes para a qualidade das poliamidas de alto desempenho utilizadas em moldação por injeção no fabrico dos *intercoolers*. Estas peças foram disponibilizadas pela empresa JDeus®.

O material em questão é constituído por um copolímero de poliamida 66 e poliamida 6 (PA66+PA6), reforçada com 30% de fibra de vidro (FV) e a uma poliamida PA46 reforçada com 50% de FV.

A figura seguinte mostra um exemplo desta peça.

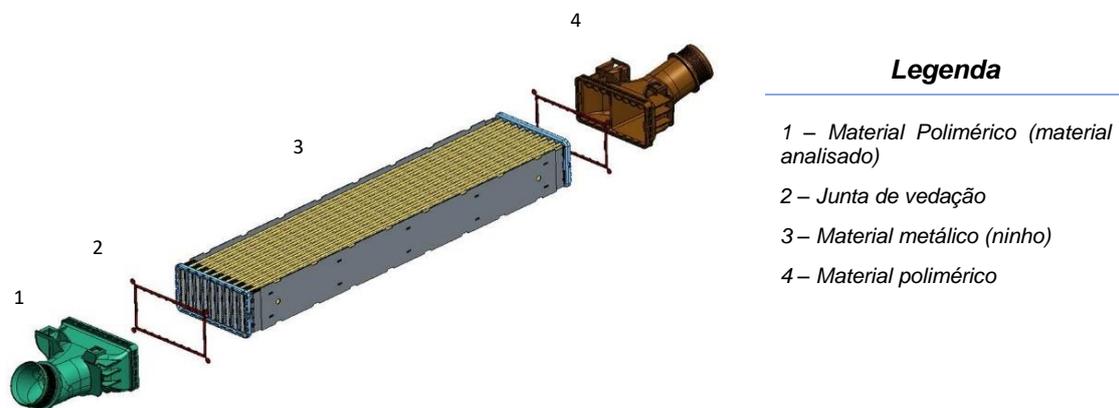


Figura 1 - Exemplo de intercooler

2. Âmbito

Procurou-se realizar caracterização térmica e termomecânica através das técnicas de calorimetria diferencial por varrimento (DSC) e análise dinâmica e mecânica (DMA).

A calorimetria diferencial de varrimento é útil para avaliar a cristalinidade e caraterizar transições de fase (fusão, por exemplo) que envolva produção ou consumo de calor (exotérmica /endotérmica).

A análise dinâmica mecânica é uma técnica muito sensível a alterações micro-estruturais (não necessariamente, envolvendo, absorção/libertação de calor), como é o caso da relaxação vítrea e das sub-relaxações vítreas.

As peças consideradas foram obtidas por moldação por injeção.

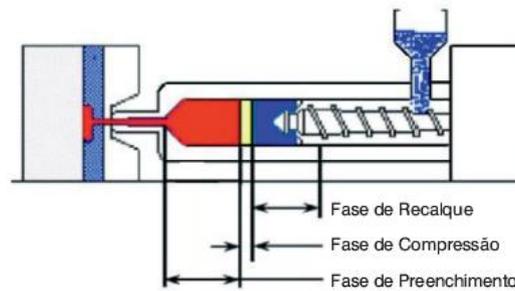


Figura 2 - Fases de moldação por injeção ^[16]

3.

Numa primeira fase deste trabalho começou-se por uma análise e recolha de informação, sobre o processo e as propriedades relevantes das matérias-primas.

Posteriormente, foi efetuada uma análise comparativa das diferenças evidenciadas por peças em conformidade com os requisitos de utilização, e peças não conformes, por causas diversas. A complexidade dos moldes utilizados e da geometria das peças produzidas (caixas), tem como consequência inevitável a anisotropia e ainda que várias propriedades físicas e mecânicas dependam do local na peça em que foram medidas, criando a necessidade prática de usar ensaios globais apropriados. Um destes ensaios, fundamental e com elevada sensibilidade, é a análise e avaliação da planidade¹ do pé das caixas.

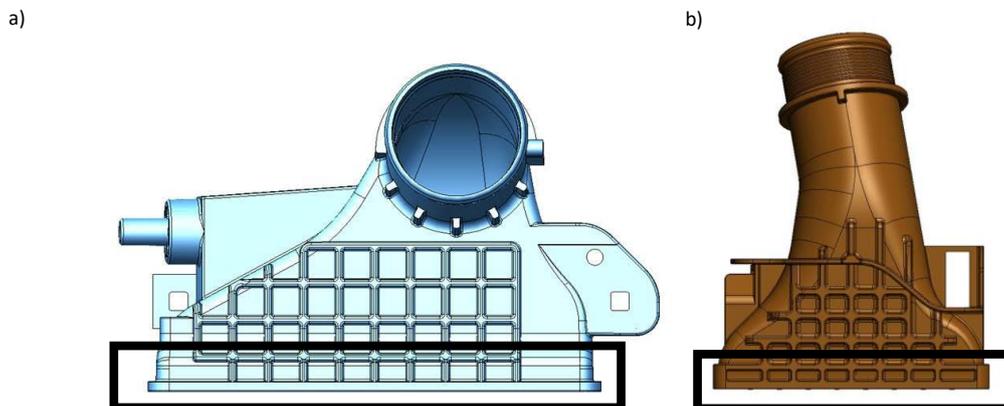


Figura 3 – a) Pé da caixa para uma peça injetada de PA46 (automóvel comercial); b) para PA66+PA6 (automóvel de passageiros)

¹ Teste de planidade: verificação da peça em termos de empenamento na linha de base da mesma.

1.2 Estrutura da Dissertação

Dividiu-se a dissertação por capítulos e subcapítulos.

Para além dos capítulos principais que apresentam um enquadramento da indústria, existem também subcapítulos destinados à obtenção de todos os conhecimentos considerados fundamentais e experimentais realizados aquando a elaboração da dissertação. A dissertação está então dividida em VII capítulos principais.

No Capítulo I, apresenta-se o enquadramento do tema escolhido para o desenvolvimento da dissertação.

No Capítulo II, apresenta-se uma breve explicação dos materiais escolhidos, materiais poliméricos, assim como algumas propriedades inerentes ao comportamento dos polímeros.

No Capítulo III, apresenta-se um exemplo de aplicação com as poliamidas em questão, bem como a explicação e conceção das mesmas.

No Capítulo IV, apresenta-se o processo de moldação por injeção realizado para a produção das peças de *intercoolers*.

No Capítulo V, abordam-se as técnicas utilizadas aquando a caracterização termomecânica do material, isto é, a importância das técnicas escolhidas DSC, DMA, medição do teor de humidade, e qual a resposta em termos qualitativos, de modo a obter um maior controlo no processo de desenvolvimento das mesmas.

No Capítulo VI, apresentam-se os casos estudados para a poliamida PA46 com 50% FV, e para o copolímero PA66+PA6 com 30% FV, comparando os dois tipos de material analisado. Apresentam-se também os resultados obtidos para o teste de secagem realizado, bem como a caracterização do processo de humedificação e desumidificação da PA46 e PA66+PA6.

Por fim, no Capítulo VII, avaliam-se as conclusões obtidas ao longo do estudo, e apresentam-se propostas futuras de trabalho de investigação

Apresentam-se de seguida alguns conceitos básicos utilizados na Ciência de Polímeros.

2.1 Características dos Materiais Poliméricos

Tal como o nome indica um polímero resulta da reação química de polimerização. Os polímeros são substâncias com elevada massa molecular, caracterizados pela repetição de um determinado grupo de átomos, formado uma cadeia. ^{[17][18]}

Podendo ser, homopolímeros ou heteropolímeros.

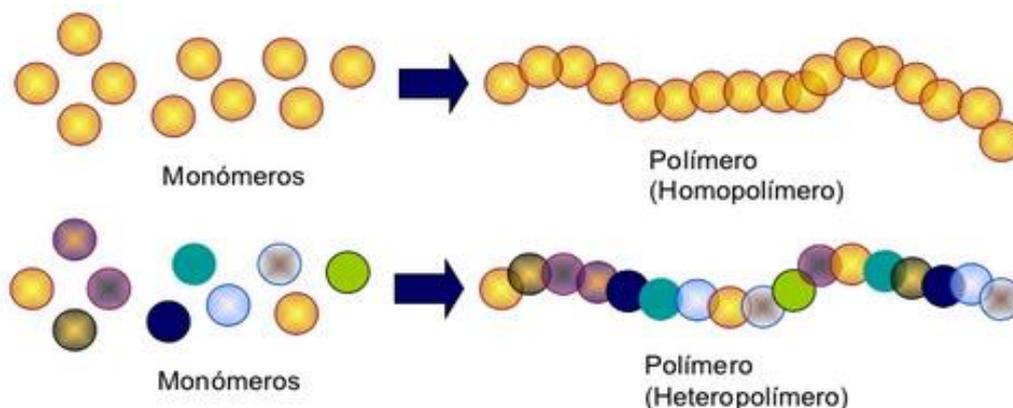


Figura 4 - Esquema simplificado de monómeros e polímeros ^[16]

Este tipo de macromoléculas, podem ser divididos em materiais naturais e sintéticos, tais como os plásticos, fibras ou borrachas. Inicialmente os polímeros sintéticos surgiram em resposta da redução dos polímeros naturais conhecidos, tais como a celulose, amido, algodão, borracha entre outros.

Como a maioria dos materiais estudados na indústria química, também os polímeros sintéticos, não são exceção, pois têm como objetivo a redução dos recursos naturais. ^[19]

Os polímeros podem apresentar-se com cadeias lineares, onde as unidades monoméricas se repetem apenas numa direção, ramificados, quando se repetem em várias direções, e reticulados, onde existem cadeias tridimensionais com ligações cruzadas.

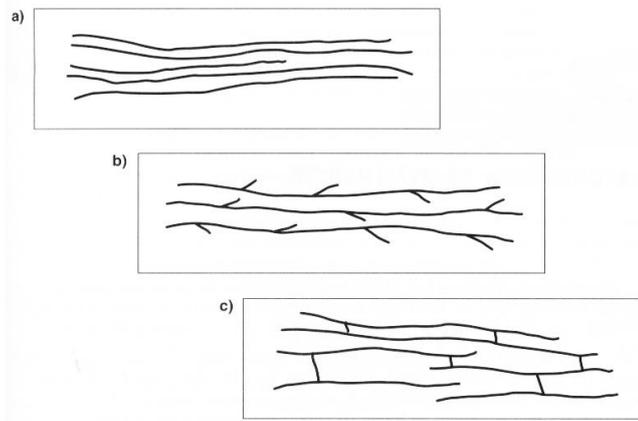


Figura 5 - Representação esquemática de cadeias poliméricas (a) lineares, (b) ramificadas e (c) reticuladas. [19]

Devido a este tipo de ramificações, existem três grandes grupos de materiais poliméricos sintéticos, classificados a partir da forma como reagem ao calor. [20]



Figura 6 - Diferentes grupos de materiais poliméricos sintéticos [25]

O processo de cristalização das cadeias poliméricas é substancialmente diferente da cristalização de átomos ou moléculas curtas. Um monocristal polimérico tem normalmente dimensões da ordem de um milímetro ou inferior. Nos polímeros capazes de cristalizar, a fração de material cristalino dificilmente ultrapassa os 70%, sendo normalmente bastante inferior, e condicionada pela história térmica do provete; o caso das poliolefinas de grande consumo

(polietileno e polipropileno) é uma exceção. Quanto à cristalinidade, os termoplásticos são classificados como amorfos (cristalinidade nula) e semi-cristalinos.^{[21] [22][23]}

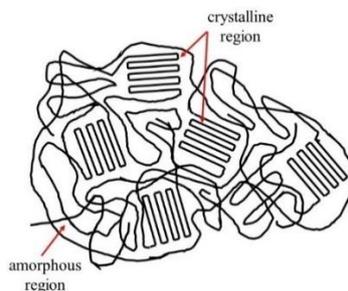


Figura 7 - Zonas cristalinas e amorfas de um polímero^[26]

É relevante não esquecer, que a cristalinidade é diretamente proporcional à taxa de arrefecimento do material, quanto mais lento for o arrefecimento, mais cristalino será o material. E ainda, que quanto maior a cristalinidade, maior será a densidade. Em geral, maior grau de cristalinidade significa maior resistência mecânica e maior a resistência ao calor e à degradação do material.^[23]

De acordo com o volume de produção, preço e desempenho, os termoplásticos, classificam-se em plásticos de uso geral (*commodities*), plásticos de engenharia (*specialities*) e plásticos de alto desempenho.

O esquema seguinte demonstra as características de cada um destes grupos e como e o se relacionam.

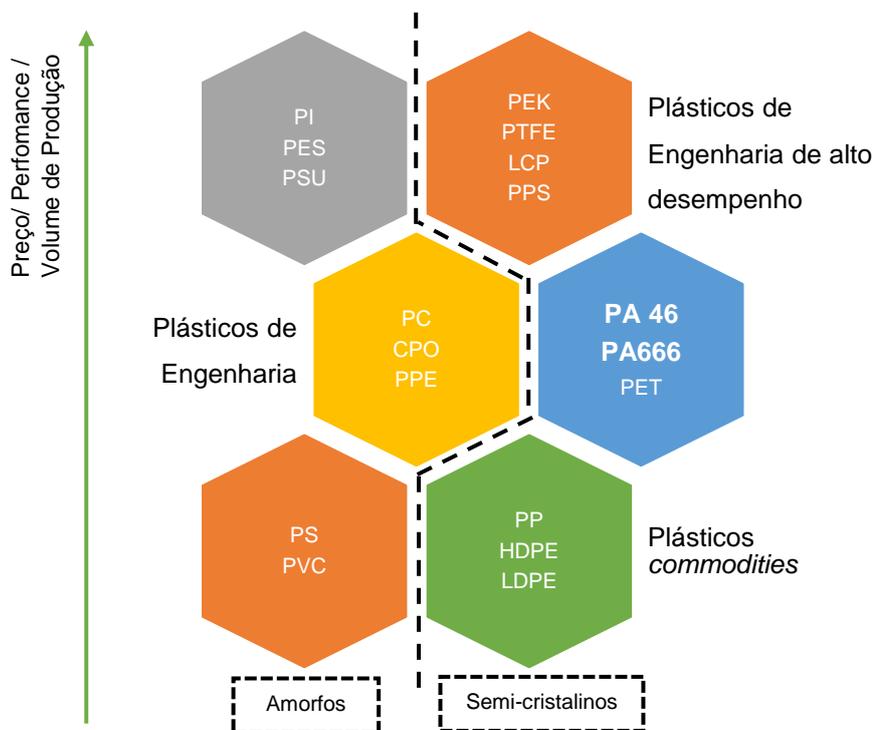


Figura 8 - Classificação de polímeros na indústria^[24]

2.2 Poliamidas

Usualmente, a nomenclatura das poliamidas designa o número de átomos de carbono presentes na diamina e no ácido dicarboxílico, por esta ordem. Assim PA-4,6, apresenta 4 carbonos na diamina (treta-metileno-diamina) e 6 carbonos no ácido dicarboxílico (ácido adípico). No caso da PA-6,6 a diamina é hexametilenodiamina e o ácido dicarboxílico é o ácido adípico. A PA-6 é o resultado da polimerização da policaprolactama e corresponde ao *nylon* original. Outra poliamida, a PA-6,6/6 ou PA-666 resulta da copolimerização aleatória de PA-6,6 e PA-6.

A presença de ligações hidrogénio entre as os grupos amida de cadeias vizinhas é a principal razão que justifica os elevados pontos de fusão cristalina das poliamidas 4,6 e 66 (ou 66 copolimerizada com poliamida 6).

As temperaturas de fusão cristalina são: T_f (PA46) = 295°C e T_f (PA66+PA6) =260°C.

As poliamidas são higroscópicas e normalmente podem absorver água até cerca de 10% do seu peso. A presença de humidade pode ser catastrófica quando se injetam poliamidas a temperaturas da ordem dos 300°C. A estas temperaturas a hidrólise da ligação amida é suficientemente rápida para causar alterações sensíveis na massa molecular média e na distribuição de massas moleculares, por sua vez a presença de vapor de água aprisionado na massa do polímero provoca a formação de defeitos de injeção tais como ocos e chupados. Não são de excluir também outras reações secundárias, em particular, a transamidação.

A presença de humidade na matéria-prima tem ainda um efeito plastificante (baixa a temperatura da relaxação vítrea) causado pela presença de moléculas de água na vizinhança dos grupos amida; isso contribui para enfraquecer as ligações hidrogénio entre grupos amida de cadeias vizinhas e produz um aumento no volume livre. Ambos estes efeitos contribuem para um aumento da mobilidade molecular (ou macromolecular).

No caso presente em que a poliamidas incorporam 30% ou 50% de fibra de vidro (curta) deve também ser considerada a possibilidade de migração das moléculas e água para a interface entre FV/PA. O conseqüente enfraquecimento da interface PA/FV é uma contribuição adicional para a perda de propriedades mecânicas (módulo, resistência à fratura, por exemplo)^{[1][52]}

2.3 Poliamidas Estudadas

Como mencionado anteriormente, as poliamidas consideradas neste estudo foram a PA46 com 50% de FV e a PA666 com 30% FV.

2.3.1 PA 46

A primeira comercialização desta poliamida foi realizada pela *DSM Polymers* em 1988. Esta poliamida é produzida por condensação do ácido adípico e tetrametilenodiamina (1,4 diaminobutano) A reação de condensação está esquematizada na Figura 10.

A cadeia da PA4,6 apresenta uma disposição simétrica dos grupos amida; a distância entre os grupos amida consecutivos é de 4 metilenos. Esta estabilização adicional da PA4,6 é uma das principais razões pelas quais o ponto de fusão (295°C) é cerca 50°C superior ao ponto de fusão da PA66. [27]

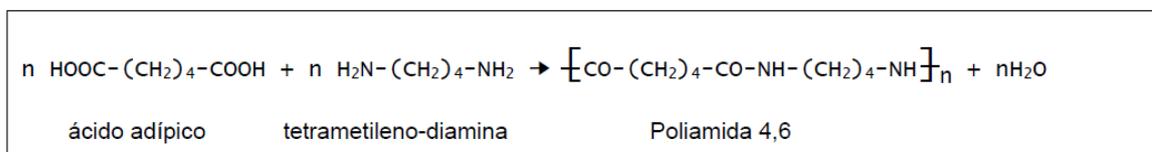


Figura 9 – Reação de condensação da PA 46[27]

De seguida apresenta-se uma tabela com as propriedades mecânicas, térmica e físicas poliamida em questão, PA4,6.

Tabela 1 - Comparação das propriedades da PA46 reforçada (50%) e não reforçada [28]

	PA46	PA46+50% FV
<i>E (antes da T_g)</i>	1,2 GPa	14,50 GPa
<i>σ_y(23°C)</i>	100 MPa	170 MPa
<i>Coefficiente Linear de Expansão Térmica</i>	8,1 x 10 ⁻⁵ /°C	5,0 x 10 ⁻⁵ /°C
<i>Absorção de Água (% de aumento de peso, saturada)</i>	3,7%	3,8%
<i>Temperatura de Deformação sob Carga (a 455 kPa)</i>	220°C	295°C

Note-se que a absorção da humidade para uma poliamida é medida pela razão entre a percentagem de peso da água na amida húmida. Se a poliamida estiver carregada com FV a quantidade diretamente mensurável é o peso da água a dividir pela massa da poliamida mais FV, como a fibra de vidro não absorve humidade a comparação dos valores da absorção de água de poliamidas não carregadas e poliamidas carregadas com FV necessita de cálculos adicionais.

Se tiver uma poliamida com 5% de humidade, essa poliamida misturada com 50% FV, o teor de humidade do compósito Poliamida + FV = 2,5%.

2.3.2 PA 66 + PA6

A primeira síntese das poliamidas, foi realizada em 1935 por Wallace H. Carothers da DuPont. [29]

A introdução de poliamidas na produção de automóveis realizou-se a partir dos anos 80 por redução de peso e consumo.

A sua estrutura molecular é caracterizada pela repetição de grupos funcionais amida (-CONH-) ao longo da cadeia polimérica intercalador por sequências de grupos metilenos (-CH₂-).

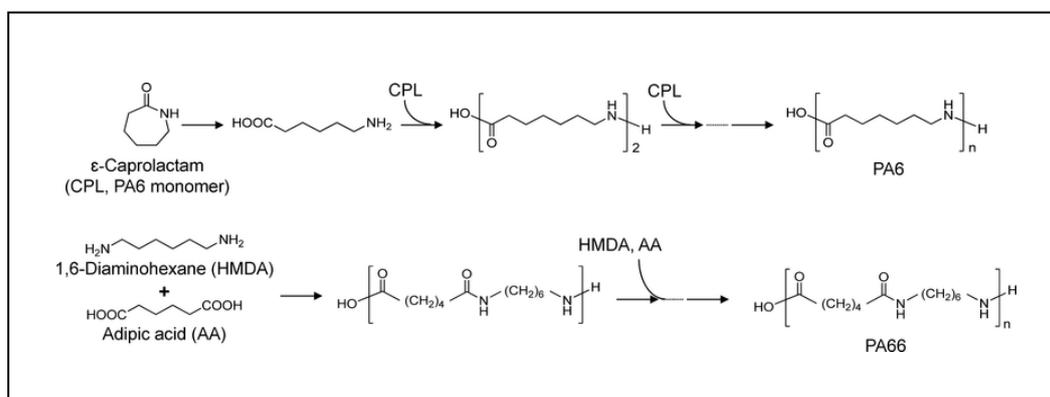


Figura 10 — Reação química de PA66 e PA6 [30]

É importante referir que uma poliamida do tipo “AB”, é designada por um grupo amina, “A”, e um grupo ácido, “B”. Assim a PA 6, corresponde à poli(ε-caprolactama), uma vez que tem seis átomos de carbono entre os átomos de azoto do grupo amina. Esta poliamida é obtida pela polimerização hidrolítica de ε -caprolactama.

Por outro lado, a poliamida do tipo “AABB”, e seguindo o raciocínio lógico anteriormente descrito, é definida por diaminas e diácidos. Primeiramente representa-se o número de carbonos das diaminas e de seguida o número de carbonos dos diácidos, como é o caso da PA66. Esta poliamida é obtida por condensação de hexametilenodiaminas e de ácido adípico, devido a ter seis átomos de carbono entre os átomos de azoto dos dois grupos amins e seis átomos de carbono no diácido.

Analisou-se a poliamida, PA66+PA6, que é um copolímero aleatório de PA66 com a PA6, à qual adicionou-se 30% de fibra de vidro. [31] [32] [33]

De seguida apresenta-se uma tabela com as propriedades mecânicas, térmica e de processamento da poliamida, PA6 e PA66.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas, térmicas e de processamento da PA6 e 66[31] [34]

		PA6	PA66
<i>Módulo Elástico, E, antes da Tg (tração com 0,2% de teor de H₂O)</i>		3GPa	2-3 GPa
<i>Tensão de Cedência, σ_y</i>	23°C	83 MPa	81 MPa
	80°C	50 MPa	52 MPa
<i>Rigidez</i>		1,6 GPa	2 GPa
<i>Dureza (Rockwell)</i>		R119	R120
<i>Coefficiente Linear de Expansão Térmica</i>		8-8,3 x10 ⁻⁵ /°C	8,0 x10 ⁻⁵ /°C
<i>Absorção de Água (% de aumento de peso, saturada)</i>		8,5 – 10%	8,5 %
<i>Temperatura de Fusão (T_f)</i>		210-220°C	255-265°C
<i>Temperatura de Injeção</i>		227-288°C	260-327°C
<i>Contração Linear no Molde</i>		0,003-0,015 cm/cm	0,007-0,018 cm/cm

É relativamente fácil se a poliamida 66,6 resulta de uma mistura de duas poliamidas PA66+PA6 ou de um copolímero aleatório de PA66+PA6 numa mesma cadeia.

Na mistura de PA66+PA6 observam-se dois picos de fusão na curva de DSC, ao passo que no copolímero aleatório a cristalinidade será reduzida (mais ou menos reduzida quanto maior for o teor do componente minoritário) e eventualmente só se observa um pico de fusão cristalina.

Os componentes presentes nos *intercoolers* têm de resistir mecânica e termicamente a uma larga gama de pressões e temperaturas, nomeadamente, 0-400 kPa, e -10 a 220°C. Isso consegue-se reforçando as poliamidas com fibras de vidro curtas, com teores entre 20 a 50%.

Na tabela seguinte, apresenta-se uma comparação entre a poliamida reforçadas e não reforçada^[35].

Tabela 3 - Comparação das propriedades da PA666 reforçada (30%) e não reforçada

	PA666	PA666+30% FV
<i>E (antes da T_g)</i>	2-3GPa	8 GPa
<i>σ_y (23°C)</i>	81MPa	160 MPa
<i>Coefficiente Linear de Expansão Térmica</i>	8,0 x 10 ⁻⁵ /°C	2,8 x 10 ⁻⁵ /°C
<i>Absorção de Água (% de aumento de peso, saturada)²</i>	8,5%	5,6 %
<i>Temperatura de Deformação sob Carga (a 455kPa)</i>	200°C	254°C

² Mesma nota que a da Tabela 1.

Capítulo III. Exemplo de aplicação

O intercooler está localizado entre o compressor e o motor, arrefece o ar comprimido proveniente do turbo antes de este entrar nos cilindros evitando a detonação prematura da mistura combustível. O arrefecimento torna o ar mais denso, permitindo assim uma admissão superior de oxigénio, aumentando a potência como o binário.^[11]

Através do *intercooler* consegue-se que a temperatura do ar de admissão baixe, cerca de 60°C, com um ganho de energia de cerca de 10-15% em comparação com um motor unicamente sobrealimentado sem o mesmo.^[12]

Existem dois grandes tipos de *intercoolers*:

- Ar/ar: neste tipo o ar comprimido permuta o seu calor com o ar externo
- Ar/água: neste tipo, o ar comprimido permuta o seu calor com um líquido que pode ser refrigerado por um radiador, ou, em algumas aplicações, com o gelo num depósito localizado dentro do carro^[14]

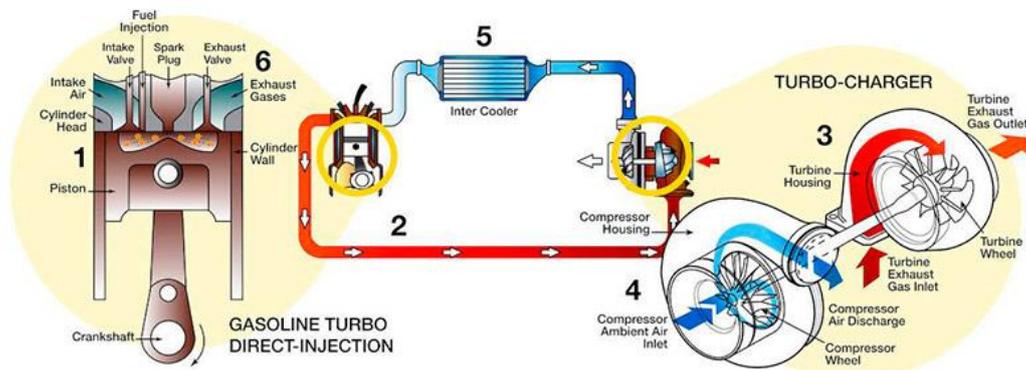
Neste caso o *intercooler* considerado, foi o a ar/ar.

Estes encontram-se em carros com turbo, pois usualmente, o turbocompressor é arrefecido com óleo que circula enquanto o motor está em funcionamento. Se este sair abruptamente, após um uso intensivo e o turbocompressor estiver a elevada temperatura, o óleo arrefece o tubo do compressor ficando estagnado, provocando um aumento da temperatura. Com o aumento de temperatura possivelmente o óleo irá começar a carbonizar, provocando uma diminuição da sua capacidade de lubrificação. Por consequência, o tempo de vida útil do turbocompressor diminui^[11]. Assim, com o arrefecimento dos gases é possível, diminuir drasticamente a emissão de CO₂ e aumentar a potência, obtendo-se bons resultados para motores onde seja necessário um pouco de energia extra, como no caso da competição de Fórmula 1. Por outro lado, existe uma diminuição do consumo de combustível aliado a uma menor contribuição para os níveis de poluição no ar.

Como todos os materiais/peças que constituem um automóvel, também o *intercooler* está sujeito a imposições por parte dos fabricantes de automóveis, nomeadamente em relação ao seu peso. Esta diminuição é de difícil conjugação com os crescentes aumentos de pressão e temperatura, que se refletem em espessuras maiores e/ou maiores dimensões.

Com o intuito de responder ao mercado, de modo a manter o peso sob controlo, a empresa JDeus® recorre às poliamidas de alto desempenho, para o fabrico de componentes de *intercoolers*. Em geral, o *intercooler* apresenta um componente central designado de ninho, cuja a principal função é a permuta de calor, em cada uma das extremidades do ninho são incorporados dois componentes, normalmente designados por “caixas” (de entrada e saída), que fazem a ligação entre o compressor e o ninho, e entre o *intercooler* e o motor. Estas caixas são fabricas em poliamida de alto desempenho.

De seguida apresenta-se um esquema simplificado do funcionamento.



- 1 INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL
- 2 GASES DE ESCAPE
- 3 TURBINA
- 4 COMPRESSORA
- 5 INTERCOOLER
- 6 AR COMPRIMIDO ENTRA PARA O MOTOR



Figura 11 - Esquema simplificado de um intercooler [15]

3.1 Projeto e concepção de peças

Este projeto realizou-se em cooperação com a empresa JDeus®, que entre outras coisas produz componentes de *intercoolers* (as “caixas”). Dado o elevado grau de exigência da indústria automóvel, relativamente à performance dos componentes utilizados, torna-se conveniente ao industrial transformador dispor de informação suficientemente detalhada das propriedades das matérias-primas utilizadas por forma a poder satisfazer os requisitos do cliente, neste caso a indústria automóvel.

No caso presente a produção anual de “caixas” é de quase 4 milhões de peças por ano.^[8]

Este incidiu primordialmente na análise dos efeitos do teor da humidade presente na matéria-prima, na qualidade do produto injetado.

O processo desenvolvido, moldação por injeção, é tanto melhor, quanto melhor for a produção do molde desejado, isto porque existe uma matriz infinita de possíveis formas. Para o mesmo produto, pode existir uma grande variedade de possíveis projetos de moldes e construções, de acordo com a especificação de produção e o estado de sofisticação aplicado ao projeto do molde e método de manufatura. Para a obtenção do molde desejado é necessário ter em conta dois diferentes fatores, o polímero e o aparelho utilizado.^[9]

Capítulo IV. Processo de Moldação de Injeção de Polímeros

Como referido nos capítulos anteriores, as peças foram obtidas através do processo de moldação por injeção.

Um equipamento de moldação por injeção é constituído por duas unidades: a unidade de injeção (tremonha, parafuso, cilindro) e a unidade de fecho (molde, barras de abertura/fecho). Os motores mais modernos podem ser servo-hidráulicos ou eléctricos.

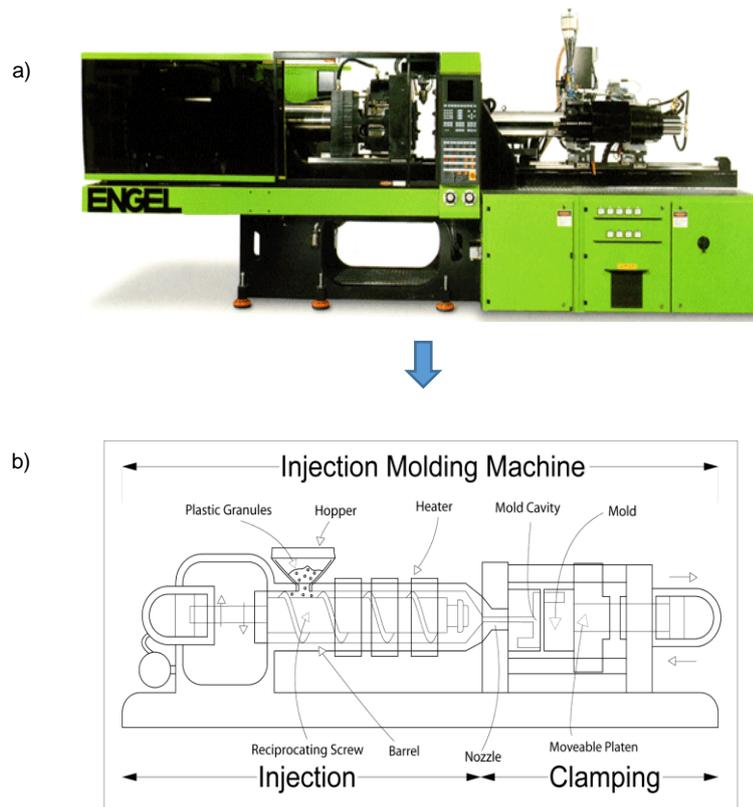


Figura 12 - a) Aparelho de moldação por injeção utilizado na JDeus[®] [36]; b) Esquema interno das diferentes fases [37]

A primeira unidade aquece, funde e mistura as *pellets* do polímero por ação da rotação do parafuso. O material fundido que se acumula numa câmara situada na extremidade do parafuso, é seguidamente injetado no molde, usando o parafuso como êmbolo. A superfície do molde encontra-se arrefecida a uma temperatura dada; durante o enchimento do molde, a

posterior compactação, e até à abertura do molde, o material injetado é arrefecido até uma temperatura tal que consiga sustentar por si a forma geométrica gerada no molde. Dá-se então a abertura do molde e a peça moldada é ejetada. Durante o arrefecimento no molde dá-se o recuo do parafuso na unidade de injeção, e o conseqüente enchimento da câmara de injeção que irá encher o molde no ciclo seguinte ^[38] (Figura 14).

Este processo permite a produção de peças com grande precisão e margens de erros muito pequenas. Esta precisão é alcançada com a elaboração de moldes específicos e, utilizando o plástico adequado ao produto que se deseja produzir.

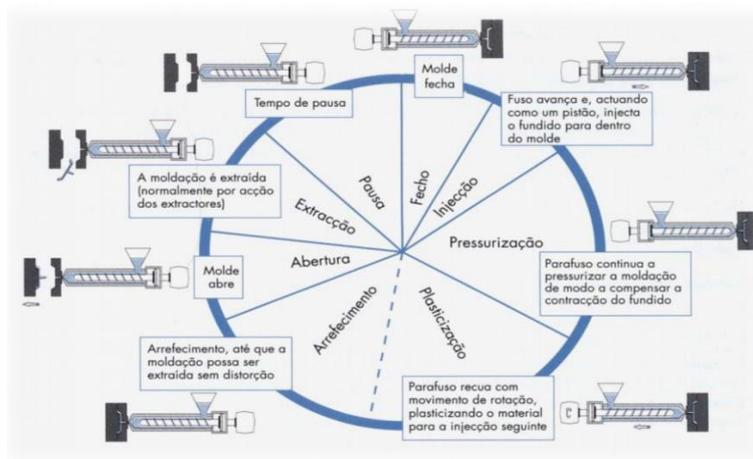


Figura 13 - Ciclo de injeção ^[39]

A figura seguinte demonstra as peças estudadas e obtidas por injeção.

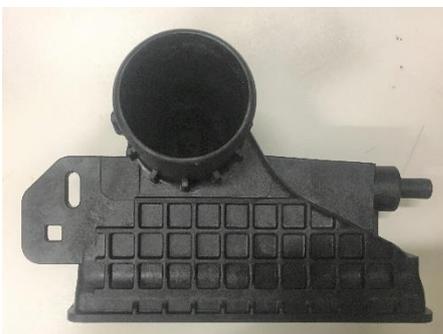


Figura 14 - Peça Injetada de PA46 (automóvel comercial)



Figura 15 - Peça injetada de PA666 (automóvel de passageiros)

4.1 Variáveis de Processo

As injetoras utilizadas na JDeus®, possuem no mínimo, cinco zonas de aquecimento, com controlo de temperatura individual, os quais devem ser, periodicamente, calibrados, com o intuito de manter a precisão das temperaturas necessárias ao longo do processo.

De modo a obter os resultados projetados para os moldes, é necessário manter sob controle algumas variáveis: ^[40]

- ✓ Pressões (injeção, compactação e contra-pressão);
- ✓ Temperaturas (cilindro, massa e molde);
- ✓ Percurso do parafuso;
- ✓ Volume de injeção;
- ✓ Velocidade de injeção;
- ✓ Rotação do parafuso;
- ✓ Temperatura do molde.

- **Pressão de injeção**

A pressão de injeção é a pressão no bico da injetora durante a injeção.^[40]

- **Pressão de Compactação**

A pressão de compactação atua após o enchimento do molde, e visa provocar um enchimento secundário do molde durante o início do arrefecimento na cavidade do molde e antes da solidificação do jito..^[40]

- **Força de fecho**

A força de fecho mantém o molde fechado durante a injeção. As rebarbas são defeitos típicos de situações de deficiente fecho do molde. Para evitá-los a força de fecho tem de ser superior ao produto da pressão de injeção pela área projetada do molde.

- **Contra-Pressão**

A contra-pressão controla o retorno do parafuso após a injeção com o consequente enchimento da câmara associada ao bico de injeção..^[40]

- **Velocidade de Injeção**

A velocidade de injeção é a velocidade axial do parafuso, servindo como êmbolo, durante a injeção. Corresponde ao quociente entre o curso do parafuso e o tempo de injeção, e mede com boa aproximação o tempo de preenchimento da cavidade do molde pelo material fundido. Portanto, quanto maior a velocidade de injeção, menor será o tempo de preenchimento da cavidade. [40]

- **Velocidade de rotação do parafuso**

Quanto maior for o número de rotações por minuto (RPM) do parafuso, maior será a homogeneização do material e mais rápida poderá ser a etapa de dosagem do material. [40]

- **Temperatura do Molde**

A temperatura da superfície da cavidade do molde é controlada por uma circulação de água ou de óleo através de um conjunto de canais no interior do molde, e a uma temperatura bem definida e controlada. A temperatura do molde condiciona o processo de arrefecimento do polímero na cavidade do molde. [40]

4.2 Injeção de Poliamidas

No tratamento das poliamidas é importante ter em consideração a sua grande afinidade em absorver água, pois esta é um dos grandes inimigos aquando a formação do molde.

Para evitar este problema, as *pellets* da poliamida a fundir devem estar isentas de teor de humidade. O cilindro da máquina de injeção deve ter um gradiente de temperatura ao longo do seu comprimento e o bico de injeção, tem de ter um desenho especial, já que a viscosidade das poliamidas nas temperaturas de processamento é baixa.

As *pellets* do polímero PA46 e da liga PA66+PA6 reforçada com FV devem ser secas a uma temperatura de aproximadamente 80°C, a temperatura do fundido pode variar de 280 a 320 e 305°C respetivamente, a temperatura do molde pode variar de 120-160 e 50 a 80°C e a pressão de injeção de 70 a 140 MPa.

A percentagem de cristalinidade das poliamidas varia muito com as condições de processamento, quanto mais lento for o arrefecimento mais cristalinidade a peça terá. É também adicionado um agente desmoldante para facilitar a remoção da peça da cavidade do molde.

4.2.1 Propriedades Mecânicas

Segundo a mecânica clássica, as propriedades mecânicas dos sólidos elásticos são descritos pela *Lei de Hooke*:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad [3.1]$$

Em que E designa-se como módulo de *Young*.

Esta lei, menciona que ao ser aplicado uma tensão, σ , no material, existe uma deformação proporcional à tensão, sendo a mesma independente da velocidade de deformação, e quando é retirada o material recupera a sua forma inicial.

Já as propriedades dos líquidos são descritas pela *Lei da Viscosidade de Newton*. Quando um fluido Newtoniano é sujeito a uma tensão, não consegue sustentar deformações, traduzindo-se num escoamento viscoso.

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad [3.2]$$

Em que η representa o coeficiente de viscosidade.

As propriedades mecânicas das poliamidas estão entre um comportamento de um sólido elástico e de um líquido viscoso. Por este motivo a aplicação de uma tensão durante um grande intervalo de tempo provoca um escoamento viscoso (isto é, uma deformação permanente nos polímeros), já a aplicação de uma tensão num curto intervalo de tempo provoca uma resposta elástica, como tal é designado de comportamento viscoelástico

Inevitavelmente, verificam-se alterações no módulo de elasticidade, E , e no coeficiente de viscosidade, η . [41]

A Figura seguinte (fig 17) mostra curvas resultantes de ensaios de tração exibindo os diferentes tipos de comportamento usualmente considerados.

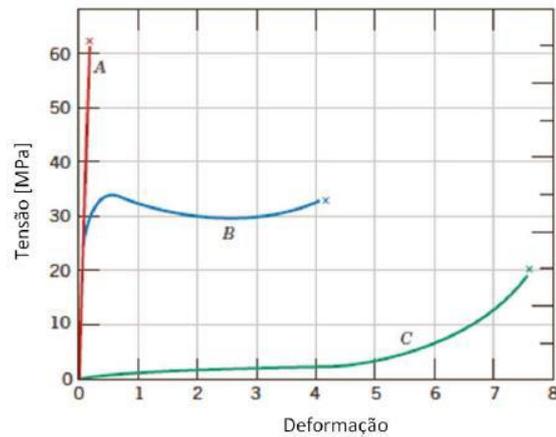


Figura 16 - Comportamento mecânico de materiais plásticos. A curva A representa o comportamento frágil; a curva B representa o comportamento dúctil e a curva C o comportamento muito elástico^[42]

Para os materiais estudados, isto é, os materiais poliméricos reforçados com fibra de vidro, as propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com o eixo da orientação das moléculas do polímero e o eixo em que é aplicado o esforço sobre as mesmas, provocando fenômenos de deformação e tensão. Isto é, quando mais aleatória for a orientação das moléculas, mais fraca é a ligação.

Como as poliamidas têm uma força de ligação mais elevada entre átomos da mesma cadeia do que as ligações entre cadeias vizinhas ficam orientadas perpendicularmente ao eixo onde é aplicado o esforço, sendo designadas de isotrópicas. Quando reforçados com fibra de vidro, as moléculas têm a mesma força de ligação com todas as cadeias, passando a designarem-se de materiais anisótropos.

Com isto, a orientação das moléculas reforçadas adquire uma orientação paralela ao eixo do esforço, sendo, portanto mais rígidas, como se pode ver na figura seguinte.^[43]

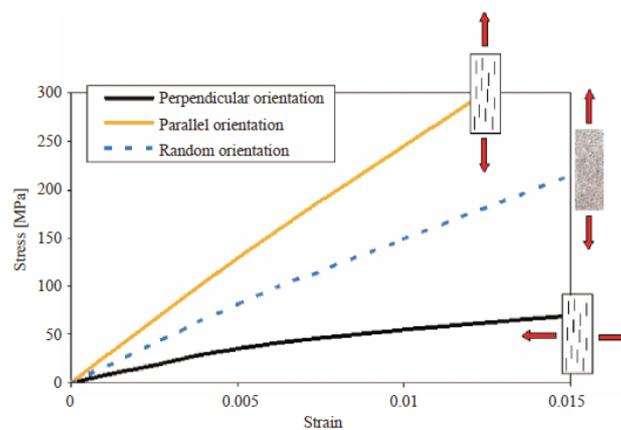


Figura 17 - Gráfico tensão-deformação para a extensão aplicada na direção paralela e perpendicular à direção das fibras^[43]

Para a controlar a precisão dimensional exigida por este tipo de indústria, é necessário controlar o enchimento do fundido na cavidade do molde, pois quando o polímero é injetado, existe uma fonte de fluxo que faz com que o fundido solidifique primeiramente nas paredes e só depois no núcleo, Figura 19. Este fluxo origina um alinhamento das fibras paralelo à direção de enchimento do molde nas zonas junto das paredes, e uma orientação transversal no núcleo.

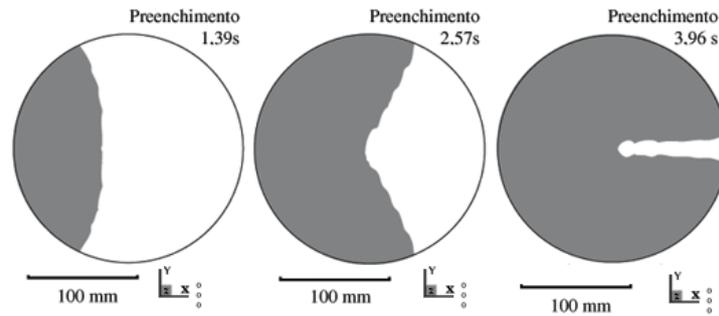


Figura 18 - Gradiente de solidificação [44]

Este tipo de estrutura caracteriza as peças reforçadas com fibras e moldadas por injeção.

As peças caracterizadas têm diferentes percentagens de reforço de FV, umas são de 30% e outras de 50%. Para além dos testes padrão da fábrica, realizou-se a calorimetria diferencial por Varrimento, análise dinâmica e mecânica.

5.1 Calorimetria Diferencial por Varrimento (DSC)

Com o uso desta técnica é possível obter informação sobre alterações estruturais nos diferentes compostos com a evolução da temperatura, através dos seus picos característicos de mudanças de fase, como a fusão cristalina (T_f), registando a energia necessária, ou seja, o fluxo de calor, em função do tempo ou da temperatura quando os provetes são aquecidos gradualmente.

5.1.1 Técnica de Operação/Funcionamento

Utilizou-se um DSC de cavidade simples, *DSC 2920 Modulated da TA Instruments*, onde a cápsula contendo a amostra e a cápsula de referência, usualmente vazia, são programadas individualmente para um aquecimento monitorizado por sensores de temperatura, geralmente termopares.

As transições exotérmicas, como a cristalização, libertam calor provocando um aumento de temperatura na cápsula de referência, resultando numa temperatura diferencial positiva (elevação da curva), enquanto que as transições endotérmicas, como a fusão cristalina, absorvem calor, o que provoca que aconteça o inverso na cápsula referência, provocando uma temperatura diferencial negativa (depressão da curva).

Resumidamente neste tipo de forno é medida a diferença entre a temperatura da cápsula da amostra e da cápsula de referência, calculando a maior ou menor quantidade de fluxo de calor

necessária a fornecer a uma das cápsulas para anular essa diferença de temperatura, esquema representado na figura seguinte. [45]

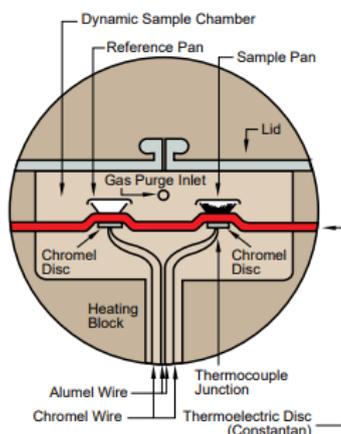


Figura 19 - Esquema da célula de DSC

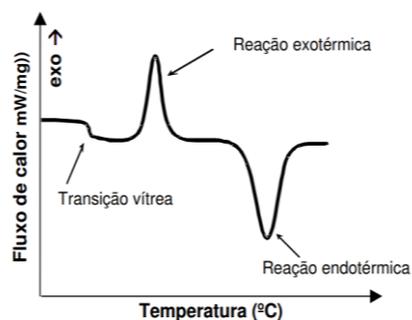


Figura 20 - Visualização dos diferentes tipos de transições

5.1.2 Procedimento Experimental

Primeiramente é medida a massa da cápsula de alumínio vazia, 21,3 mg, de seguida insere-se a amostra/provete dentro da cápsula. Esta é vedada, e medido o peso novamente. A diferença entre as duas massas, é a massa da amostra. De seguida, são colocadas no forno do DSC a cápsula de alumínio com a amostra e a cápsula de referência vazia.

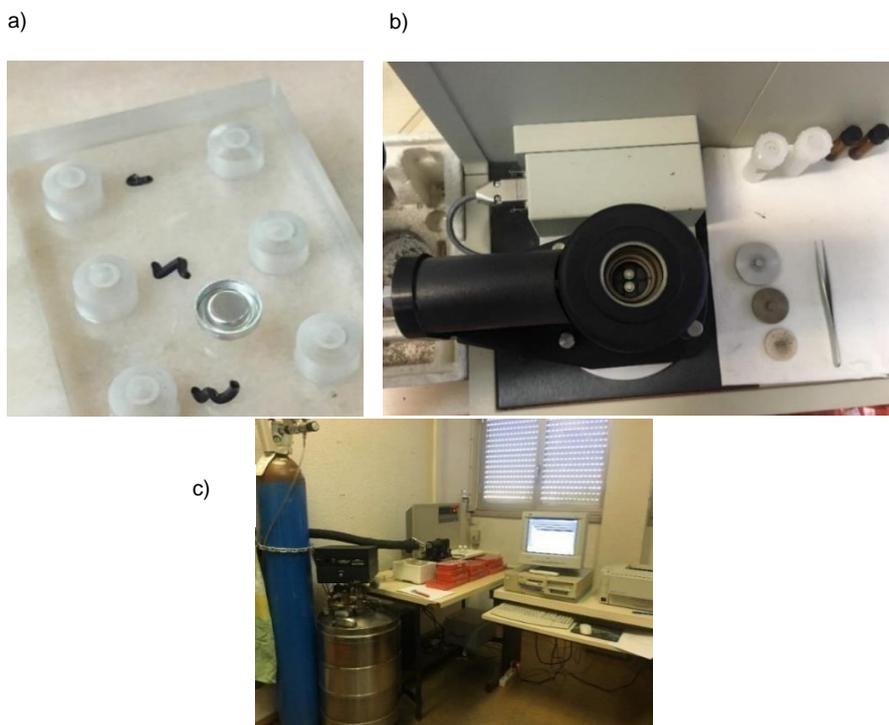


Figura 21 – a) Cápsula; b) Cápsulas de referência e com a amostra; c) Aparelho usado para os ensaios de DSC 2920 Modulated da TA Instruments

As tabelas seguintes mostram os parâmetros de funcionamento dos ensaios, bem como as especificações da célula do forno onde se inserem as cápsulas de amostra e de referência.

Tabela 4 - Parâmetros de funcionamento dos ensaios de DSC

Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Gás de Purga
0	350	10	Hélio

Tabela 5 - Especificações da célula do forno do DSC 2920 Modulated DSC da TA Instruments, onde se inserem as cápsulas de amostra e referência

Massa (kg)	Volume (cm ³)	Gama de Temperaturas (°C)	Repetibilidade da Temperatura (°C)	Sensibilidade Calorimétrica (μW)	Ruído da Linha de Base(μW)	Massa da amostra (mg)	Gama de Temperatura para a cápsula de Alumínio (°C)
1,7	2	23-725	+/- 0,1	0,2	0,1	0,5-100	180-600

5.2 Análise Dinâmica - Mecânica (DMA)

Com esta técnica é possível determinar as propriedades termomecânicas dos materiais de forma rápida e eficiente, utilizando uma pequena quantidade de amostra. Esta técnica mede propriedades tais como, módulo elástico e módulo viscoso em função da temperatura, frequência ou tempo.

Esta medição é feita por ação da variação da temperatura, onde é possível observar as transições térmicas do material, como a transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f), e relacionar a estrutura de cada peça com as suas propriedades viscoelásticas.

As propriedades viscoelásticas³ são usualmente apresentadas como a variação das componentes elástica (E') e dissipativa (E'') do módulo viscoelástico complexo (E), e da tangente δ (coeficiente de amortecimento) em função da temperatura. [46]

Os provetes de cada amostra foram sujeitos a uma variação de temperatura entre -20 e 250°C, recorrendo a um arrefecimento com azoto líquido, de modo a que fossem observadas as

³ Viscoelasticidade dos polímeros está associada à capacidade destes materiais armazenarem e dissiparem energia simultaneamente, durante uma tensão mecânica.

transições possíveis e o comportamento mecânico e viscoelásticos nas condições limites de utilização do material. [46] [47] [48]

5.2.1 Técnica de Operação/Funcionamento

Aplica-se uma tensão oscilante na amostra de maneira a criar uma série de curvas tensão-deformação numa determinada frequência (ω), durante um determinado período de tempo (t). A deformação, isto é o deslocamento do gráfico, e a amplitude resultante da força aplicada são medidos para que se possa calcular os módulos elástico e viscoso do material.

O comportamento viscoelástico é definido pelo módulo de armazenamento (E'), calculado em cada ciclo de tensão necessária para resultar uma deformação, enquanto que a região viscosa é dada pelo módulo de perda (E''), calculado a partir da diferença da fase entre a tensão e deformação resultante.

Nesta técnica, como a força aplicada é de forma sinusoidal, o módulo pode ser expresso como uma componente em fase – módulo de armazenamento, e uma componente em quadratura – módulo de perda.

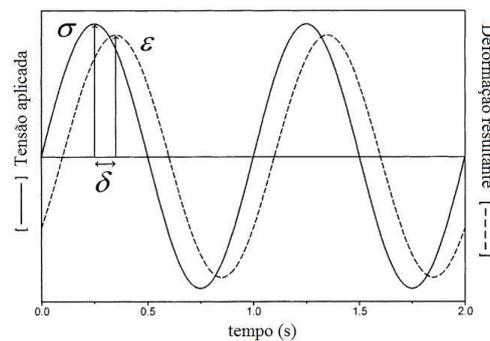


Figura 22 - Tensão (ζ), deformação (ϵ) e ângulo de defasagem (δ) de uma análise dinâmico-mecânica [46]

O módulo complexo tem dois componentes, a parte real e a parte imaginária. Podendo ser representado por:

$$E^* = E' + iE'' \quad [4.1]$$

Assim E^* designa o módulo complexo de tensão ou extensão e $i = \sqrt{-1}$.

A razão entre ambos, módulo de perda e módulo de armazenamento, resulta na tangente δ (*damping* ou “*amortecimento*”), a qual mede a energia de dissipação do material.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [4.2]$$

O ângulo δ , é o ângulo de defasamento entre a tensão aplicada e a deformação resultante, como se pode verificar pela figura seguinte.

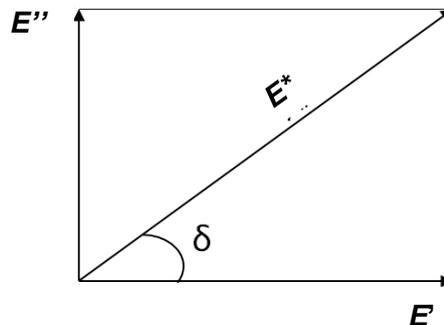


Figura 23 - Demonstração do ângulo δ [46]

A tangente δ , é o fator de perda de energia dissipada por calor, resultante da aplicação de força e/ou deslocamento oscilatório do material, indicando a qualidade do mesmo em absorver energia. Assim, quando maior for a intensidade do pico da $\tan \delta$, maior será a diferença entre tensão dinâmica aplicada e a deformação dinâmica resultante, indicando um material onde a resposta viscosa predomina à elástica.

O módulo de armazenamento (E'), tal como mencionado anteriormente, é definido pelo quociente entre a tensão em fase e a deformação, podendo ser determinado em função do tempo ($E'(t)$) ou da frequência aplicada ($E'(\omega)$). Tal como o nome indica, é uma medida de energia absorvida/armazenada, reversível e corresponde a uma resposta elástica do material, pois a energia absorvida é recuperada em cada ciclo de carga ou frequência com uma amplitude de tensão igual.

O módulo de perdas (E''), também como mencionado anteriormente, mede a energia dissipada ou perdida na forma de calor, é definido como sendo a tensão a 90° , com a deformação dividindo pela mesma. Ao contrário do módulo de armazenamento é uma medida irreversível e corresponde à resposta viscosa.

Relacionando ambos, obtém-se:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = E^* \cos \delta \quad [4.3]$$

Ajustando os módulos anteriores com a $\tan \delta$, em função da temperatura, é possível analisar as transições dos materiais, pela observação dos picos característicos.

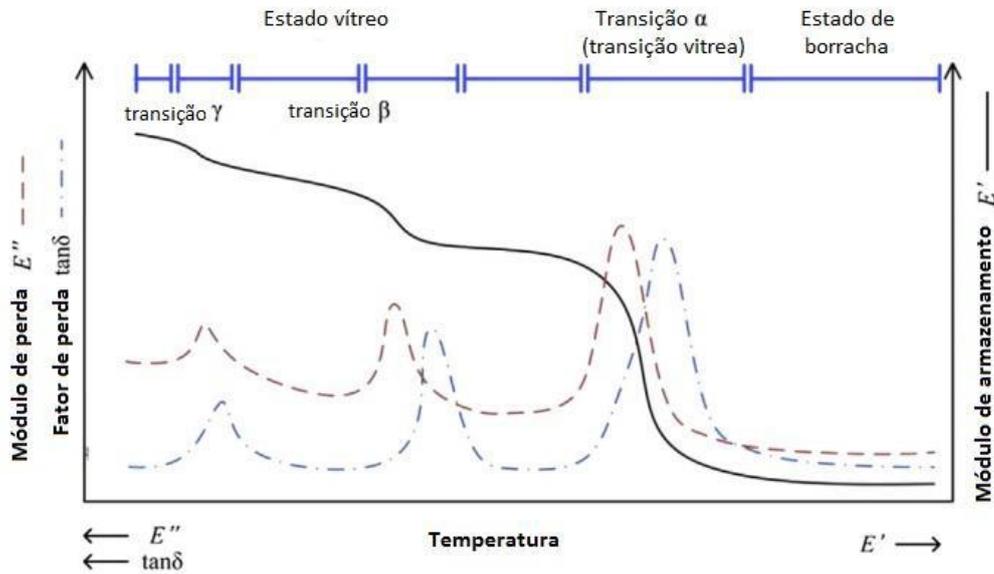


Figura 24 - Curva típica das propriedades dinâmico-mecânicas (E' , E'' e $\tan \delta$) de um polímero em função da temperatura, obtida com os resultados da técnica de DMA^[46]

Assim, verifica-se que com o aumento da temperatura, o material passa de um estado vítreo para um estado elástico (elastômero).

As primeiras relaxações observadas, na Figura 25, são chamadas de transição γ e transição β , que estão relacionadas com as relaxações de ramificações e grupos laterais das cadeias poliméricas (β), podem também estar relacionadas com movimentações de outros pequenos segmentos das cadeias que envolvam pelo menos quatro átomos de carbono (γ). De seguida, verifica-se uma rápida queda nos valores de E' e, paralelamente, aparece um pico na curva de E'' e de $\tan \delta$, a essa transição dá-se o nome de *transição α ou transição vítrea* (T_g).^[46]

[48] [49] [50]

Existem alguns módulos de operação de uma célula DMA que estão representados na Figura seguinte.

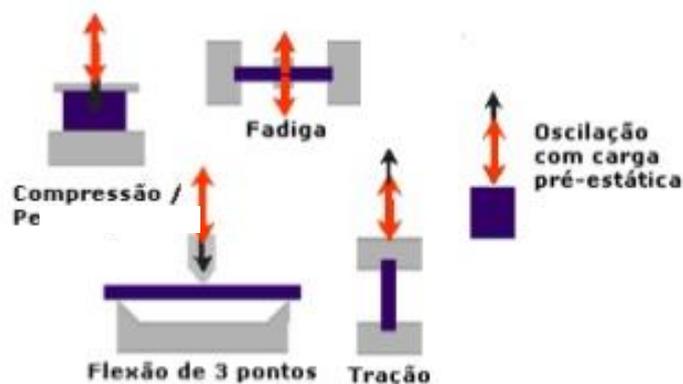


Figura 25 – Módulos de operação de uma célula de DMA^[51]

<p><u>Flexão em 3 pontos</u></p> <p>A amostra é suportada em três pontos, dois na extremidade e no centro. Pelo ponto central aplica-se uma tensão segundo as análises térmicas.</p>	<p><u>Oscilação com pré-carga estática</u></p> <p>Compressão com pré-carga estática. A carga máxima de compressão ocorre no ponto máximo inferior da oscilação e a carga mínima da compressão no ponto máximo superior.</p>
<p><u>Compressão</u></p> <p>Aplica-se uma determinada tensão, de cima para baixo, numa superfície plana de uma amostra</p>	<p><u>Fadiga</u></p> <p>Fixam-se as extremidades da amostra, e aplica-se uma determinada tensão oscilatória, medindo o comportamento do material em função da oscilação e da temperatura (número de ciclos), podendo ou não quebrar por fadiga.</p>
<p><u>Tração</u></p> <p>Utiliza-se em filmes finos. Prende-se a parte inferior da amostra e a parte superior é fixa à haste.</p>	

5.2.2 Procedimento Experimental

Os provetes foram retirados do material já processado, ou sejam das “caixas” dos *intercoolers*.

Os provetes foram preparados com as seguintes dimensões: 50mm de comprimento, 10mm de largura e 4mm de espessura: Na preparação é importante ter em conta que devido a serem termoplásticos fundem aquando são cortados devido ao atrito na lamina.

Depois de cortados foram analisados no aparelho *DMA 242 D da NETZSCH Leading Thermal Analysis* presente no DEQ da Universidade de Coimbra. Os provetes foram analisados por flexão em 3 pontos, tal como demonstrado nas figuras seguintes.



Figura 26 - Aparelho utilizado para os ensaios de DMA 242 D da NETZSCH Leading Thermal Analysis

As tabelas seguintes, mostram os parâmetros de funcionamento dos ensaios, bem como as especificações do aparelho.

Tabela 6 - Parâmetros de funcionamento dos ensaios de DMA

Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Gás de Arrefecimento
-20	250	2	N ₂

Tabela 7 - Especificações da célula do forno do DMA 242 D da NETZSCH Leading Thermal Analysis

Intervalo de Aquecimento (°C)	-170 a 600
Taxa de Aquecimento (K/min)	0,01 a 20
Intervalo de Frequência (Hz)	0,01 a 100
Intervalo de Força Máxima (N)	24 (12 estático e 12 dinâmico)
Intervalo de Força de alta resolução (N)	8 (4 estático e 4 dinâmico)
Amplitude de deformação controlada (mM)	± 240
Deformação estática (mm)	Até 20
Intervalo de Módulo (MPa)	10 ⁻³ a 10 ⁶
Intervalo de amortecimento (tan δ)	0,005-100
Taxa de Aquecimento (°C/min)	2
Taxa de Arrefecimento (°C/min)	2

Capítulo VI. Apresentação e Discussão de resultados

Neste capítulo apresentam-se os casos estudados para as ligas poliméricas PA66+PA6 com 30% FV, e PA46 com 50% FV, isto é, os seus resultados e comportamento a nível mecânico correspondentes às poliamidas.

6.1 DSC

Primeiramente são apresentadas as curvas obtidas por DSC, para as diferentes poliamidas, antes e depois da secagem.

A secagem foi realizada num período de 4-8h para a PA46 e 2-4h para a PA66+PA6, a 80°C. Estas curvas foram analisadas no programa *Universal Analysis 2000 TA Instruments*.

Na Tabela 8, são descritos os provetes analisados.

Tabela 8 - Descrição dos provetes analisados por DSC

Sigla	Data	Poliamida
AS – Antes do Secador	18.05.2018	PA46
DS – Depois do Secador	18.05.2018	PA66+PA6

Os provetes foram todas analisadas pelo *DSC 2920 Modulated DSC da TA Instruments*, presente no Instituto Superior Técnico.

6.1.2 PA 46

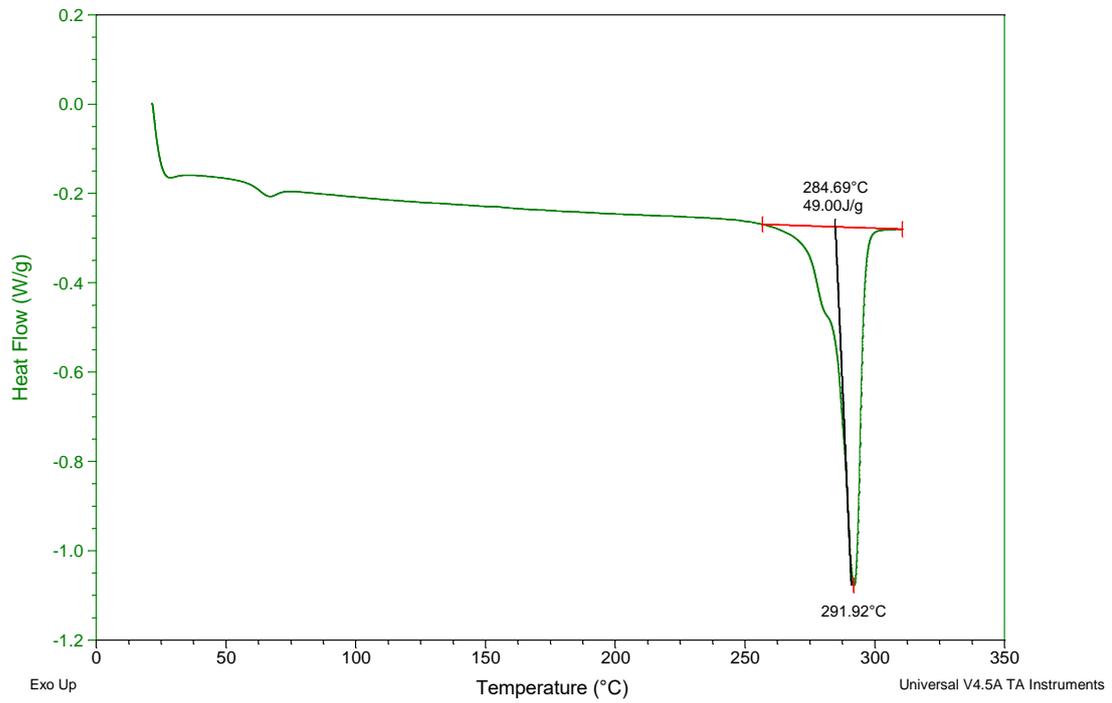


Figura 27 - PA 46 AS

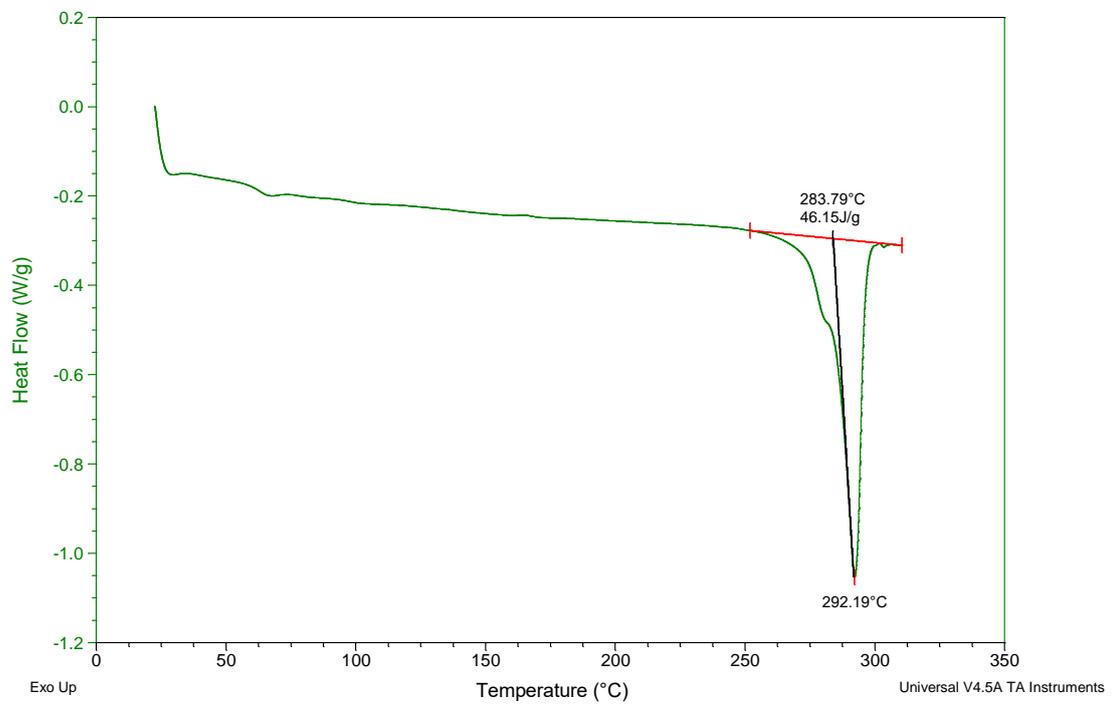


Figura 28 -PA 46 DS

6.1.1 PA 66 + PA6

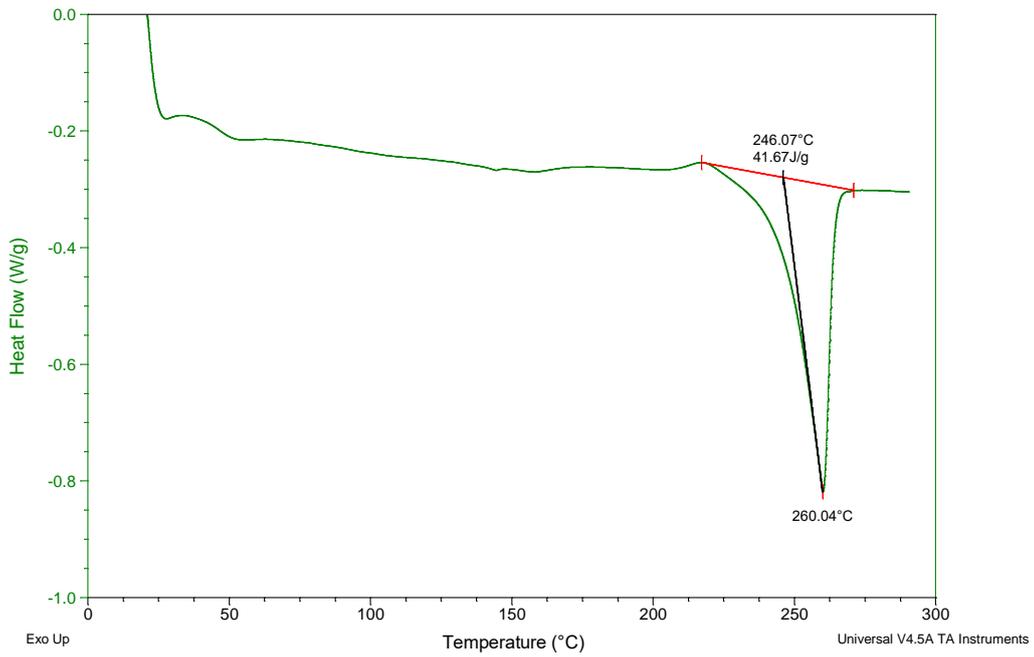


Figura 29 - PA66+PA6 AS

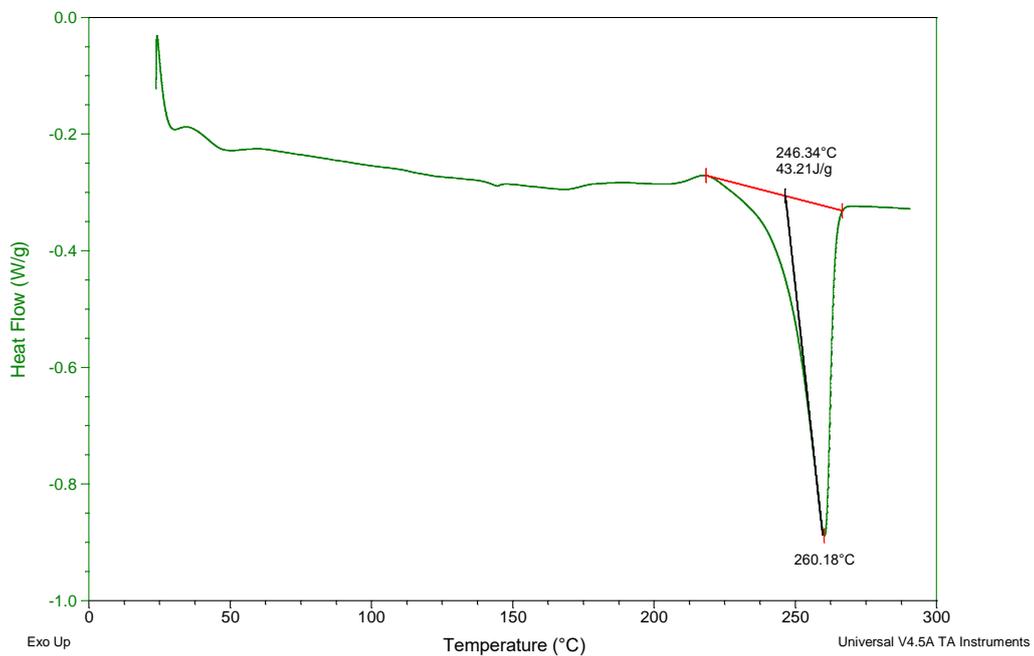


Figura 30 - PA66+PA6 DS

As curvas DSC mostram a relaxação vítrea e o pico da fusão cristalina, sinais típicos de um polímero semicristalino.

As curvas evidenciam apenas um pico de fusão para a PA66+PA6, o que confirma que se trata de um copolímero aleatório.

Se se observassem dois picos distintos de fusão, estaríamos no caso, ou se uma mistura de PA66+PA6 ou de um copolímero em blocos de PA66+PA6.

Houve também uma variação no valor do calor latente.

O calor latente de fusão, ou entalpia envolvida durante o processo de fusão (ΔH_f), absorvida durante a fusão cristalina ou libertada durante o processo de cristalização.

Se a presença de humidade alterar o grau de cristalinidade, isso tem como consequência a alteração da entalpia de fusão. [53]

Assumindo que as diferenças da entalpia de fusão, traduzem a variação da cristalinidade provocada e do peso provocado pela presença de água, é possível estimar a percentagem de humidade inicialmente presente.

Conforme mostrado no Anexo D, consegue-se produzir-se os valores medidos das entalpias de fusão das amostras húmidas, os seguintes valores 10% para a PA46 e de 4% para a PA66+PA6⁴.

Nos cálculos do Anexo D, foi tido em conta a percentagem de fibra de vidro presente no provete.

De modo a chegar a esta conclusão, foi necessário calcular a percentagem de cristalinidade (%Cx) que é calculada pelo rácio do ΔH_f e do ΔH_f^0 , onde o último corresponde para o mesmo material do provete com 100% de cristalinidade, pela equação:

$$\%Cx = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 (1 - FV)} \quad [6.1]$$

Na Tabela 9, apresentam-se os valores do grau de cristalinidade calculados para as poliamidas 46 e 666, antes e depois da secagem efetuada a 80°C, utilizando as curvas de DSC. (Figura 28 a 31).

Tabela 9 - %Cx das Poliamidas

	PA 46 + 50 FV	PA66+PA6 + 30% FV
% Cx (seco)	47,33	34,29
% Cx (húmido)	52,85	34,00

⁴ Apresentados no Anexo D

Pela tabela demonstrada é possível verificar que existe um aumento da %Cx para a PA46, contudo existe um maior teor de humidade.

Estes valores podem ser justificados pelo facto de a água ocupar os espaços na interface PA/FV, ou também por ter ocorrido uma recristalização pelo aumento a temperatura ao longo da análise.

6.2 DMA

São apresentadas a seguir as curvas que mostram a dependência térmica das componentes elástica e dissipativa do módulo de Young complexo e da $\tan \delta$, obtidas para cada provete, PA46 e PA66+PA6, aceites e rejeitadas, para posterior comparação. A temperatura de cada ensaio variou entre os -22 e 250°C. As curvas foram analisadas com o programa *Universal Analysis 2000* da TA Instruments na Universidade de Coimbra.

6.2.1 PA 46

- Provetes aceites

Devido à quantidade de ruído apresentado foram demonstrados apenas os resultados para a frequência 10Hz, sendo que em Anexo C se apresenta o resultado com todas as frequências.

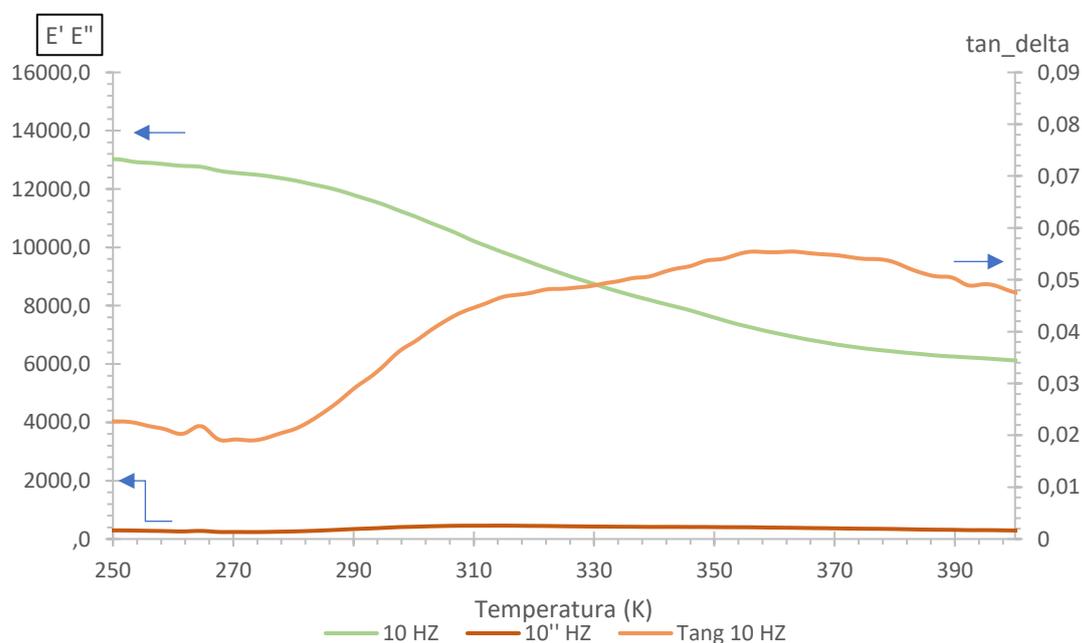


Figura 31 - Proвете de PA 46 a 10Hz (aceite)

- Provetes rejeitados

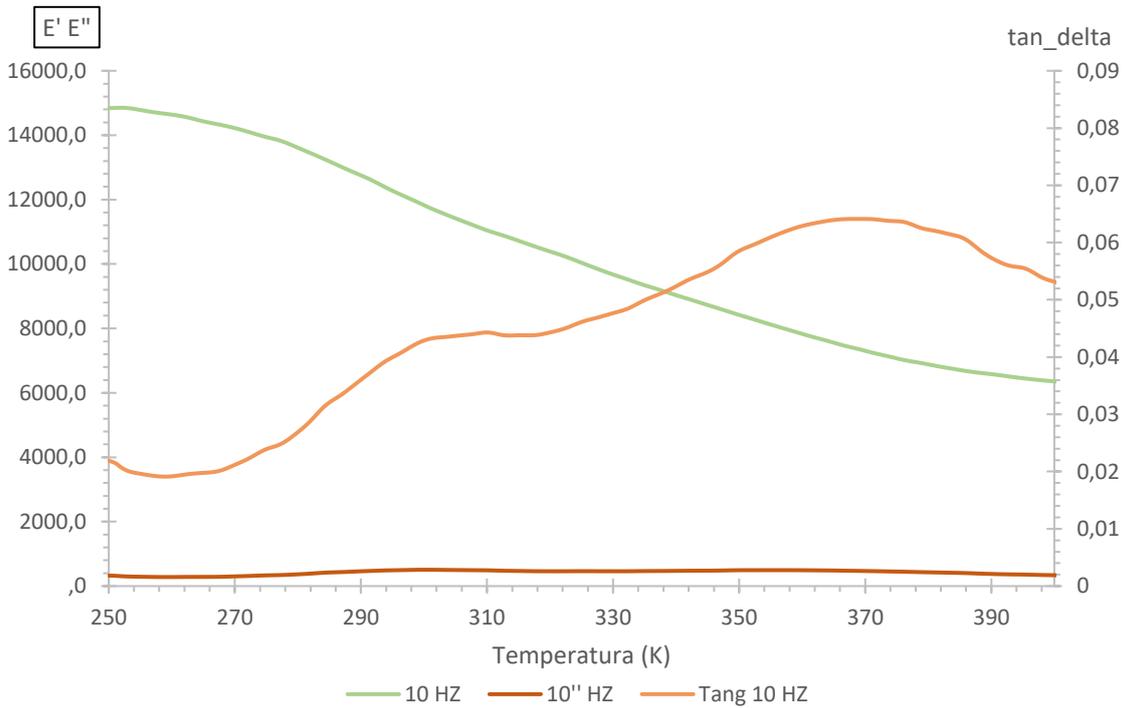


Figura 32 - Provete de PA46 a 10Hz (rejeitado)

Observa-se uma notória alteração de da componente elástica do módulo de Young a 250K que está para 15GPa no provete não aceite e 13GPa no provete aceite e também alteração do picos de $\tan \delta$, cerca de 310K num caso e no outro 300K.

As curvas d $\tan \delta$ mostram que há diferenças microestruturais entre o provete aceite e rejeitado, que poderão eventualmente resultar de diferentes modos de arrefecimento no molde durante o ciclo de injeção.

As alterações são um pouco surpreendentes no módulo de Young, é provável que estejam correlacionadas com a disposição e orientação das fibras de vidro no provete injetado. Essas alterações são normalmente devidas a alterações do escamento do material fundido no molde durante o enchimento.

6.2.2 PA 66 + PA6

- Provetes aceites

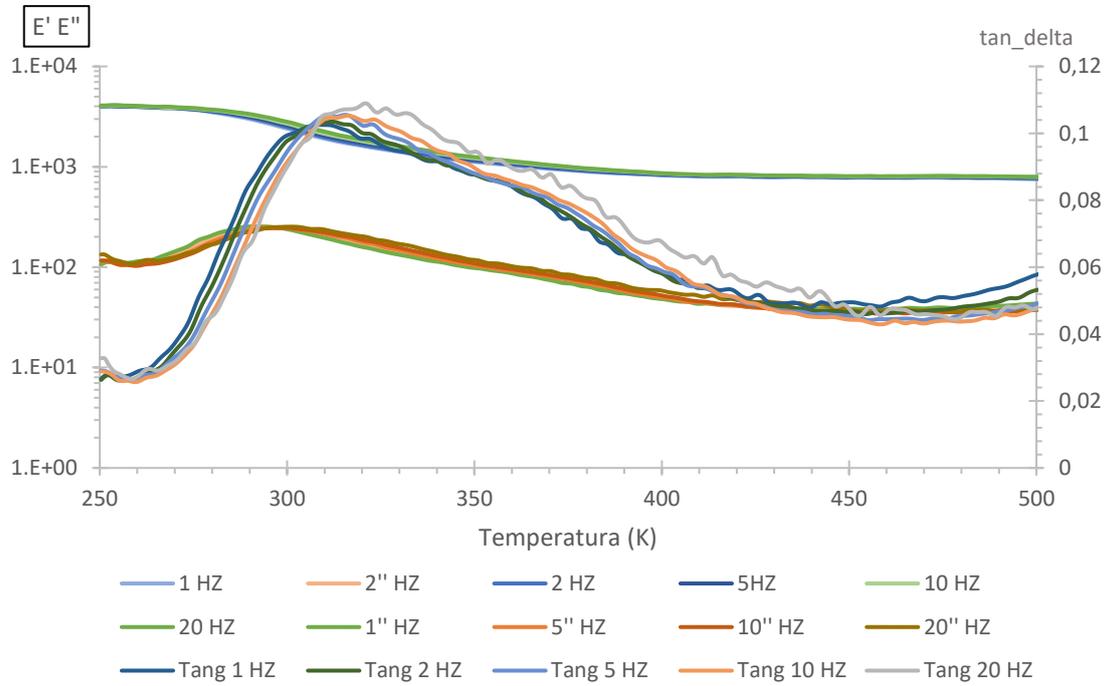


Figura 33 - DMA geral de um provete de PA66+PA6 (aceite)

- Provetes rejeitados

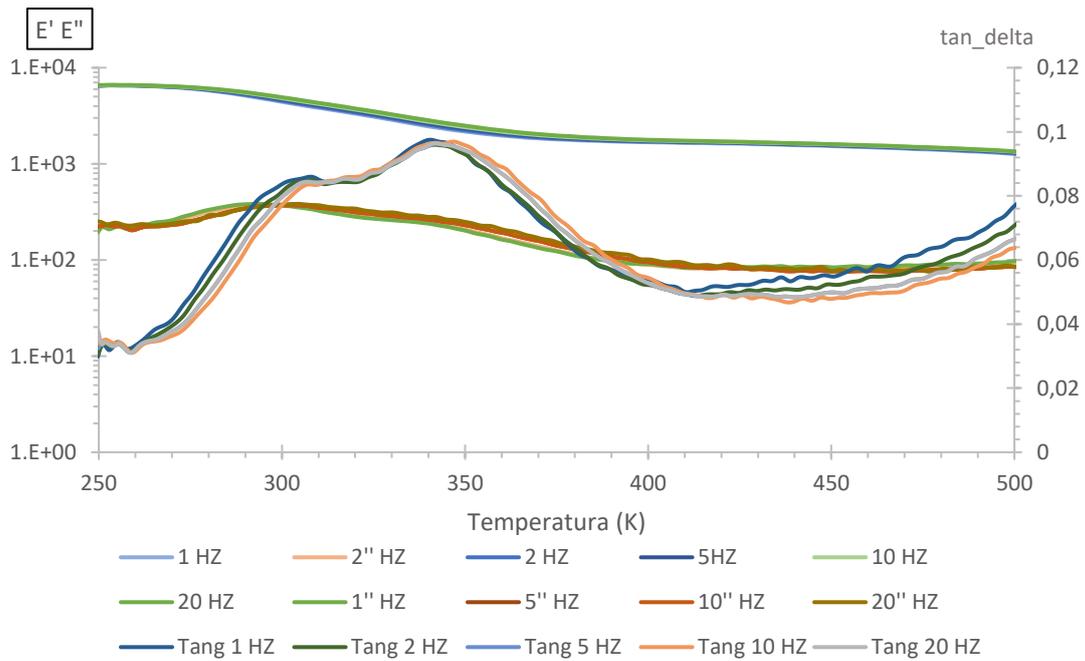


Figura 34 - DMA geral de um provete de PA66+PA6 (rejeitado)

As diferenças entre os provetes aceites e rejeitados são principalmente notórias nas curvas que apresentam a temperatura em função da $\tan \delta$.

Nos provetes rejeitados observam-se dois picos; o que tem a temperatura mais baixa corresponde à poliamida 66 e o que está a temperatura mais elevada à poliamida 6.

A presença de dois picos parcialmente sobrepostos indicia que existem zonas mais ricas nos provetes em poliamida 66 e outras mais ricas em poliamida 6. É conhecido que nos copolímeros ditos aleatórios A-B a disposição dos monómeros A e B na cadeia não é totalmente aleatória (a probabilidade de encontrar o monómero A, é proporcional ao teor de A na cadeia) mas depende também das reatividades durante a copolimerização (as reatividades de A-A, B-B e A-B não são as mesmas). No caso presente em que o teor de poliamida-6 é 10% e o teor de poliamida 66 é de 90%, é provável que possam existir regiões suficientemente ricas em monómero 66 para que possa haver cristalização, e menos provável que existam regiões suficientemente ricas em monómero 6 como no monómero 6. No caso contemplado nesta hipótese, a não conformidade poder-se-ia atribuir ao modo como foi realizado a polimerização da matéria-prima, embora sejam necessários teste complementares. Poderá também dar-se o caso de o arrefecimento no molde de injeção ter sido um pouco mais lento causando segregação.

6.2.3 Tempo de relaxação

Os resultados de DMA mostram que a temperatura do pico da $\tan \delta$ depende da frequência, essa dependência pode ser analisada em termos de uma equação de *Arrhenius*.

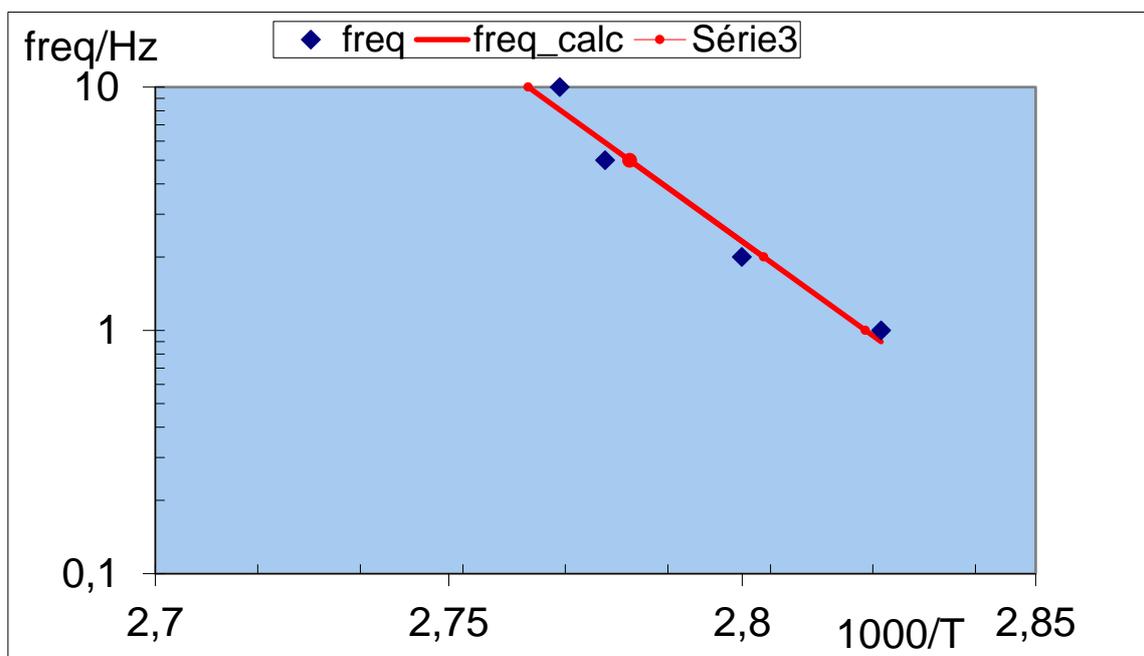


Figura 35 - Tempo de relaxação para a PA46 aceite

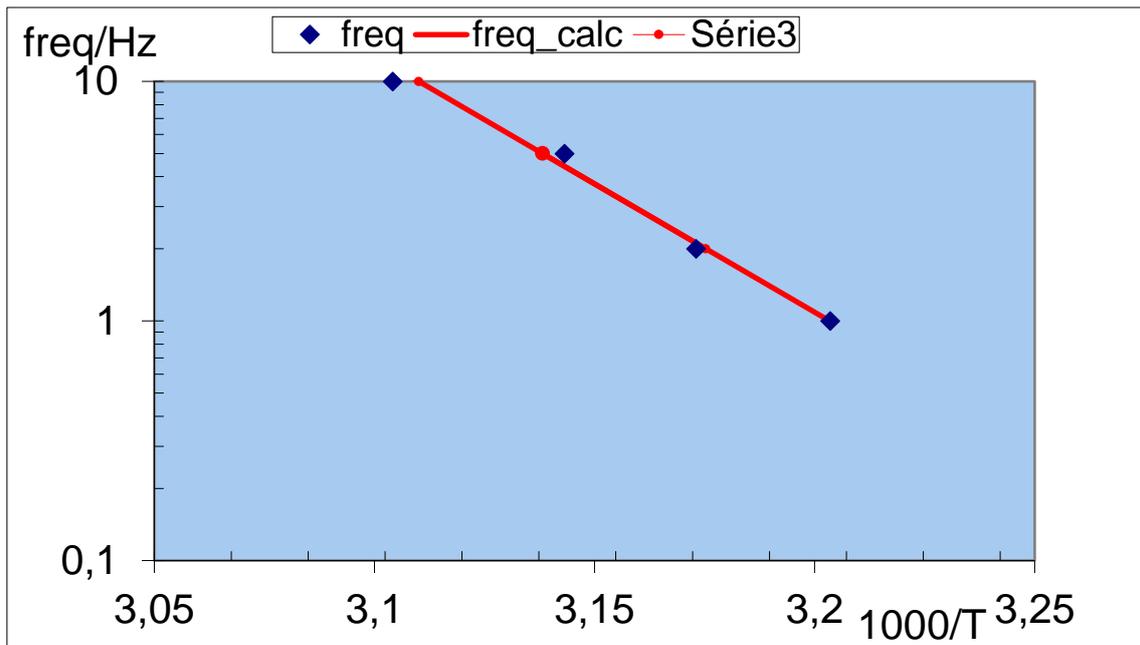


Figura 36- Tempo de relaxação para a PA66+PA6 aceite

A E_a aqui considerada é designada por “energia de ativação aparente” porque não é óbvio que os processo envolvidos sejam processos ativados. A “energia de activação aparente” é apenas um parâmetro característico de uma função utilizada nos ajustes realizados.

$$f = e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [6.1]$$

Designa-se f a frequência do pico, T a temperatura e R a constante de Boltzmann.

Tabela 10 - Valores de Energia de ativação aparentes para cada PA

	Ea(kJ/mol)	
	Aceites	Rejeitadas
PA 46	333,17	314,09
PA 66/6	205,11	-
	PA 66	471,94
	PA6	416,47

Isto confirma que as diferenças encontradas, no par de picos da relaxação vítrea, estão relacionados com alterações morfológicas ou microestruturais, pois verifica-se que os valores calculados para as energias de ativação aparentes são bastante distintos.

6.3 Teste de secagem

Foi realizado um estudo preliminar sobre o tempo de secagem necessário para a otimização do processo de injeção, uma vez que a presença de humidade provoca anomalias nas peças.

Inicialmente grânulos de poliamida foram colocados numa atmosfera saturada de vapor de água à temperatura ambiente, durante um determinado tempo (máximo 48h). Os provetes com 48h de saturação foram posteriormente secos numa estufa ventilada a 80°C. Durante o processo de secagem foram retirados e pesados provetes em intervalos de tempo determinado.

Os pontos das Figuras 38 e 39 mostram o teor em água das poliamidas 46 e 666 durante fase de humidificação e secagem.

Os valores apresentados para o teor de humidade foram calculados com base na massa de poliamida, sem incluir contribuição da FV, uma vez que esta não absorve humidade. Daí os valores de teor de humidade (massa de água/massa de poliamida seca) aqui apresentados diferirem dos valores normalmente citados na literatura, os quais se referem ao cociente = massa de água/(massa poliamida + massa de FV).

O processo de humidificação envolve a difusão de moléculas de vapor de água do exterior para o interior da poliamida. Este processo de difusão inclui diversos mecanismos: difusão de água no material amorfo, difusão de água no material cristalino, difusão de água na interface PA/FV e, eventual difusão, entre regiões cristalinas e regiões amorfas.

A análise individual destes mecanismos é demasiado complexa e tentou-se ajustar os resultados experimentais a uma solução de equação da difusão que irei designar de difusão simples.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad [6.2]$$

Os resultados são apresentados nas Figuras 38 e 39.

PA 46 Difusão Simples

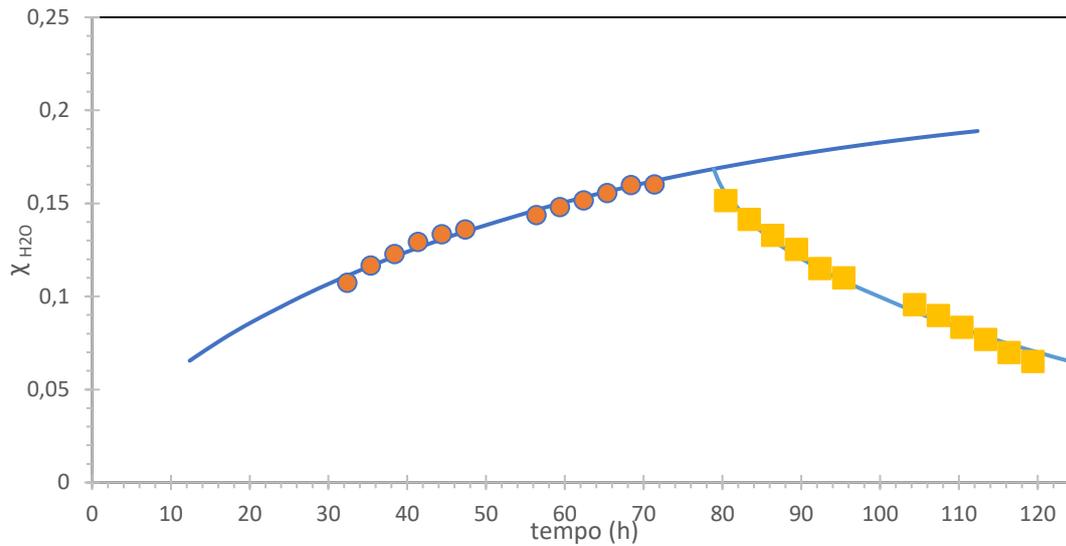


Figura 37 - Teste de secagem para a PA46

PA 66+PA6 Difusão Simples

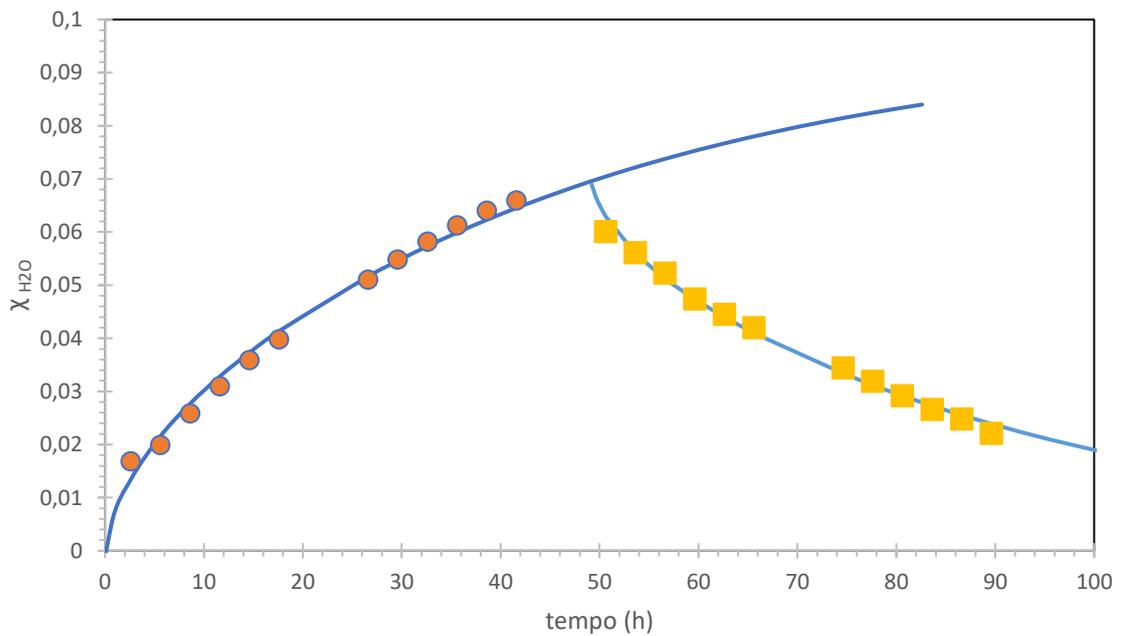


Figura 38 - Teste de secagem da PA666

Para o caso da difusão de um gás cuja concentração é $c(x,t)$ para o exterior de uma placa fina de espessura L , por exemplo: secagem) tem a seguinte solução:

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \cdot \sum_{p=1,3,5...}^{\infty} \frac{1}{p} \cdot \sin\left(\frac{p\pi x}{L}\right) \cdot \exp\left(-\frac{p^2\pi^2 D}{L^2} \cdot t\right) \quad [6.3]$$

A quantidade característica associada à difusão é:

$$\frac{L^2}{\pi^2} \cdot D \equiv \tau \quad [6.4]$$

τ tem as dimensões de um tempo, e representa um tempo característico do processo de difusão.^[56]

Integrando a equação 6.3, ao longo da espessura do provete vem:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{p=1,3,5\dots}^{\infty} \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{2}{\pi p}\right) \exp\left(-p^2 \cdot \frac{t}{\tau}\right) = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{p=1,3,5\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cdot \exp\left(-p^2 \cdot \frac{t}{\tau}\right) \quad [6.5]$$

A equação anterior dá-nos o teor de gás (vapor de água) por unidade de área da placa ao longo do tempo. Se em vez de difusão para o exterior (secagem) considerarmos a difusão para o interior (humidificação, por.exemplo) tem-se:

$$\frac{c(t)}{c_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{p=1,3,5\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cdot \exp\left(-p^2 \cdot \frac{t}{\tau}\right) \quad [6.6]$$

A equação anterior foi ajustada aos resultados experimentais. Os efeitos da truncatura da série foram corrigidos através da alteração correspondente e adequada do fator de normalização $\frac{8}{\pi^2}$. Os resultados são apresentados na Figuras 38 e 39.

No caso presente (humidade em poliamidas) a difusão de vapor de água é um processo mais complexo do que a difusão simples anteriormente considerada. À partida existem pelo menos quatro processos de difusão “simples” a ocorrer em paralelo:

- Difusão de vapor de água na fase amorfa
- Difusão de vapor de água na fase cristalina
- Difusão de vapor de água na interface cristal/amorfo
- Difusão de vapor de água na interface com a fibra de vidro

Acresce ainda que os mecanismos de difusão poderão não ter a simplicidade do salto aleatório equiprovável de uma posição para outra, vizinha. É provável que co-existam mecanismos de difusão que envolvam alguma cooperatividade envolvendo outras moléculas de água e/ou monómeros das cadeias de poliamida. O resultado de toda esta complexidade é um declínio da concentração bastante mais lento que a exponencial: expressões tais como “exponencial estirada” (“*stretched exponencial*”) ou “cauda longa” (“*long tail*”), são normalmente usada para designar este comportamento. [57][58][59]

A difusão não-local pode ser descrita através de uma equação de difusão com derivadas fraccionárias, do tipo:

$$\frac{\partial^\alpha c(x, t)}{\partial t^\alpha} = D. lap (c(x, t)) \quad [6.7]$$

As funções de Mittag-Leffler são soluções deste tipo de equações. As funções de Mittag-Leffler com um e dois parâmetros são generalizações do desenvolvimento em série da exponencial.

$$E_\alpha(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{\Gamma(\alpha k + 1)} \quad [6.8]$$

$$E_{\alpha,\beta}(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)} \quad [6.8]$$

No caso presente considerou-se esta classe de soluções

$$E_\alpha \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right] = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-)^k (t/\tau)^k}{\Gamma(\alpha k + 1)}$$

O cálculo direto da função de Mittag-Leffler nem sempre é prático a partir da definição uma vez que a convergência da série pode ser extremamente lenta. Por essa razão recorreu-se a um algoritmo utilizando polinômios de Padé ^[54]

Os resultados dos ajustes efetuados estão representados nas figuras 42 e 43.

Função de Mittag-Leffler $E_{\alpha}(-x^{\alpha})$

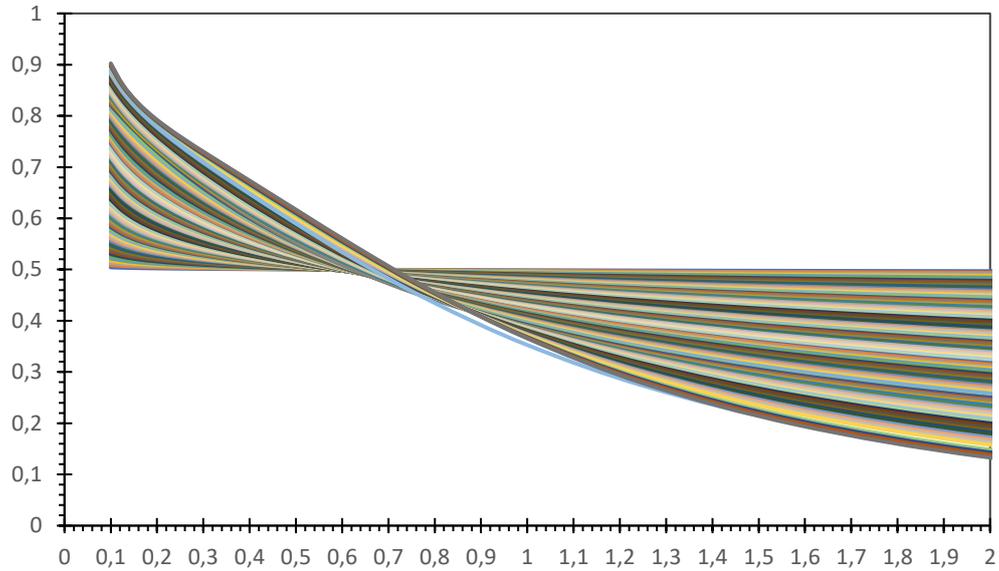


Figura 39 – Função de Mittag-Leffler calculada com aproximantes de Padé

Função $[1 - E_{\alpha}(-x^{\alpha})]$

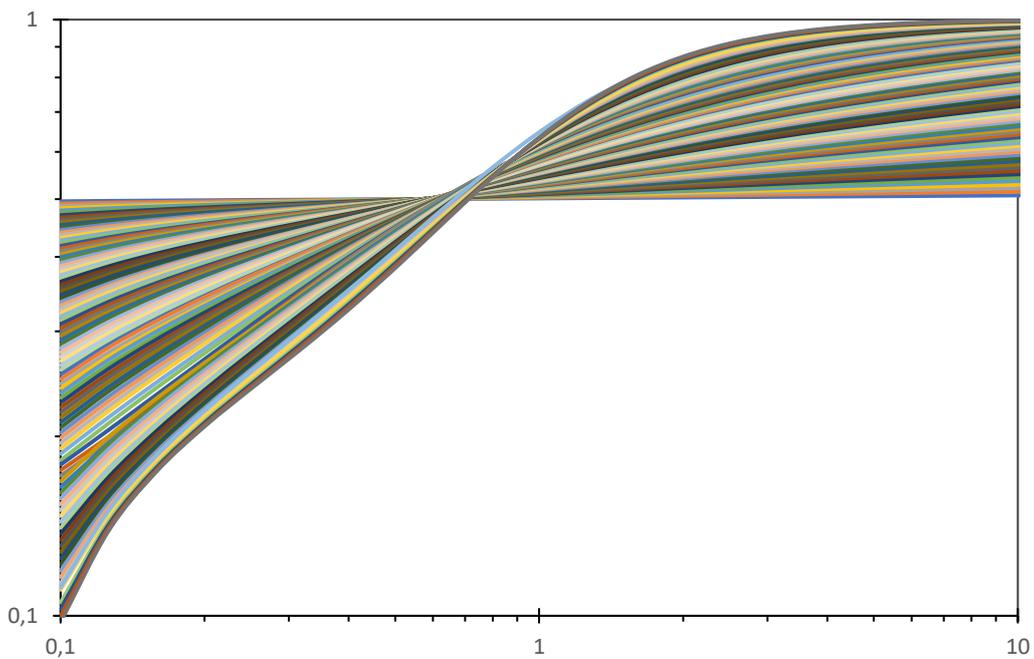


Figura 40 – Função (1-E): a função de Mittag-Leffler foi calculada com aproximantes de Padé

Como para $\alpha = 1$ se obtém a equação de difusão simples, o parâmetro $(1-\alpha)$ mede o grau de afastamento da difusão simples (difusão cooperativa não-local) e pode ser designado por grau de cooperatividade. Os valores encontrados para o parâmetro α (próximos de 0.7) mostram que o processo de difusão tem uma componente significativa de difusão cooperativa. Tem interesse referir que os graus de cooperatividade encontrados para as poliamidas (46) e (66,6) são bastante próximos sugerindo que os mecanismos elementares não serão substancialmente diferentes num e noutro caso, como seria de esperar dado tratar-se de poliamidas quimicamente bastante próximas.

Tem interesse também referir que os resultados obtidos estão em conformidade com a observação experimental dos valores anormalmente elevados obtidos para o tempo de saturação durante a humidificação, ao qual corresponderão valores também maiores que os expectáveis no caso da secagem. No caso da moldação por injeção, provavelmente os tempos de secagem de granulados com humidades fora da especificação poderão depender acentuadamente dos teores de humidade iniciais.

O parâmetro alfa que varia entre 0 e 1 pode ser utilizado para definir um índice de cooperatividade que pesa a cooperatividade e o caráter não-local, neste caso da difusão, e que é igual a $1-\alpha$. Logo se $\alpha=1$ a função de Mittag-Leffler reduz-se à exponencial que é a função característica de um processo de difusão simples, à medida que o valor de alfa decresce aumenta índice de cooperatividade. Nos casos considerados os valores de alfa, foram respetivamente, 0,67 e 0,69, para PA46 e PA66+PA6, o que significa que os graus de cooperatividade são muito semelhantes o que era de esperar dada a semelhança dos materiais.

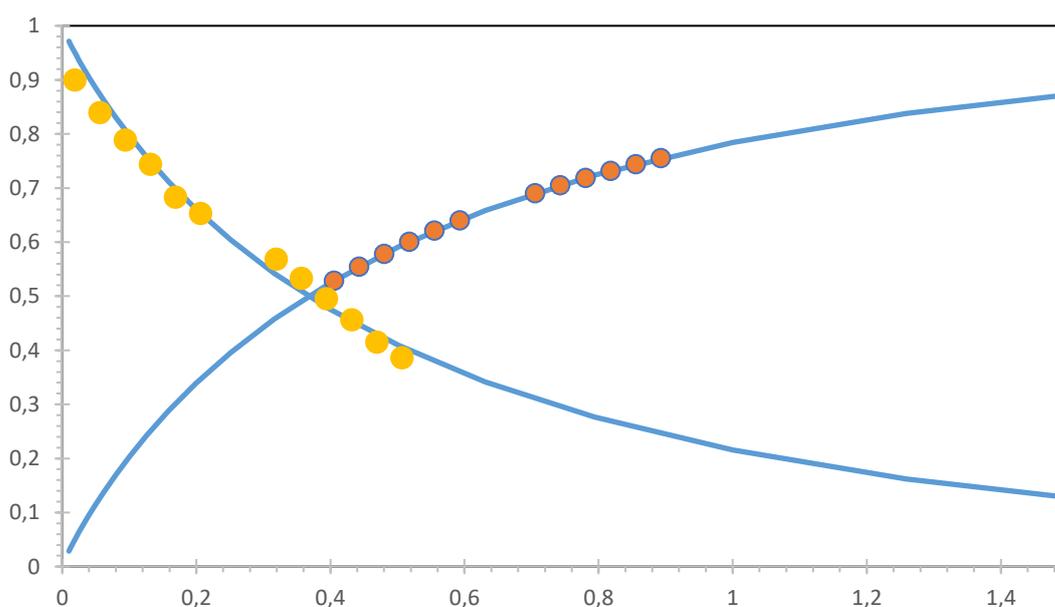


Figura 41 – Ajustes da função de Mittag-Leffler com aproximantes de Padé aos resultados experimentais relativos à PA46

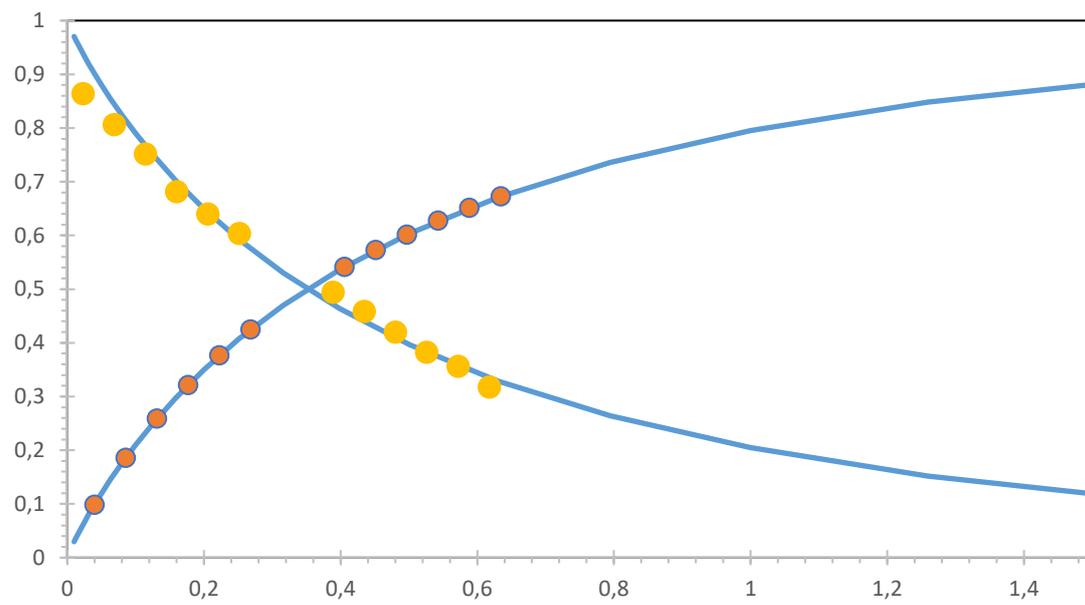


Figura 42 . Ajustes da função de Mittag-Leffler com aproximantes de Padé aos resultados experimentais relativos à PA666

Os resultados experimentais apresentados neste trabalho mostram que a presença de umidade nos granulados tem forte influência na qualidade das peças moldadas por injeção. O controle da umidade dos granulados descarregados na tremonha é um dos fatores condicionantes mais importantes para a qualidade das peças moldadas por injeção.

Os resultados experimentais da análise por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) mostram que a PA-666 é um copolímero aleatório de PA66 e PA6. O grau de umidade pode atingir 4% em peso (% referida à poliamida), consoante o condicionamento prévio efetuado. No caso da PA-46, o grau de umidade pode atingir 10% em peso (% referida à poliamida), consoante o condicionamento prévio efetuado.

Os resultados experimentais de análise termomecânica (DMA) dos provetes de PA-666 evidenciam uma diferença na forma das curvas de $\tan \delta(T)$ na região entre 300K e 350K (25-75°C): os provetes rejeitados apresentam dois picos na $\tan \delta$, o que indicia alterações micro-estruturais em comparação com os provetes aceites. Na origem das alterações tanto poderão estar diferentes condições de copolimerização, implicando modificação da massa molecular média e/ou da distribuição de massas moleculares, modificação do perfil do escoamento durante o enchimento do molde, e/ou alteração das condições de arrefecimento no molde. No caso dos provetes de PA46, as curvas de $\tan \delta(T)$ na região entre 300K e 350K (25-75°C) também apresentam notórias diferenças, provavelmente envolvendo as mesmas causas.

As curvas de variação temporal dos teores de umidade em ensaios de humedificação/secagem apresentam caudas longas quer durante a humedificação quer durante a secagem. A presença de caudas longas tem consequências na definição dos tempos de secagem: um tempo de secagem fixo e não ajustado pode não ser apropriado. Os resultados experimentais foram analisados no âmbito dos processos de difusão cooperativa; os ajustes obtidos mostram um bom acordo entre os resultados experimentais e a hipótese de difusão fraccionária. Os valores dos índices de cooperatividade ($1-\alpha$) calculados foram 0,67 e 0,69, para PA46 e PA666, respectivamente. Valores tão próximos sugerem mecanismos de difusão cooperativa muito semelhantes, o que é razoável de aceitar, dadas as semelhanças químicas existentes.

7.1 Trabalhos futuros

Do ponto de vista industrial, existe um prejuízo a nível financeiro e material, quando não é detetada a presença de humidade nas poliamidas. Assim é necessária a sua determinação antes do processo de injeção.

Como tal é essencial ter uma análise eficiente, bastante simples e rápida, como é o caso do método de *Karl Fischer*.

Este método é capaz de determinar, em vários tipos de matérias, teores de água inferiores a 50 ppm. Uma vez que a intensidade da corrente de titulação é baixa, pode-se determinar a quantidade de humidade em apenas 10 minutos. É um método absoluto que não requer de calibração, o que o torna uma técnica bastante simples.



Figura 43 – Análise de Karl Fischer

Referências Bibliográficas

- [1] Chaupart, N; Serpe, G., Verdu, J., (1998), "Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis", Polymer.
- [2] Miori, M. (2010). "Aviação experimental". Autobomilistica.
- [3] The Engineers Digest (1977). Vol. Volume 38. Engineers' Digest imited, pp. 483-494
- [4] K.Soman. (2011). Thermal Engineering. New Delhi: PHI Learning.
- [5] Available: http://www.motorconsult.pt/glossario/motor/170-intercooler#.W7t_LWhKJIU Acedido a 08.09.2018
- [6] L. Zaheed and R. J. J. Jachuck,(2004) "Review of polymer compact heat exchangers, with special emphasis on a polymer film unit," Appl. Therm. Eng., vol. 24, pp. 2323–2358,
- [7] Available: <http://www.turbosmart.com.au/technical-articles/how-an-intercooler-works/> Acedido em 15.08.2018
- [8] Available: <http://www.jdeus.com/Company> Acedido a 15.08.2018
- [9] Rees, Herbet. (1994). "Understanding Injection Molding Technology". Orangeville,Ontario, Canada: Hanser/Gardner Publications, Inc.
- [10] E. Ghassemieh, (2011) "Materials in Automotive Application, State of the Art and Prospects," em New Trends and Developments in Automotive Industry, Sheffield, InTech, pp. 365-390.
- [11] Available: <https://www.kbb.pt/detalhes-noticia/intercooler-carro/?ID=737> Acedido a 11.09.2018
- [12] Available: <http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/como-funciona/7031-como-funciona-o-motor-a-explosao-ou-de-combustao-interna-art1344> Acedido a 08.09.2018
- [13] Obert, E. F (1971). "Motores de combustão interna". Tradução de Fernando Luiz Carraro. 2. ed. Porto Alegre: Globo,
- [14] Jansohn, P. (2013). "Modern gas turbine systems: high efficiency, low emisson, fuel flexible power generation". Oxford; Cambridge; Philadelphia: WP, Woodhead Publishinh.
- [15] Available: <https://kbb.sapo.pt/detalhes-noticia/intercooler-carro/?ID=737> – Acedido a 29.03.2018
- [16] Available:https://www.google.pt/search?q=processo+de+molda%C3%A7%C3%A3o+por+inje%C3%A7%C3%A3o&rlz=1C1AWFC_enPT735PT735&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjN06bJlf7ZAhVrCMAKHWTyAdwQ_AUICigB&biw=1242&bih=535#imgrc=O1TI2g1volBdsM: Acedido a 21.03.2018
- [16] Available:https://www.google.pt/search?q=polimeros+e+monomeros&rlz=1C1AWFC_enPT735PT735&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjrzZrPr9vdAhXuWAIHHVMMA7oQ_AUICigB&biw=1366&bih=626#imgrc=gUnit_hqFMOOVM Acedido a 18.09.2018
- [17] Flory, P. J. (1953). "Principles of polymer chemistry". Ithaca,NY; London: Cornell University Press, pp. 31-57
- [18] Bilmeyer, F.W.J. (1984), "Textbook of Polymer Science". 3ª Edition ed. New York: John Wiley & Sons, Inc..

- [19] Mano, E.B. and L.C. Mendes, (1999) "Introdução a Polímeros". 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda
- [20] Moldflow Corporation, (2006) "Moldflow Design Guide: A Resource for Plastics Engineers". Hanser Gardner Publications.
- [21] J. F. M. G. Da Silva (2005), "Pré-impregnados de matriz termoplástica: fabrico e transformação por compressão a quente e enrolamento filamentar,".
- [22] a. Bergeret, I. Pires, M. P. Foulc, B. Abadie, L. Ferry, and a. Crespy,,(2001) "The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: A prediction of the composite lifetime," *Polym. Test.*, vol. 20, no. 7, pp. 753–763.
- [23] Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta.,(2008), B& Textile Institute (Manchester, E. (s.d.). "Polyesters and polyamides". Cambridge, England : Woodhead Publishing in association with the Textile Institute : Boca Raton, FL : CRC Press.,: Woodhead publishing in textiles, no. 71.
- [24] Kampf, G.(1996), "Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung". München: Carl Hanser..
- [25] Available: <http://www.demar.eel.usp.br/polimeros>. [Acedido em 15.08.2018].
- [26] Available: <http://pmt.usp.br/pmt5783/Aula%203%20-%202016.pdf> Acedido a 01.10.2018
- [27]
- ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAS DE BLENDA DE POLIAMIDA 4, 6. 6. (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais). R. G. Araujo1, A. T.N. Pires2. 13.Novembro.2002: 1- Sociedade Educacional de Santa Catarina – SOCIESC; 2- Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.
- [28] Roerdink, B(1997). Stamyl "Poliamide 4,6, the right material for demanding applications. in 5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications". Maastricht - NL
- [29] J. A Brydson (1975)., "Polyamides and Polyamides," em *Plastics Materials*, Londres, Whitefriars Press Ltd., pp. 392-414.
- [30] E. S. Clark, "Unit Cell Information on Some Important Polymers," em *Physical Properties of Polymers Handbook 2nd Edition*, Nova Iorque, Springer, 2007, pp. 619-625.
- [31] D. K. Platt(2003), "Polyamide (PA)," em *Engineering and High Performance Plastics*, Shawbury, Rapra Technology Limited, pp. 11-14
- [32] F. W. B. Jr.(1984), "Heterochain Thermoplastics," em *Textbook of Polymer Science*, Nova Iorque, John Wiley & Sons, Inc., pp. 407-411.
- [33] I. B. Page(2000), "Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials," *Rapra Review Reports*, vol. 11, nº 1, pp. 3-10.
- [34] D. E. Floyd(1996), "General Properties of the Polyamide Resins," em *Polyamide Resins 2nd Edition*, Nova Iorque, Chapman & Hall, Ltd., pp. 12-21.
- [35] B. H. Stuart (2002), "Blends," em *Polymer Analysis*, Sidney, John Wiley & Sons, Inc., pp. 134-135
- [36] Available:<https://www.engelglobal.com/es/mx/soluciones/maquinas-de-moldeo-por-inyeccion.html> Acedido em 30.11.2018

- [37] Available: https://www.google.pt/search?rlz=1C1AWFC_enPT735PT735&biw=1242&bih=579&tbm=isch&sa=1&ei=rVfCWqLeJoLjUevohbgC&q=system+intercooler&oq=system+intercooler&gs_l=psy-ab.3.0i8i30k1i3.1410.3544.0.3943.7.7.0.0.0.0.376.981.4j2j0j1.7.0....0...1c.1.64.psy-ab..0.7.976...0i13k1j0i8i7i30k1.0.Q_TJZPxcR5Q#imgrc=sP0OjW-LK-H7GM Acedido em 30.11.2018
- [38] D. V. Rosato, D. V. Rosato e M. G. Rosato, (200) "The Complete Injection Molding Process," em Injection Molding Handbook 3rd Edition, Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, pp. 1-28.
- [39] Available: <http://moldesinjecaoplasticos.com.br/moldagem-ciclo-e-etapas-de-moldagem/> Acedido a 18.09.2018
- [40] Rosato, D. V. (2000). Injection molding handbook. Boston: Kluwer Academic, 130-221, 697-702.
- [41] C. A., Harper, (2000) Modern Plastics Handbook, USA: Mc Graw Hill.
- [42] M. C. J. R. Paiva, "Propriedades Mecânicas de Polímeros," 2010. [Online]. Available: <http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/>. [Acedido 18.8.2018].
- [43] S. Shaharuddin, M. Salit e. Zainudin, (2006) "A Review of the Effect of Moulding Parameters on the Performance of Polymeric Composite Injection Moulding," Tübitak, Selangor.
- [44] Thyago M. Kiam, N. C. (2007). "Estudo de Caso de Peça Moldada pelo Processo de Injeção-Compressão para Termoplásticos, Utilizando Análise Computacional". Em Polímeros: Ciência e Tecnologia, pp.16-22.
- [45] Eduardo Kirinus Tentardini, D., & Toseli de Farias Matos, M. (s.d.). "Caracterização Termofísica de Materiais por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)". Ministério do Desenvolvimento; Indústria e Comércio Exterior: PROJETO DE COOPERAÇÃO SUL-AMERICANA EM IDENTIFICAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA.
- [46] Natália P. Lorandi+, M. O. (2016). "Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials". SCIENTIA CUM INDUSTRIA, pp. 48-60.
- [47] Thermal Characterization of Polymers: Thermoplastics, Thermoplastics Elastomers, Elastomers and Thermosets," Netzsch, Selb.
- [48] Hatakeyama e F. X. Quinn (1999), "Mechanical Analysis," em Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Sciences, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. pp. 125-133.
- [49] J. D. Menczel e R. B. Prime, (2009) "Dynamic Mechanical Analysis (DMA)," em Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications, Nova Jérícia, John Wiley & Sons, Inc., pp. 387-497.
- [50] "Dynamic Mechanical Analyzer DMA 2980 Getting Started Guide", Nova Iorque: TA Instruments, 1997
- [51] Paulo A.P. Wendhausen, D.-I. (s.d.). "Análise Térmica. Caracterização de Materiais III", Departamento de Engenharia Mecânica, Santa Catarina.

- [52] Adriaensens, (2001)., "Quantitative magnetic resonance imaging study of water uptake by polyamide 4,6", Polymer, 42, pp. 7943-7952
- [53] Polymer DSC, Mettler Toledo, Inc..
- [54] D. Valério, J. Tenreiro. (2014). "Communication in NonLinear function and Nument Smulation . On the numerical computation of the Mittag-Leffler function", pp. 3419-24
- [55] Ward, I. M. E Hadley, D. W (1993). "Mechanical Properties of Solid Polymers". England, John Wiley & Sons Ltd,.
- [56] Crank J- (1975) "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, 2nd edition
- [57] Henry, B & Langlands, Trevor & Straka, Peter. (2010). "An Introduction to Fractional Diffusion". 37-89.
- [58] Evangelista Lr, Lenzi (2018), EK- "Fractional Diffusion Equations and Anomalous Diffusion", Cambridge University Press
- [59] Povstenko Y(2015), "Linear Fractional Diffusion-Wave Equation for Scientists & Engineers, Birkhäuser"

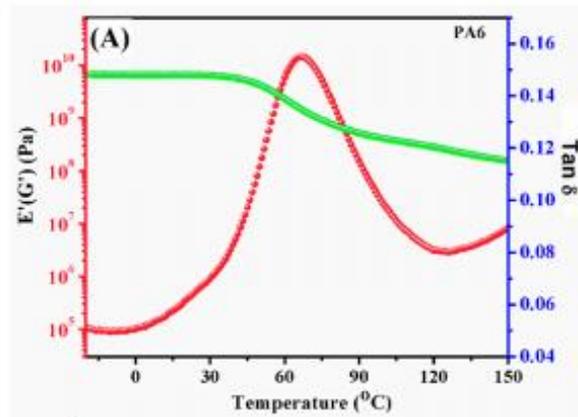


Figura 44 - Curvas de DMA ($\tan \delta$ e E') para a PA6

- Temperatura Pico Característico = 343K

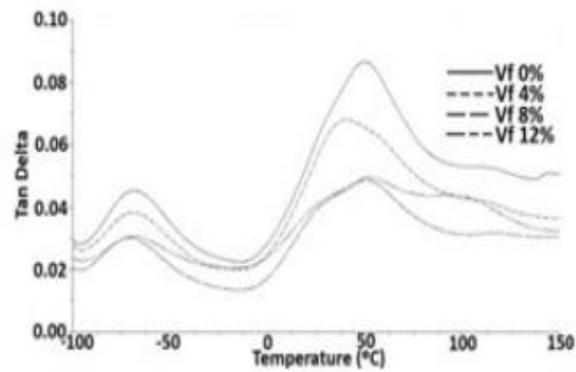


Figura 45 - Curvas de DMA ($\tan \delta$) para a PA66+PA6

Temperatura Pico Característico (VF 0%)= 323K

Exemplos de provetes de PA666 rejeitados

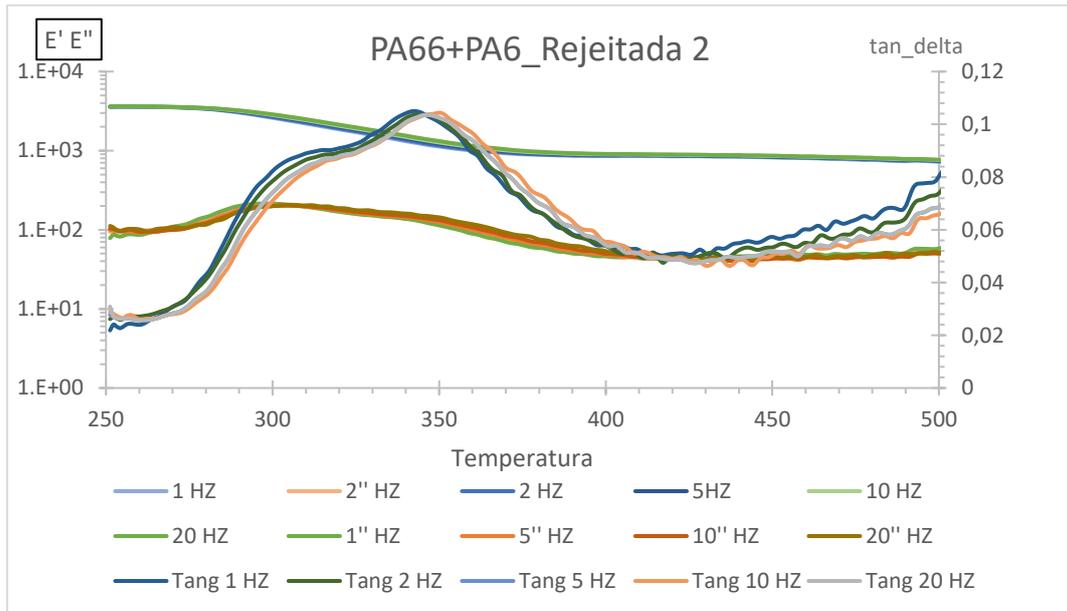


Figura 46 - Provete de PA66+PA6 rejeitado

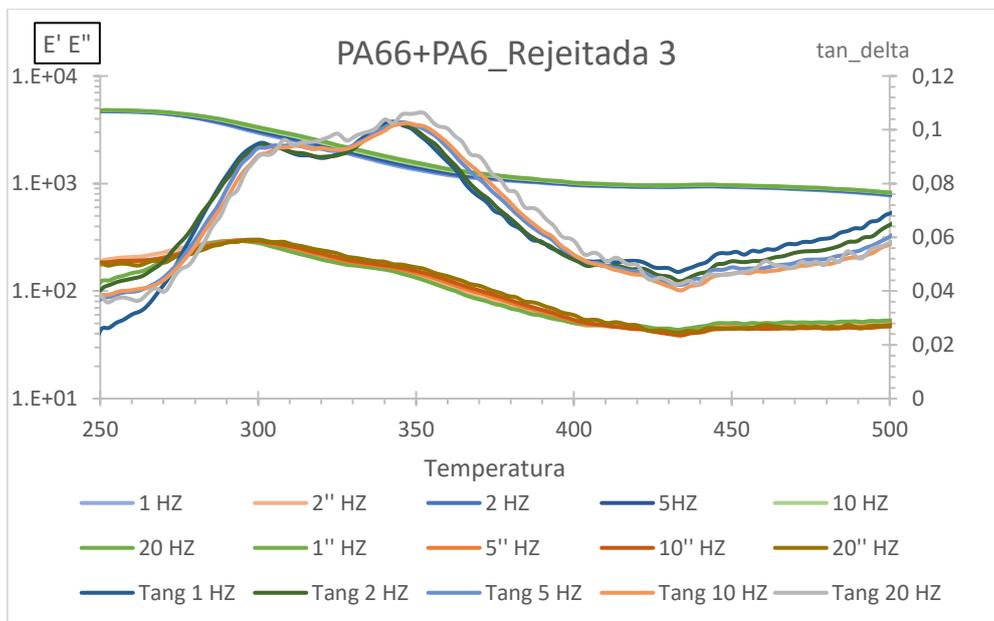


Figura 47 -Provete de PA66+PA6 rejeitado

Provetes de PA46 a todas as frequências

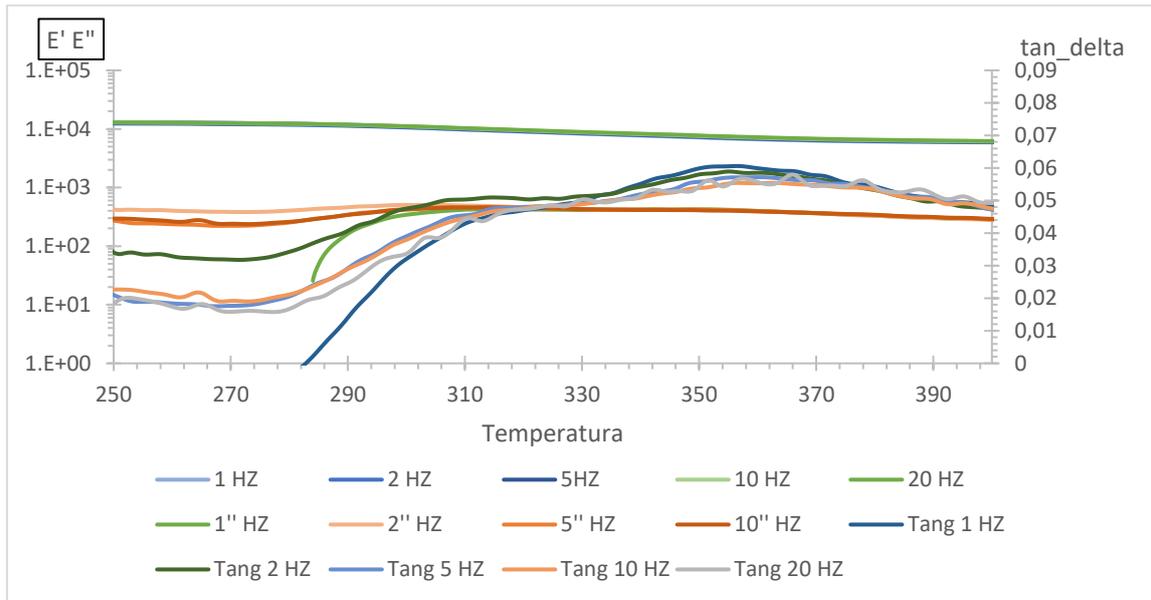


Figura 48 - Provetes de PA46 aceites

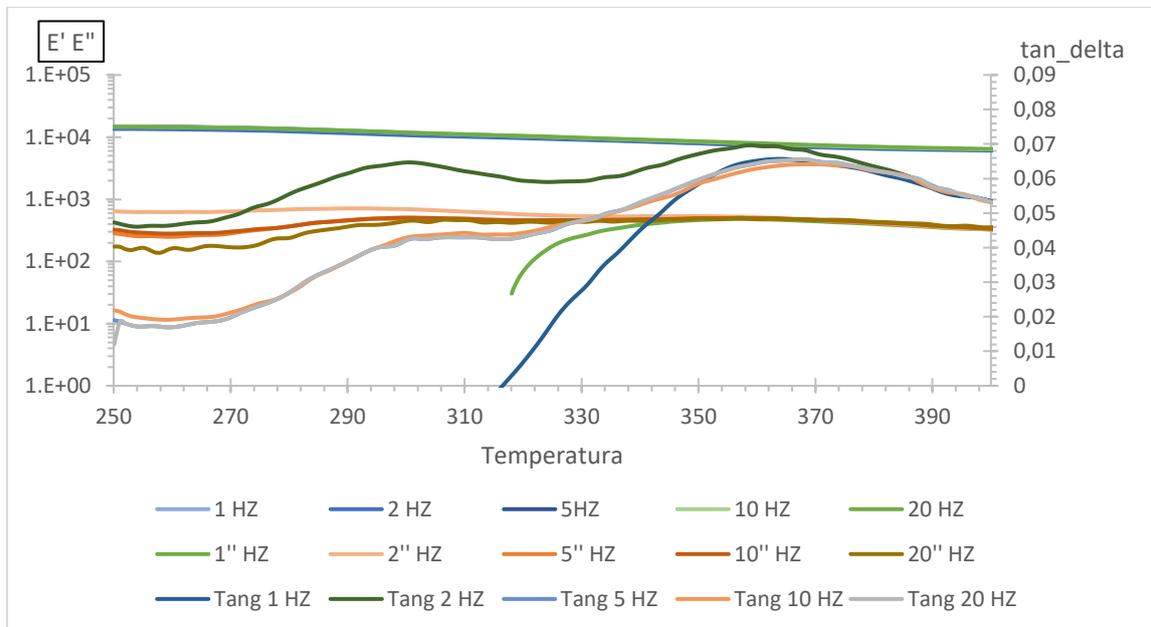


Figura 49 – Provetes de PA46 rejeitados

Anexos D

Humidade da Poliamida

PA-66+PA6 30FV	4,00%	= % humidade na poliamida	grão húmido	grão seco	34,29%	= % Cx seco	ΔH_f^0 (PA_Cx)=	180	J/g_Cx	
						= % Cx húmido	ΔH_f (PA_seco)		J/g (PA)	
PA-666	0,7	PA-666	0,7	0,680934	0,7		=	61,722		
FV	0,3	FV	0,3	0,291829	0,3		ΔH_f (seco) =	43,2054	J/g (grão seco)	43,21
		H2O	0,028	0,027237			ΔH_f (húmido)=	41,67315175	J/g (grão húmido)	41,67
		Total	1,028	1	1					
		PA-666_Cx		0,231518	0,24003					
		PA-666_am		0,449416	0,45997					
PA-46 50FV	10,00%	= % humidade na poliamida	grão húmido	grão seco	47,33%	= % Cx seco	ΔH_f^0 (PA_Cx)=	195	J/g_Cx	
						= % Cx húmido	ΔH_f (PA_seco)		J/g (PA)	
PA-46	0,5	PA-46		0,47619	0,5		=	92,2935		
FV	0,5	FV	0,5	0,47619	0,5		ΔH_f (seco) =	46,14675	J/g (grão seco)	46,15
		H2O	0,05	0,047619			ΔH_f (húmido)=	49,075	J/g (grão húmido)	49
		Total	1,05	1	1					
		PA-46_Cx		0,251667	0,23665					
		PA-46_am		0,224524	0,26335					

Anexos E

Tabela 11 – Cálculos para a Ea da PA46 aceite

$$R/(J/(mol.K)) = 8,314409$$

$E_{act}(kJ/mol) = 333,17 \quad 79,61 \quad := E_{act}(kcal/mole)$
 $t_value = 1,23217E-18$
 $m = 3,9541E-18 \quad 1,24051E+49 \quad := b$
 $erro_padr.(m) = 3,209049832 \quad 8,931373996 \quad := erro_padr.(b)$
 $r^2 = 0,981123536 \quad 0,190908641 \quad := erro_padr.(y)$
 $F = 155,9280684 \quad 3 \quad := n.g.l.$
 $sum.quad.reg. = 5,682971406 \quad 0,109338328 \quad := sum.quad.res.$

T (°C)	Freq (Hz)	1000/T (°C)	freq_calc (Hz)	t_calc (°C)	Freq (Hz)	10 ³ /T_calc (°C)
81	1	2,824	0,898	81,34	1	2,821
84	2	2,800	2,324	83,52	2	2,804
87	5	2,777	5,918	86,46	5	2,781
88	10	2,769	8,054	88,71	10	2,764
91	20	2,746	20,090	90,99	20	2,746

Tabela 12 – Cálculos para a Ea da PA46 rejeitada

$$R/(J/(mol.K)) = 8,314409$$

$E_{act}(kJ/mol) = 314,09 \quad 75,05 \quad := E_{act}(kcal/mole)$
 $t_value = 9,77962E-18$
 $m = 3,9256E-17 \quad 2,00118E+45 \quad := b$
 $erro_padr.(m) = 4,014061157 \quad 10,92286345 \quad := erro_padr.(b)$
 $r^2 = 0,967237241 \quad 0,251510137 \quad := erro_padr.(y)$
 $F = 88,56738033 \quad 3 \quad := n.g.l.$
 $sum.quad.reg. = 5,602537686 \quad 0,189772047 \quad := sum.quad.res.$

T (°C)	Freq (Hz)	1000/T (°C)	freq_calc (Hz)	t_calc (°C)	Freq (Hz)	10 ³ /T_calc (°C)
89	1	2,761	0,999	89,01	1	2,761
91	2	2,746	1,771	91,43	2	2,743
96	5	2,709	7,218	94,68	5	2,719
97	10	2,702	9,516	97,18	10	2,700
99	20	2,687	16,469	99,71	20	2,682

Tabela 13 – Cálculos para a Ea da PA66+PA6 aceite

$R/(J/(mol.K))= 8,314409$

Eact/(kJ/mol) = **205,11** **49,01** := Eact/(kcal/mole)

t_value= 1,53179E-11

m=	1,93415E-11	2,08875E+34	:=b
erro_padr.(m)=	1,262667386	3,967424694	:=erro_padr.(b)
r^2=	0,992201625	0,122706431	:=erro_padr.(y)
F=	381,6955161	3	:=n.g.l.
sum.quad.reg.=	5,747139128	0,045170605	:=sum.quad.res.

T (°C)	Freq (Hz)	1000/T (°C)	freq_calc (Hz)	t_calc (°C)	Freq (Hz)	10 ³ /T_calc (°C)
39	1	3,204	0,996	39,02	1	3,203
42	2	3,173	2,113	41,78	2	3,175
45	5	3,143	4,421	45,51	5	3,138
49	10	3,104	11,577	48,39	10	3,110
51	20	3,085	18,569	51,32	20	3,082

Tabela 14 – Cálculos para a Ea da PA66 rejeitada

$R/(J/(mol.K))= 8,314409$

Eact/(kJ/mol) = **471,94** **112,77** := Eact/(kcal/mole)

t_value= 3,80748E-26

m=	2,23146E-25	5,83868E+81	:=b
erro_padr.(m)=	5,860743604	19,28286275	:=erro_padr.(b)
r^2=	0,969008723	0,244616077	:=erro_padr.(y)
F=	93,80143203	3	:=n.g.l.
sum.quad.reg.=	5,612798658	0,179511076	:=sum.quad.res.

T (°C)	Freq (Hz)	1000/T (°C)	freq_calc (Hz)	t_calc (°C)	Freq (Hz)	10 ³ /T_calc (°C)
28	1	3,321	0,810	28,34	1	3,317
30	2	3,299	2,810	29,45	2	3,305
31	5	3,288	5,202	30,94	5	3,289
32	10	3,277	9,588	32,07	10	3,276
33	20	3,266	17,604	33,21	20	3,264

Tabela 15 – Cálculos para a Ea da PA6 rejeitada

R/(J/(mol.K))= 8,314409

Eact/(kJ/mol) = **416,47** **99,52** := Eact/(kcal/mole)

t_value= 5,1549E-23

m=	1,76233E-22	1,80232E+63	:=b
erro_padr.(m)=	3,418743051	9,83750553	:=erro_padr.(b)
r^2=	0,986217728	0,16312693	:=erro_padr.(y)
F=	214,6709401	3	:=n.g.l.
sum.quad.reg.=	5,712478548	0,079831186	:=sum.quad.res.

T (°C)	Freq (Hz)	1000/T (°C)	freq_calc (Hz)	t_calc (°C)	Freq (Hz)	10 ³ /T_calc (°C)
71	1	2,90570972	1,10987392	70,75	1	2,908
72	2	2,89729103	1,69204937	72,40	2	2,894
75	5	2,87232515	5,90906481	74,60	5	2,876
76	10	2,86409852	8,92236494	76,28	10	2,862
78	20	2,84778585	20,1996843	77,98	20	2,848

