UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

# DESENVOLVIMENTO DE MÚLTIPLO FORNECIMENTO DE RESINA POLIMÉRICA POLIAMIDA 6.6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Aluno: Fabio Bezzon Araujo
Orientador: Profa. Dr. Marcia Cristina Branciforti

São Carlos
2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

# DESENVOLVIMENTO DE MÚLTIPLO FORNECIMENTO DE RESINA POLIMÉRICA POLIAMIDA 6.6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), como parte dos requisitos necessários para conclusão de curso de Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura na Universidade de São Paulo – USP.

Aluno: Fabio Bezzon Araujo
Orientador: Profa. Dr. Marcia Cristina Branciforti

São Carlos
2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Araujo, Fabio Bezzon
A658d Desenvolvimento de Múltiplo Fornecimento de resina polimérica Poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro para Aplicações Industriais / Fabio Bezzon Araujo; orientadora Marcia Cristina Branciforti. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Múltiplo Fornecimento. 2. Poliamida 6.6. 3. Ensaios de caracterização. I. Título.

# FORMULÁRIO PARA RELATÓRIO DE DEFESA DE TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

| | | |
|---|---|---|
| **Nome:** Fabio Bezzon Araujo | | **Nº USP:** 7661672 |
| **Orientador:** Márcia Cristina Branciforti | | **Nº USP:** 5191386 |
| **Título do TCC:** Desenvolvimento de múltiplo fornecimento de resina polimérica poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro para aplicações industriais | | |
| **Curso:** Engenharia de Materiais e Manufatura | | |
| **Disciplina:** SMM0325 - Trabalho de Conclusão | | |
| **Local da defesa:** | **Data de defesa:** 28/11/2016 | **Hora da defesa:** 16:30:00 |

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

| Membros da Comissão Julgadora | Vínculo | Sigla Unidade | Nota |
|---|---|---|---|
| Márcia Cr stina Branciforti | EESC | SMM | 9,0 |
| Mateus Cecílio Gerolamo | EESC | SEP | 9,0 |
| Alessandra de Almeida Lucas | UFSCar | DEMa | 9,0 |

| | | |
|---|---|---|
| **Média=** 9,0 | | |
| **Resultado final** | (X) Aprovado | ( ) Reprovado |

Eu, Ana Fabricio, Aux. Acadêmico lavrei o presente relatório que assino com os(as) senhores(as). São Carlos, 28/11/2016.

| | |
|---|---|
| Mateus Cecílio Gerolamo | Alessandra de Almeida Lucas |
| Márcia Cristina Branciforti | Ana M. G. Fabricio |

# AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Maria Helena e Eurípedes, que me ensinaram grandes valores e me deram a educação necessária para alcançar e conquistar meus sonhos e ambições, apoiando-me sempre sem nunca deixar de acreditar em mim.

Ao meu irmão Bruno pela ajuda e auxílio com algumas ferramentas de informática, além de servir como um ótimo exemplo de irmão que tenho grande apreço.

A minha orientadora Profa. Márcia Cristina Branciforti, que foi muito prestativa comigo, instigando-me e sugerindo melhorias que auxiliaram na confecção deste trabalho, além de oferecer conversas tranquilizantes e grandes conselhos de carreira profissional como uma excelente professora e educadora.

Ao técnico Ricardo Gomes do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, por toda sua atenção, disposição e ajuda nas execuções de alguns procedimentos experimentais deste trabalho.

Ao professor Éder Cavalheiro do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), que gentilmente me auxiliou com equipamentos de vosso laboratório para execução de alguns procedimentos experimentais de meu trabalho.

A colega de trabalho Flávia Oliveira, que gentilmente me ajudou com as análises de simulação de injeção e me forneceu conhecimentos muito importantes para aprimorar este trabalho.

# EPÍGRAFE

“Tente mover o mundo, o primeiro passo será mover a si mesmo.”

PLATÃO

# RESUMO

ARAUJO, F. B. **Desenvolvimento de múltiplo fornecimento de resina polimérica poliamida 6.6 reforçada com fibras de vidro para aplicações industriais** 74p. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O presente trabalho de conclusão de curso originou-se baseado na atuação do graduando no ambiente industrial no qual realizou estágio profissional ao longo de 11meses. Trata-se de um projeto de teor industrial, cujo objetivo é desenvolver uma estratégia de múltiplo fornecimento da resina polimérica PA 6.6 (Poliamida 6.6,popularmente conhecida como nylon) reforçada com fibras de vidro, com importantíssima gama de aplicação no meio industrial. Esta estratégia de múltiplo fornecimento é desenvolvida para aumentar poder de negociação do setor de suprimentos da Companhia, visando ainda assegurar o abastecimento de matéria-prima, com *sourcing* estratégico, reduzindo custos e impactos de câmbio. Diante desse cenário, o trabalho conta com um estudo de caso necessário para implementação desta estratégia, de forma que são caracterizadas as matérias primas de PA6.6 reforçadas com fibras de vidro, provenientes de fornecedores distintos, quanto a composição e propriedades, buscando similaridades e igualdade de processamento e de aplicação. Os ensaios de caracterização destes materiais contam com análises térmicas DSC e DMTA, com análises microscópicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com análises de resistência mecânica a Tração, com análises de Simulação dos componentes e também com análises metrológicas dimensionais e superficiais dos componentes industriais avaliados. O conhecimento da Engenharia de Materiais e Manufatura adquirido ao longo do curso é intrinsecamente aplicado neste trabalho, no que diz respeito a caracterização do sistema polimérico descrito, bem como no processamento e manufatura das aplicações industriais exigidas.

**Palavras-chave**: Múltiplo Fornecimento; Poliamida 6.6; Ensaios de Caracterização.

# ABSTRACT

ARAUJO, F. B. **Development of Multiple Supply of Polymeric Resin Polyamide 6.6 reinforced with glass fibers for industrial applications**74p. Monograph (Graduation) - Department of Materials Engineering, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2016.

The present work of conclusion of course originated based on the performance of the graduating in the industrial environment to which it realized professional internship during 11 months. It is an industrial-grade project whose objective is to develop a strategy of multiple supply of polymeric resin PA 6.6 (Polyamide 6.6, popularly known as nylon) reinforced with glass fibers, with a very important application range in the industrial environment. This multiple supply strategy is designed to increase the Company's supply chain negotiation power, aiming at ensuring the supply of raw materials, with strategic sourcing, reducing costs and exchange impacts. In view of this scenario, the work have a case study necessary to implement this strategy, so that PA6.6 raw materials reinforced with glass fibers from different suppliers are characterized as regards composition and properties, seeking similarities and equal processing and application. The characterization tests of these materials have thermal analyzes of DSC and DMTA, with microscopic analyzes of MEV, with mechanical tensile analysis, with Simulation analyzes of the components and also with dimensional and surface metrological analyzes of the evaluated industrial components. The knowledge of Materials Engineering and Manufacturing acquired during the course is intrinsically applied in this work, regarding the characterization of the described polymer system, as well as in the processing and manufacturing of the required industrial applications.

**Keywords**: Multiple supply; Polyamide 6.6; Characterization Tests.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo de um polímero semicristalino esferulito (CALLISTER, 2012)..... 16
Figura 2: Obtenção da Poliamida 6 a partir do ácido ε-aminocapróico (PAINTER et. al. , 1996)..... 16
Figura 3: Obtenção da Poliamida 6 a partir da caprolactama (PAINTER et. al. , 1996)..... 17
Figura 4: Reação de formação do Sal de *nylon* 6.6 (CANEVAROLO, 2006) ..... 17
Figura 5: Ilustração de uma curva DSC típica do polímero PEEK. ..... 21
Figura 6: Curva DMA identificando a Transição vítrea observada com mudança de patamar do módulo de armazenamento (E') e pico na tan δ..... 22
Figura 7: Gráfico de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para diferentes temperaturas T. (BRETAS, 2010) ..... 25
Figura 8: Relação entre viscosidade, taxas de cisalhamento e processos de fabricação. ..... 26
Figura 9: Curvas de Tensão *versus* Deformação para o Nylon 6.6 a 23ºC, mostrando o efeito da umidade relativa. ..... 28
Figura 10: a) Fotografia da Polia Poli V b) Vista isométrica da Polia Poli V ..... 29
Figura 11: a) Fotografia do *Retainer Drive Block* b) Vista isométrica do *Retainer Drive Block* ..... 29
Figura 12: Corpo de Prova proveniente do fornecedor Proposto para utilização dos ensaios de Tração (dimensões do corpo de prova segundo a norma ASTM D638) ..... 32
Figura 13: Corpo de Prova sendo tracionado em Máquina Universal para Ensaio de Tração modelo Instron, com célula de carga de 50kN..... 33
Figura 14: Simulação do processamento por Injeção via software Moldflow..... 34
Figura 15: Esquemático da cota crítica de diâmetro externo da polia via desenho 2D e simulação.... 34
Figura 16: Esquemático da cota crítica de diâmetros interno superior e inferior da polia via desenho 2D e simulação ..... 35
Figura 17: Curva comparativa da Viscosidade em função da Taxa de Corte para o material de ambos os fornecedores para a temperatura de 290ºC ..... 37
Figura 18: Curva Tensão x Deformação comparativa entre material Atual e Proposto identificando o valor de tensão na ruptura para ambos os materiais ..... 38
Figura 19: Microscopia MEV do material Atual, identificando boa adesão fibra/matriz..... 40
Figura 20: Microscopia do material Proposto, identificando boa adesão fibra/matriz..... 41
Figura 21: Microscopia Eletrônica de Varredurado material Atual ..... 42
Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura do material Proposto ..... 42
Figura 23: Curva das propriedades dinâmico-mecânicas do material PA6.6 do fornecedor Atual. ..... 43
Figura 24: Curva das propriedades dinâmico-mecânicas do material PA6.6 do fornecedor Proposto. 44

Figura 25: Curvas de DSC para material PA6.6 do fornecedor Atual. ..... 45
Figura 26: Curvas de DSC para material PA6.6 do fornecedor Proposto. ..... 46
Figura 27: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de “Massa” ..... 47
Figura 28: Esquema das cotas analisadas Comp. Pescoço P1 e P2 ..... 48
Figura 29: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de “Comprimento do pescoço ponto 1” ..... 48
Figura 30: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de “Comprimento do pescoço ponto 2” ..... 48
Figura 31: Esquema da cota analisa para diâmetro externo..... 50
Figura 32: Análise por Cartas de Controle comparativa para parâmetro de “Diâmetro Externo” ..... 50
Figura 33: Esquema das cotas analisadas a para Diâmetro Interno H1 e H2..... 51
Figura 34: Análise por Cartas de Controle comparativa para parâmetro de “Diâmetro Interno H1 e Diâmetro Interno H2” ..... 51
Figura 35: Árvore de Amostragem ..... 52
Figura 36:Análise de variabilidade comparativa para valores de rugosidade superficial ..... 53
Figura 37: Ilustração do conceito de injeção analisado via software Molsdflow ..... 54
Figura 38: Gráficos comparativos da Pressão de injeção necessária para preenchimento da peça. ... 54
Figura 39: Gráficos comparativos do efeito de temperatura na cavidade para ambos os materiais... 55
Figura 40: Gráficos comparativos de degradação de material ..... 56
Figura 41: Gráficos comparativos de tempo de ciclo ..... 56
Figura 42:Graficos comparativos simulação *versus* real ..... 57
Figura 43: Análise de variabilidade comparativa entre os Resultados reais vs Simulação ..... 58
Figura 44: Análise de Variabilidade comparativa para parâmetro de “Massa” ..... 59
Figura 45: Esquema das cotas mensuradas e Analisadas nos gráficos a seguir..... 59
Figura 46: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de “Comprimento Perna 1 e Comprimento Perna 2” ..... 59
Figura 47: Esquema da cota de “Distância entre pernas” analisada a seguir ..... 60
Figura 48: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de “Distância entre Pernas” ..... 60

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de propriedades para a Poliamida 6 e a Poliamida 6.6 com e sem reforço..... 19
Tabela 2: Comparação de propriedades das matérias primas de PA66 com 30% Fibra de Vidro ..... 30
Tabela 3: Propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de Tração do material proveniente do fornecedor Proposto. ..... 39

# Sumário

1. INTRODUÇÃO ..... 13
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO ..... 13
1.2. OBJETIVOS ..... 14
1.3. JUSTIFICATIVA ..... 14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 14
2.1. ESTRATÉGIA DE MÚLTIPLO FORNECIMENTO INDUSTRIAL ..... 14
2.2. POLIAMIDAS ..... 15
2.2.1. POLIAMIDA 6,6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO ..... 18
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ..... 20
2.3.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) ..... 20
2.3.2. DMTA ..... 21
2.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ..... 22
2.3.4. SIMULAÇÃO DO PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO ..... 24
2.3.5. ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO (MFI) ..... 26
2.3.6. ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PA 6.6 REFORÇADO COM FIBRA 27
3. MATERIAIS ..... 28
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ..... 29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 35
5.1. Curvas Reológicas do material PA6.6 comparativa entre fornecedores ..... 36
5.2. Análises do Comportamento Mecânico à Tração ..... 37
5.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... 39
5.4. Análise Térmica por DMTA ..... 43
5.5. Análise Térmica por DSC ..... 45
5.6. Análise Dimensional e superficial da Polia Poli V ..... 47
5.6.1. Cartas de Controle IR / Variability ..... 47
5.6.2. Análise comparativa da rugosidade das amostras ..... 52
5.7. Análise de Injeção via Simulação ..... 53
5.8. Análise Dimensional Retainer Drive Block ..... 58
6. CONCLUSÕES ..... 61
7. REFERÊNCIAS ..... 63

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A competitividade no meio empresarial, cada vez mais evidente no século XXI, induz diretores e gestores a definirem estratégias para aumentar a eficiência organizacional, a fim de garantir maior espaço e vantagem competitiva em escala mundial. Devido a essa procura por aprimoramentos, o setor de suprimentos tem se tornado um dos mais visados, sendo foco de grandes investimentos financeiros e humanos das empresas, e também setor do qual variações negativas nos seus indicadores podem afetar o serviço e qualidade percebida pelo consumidor. (DA SILVA, PONTUAL, 2006).

Diante dessa questão, torna-se necessário garantir homogeneidade de requisitos de qualidade e conformidade com as especificações de todos os fornecedores vinculados à empresa, prezando pela satisfação e fidelização dos clientes.

Conforme Burke et al (2007), a estratégia de fornecimento de uma empresa é definida por três decisões primordiais: (1) critérios para estabelecimento da base de fornecedores; (2) critérios para a seleção dos fornecedores; (3) quantidade de itens que cada fornecedor deverá atender. As empresas devem optar, em geral, por duas estratégias clássicas: manter diversos fornecedores (*Multiple Sourcing*) para cada item ou trabalhar com uma ou poucas fontes de suprimento (*Single Sourcing*).

Como a produção não pode ser afetada por imprevistos logísticos, estruturais e políticos das fornecedoras de matérias primas, esse desenvolvimento de mais fornecedores para uma mesma aplicação é visto como forma de manutenção da produtividade.

Escolhida a estratégia de suprimento múltiplo, deve então ser ressaltada a importância que outros setores têm para viabilizá-la, como é o caso do setor de Engenharia de Materiais; faz-se, portanto, necessária uma análise de correspondência e equivalência entre os materiais entregues por diferentes fornecedores para que esses materiais possam ser escolhidos, de acordo com a situação, sem alterarem as características finais de um determinado produto no qual são utilizados.

A escolha dos materiais e fornecedores a serem estudados neste presente trabalho partiu do setor de suprimentos de uma empresa fabricante de máquinas de lavar roupas. Esse setor, como critérios de seleção de seus fornecedores, utiliza de estratégias: logísticas, cambiais, contratuais, políticas, estruturais e econômicas. O polímero PA 6.6 reforçado com fibras de vidro é matéria prima necessária para fabricação de 2 componentes essenciais para

máquinas de lavar roupas: Polia Poli V e o *Retainer Drive Block* (este necessário para fixar o cesto onde recebe roupas ao tanque da máquina de lavar).

Portanto, neste trabalho utiliza-se da estratégia de fornecedores múltiplos e alternativos de materiais, devido sua recorrência em meio às indústrias de bens de consumo frente às necessidades de posicionamento estratégico de negociação e redução de custos das empresas.

### 1.2. OBJETIVOS

Este trabalho apresenta o estudo da caracterização dos possíveis contratipos do polímero PA 6.6 com reforço de 30% de Fibra de Vidro de dois fornecedores distintos, correlacionando as propriedades dos produtos finais com a composição e estrutura molecular do PA 6.6 Proposto pelo novo fornecedor, em comparação com o material atualmente utilizado na linha de produção.

Por meio da utilização de programas de Simulação de injeção, caracterizações por DSC, DMTA, MEV, Ensaio Mecânicos de Tração e Análise Metrológica, busca-se comparar os resultados esperados pelo embasamento teórico com os obtidos em prática, além de ressaltar semelhanças e diferenças das duas resinas estudadas e influência nas características finais das peças injetadas, determinando por fim se os materiais podem ser considerados contratipos.

### 1.3. JUSTIFICATIVA

O Projeto de Múltiplo Fornecimento para Poliamida 6.6 com 30% Fibra de Vidro visa assegurar abastecimento de material, com *sourcing* estratégico, reduzindo custos e impactos de câmbio para a Companhia, além de conquistar maiores poderes de negociação para com os fornecedores destes materiais, uma vez que a produção da empresa não dependerá única e exclusivamente da matéria prima de um específico fornecedor.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ESTRATÉGIA DE MÚLTIPLO FORNECIMENTO INDUSTRIAL

Com a tendência de crescimento no fornecimento externo, terceirização de serviços, e globalização, a incerteza de abastecimento tornou-se uma preocupação recorrente e a fonte principal da ineficiência da cadeia de suprimentos. Diversas causas externas, como condições climáticas, desastres naturais, e, causas internas, como quebra de máquina e produtos com

defeitos, podem resultar em flutuações no abastecimento. A exemplo, a explosão em abril de 2012 na planta produtiva da Evonik, uma grande fornecedora de polímeros para indústria de autopeças na Alemanha, levando a perdas significativas de inventário (CHEN, GUO, 2014). Como resultado, a empresa automotiva Ford teve que adiar o lançamento de seu novo produto (pick-up Ranger) para o mercado asiático. Da mesma forma, as inundações na Tailândia impediram o fornecimento de unidades de disco e componentes relacionados com a Intel, e a tsunami do Japão causou a escassez de oferta de aparelhos eletrônicos. Entretanto, a Apple com a entrega de seu iPad2 não foi severamente afetada pelos danos aos seus fornecedores por ter plano de produção baseado em múltiplos fornecedores de componentes. O abastecimento por múltiplas fontes claramente minimiza o risco de interrupção do fornecimento e aumenta a flexibilidade da empresa frente a uma incerteza de suprimento.

Como forma de ilustrar a estratégia e etapas de desenvolvimento de múltiplos fornecedores para uma mesma aplicação, foram escolhidos para estudo dois diferentes fornecedores do polímero Poliamida 6.6, amplamente utilizado na indústria no processo de injeção de peças plásticas.

## 2.2. POLIAMIDAS

De acordo com vários autores (MURASE,S et. al, 2002 ; BASSANI,A et. al. 2002 ; HUANG,X et. al. 2008) as Poliamidas constituem uma classe de polímeros bastante atraentes para aplicações de engenharia devido a combinação de propriedades, boa resistência química e a abrasão, elevada resistência à tensão e à flexão, estabilidade dimensional e fácil processamento.

A ligação amida (-NH-CO-) define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (ex. proteínas, seda, lã) e sintéticos. Exemplos destes últimos são os *Nylons* (6; 6,6; 6,10; 11; 12) considerados como termoplásticos de engenharia, mas também muito utilizados na forma de fibras. A alta resistência mecânica que esses materiais possuem se deve às ligações do tipo ponte de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio, estabelecendo-se novas ligações de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos $CH_2$ , tem-se diferentes níveis nominais de absorção de água. (CANEVAROLLO,2006).

A alteração da densidade da amida pode implicar na mudança de propriedades como a temperatura de fusão, módulo, resistência ao impacto à baixa temperatura, absorção da umidade, e resistência química a sais e ácidos. A Figura 1 apresenta o modelo de um polímero semicristalino esferulito característico de Poliamida, onde o crescimento de cristais se dá na direção radial, e entre as regiões cristalinas, denominadas fitas lamelares, há a segregação de material não-cristalizável (amorfo).

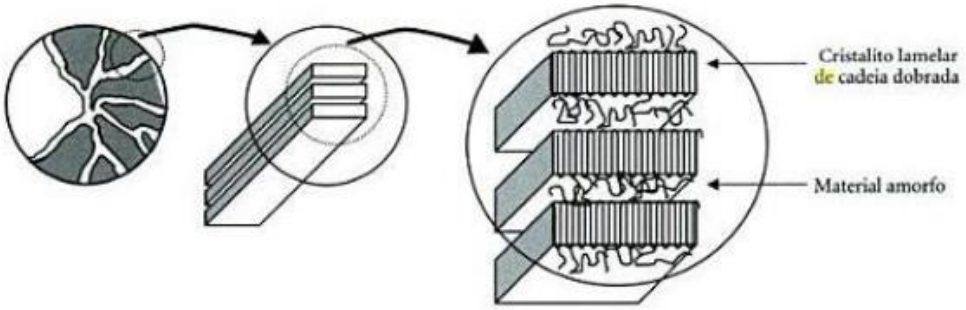


**Figura 1: Modelo de um polímero semicristalino do tipo esferulito (CALLISTER, 2012)**

Existem diferentes tipos de poliamidas, porém as mais representativas deste grupo são a poliamida 6 e a poliamida 6.6 (DASGUPTA et. al, 1996), que apresentam estrutura linear e conformação das cadeias em zigue-zague com interações entre grupos funcionais (GASPARINI, 2004).

A Poliamida 6 foi produzida originalmente a partir do aquecimento do ácido ε-aminocapróico e a eliminação da água entre as moléculas de natureza idênticas formava as cadeias de poliamida (JOHNSON, 2002), como é esquematizado na Figura 2.

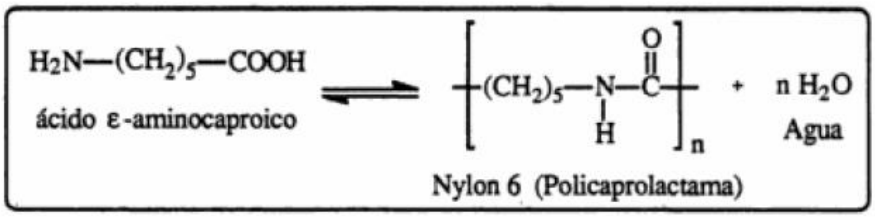


**Figura 2: Obtenção da Poliamida 6 a partir do ácido ε-aminocapróico (PAINTER et. al. , 1996)**

Descobriu-se mais tarde que era possível a obtenção do mesmo produto pela abertura do anel e polimerização da caprolactama, uma amida interna, demonstrada na Figura 3 a seguir.

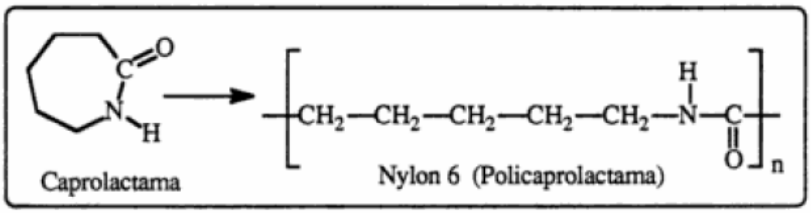


**Figura 3: Obtenção da Poliamida 6 a partir da caprolactama (PAINTER et. al. , 1996)**

A Poliamida 6.6 é produzida por uma reação de condensação de uma mistura equimolar entre o ácido Adípico e a Amina Hexametileno Diamina, que forma uma ligação Amida transformando-se assim no monômero de Polimerização da Poliamida 6.6. Este polímero possui dois radicais Amidas nas posições do Carbono do monômero 1 e 6, como mostrado na Figura 4.

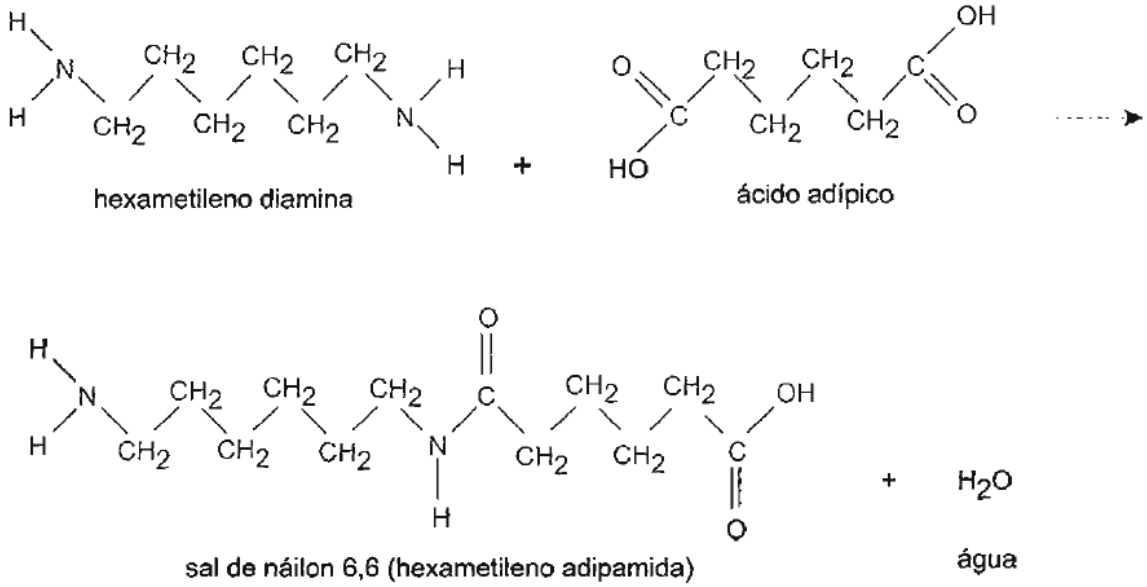


**Figura 4: Reação de formação do Sal de *nylon* 6.6 (CANEVAROLO, 2004)**

A diferença das sínteses e quantidades de radicais Amidas atribuem qualidades diferentes, sejam físicas, químicas e biológicas entre as Poliamida 6.6 e 6, dentre as mais

importantes a resistência mecânica, elasticidade e biodegradação. As vantagens da Poliamida 6.6 em relação à Poliamida 6 são:

- A Poliamida 6.6 possui maior resistência mecânica;
- A Poliamida 6.6 possui maior elasticidade;
- A Poliamida 6.6 é mais uniforme;
- A Poliamida 6.6 apresenta maior ductilidade;
- A Poliamida 6.6 não apresenta a possibilidade de promover o efeito tatuagem, em função de possuir menor quantidade de água em seu Polímero, dificultando, assim, a dispersão do pigmento na epiderme;
- A Poliamida 6.6 apresenta maior efeito de biodegradação, quando implantada, em função de apresentar dois radicais Amidas em seu Polímero;

### 2.2.1. POLIAMIDA 6,6 REFORÇADA COM FIBRAS DE VIDRO

O desenvolvimento da Poliamida 6,6 tem sua origem no ano de 1927, com a implantação pela empresa norte-americana E.I. Atual de Nemours de um programa de pesquisa em química orgânica para o desenvolvimento de processos e produtos químicos. Em 1928, o Dr. Wallace Hume Carothers, da Universidade de Harvard, assume a direção das pesquisas, sendo que em 1929, o objetivo dos trabalhos direcionava-se na obtenção de novas fibras para aplicação têxtil e no desenvolvimento de polímeros por policondensação.

Conforme mencionado anteriormente, a Poliamida 6,6 é obtida a partir de um ácido dicarboxílico, o ácido hexanodióico (ácido adípico) que possui seis átomos de carbono, e uma diamina, o hexano-1,6-diamina (hexametileno diamina) que também possui seis átomos de carbono. O aquecimento da mistura dos dois compostos leva a eliminação de uma molécula de água entre um grupo amina e um grupo carboxílico e a formação de uma amida. A reação se repete um grande número de vezes formando um polímero de cadeia longa que pode ser utilizado em inúmeros processos de fabricação. Pode-se fiá-la para a produção de fibras que serão empregadas na produção de carpetes, ou ainda moldá-la para a obtenção de peças rígidas que serão utilizadas como engrenagens diversas ou ainda em peças para a indústria automobilística. (JOHNSON, 2002).

Para a produção da poliamida 6,6 não é necessário o uso de catalisadores, pois o ácido(monômero) age como catalisador. (KOHAN et. al, 1995).

Assim como os demais plásticos de engenharia, o nylon incorpora reforços e aditivos com a finalidade de melhorar suas propriedades. A fibra de vidro é o reforço tradicional das

poliamidas. Menos comum, o uso de fibra de aramida, de carbono ou de aço inox também tem mercado.

Ao longo das últimas décadas, compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de vidro foram bem aceitos como materiais de engenharia para aplicações automobilísticas, indústrias aeroespacial e naval, em ambientes corrosivos, necessidade de alta resistência mecânica (módulo) e em aplicações em temperaturas abaixo de 0ºC (OREFICE et. al., 2001). Porém, quando processadas, as fibras se tornam mais curtas especialmente no caso de moldagem por injeção, na qual uma grande tensão é aplicada para fundir (DE et. al., 1996).

A fibra de vidro contribui para elevar as propriedades mecânicas e melhorar a resistência à temperatura de deflexão térmica.

A adição de 10% de fibra na poliamida 6.6 eleva a Temperatura de Deflexão ao calor (HDT) de 80 para 230 e, na PA 6, de 80 para 170, segundo MOTTA, da empresa Rhodia, fornecedora de uma série de polímeros de engenharia, dentre os quais se encontram as Poliamidas. As cargas minerais auxiliam a reduzir a contração e aumentar a estabilidade dimensional dos polímeros. A Tabela 1 apresenta os valores de propriedades comparativamente entre Poliamidas 6 e Poliamidas 6.6 com e sem reforço.

**Tabela 1: Comparação de propriedades para a Poliamida 6 e a Poliamida 6.6 com e sem reforço.**

| Propriedades | Norma | PA 6 | PA 6 30 FV | PA 6.6 | PA 6.6 30 FV |
|---|---|---|---|---|---|
| Temperatura de Fusão (ºC) | DSC | 217 – 223 | 217 – 223 | 255 – 260 | 255 – 260 |
| Densidade (g/cm³) | ASTM D 792 | 1,12 – 1,15 | 1,34 – 1,37 | 1,13 – 1,16 | 1,35 – 1,38 |
| Contração (%) | ASTM D 955 | 1,1 – 1,4 | 0,3 – 0,5 | 1,4 – 1,6 | 0,3 – 0,5 |
| Alongamento (%) | ASTM D 638 | 50 | 1 | 50 | 1 |
| Absorção de Água (%) | ASTM D 570 | 1,2 – 1,4 | 0,7 – 0,9 | 1,1 – 1,3 | 0,7 – 0,9 |
| Resistência à Tração (MPa) | ASTM D 638 | 70 – 80 | 140 | 80 – 90 | 150 |
| Módulo de Tração (MPa) | ASTM D 638 | 2700 | 7800 | 2900 | 8000 |
| Módulo de Flexão (MPa) | ASTM D 790 | 3100 | 9000 | 2800 | 8900 |
| Absorção de Água (%) | ASTM D 570 | 1,2 – 1,4 | 0,7 – 0,9 | 1,1 – 1,3 | 0,7 – 0,9 |
| Resistência à Flexão (MPa) | ASTM D 790 | 85 | 210 | 90 | 250 |
| Impacto Izod c/ entalhe (J/m²) | ASTM D 256 | 45 | 80 | 40 | 90 |
| HDT 1,81 MPa (ºC) | ASTM D 648 | 60 | 200 – 210 | 70 | 230 – 235 |
| Flamabilidade | UL 94 | V2 | HB | V2 | HB |

## 2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.3.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de DSC mede o fluxo de calor associado a transições, que ocorrem em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. Os resultados são obtidos a partir das diferenças de temperatura entre a amostra e a referência enquanto ambas são submetidas a um aquecimento ou resfriamento controlado. Existem dois tipos de análises por DSC: por fluxo de calor e por compensação de potência.

Em um instrumento de DSC por fluxo de calor, registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. Amostra e referência são aquecidas sob a mesma fonte de calor. (CANEVAROLLO, 2006). Desta forma, a área do pico exprime a medida exata da energia elétrica necessária para que ambas sejam mantidas à mesma temperatura, independentemente das constantes térmicas do instrumento ou mudanças no comportamento térmico da amostra.

O DSC de compensação de potência usa o método dos aparelhos Perkin-Elmer. A amostra e a referência são aquecidas independentemente. O sistema é controlado por dois compartimentos, no qual o primeiro controla a temperatura média, de forma que a amostra e a referência possam ser aquecidas ou resfriadas a uma certa velocidade, e o segundo faz com que a potência tenda a restaurar o equilíbrio de temperatura entre a amostra em relação à referência, caso haja diferença. Neste método mede-se a diferença de calor transmitida entra e referência e a amostra. Esse foi o método escolhido para análise do trabalho em questão.

Em geral, as principais aplicações da técnica de DSC são: medição das temperaturas de transição vítrea (Tg), fusão cristalina (Tm), cristalização (Tc); em homopolímeros, copolímeros, blendas, compósitos, etc. Determinação das características térmicas do material como: entalpia de fusão ($\Delta Hf$,) , grau de cristalinidade (%C), calor específico (cp), cinética de cristalização, cura, transições de fase; análise de modificações do material durante o processamento, como a degradação termomecânica, reações químicas, cura, ou durante o uso na forma de produto acabado com análise da degradação térmica e envelhecimento. Uma medida de calor de fusão pode ser convertida para percentual de cristalinidade quando o calor de fusão para o polímero 100% cristalino é conhecido (CHEREMISINOFF, 1996).

As vantagens de se utilizar o método de DSC para caracterizar amostras destacam a facilidade de preparo das amostras, possibilidade de se analisar elementos sólidos e líquidos, sua extensa faixa de temperatura de trabalho e excelente capacidade quantitativa. As desvantagens do método incluem a diminuição da sensibilidade da curva-resposta em função

dos desvios da linha de base, complexidade de interpretação de algumas transições, dificuldade em equilibrar resolução e razões de aquecimento (maior sensibilidade requer altas razões de aquecimento, em consequência há uma diminuição da resolução; da mesma forma,para se aumentar a resolução são necessárias baixas razões de aquecimento, o quê reduz a sensibilidade da medição). Para a calibração do DSC utiliza-se materiais com o calor de fusão muito bem conhecidos, como o Índio e Zinco, dentre outros.

Uma típica curva DSC para PEEK com interpretação dos resultados pode ser vista na Figura 5:

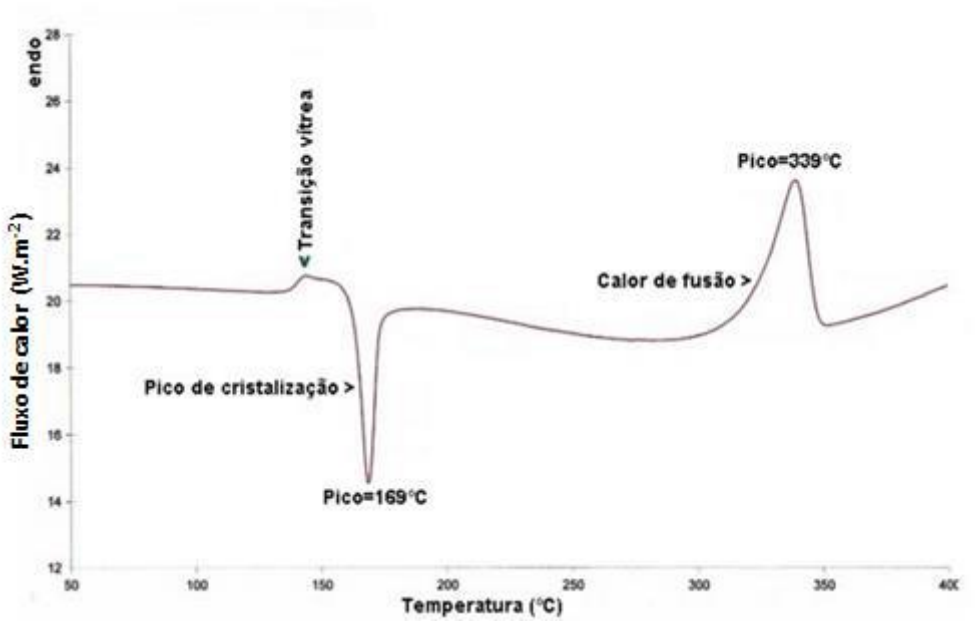


**Figura 5: Ilustração de uma curva DSC típica do polímero PEEK (CANEVAROLO, 2006).**

### 2.3.2. DMTA

A sigla DMTA refere-se à análise térmica dinâmico-mecânica, que fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema polimérico, desmembrando-o em componentes: viscosa e elástica. Esse experimento consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de freqüência ou de temperatura (WETTON, 1986).

Algumas definições são importantes ao estudar a análise de DMA:

- Módulo de Armazenamento (E'): é definido como a tensão em fase com a deformação dividido pela deformação. É uma medida da energia absorvida (armazenada) e recuperada em cada ciclo de carga ou frequência, em uma mesma amplitude de tensão.
- Módulo de Perda (E''): é definido como sendo a tensão 90° fora de fase com a deformação. E'' mede a energia dissipada ou perdida na forma de calor, também em cada ciclo de uma frequência aplicada.
- Fator de Perda (tan δ): Também conhecido por tangente de perda, ou simplesmente tan δ, o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento. (FENG et. al., 2016)

A temperatura de transição vítrea pode também ser determinada pela análise de DMTA. Essa temperatura é vista a partir da queda no módulo de armazenamento (associado com a componente elástica ou ao armazenamento da energia em cada ciclo) quando visto em escala logarítmica com a temperatura em escala linear, além disso, quando ocorre a Tg, há a formação de um pico no gráfico de Tan δ x Temperatura, como pode ser visto na Figura 6.

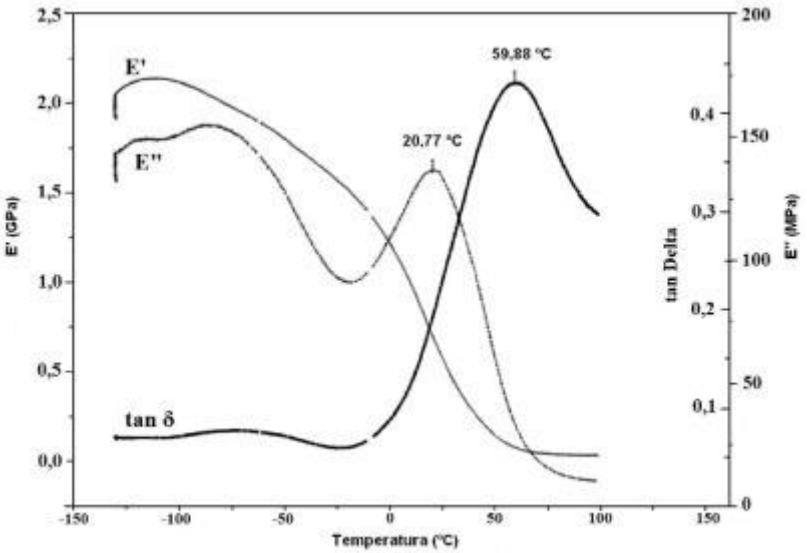


**Figura 6: Curva DMA identificando a Transição vítrea na mudança de patamar do módulo de armazenamento (E') e pico na tan δ.**

### 2.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a Microscopia Ótica e Eletrônica. No caso da microscopia ótica, o contraste da imagem é

resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura. Uma das limitações da microscopia ótica é o aumento máximo conseguido que fica em torno de 2 000 vezes. Como conseqüência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados pelo uso desta técnica. Nesta era de intenso avanço tecnológico, cada vez mais os cientistas têm a necessidade de observar, analisar e explicar corretamente os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica ou submicrométrica. A análise de MEV se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 900 000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes. (MALISKA, 2012)

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras por vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (sputtering). Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem. (MALISKA, 2012)

Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra. As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas metalizadoras e oferecem como parâmetros de ajuste: corrente aplicada (em mA), tempo de deposição e altura da amostra em relação ao alvo, a fim de que seja calculada a espessura do metal depositado. (MALISKA, 2012)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais. (MALISKA, 2012)

### 2.3.4. SIMULAÇÃO DO PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO

Nos dias de hoje, o processo de moldagem por injeção tem se mostrado um dos principais processos de transformação de polímeros devido à sua grande versatilidade e aplicabilidade. Quando um polímero é processado, suas propriedades finais são fortemente influenciadas pelas condições de processamento (TADMOR, 1979).

Assim, torna-se necessário estudar o processo de injeção a partir do modelamento matemático do processo utilizando equações baseadas nos princípios de conservação de massa. O modelamento é fundamental para compreender os efeitos do processamento nas propriedades finais da peça moldada. No caso do projeto de moldes de injeção, o domínio do processo mostra-se de grande importância devido ao alto custo desses moldes, onde uma falha no projeto pode acarretar em um aumento excessivo no custo final de fabricação do molde (D'ÁVILLA et al., 1997).

A simulação vem como meio de prever o comportamento da massa polimérica no molde, durante as fases de injeção: preenchimento, empacotamento e resfriamento. Com as ferramentas de simulação, pode-se analisar tempos de enchimento, recalque, refrigeração, temperatura da injeção, saídas de ar, força de fechamento, estado de Tensão, dimensionamento de canais de distribuição, análise da eficiência do sistema de refrigeração, empenamento, posicionamento do ponto de injeção, definição de ponto de injeção, definição de perfil de velocidade, tempo de ciclo, peso do produto, deformação nos diferentes eixos.

Os resultados da simulação levam em consideração a curva reológica esperada para cada um dos materiais às diferentes temperaturas de ensaio/processamento, esse tipo de curva pode ser melhor entendida com a Figura 7. Sendo assim, pode-se esperar determinada característica dimensional numa etapa anterior ao processo de injeção de peças plásticas. Essa possibilidade comparativa é extremamente importante quando se trata de desenvolver

fornecedores para estratégia do múltiplo fornecimento, pois pode-se evitar a etapa de injeção real de peças por predizer não conformidades, diferenças substanciais entre polímeros, ou a impossibilidade de se utilizar mesmos parâmetos de processamento.

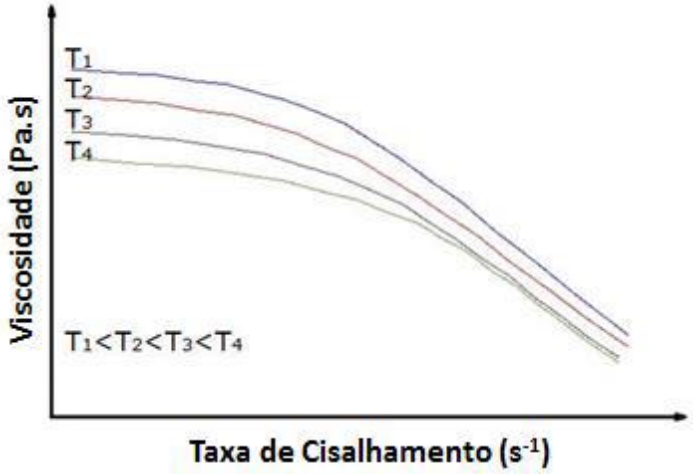


**Figura 7: Gráfico de Log viscosidade *versus* Log taxa de cisalhamento para diferentes temperaturas T. (BRETAS, 2010)**

Esse tipo de curva reológica é encontrado em programas de simulação de injeção para todos os fornecedores e grades (nomes de identificação) de polímeros cadastrados. De posse das curvas de ambos fornecedores, torna-se possível modelar o comportamento dos materiais a partir do conhecimento da deformação da matéria e seu escoamento. O estudo da viscosidade, coeficiente de esforços normais, módulo de armazenamento e perdas explicam o comportamento do material e permitem o controle da qualidade, dimensionamento de sistemas de tubulações, trocadores de calor, filtros, bombas, determinação da funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento do produto, determinação da vida de prateleira.

Uma das formas mais comuns de apresentação de curvas reológicas é pela curva log viscosidade ($\eta$) x log taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$. Para obtenção dessa curva são necessários ensaios normatizados em reômetros capilares e reômetros de placas paralelas ou cone placa, afim de que seja varrido todo o comportamento do fundido polimérico, desde altas taxas de cisalhamento até a baixas taxas. Cada processo de fabricação de polímeros opera a em faixas de taxa de cisalhamento particular. O processo de injeção, por exemplo, é o que submete o material polimérico às maiores taxas de cisalhamento, isso próximo as paredes do molde de injeção, como pode ser visto na Figura 8:

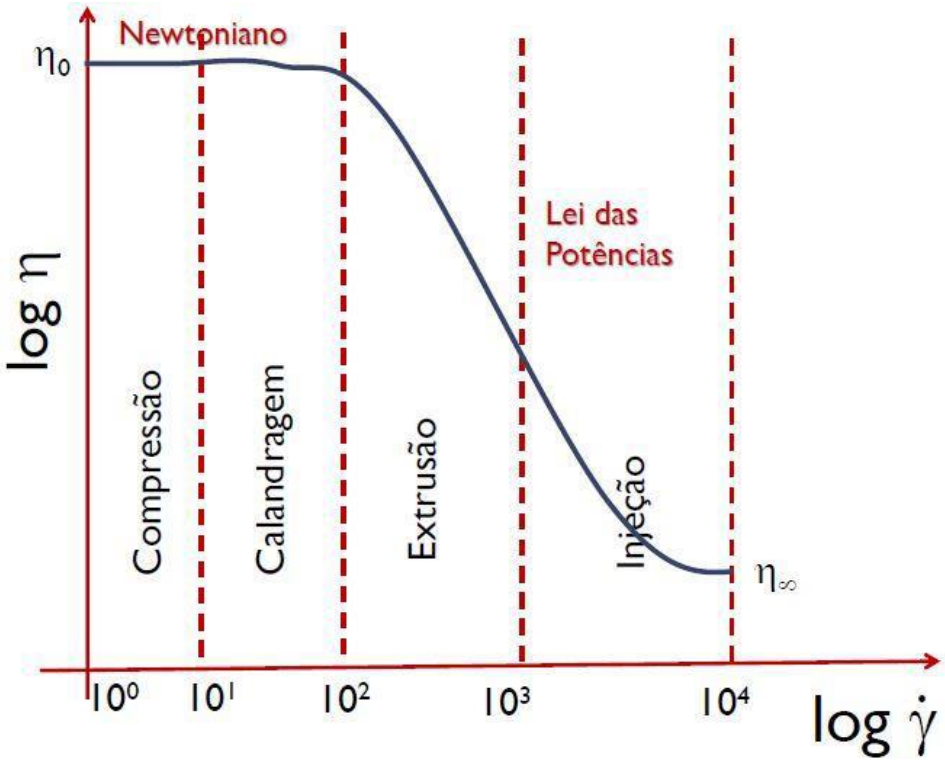


**Figura 8: Relação entre viscosidade, taxas de cisalhamento e processos de fabricação. (Adaptado de BRETAS, 2010).**

Ainda que o processo de injeção opere a altas taxas de cisalhamento, vale ressaltar que durante a etapa final desse processo, que consiste no resfriamento, empacotamento e recalque da massa polimérica, o processo passa a operar a baixas taxas de cisalhamento, uma vez que o fluxo de material já não é significante nas paredes do molde.

### 2.3.5. ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO (MFI)

A medida do índice de fluidez do fundido fornece informações sobre o comportamento de fluidez do polímero fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos por um capilar com diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré definida a uma determinada temperatura. Quanto maior o índice de fluidez de um determinado material, menor será sua viscosidade. Isso porque a viscosidade é definida como a resistência ao fluxo do material.

### 2.3.6. ANÁLISE DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PA 6.6 REFORÇADO COM FIBRA

Com a disponibilidade cada vez maior de polímeros de engenharia como possíveis substitutos dos metais nas mais variadas aplicações industriais, há uma ênfase maior na apresentação do comportamento mecânico dos polímeros em um formato semelhante ao que é usado para os metais. A ênfase principal se encontra sobre os dados da curva de Tensão *versus* Deformação. Embora os valores de resistência a Tração e de módulo elástico sejam parâmetros importantes para esses materiais, aplicações de projeto constantemente envolvem um modo de flexão, em vez de um de tração. Como resultado, a resistência à flexão e o módulo de flexão são constantemente citados.

Embora as curvas para polímeros pareçam ser semelhantes as curvas de Tensão *versus* Deformação para os metais, existe uma forte influência da temperatura. Para polímeros de engenharia como o poliéster (PBT, PET, PC) e o poliacetal o comportamento mecânico é relativamente independente da umidade atmosférica. No entanto, a umidade relativa deve ser levada em consideração no projeto para o uso de *Nylon*, como mostra a Fígura 9. Essa figura também demonstra a diferença no módulo elástico (inclinação das curvas perto da origem) para cargas de tração e compressão (SHAKELFORD, 2008).

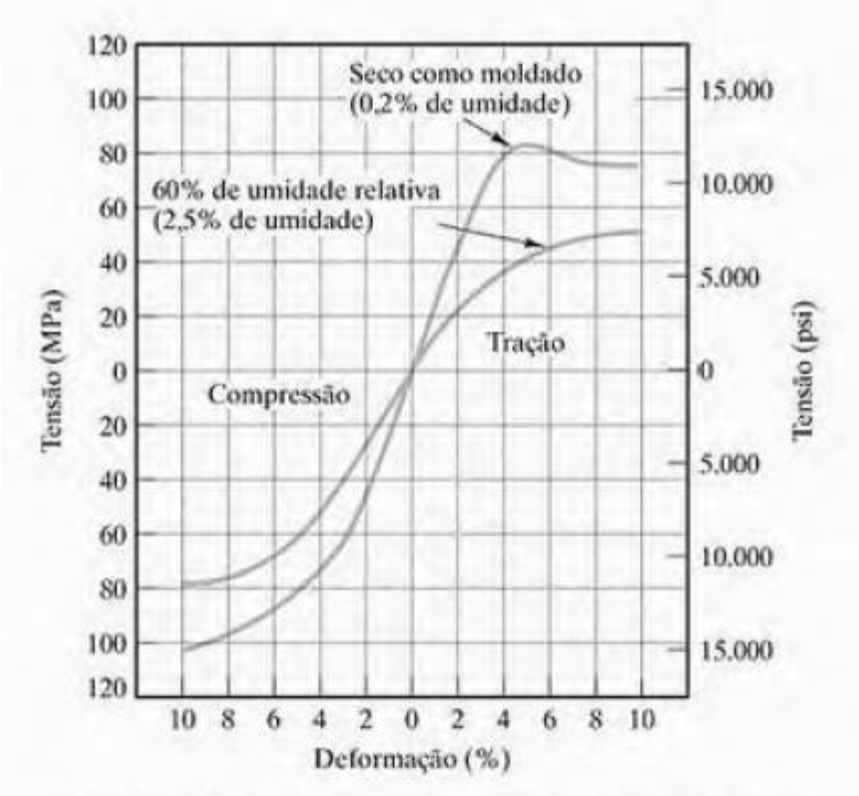


**Figura 9: Curvas de Tensão *versus* Deformação para o Nylon 6.6 a 23ºC, mostrando o efeito da umidade relativa. (Retirado de Design Handbook for Atual Engineering Plastics)**

## 3. MATERIAIS

Os polímeros utilizados para o estudo de caso deste trabalho são: Poliamida 6.6 reforçada com 30% de Fibra de Vidro, com nome comercial fictício (por questões sigilosas corporativas) "*Nylon atual*", proveniente do fornecedor Atual; e a Poliamida 6.6 também reforçada com 30% de Fibra de Vidro, com nome comercial/grade "*Nylon proposto*", proveniente do fornecedor Proposto.

As peças analisadas, Figuras 10 e 11, para o desenvolvimento de *Dual Sourcing* do material PA 6,6 são todos componentes de máquinas de lavar roupas. Esses itens possuem utilidade, criticidade e dimensões bastante diferentes e foram escolhidos dessa maneira para que se entenda sob quais aspectos, dimensões e proporções as diferenças dos polímeros passam a ser relevantes.

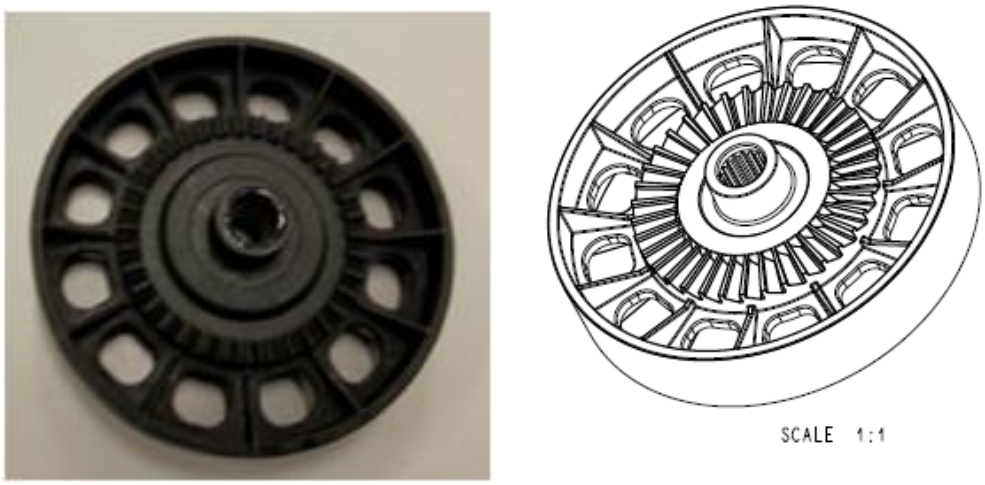


**Figura 10: a) Fotografia da Polia Poli V b) Vista isométrica da Polia Poli V**

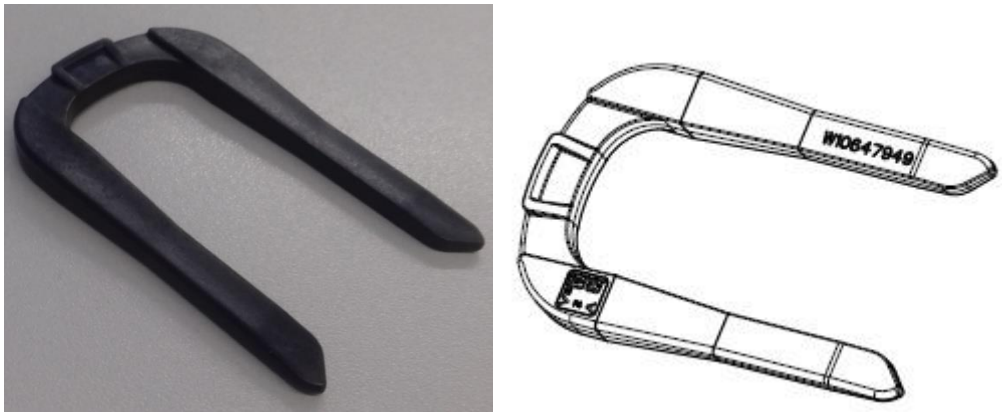


**Figura 11: a) Fotografia do *Retainer Drive Block* b) Vista isométrica do *Retainer Drive Block***

# 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As primeiras informações coletadas referentes aos materiais foram as listas técnicas disponibilizadas pelos dois fornecedores estudados em bancos de dados de materiais como *"Prospector"* e "*Matweb".* Os dados foram retirados do site *materials2.ulprospector.com* buscando-se os nomes comerciais das duas matérias primas estudadas: *Nylon atual* e *Nylon proposto*. Foi confrontado e comparado algumas propriedades, como exposto na Tabela 2.

**Tabela 2: Comparação de propriedades das matérias primas de PA66 com 30% Fibra de Vidro**

| | | DRY/COND | DRY/COND |
|---|---|---|---|
| | unit (SI) | Nylon atual | Nylon proposto |
| Physical | | | |
| Density | g/cm^3 | 1,38 | 1,38 |
| Water absorption (23ºC/sat) ISO 62 | % | 5,7 | 5,8 |
| Mechanical | | | |
| TensileModulus | MPa | 10500 / 8000 | 9500/7500 |
| Tensile Stress | MPa | 186 | 175 / 120 |
| Nominal Tensile Strain at Break | % | 3,5 / 5 | 3/ 5 |
| FlexuralModulus | MPa | 9300/6210 | 8400/- |
| Flexural Stress | MPa | 290/200 | 250/- |
| Impact | | | |
| Charpy Notched Impact Strenght 23°C | kJ/m^2 | 13 | 12 / 20 |
| Hardness | | | |
| RockwellHardness (ASTM D785) | | 101 | 100 |
| Thermal | | | |
| MeltingTemperature (10ºC/min) | ºC | 262/- | 260/- |
| HeatDeflectionTemperature (1.8 Mpa) | °C | 252 | 246 |
| CLTE - Coeff of Linear Thermal Expansion | | | |
| Flow 23 to 55ºC | cm/cm/°C | 0,000018 | 0,00002 |
| Transverse 23 to 55ºC | cm/cm/°C | 0,000083 | 0,00007 |
| Eletrical | | | |
| SurfaceResistivity IEC 60093 | ohms | cond=1E+15 | cond=1,00E+13 |
| Volume Resistivity IEC 60093 | ohms.cm | 1E+15 / 1E+11 | cond=1,00E+12 |
| Eletric Strengh IEC 60243 | kV/mm | cond=27 | 30 / 25 |
| Injection | | | |
| Processing (Melt) Temp | °C | 252-271 | 280-305 |

A fim de determinar o comportamento térmico e investigar a possível presença de contaminantes ou aditivos nos polímeros estudados, foi realizada a análise em DSC por compensação de potência no equipamento DSC modelo Q10 da marca TA *Instruments.*

As amostras a serem analisadas por DSC foram prensadas e encapsuladas no porta amostras padrão de alumínio. As medidas foram realizadas com a massa das amostras variando entre 5 e 7 mg. A programação da análise em DSC seguiu os seguintes passos:

1) Isoterma por 1 minuto a 25.00°C

2) Aquecimento de 25.00°C to 300.00°C a uma taxa de 10.00°C/min

3) Isoterma por 2.0 minuto a 300.00°C

4) Resfriamento de 300.00°C a -35.00°C a uma taxa de 10.00°C/min

5) Isoterma por 2.0 minuto a -35.00°C

6) Aquecimento de -35.00°C a 300.00°C a uma taxa de 10.00°C/min

O primeiro ciclo de aquecimento foi necessário para que se apagasse o histórico térmico do material causado no seu processo de produção. A partir desse primeiro ciclo de anulação do histórico térmico têm-se os dados verdadeiros dos PA 6,6 sob mesmas condições iniciais.

As medidas de DSC também foram realizadas com taxa de aquecimento de 10ºC/min visando aumentar a sensibilidade de detecção das temperaturas de transição pelo DSC. A Tg foi identificada pelo método de meio Cp extrapolado, que consiste na determinação da Tg pelo ponto médio da faixa de temperaturas que causam mudança do calor específico. Duas retas paralelas são traçadas na curva: uma no início da mudança do calor específico da amostra e outra no final dessa mudança. A Tg encontra-se na metade da distância dessas duas retas.

Para complementar a análise térmica em DSC foi realizada também a análise em DMTA para caracterização do comportamento termomecânico dos materiais e detecção da Tg da poliamida 6.6. O equipamento utilizado foi o DMA 8000 da Perkin Elmer sob as seguintes condições de ensaio:

- Dimensão do Corpo de Prova “Atual”: c=35mm ; l=7mm ; e=4mm; (cdp obtido a partir de componente *Retainer*).
- Dimensão do Corpo de Prova “Proposto”: c=35mm ; l=6,96mm ; e=3,90mm; (cdp obtido a partir de componente *Retainer*).
- Taxa de Aquecimento de 5ºC/min;
- Faixa de Temperatura de ensaio: -60ºC a 200º;
- Frequência: 1 Hz;
- Força de 10N;
-Deslocamento: 50µm

Sabendo que o PA6.6 possui ponto de fusão próximo de 260ºC e temperatura de transição vítrea em torno de 80ºC, definiu-se realizar o ensaio de DMTA para a faixa de temperatura entre -60 e 200$^{o}$C, para assim avaliar o comportamento térmico de ambos os materiais analisados frente o aumento da temperatura, englobando a transição vítrea do material.

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, inicialmente foi-se necessário preparar as amostras para cumprir as condições necessárias de ensaio. Para tanto, as amostras foram fraturadas criogenicamente, de forma a possibilitar a análise da seção transversal do material de análise. Após a fratura, as amostras foram recobertas com uma fina camada de material condutor Platina. Essa fina camada garante que o nível de emissão de elétrons possa melhorar, uma vez que íons metálicos emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando assim a construção da imagem da microscopia.

A avaliação de propriedades mecânicas do material PA 6.6 reforçado com fibras do fornecedor Atual, contou com dados obtidos diretamente do próprio fornecedor, com as devidas curvas Tensão x Deformação. Para análise do material do fornecedor a ser desenvolvido, foram realizados ensaios de tração deste material e por avaliação comparativa das curvas Tensão x Deformação geradas com as obtidas pelo fornecedor atual da empresa, pode-se avaliar comparativamente ambos os materiais.

Ressalta-se que todos os parâmetros de corpos de prova e de ensaio seguiram a norma ASTM D638, utilizando Velocidade de Ensaio de 5mm/min a uma Taxa de deformação inicial de 0,1. É mostrado nas Figuras 12 e 13, o corpo de prova e sua disposição na máquina para Ensaio de Tração.

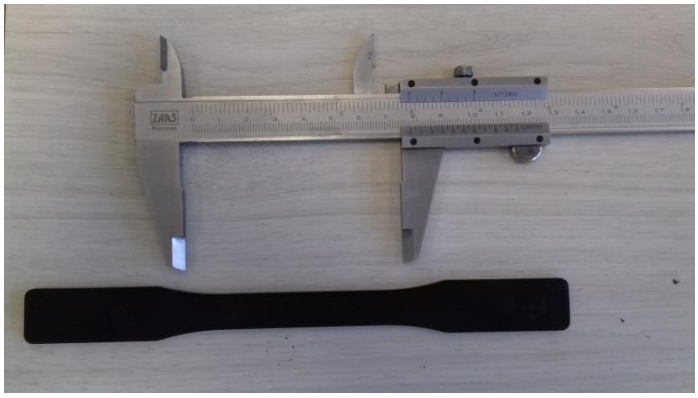


**Figura 12: Corpo de Prova proveniente do fornecedor Proposto para utilização dos ensaios de Tração (dimensões do corpo de prova segundo a norma ASTM D638)**

**Figura 13: Corpo de Prova sendo tracionado em Máquina Universal para Ensaio de Tração modelo Instron, com célula de carga de 50kN**

Para a simulação do processamento por injeção foi utilizado o programa MoldFlow® no modo de análise dimensional para prever os valores dimensionais finais das peças. Os materiais “Nylon atual” e “Nylon proposto” estavam cadastrados no banco de dados do programa com informações referentes às propriedades reológicas e mecânicas dos polímeros disponibilizadas pelos fornecedores. A Figura 14, mostra uma simplificação da simulação realizada.

A primeira ação realizada no programa de simulação foi a análise das curvas reológicas dos dois materiais sob mesma temperatura de ensaio. Em alguns casos, as temperaturas de ensaio das duas matérias primas, ainda que não fossem exatamente as mesmas, puderam ser interpoladas e comparadas sob mesmos parâmetros.

Para avaliar o grau de impacto das diferenças reológicas no dimensional final das peças selecionadas, foram comparados os resultados de ambos os PA6.6 para cotas consideradas críticas.

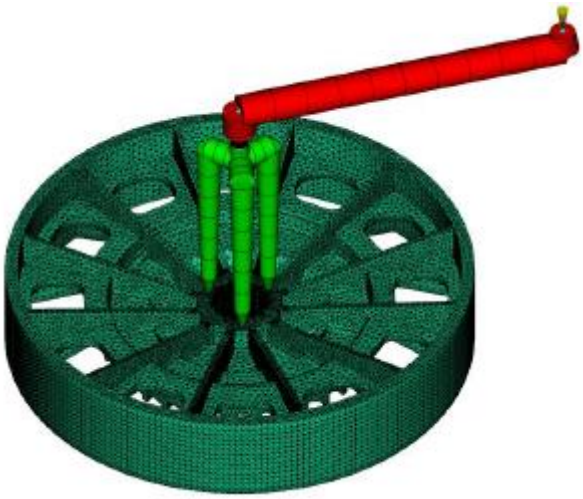

**Figura 14: Simulação do processamento por Injeção via software Moldflow**

As cotas consideradas críticas foram aquelas em que após análise dimensional realizada via metrologia, encontravam-se fora das especificações normativas da peça. Assim sendo, como será demonstrado nos resultados a seguir, a única peça que possuiu irregularidades dimensionais fora de especificação foi a “Polia”, a qual foi foco principal para as análises de simulação, uma vez que este estudo provisionou subsídios para avaliar os principais fatores ligados a estas irregularidades, analisando todo o processo de injeção. As cotas fora de especificação e, portanto, consideradas críticas para a Polia foram as apresentadas nas Figuras 15 e 16.

- ***Diâmetro Externo***:

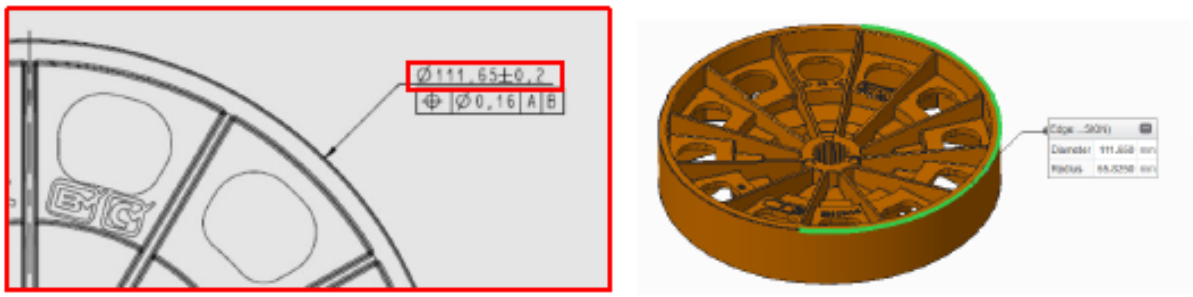


**Figura 15: Esquemático da cota crítica de diâmetro externo da polia via desenho 2D e simulação**

***- Diâmetros Interno Superior (1) e Inferior (2):***

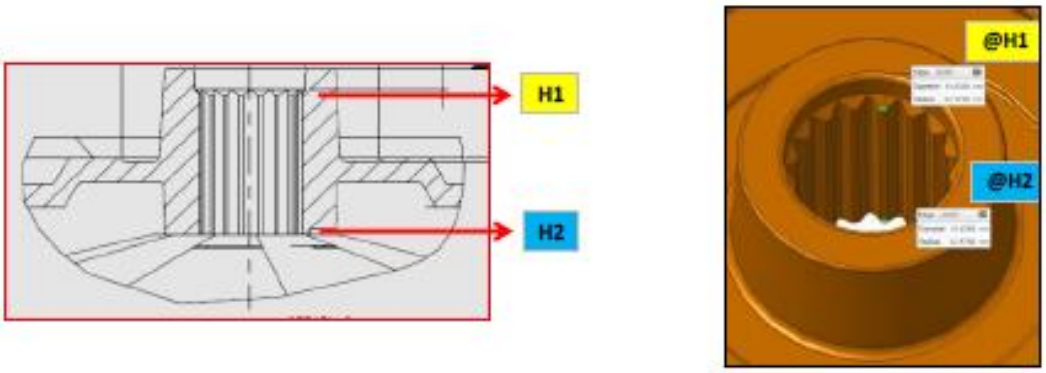


**Figura 16: Esquemático da cota crítica de diâmetros interno superior e inferior da polia via desenho 2D e simulação**

O resultado da análise metrológica real foi obtido com auxílio de paquímetros e equipamentos de medição tridimensional. Os dados resultantes dessas medições foram investigados no programa de análise estatística JMP 8.0. Esses dados foram avaliados pelo método COV (Componentes de Variação), onde se busca entender a influência e relevância de cada fator considerado no resultado final, dos quais têm grande influência a cavidade do molde, amostras analisadas e o próprio material do fornecedor (Atual e Proposto). Os componentes de variação levados em consideração foram: 1) matéria prima (PA6,6 30% Fibra de Vidro – Atual/Proposto), 2) cavidades do molde e 3) amostras. A premissa inicial neste trabalho de desenvolvimento de fornecedores é que a maior variação esteja entre as cavidades ou amostras, provando que o material pode ser substituído sem grande interferência nos resultados esperados.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante conferência das fichas técnicas dos PA6.6 foram observadas diferenças quanto às características de resistência mecânica, fator extremamente importante a ser considerado para as aplicações industriais anteriormente apresentadas. Essas informações fizeram com que uma análise de propriedades mecânicas, conjuntamente com uma análise microscópica e térmica fossem necessárias para definir se o material Proposto atenderá as

especificações de projeto das peças e aplicações exigidas. Quanto às análises mecânicas, foram realizados ensaios de tração em corpos de prova tipo “gravata”, devidamente preparados pelo próprio fornecedor Proposto de PA66 com reforço, seguindo parâmetros da norma ASTM D638, e posteriormente foram comparadas as curvas de Tensão x Deformação obtidas com as do material atualmente utilizado na linha de produção (provenientes do fornecedor Atual), devidamente especificado para as aplicações requeridas. Ainda em complemento para a caracterização do material Proposto a ser desenvolvido neste estudo fizeram-se necessárias análises em DSC e DMTA, para verificar a possível presença de aditivos e estudar os comportamentos térmico e termomecânico dos dois polímeros, e análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar como se dá a adesão do reforço de fibra de vidro na matriz de poliamida 6.6, verificando sua orientação e distribuição ao longo da matriz. Além disso, para avaliar o processamento por injeção dos dois materiais, fez-se como complemento do estudo, simulações de injeção, focando tal análise nos dimensionais críticos da peça encontrada com cotas fora de especificação, no caso a Polia para componente de máquina de lavar. A simulação teve por finalidade verificar se o processo seria afetado com a mudança de fornecedores de PA6.6 e se seriam mantidas as características dimensionais das peças considerando os limites de especificação e tolerâncias para as cotas analisadas.

## 5.1. Curvas Reológicas do material PA6.6 comparativa entre fornecedores

Foram comparadas as curvas reológicas dos dois materiais PA6.6 analisados para melhor entender as possíveis diferenças de processamento por injeção a que poderiam vir-se a encontrar, bem como nas possíveis diferenças morfológicas das peças injetadas. A Figura 17, que demonstra a curva adquirida pela análise via Software MoldFlow, para ambos os materiais cadastrados, de Viscosidade x Taxa de Corte (traduzida para o português brasileiro por Taxa de Cisalhamento).

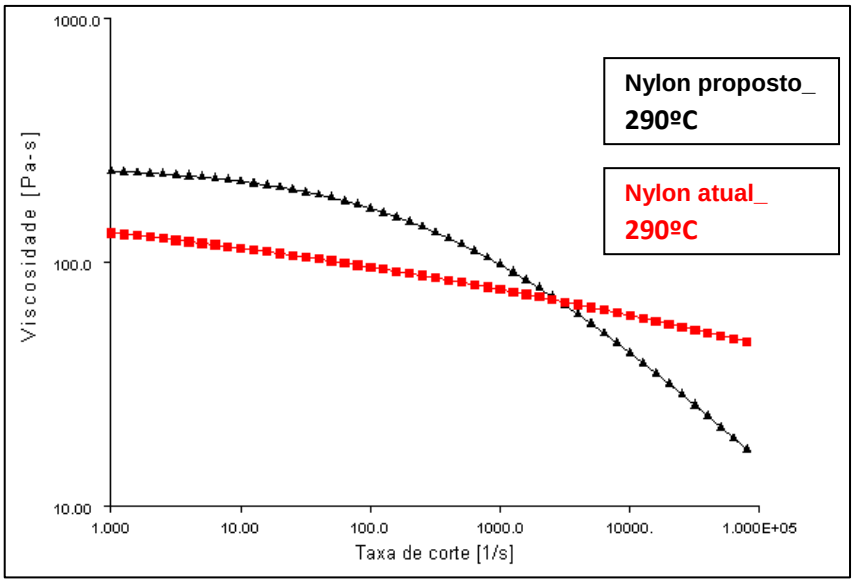


**Figura 17: Curva comparativa da Viscosidade em função da Taxa de Corte para o material de ambos os fornecedores para a temperatura de 290ºC**

A partir dessa curva, nota-se que o material "Nylon proposto", proveniente do fornecedor Proposto, sob altas taxas de cisalhamento, possui menor viscosidade que o material Atual, o que pode afetar drasticamente a qualidade das peças injetadas, uma vez que materiais menos viscosos preencherão o molde mais facilmente e sob pressões mais elevadas de injeção (a que serão submetidas para atendimento do processamento pelo material "Nylon atual"), estão mais sujeitas a rebarbas de processo e falhas características deste processo.

## 5.2. Análises do Comportamento Mecânico sob Tração

Os resultados obtidos destes ensaios foram comparados com os referentes ao material atualmente utilizado na empresa, provenientes do fornecedor Atual, como mostra a Figura 18.

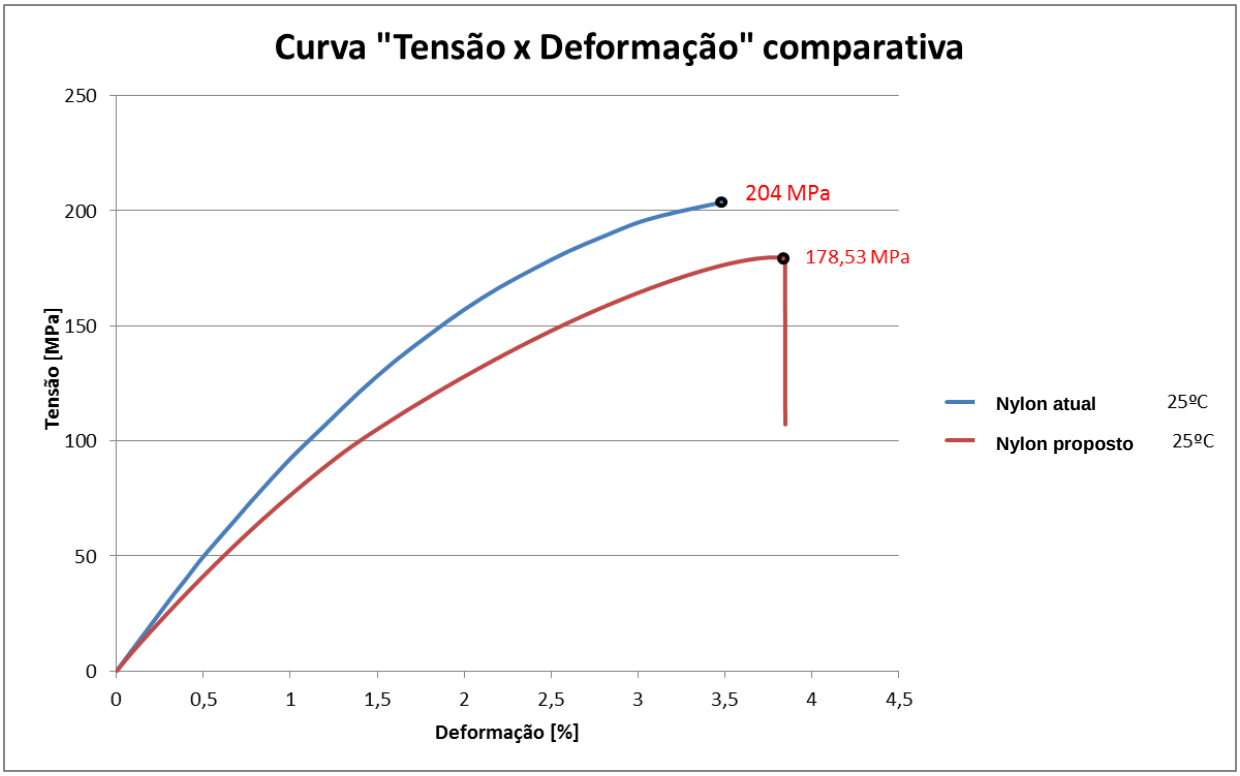


**Figura 18: Curva Tensão x Deformação comparativa entre material Atual (Nylon atual) e Proposto (Nylon proposto) identificando o valor de tensão na ruptura para ambos os materiais**

A partir da curva comparativa plotada com os dados obtidos nos ensaios de tração, é possível avaliar qualitativamente os dados fornecidos através dos *Datasheets* de ambos os fornecedores, pois os valores de tensão na ruptura, módulo elástico e deformação se assemelham com os apresentados, obtendo-se assim além do conhecimento gerado através do comportamento do material frente à fratura, um elevado grau de confiança com as informações angariadas pelos fornecedores. Na Tabela 3 são apresentados os resultados de propriedades mecânicas obtidos pelos ensaios de Tração dos corpos de prova fornecidos fornecedor Proposto. Tais resultados equiparam-se com os fornecidos via *Datasheet* do material. Vale ressaltar que foram ensaiados 6 corpos de prova do material Proposto para garantir um grau de confiança com os dados obtidos, e a partir da média de valores destes foi possível a comparação com o material do fornecedor Atual.

**Tabela 3: Propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de Tração do material proveniente do fornecedor Proposto (Nylon proposto).**

| | Tensile stress at Maximum Load [MPa] | Modulus (Young's Tensile stress 0,05 % - 0,25 %) [MPa] | Tensile strain (Extension) at Yield (Zero slope) [%] |
|---|---|---|---|
| 1 | 179,764 | 9027,27974 | 3,55386 |
| 2 | 179,047 | 8966,76532 | 3,82046 |
| 3 | 178,987 | 8945,71692 | 3,8235 |
| 4 | 178,941 | 8958,45055 | 3,79425 |
| 5 | 177,837 | 8851,36868 | 3,79321 |
| 6 | 179,78 | 8963,49938 | 3,79175 |
| Maximum | 179,78 | 9027,27974 | 3,8235 |
| Minimum | 177,837 | 8851,36868 | 3,55386 |
| Mean | 179,059 | 8952,1801 | 3,76284 |
| Median | 179,017 | 8960,97496 | 3,79373 |
| Standard deviation | 0,711 | 56,965 | 0,103 |

| | Tensile strain (Extension) at Break (Cursor) [%] | Tensile stress at Break (Cursor) [MPa] | Load at Break (Cursor) [N] |
|---|---|---|---|
| 1 | 3,60702 | 179,60883 | 7299,30273 |
| 2 | 3,89993 | 178,21339 | 7242,59229 |
| 3 | 3,90352 | 178,47017 | 7253,02783 |
| 4 | 3,86077 | 178,50615 | 7254,48975 |
| 5 | 3,8724 | 177,17928 | 7200,56592 |
| 6 | 3,84483 | 179,2104 | 7283,11084 |
| Maximum | 3,90352 | 179,60883 | 7299,30273 |
| Minimum | 3,60702 | 177,17928 | 7200,56592 |
| Mean | 3,83141 | 178,53137 | 7255,51489 |
| Median | 3,86658 | 178,48816 | 7253,75879 |
| Standard deviation | 0,112 | 0,843 | 34,271 |

## 5.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de ambos os materiais PA6.6 reforçados teve por objetivo caracterizar a microestrutura dos mesmos, avaliando como se dá a fratura das fibras, sua disposição e orientação na matriz polimérica e também é possível averiguar a molhabilidade e adesão interfacial destas fibras de vidro pela matriz, o que influenciará diretamente na resistência mecânica à tração, também avaliada no presente trabalho.

As Figuras 19 e 20 apresentadas, referente às microscopias do material Atual e Proposto, respectivamente, mostram claramente que as fibras de vidro possuem excelente adesão com a matriz, estando bem embebidas pela matriz polimérica, o que resulta em resistências mecânicas à tração bem elevadas, o que dada as aplicações de engenharia exigidas, acaba tornando a adesão interfacial fibra/matriz um importantíssimo fator a ser controlado pelos próprios fornecedores deste material.

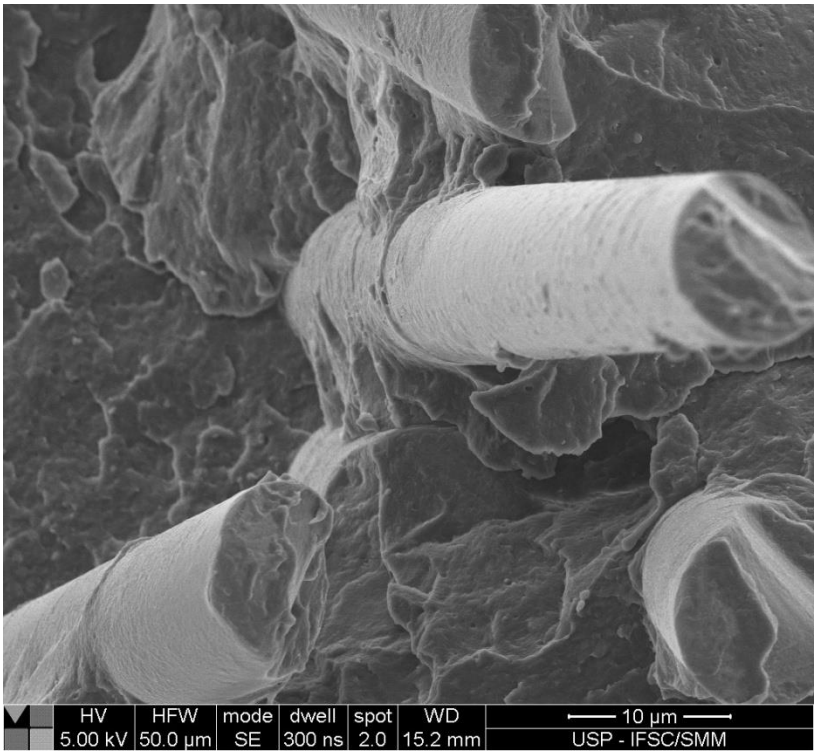


**Figura 19: Microscopia MEV do material Atual, identificando boa adesão fibra/matriz**

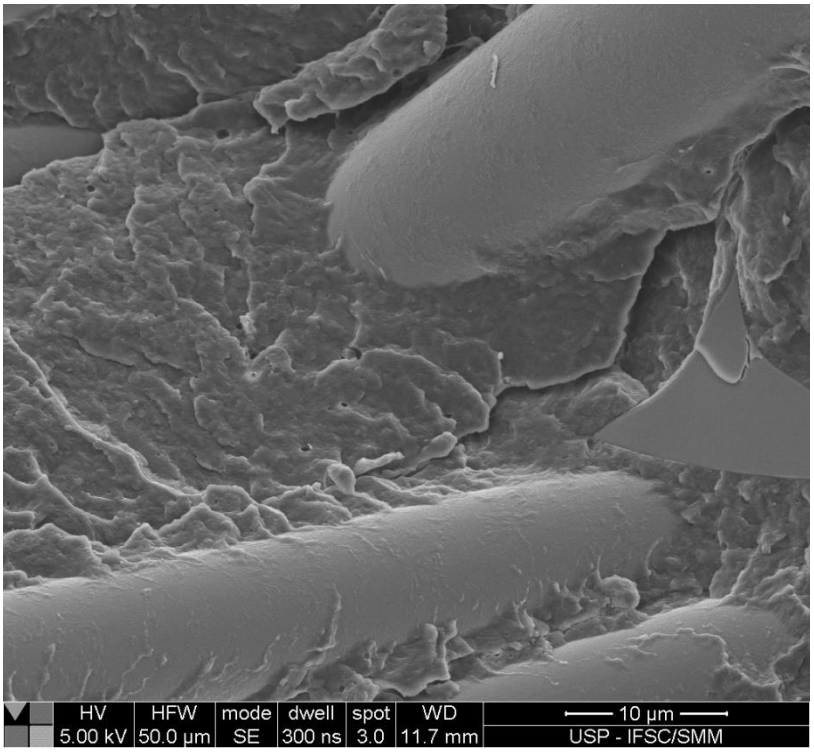


**Figura 20: Microscopia MEV do material Proposto, identificando boa adesão fibra/matriz**

Ainda avaliando ambos os materiais sob MEV, foi observado, em uma ampliação mais geral das amostras, Figuras 21 e 22, como se dá a distribuição das fibras na matriz polimérica, sua orientação pós processamento e também avaliar o efeito de "pull-out", que é o mecanismo de falha caracterizado pelo arrancamento de fibras durante a fratura de um compósito. Neste trabalho, a fratura foi realizada para analisar a seção transversal das amostras em MEV. Nota-se que o efeito de *pull-out* resulta vazios na matriz polimérica, o que dadas às diferenças de quantidade de vazios encontradas, podemos correlacionar qual dos materiais possui uma melhor adesão fibra/matriz, uma vez que o modo de falha de *pull out* se dá em compósitos de menor adesão fibra/matriz.

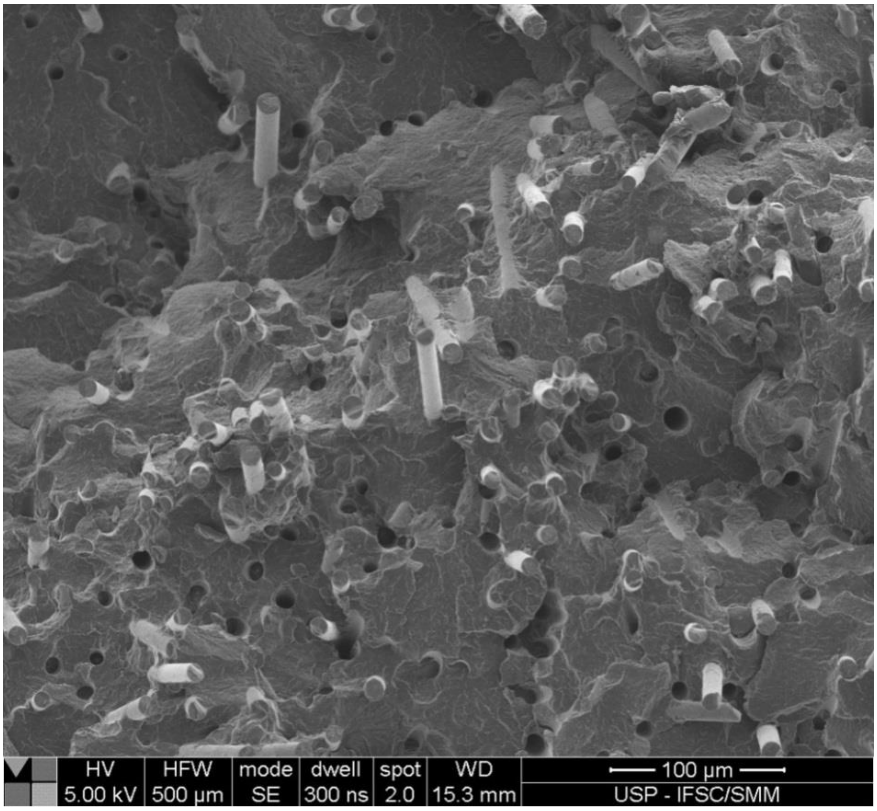


**Figura 21: Microscopia Eletrônica de Varredura do material Atual**

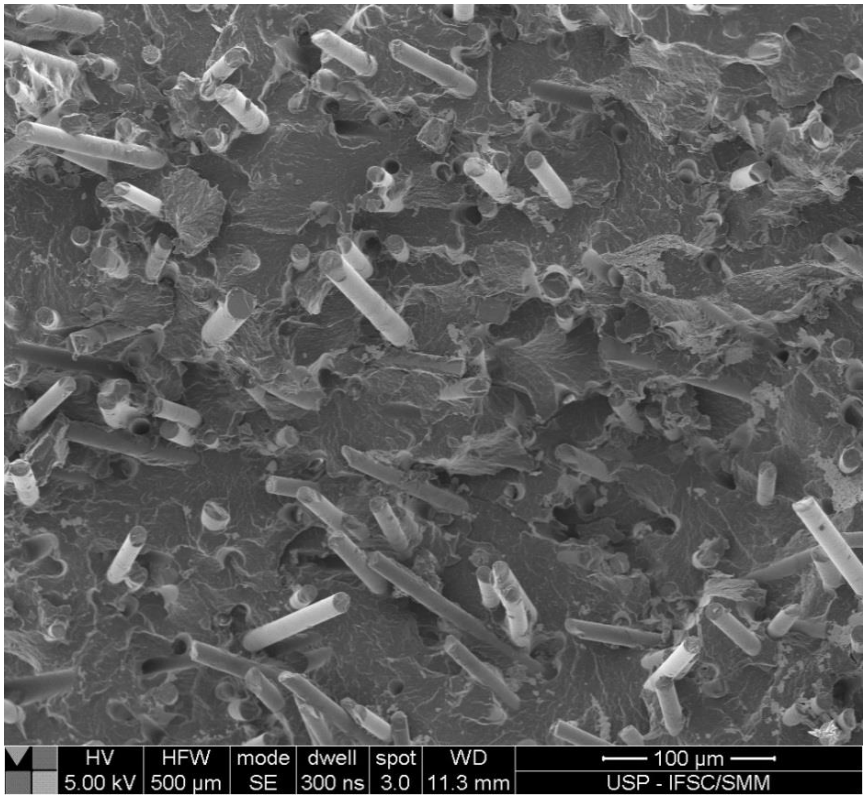


**Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura do material Proposto**

A partir das microscopias analisadas, Figuras 21 e 22, podemos observar uma maior quantidade de vazios característicos pelo efeito de pull-out no polímero reforçado proveniente do fornecedor Atual, o que nos remete a uma molhabilidade e adesão das fibras de vidro pela matriz menor se comparada ao material do fornecedor Proposto, fato este que está fortemente ligado no que diz respeito a resistência mecânica inerente do material. Contudo, correlacionando os resultados dos ensaios de Tração, ainda observa-se que o material da Atual é o que possui maior Resistência Mecânica no momento de falha do polímero, o que pode estar relacionado a uma melhor distribuição e comprimento das fibras, que em análise de MEV possa ter deixado este fato não evidenciado.

## 5.4. Análise Térmica por DMTA

A análise de DMTA revelou a temperatura de transição vítrea do PA6.6 reforçado com fibra de vidro, para os materiais de ambos os fornecedores estudados. As temperaturas de transição vítrea podem ser identificadas pelos picos na curva de amortecimento (também descrito como "fator de perda - Tan Delta", caracterizado pela razão do Módulo de Perda pelo Módulo de Armazenamento), e quedas no módulo de armazenamento, como é mostrado nas Figuras 23 e 24.

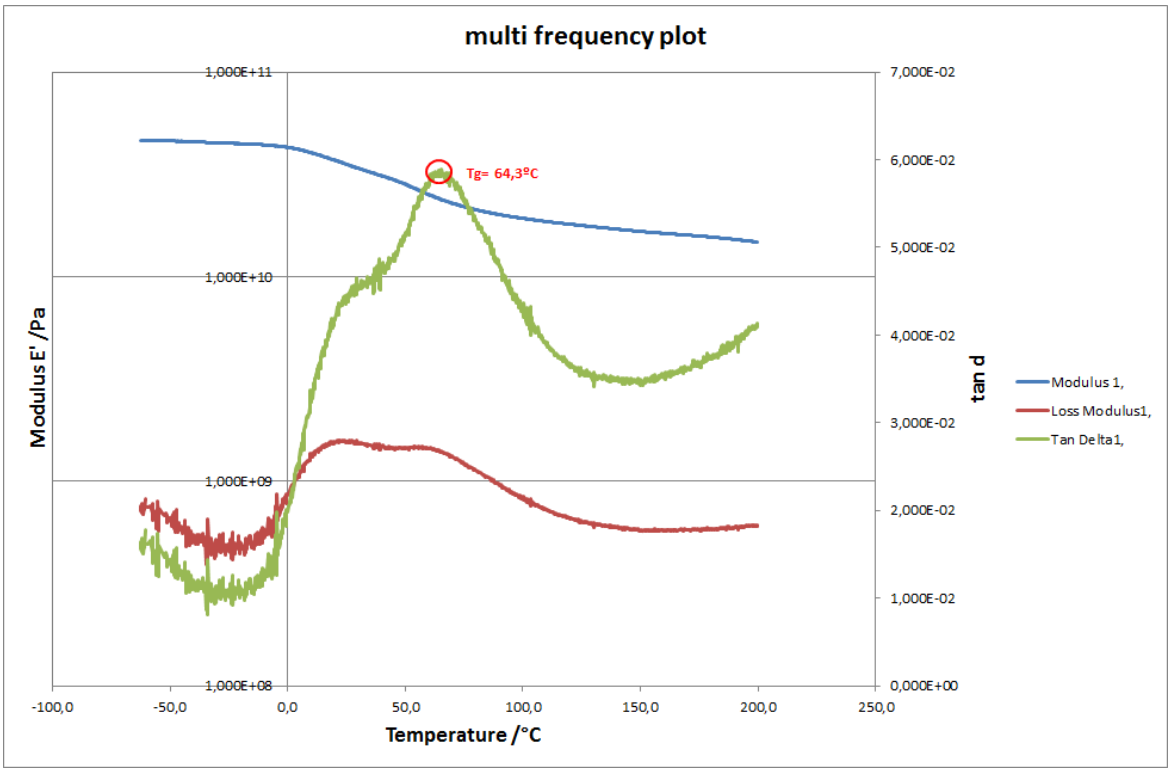


**Figura 23: Curva das propriedades dinâmico-mecânicas do material PA6.6 do fornecedor Atual.**

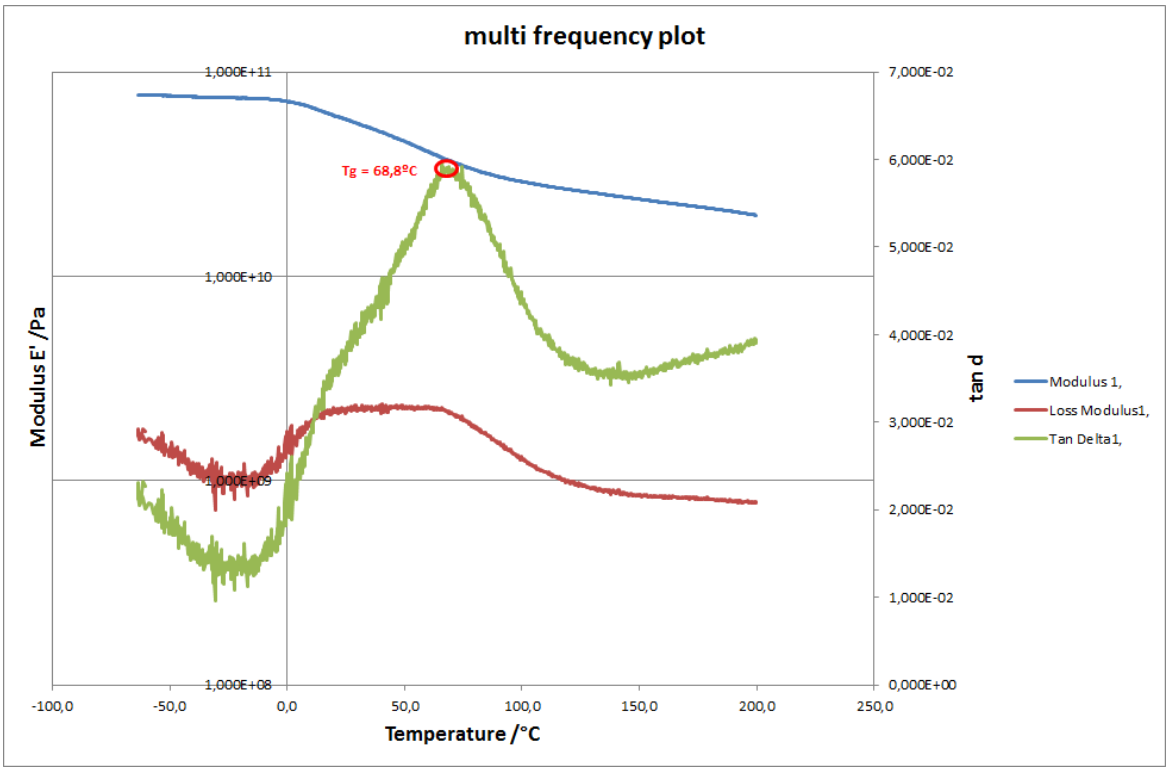


**Figura 24: Curva das propriedades dinâmico-mecânicas do material PA6.6 do fornecedor Proposto.**

Observa-se que com o aumento da temperatura, o material passa de um estado vítreo para um estado elástico (borrachoso), causando pequena queda no módulo de armazenamento (consequentemente causando suaves aumentos no fator de perda Tan Delta), e essas primeiras transições observadas estão relacionadas a relaxações de ramificações e grupos laterais das cadeias poliméricas. Após essas pequenas transições, observa-se uma rápida queda nos valores de Módulo de Armazenamento e um pico na curva de Tan Delta. A essa transição dá-se o nome de transição vítrea, que é a transição que um material amorfo ou semicristalino sofre ao sair de sua condição vítrea (rígida e dura) para uma viscosa (borrachosa) ou vice versa. Assim, é possível observar que o PA6.6 reforçado com Fibra de Vidro proveniente do fornecedor Atual apresenta temperatura de transição vítrea (Tg) de aproximadamente 64,3ºC, enquanto que o material proveniente do fornecedor Proposto possui temperatura Tg de aproximadamente 68,8ºC. Essa diferença observada mostra que o material Proposto da Proposto pode claramente servir como substituto do material da Atual, avaliando sob a questão de resistência térmica, uma vez que sua tg é maior e necessita de mais temperatura para torna-lo mais borrachoso e menos rígido, o que dadas as aplicações industriais requeridas, torna-o mais eficiente.

## 5.5. Análise Térmica por DSC

As Figuras 25 e 26 apresentam as curvas do primeiro (Curva Azul) e segundo (Curva Verde) aquecimento e primeiro (Curva Vermelha) resfriamento dos materiais estudados obtidas por DSC.

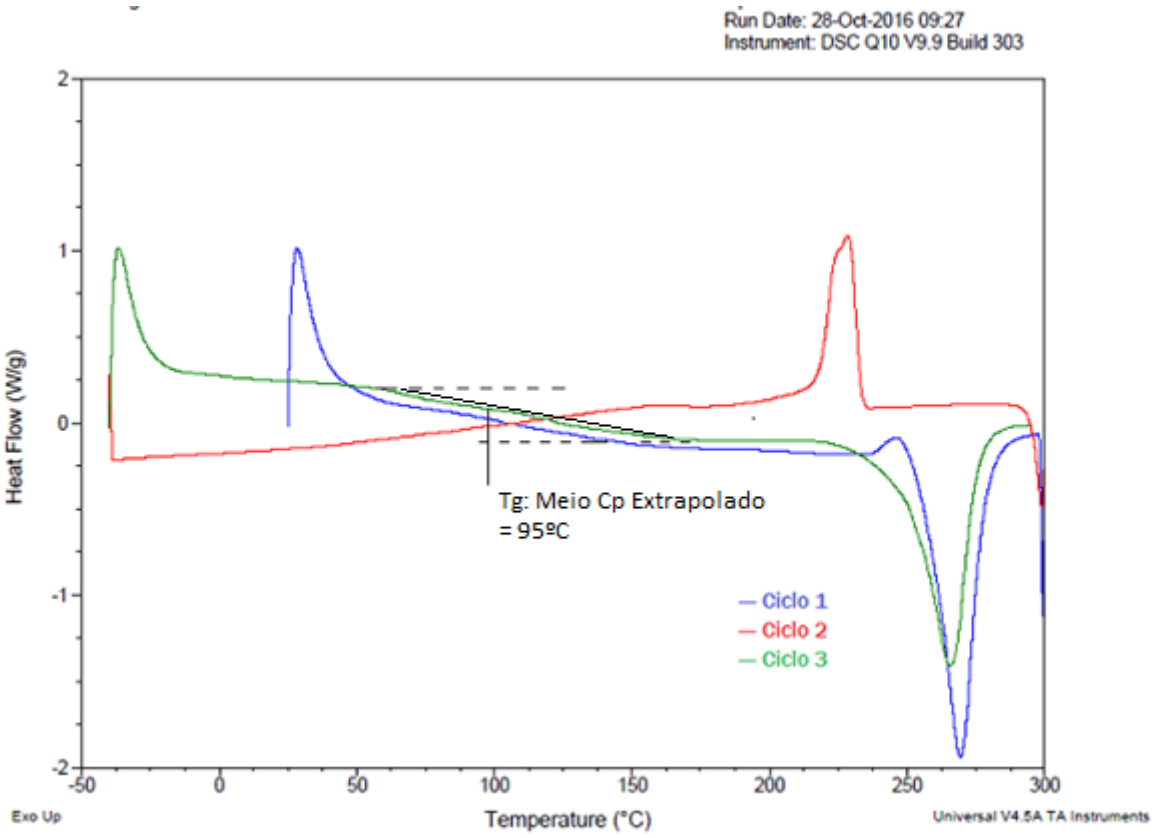


**Figura 25: Curvas de DSC para material PA6.6 do fornecedor Atual.**

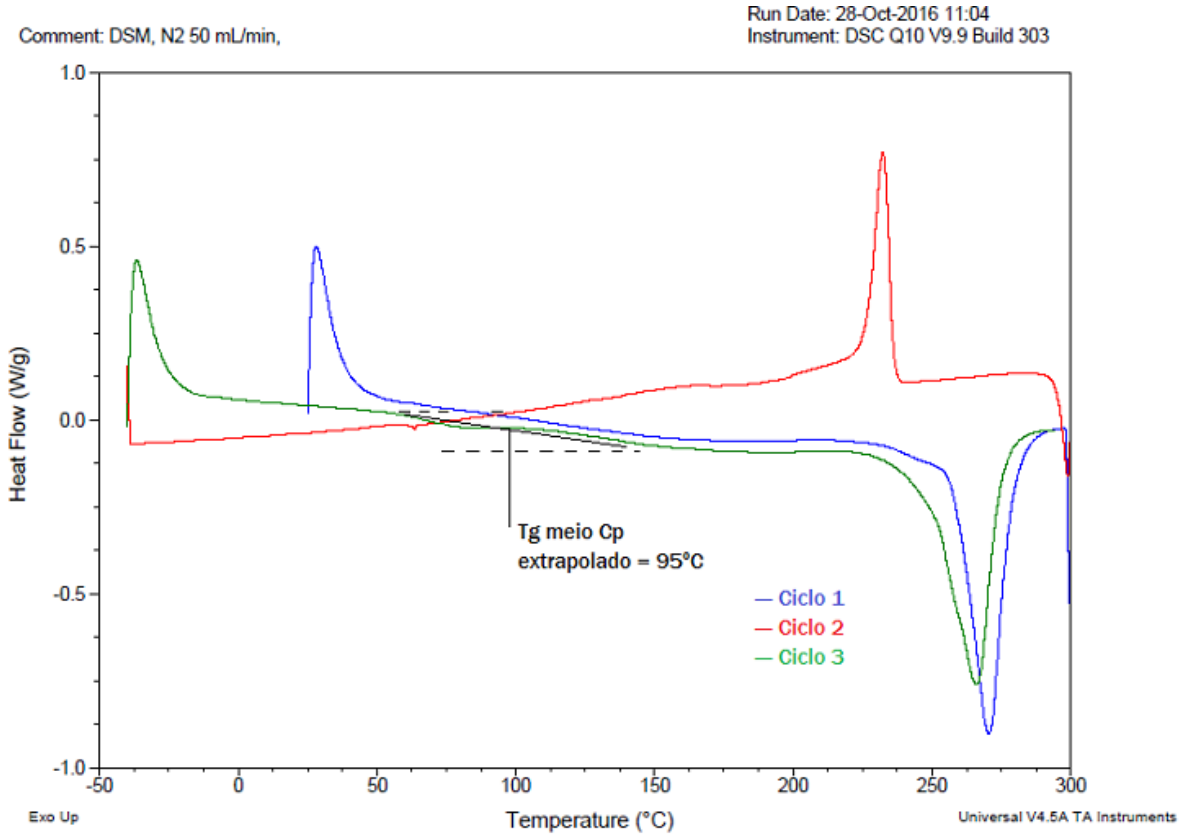


**Figura 26: Curvas de DSC para material PA6.6 do fornecedor Proposto.**

O que se pode perceber das curvas DSC dos polímeros de PA6.6 reforçados com Fibras de vidro, Figuras 25 para o material da Atual e Figura 26 para o material Proposto , são eventos bem definidos. No primeiro ciclo, observa-se um pico endotérmico de temperatura próxima de $T_{pico}$=268ºC, para ambos os polímeros, tanto o proveniente da Atual quanto o da Proposto. Esta temperatura de pico observada se assemelha com a descrição baseada em Datasheet dos materiais para a temperatura de fusão do PA6.6 reforçado, de ambos os fornecedores, como apresentado na Tabela 2.

Durante o segundo ciclo, ou seja a primeira curva de resfriamento, observa-se um pico exotérmico com máximo em $T_{pico}$=225ºC, para o material Atual, e um pico com temperatura de $T_{pico}$=237ºC para o material Proposto. A energia resultante neste processo se refere ao rearranjo das moléculas da fase líquida, que perdem energia e reacomodam no estado sólido.

No terceiro ciclo há novo pico endotérmico de fusão com temperatura próxima de $T_{pico}$=265ºC, para ambos os materiais, se assemelhando ainda mais com a temperatura de fusão apresentada nos *Datasheets* detalhado pelos fornecedores Atual e Proposto.

A partir das curvas DSC de ambos os materiais, o ponto de Tg encontrado foi equivalente e muito próximo, com cerca de Tg=95ºC. Pelos ensaios de DMTA realizados,

pode-se perceber que houve diferenças de Tg encontradas quando se comparados com os resultados de DSC. Isso pois o DSC determina a Tg a partir de mudanças no Cp (capacidade calorífica) do material. É um método bastante utilizado, porém a sensibilidade da análise é baixa, em especial para materiais não puros, como é o caso de misturas de polímeros e compósitos, entre outros. Porém, no caso do DMA, a quantidade de material a ser utilizada no ensaio é maior que no DSC, por exemplo. Isso permite que o material seja analisado de forma mais uniforme, e influencie em pequenas diferenças de resultados.

## 5.6. Análise Dimensional e superficial da Polia Poli V

### 5.6.1. Cartas de Controle IR / Variability

A análise dimensional real e o estudo dos componentes de variação para as cotas consideradas críticas da Polia podem ser vistas nas Figuras 27-30. A linha laranja demarca a média dos valores encontrados para cada uma das duas matérias primas e as linhas horizontais finas verdes marcam as médias dos valores para cada cavidade. Vale ressaltar que as peças injetadas foram provenientes de um molde com 2 cavidades e são devidamente analisadas em separado nos estudos a seguir.

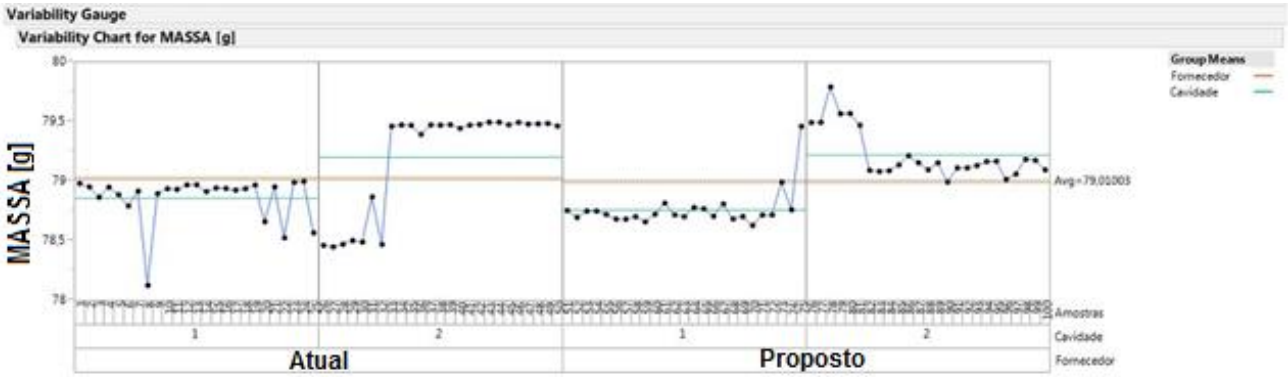


**Figura 27: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de "Massa"**

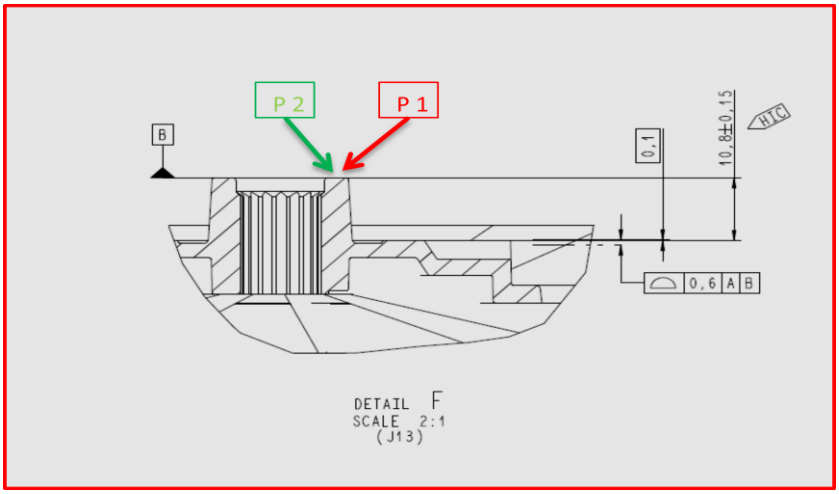


**Figura 28: Esquema das cotas analisadas Comp. Pescoço P1 e P2**

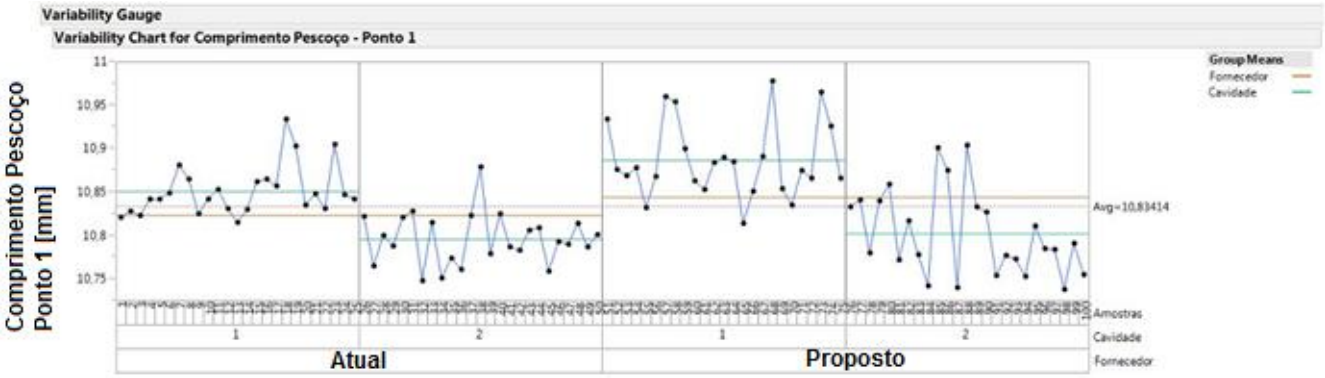


**Figura 29: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de "Comprimento do pescoço ponto 1"**

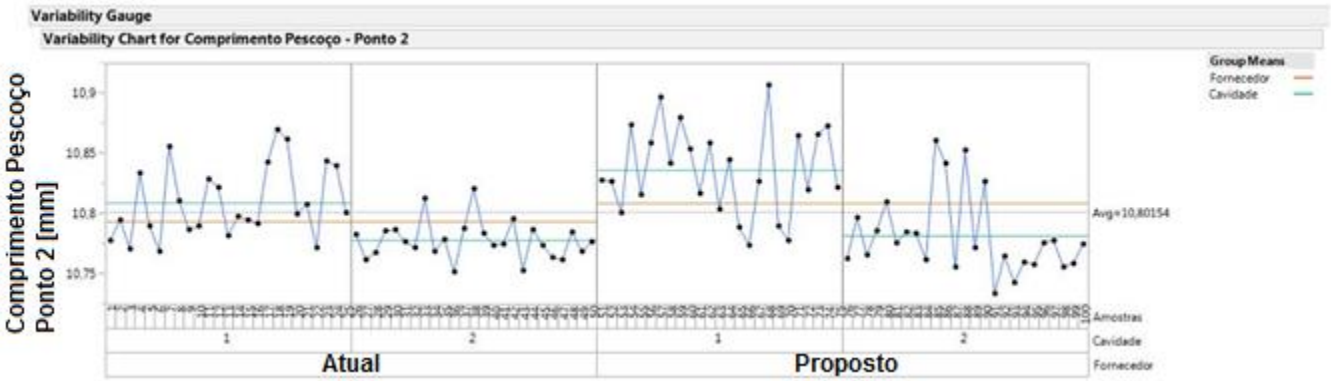


**Figura 30: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de "Comprimento do pescoço ponto 2"**

Pela análise dos resultados dimensionais reais, notou-se que as amostras dos dois fornecedores apresentam-se dentro das tolerâncias (especificações de projeto para o

componente Polia, cujos valores não serão apresentados por questões de confidencialidade industrial). E mais ainda, seus valores encontrados foram bastante similares entre si, como pode-se notar pela média entre fornecedores (linha laranja da análise de variabilidade, no qual mostra que ambos os fornecedores são capazes de fornecer materiais com propriedades reológicas semelhantes, que injetam peças equivalentes.

Ainda a cerca das análises dimensionais reais para a Polia, verificaram-se cotas consideradas críticas para sua aplicabilidade industrial que encontravam-se fora dos limites de especificação do componente. Tal fato se deve a alterações realizadas para a peça no passado que alteraram o molde onde se é realizado as injeções. No momento, foram tomadas tratativas de adequação desta peça às especificações, porém como o escopo deste trabalho, que baseia-se na caracterização e análise comparativa de material PA6.6 com reforço fibroso entre fornecedores distintos, não engloba estas ações corretivas e sim as análises dos materiais injetados (no qual mesmo o material que vem sendo utilizado na linha de produção, além do Proposto produzem peças fora da especificação, fato que comprova que o motivo desta irregularidade não ser proveniente do material), assim não serão aprofundadas essas tratativas a serem tomadas, que poderiam ser de três formas de ação possíveis: alteração de tolerâncias no desenho, para que as medidas encontradas passem a estar dentro da especificação (modo mais reativo), alteração nos parâmetros de injeção para os dois materiais, ou retrabalho no molde (modo mais preventivo, caro e demorado).

Assim sendo, pode-se notar que as cotas avaliadas, embora fora das tolerâncias de especificação, mantém-se sob controle de processo, o que é avaliado via Cartas de Controle IR (Carta de Amplitudes, na qual mostra as mudanças na dispersão “dentro” do subgrupo analisado, avaliando estabilidade de processo), mostrado nas Figuras 31 – 34.

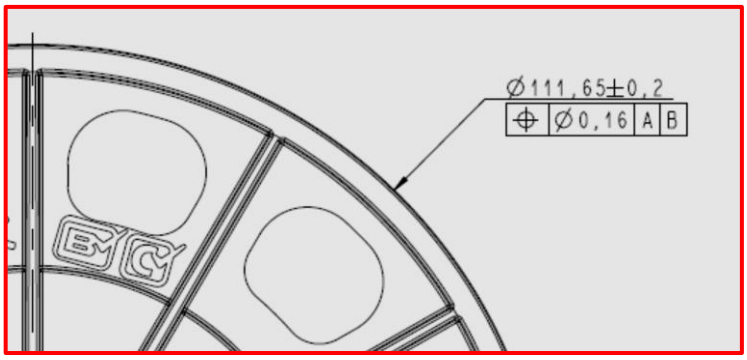


**Figura 31: Esquema da cota analisa para diâmetro externo**

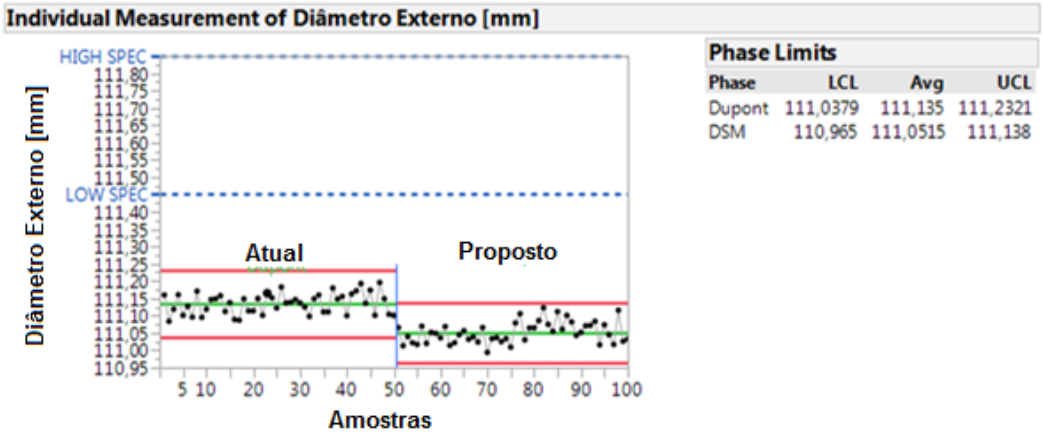


**Figura 32: Análise por Cartas de Controle comparativa para parâmetro de "Diâmetro Externo"**

Para a avaliação do diâmetro externo das polias, nota-se que para ambos os materiais, o processo está controlado, isso pois todos os valores dos dados coletados encontram dentro dos limites de controle da Carta de Controle de Amplitude. Quanto a análise comparativa, pode-se observar que o material proveniente do fornecedor Proposto fornece peças com diâmetros externos menores, fator esse que pode estar relacionado ao maior grau de contração desse material. As análises de simulação servem de apoio para basear-se nesta teoria.

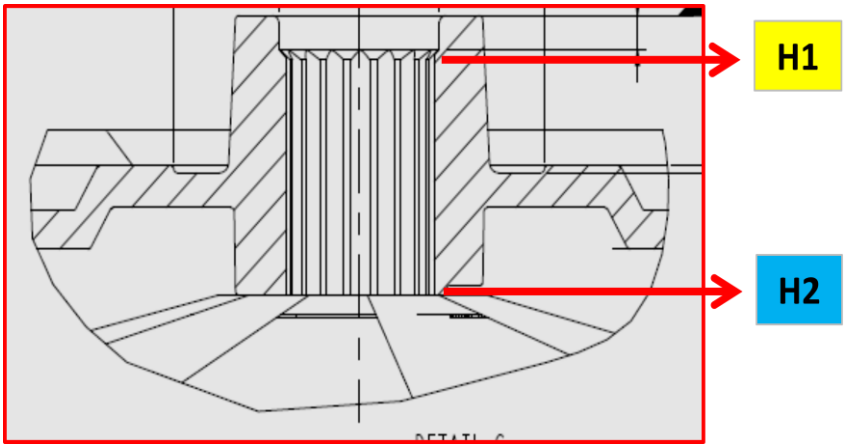


**Figura 33: Esquema das cotas analisadas a para Diâmetro Interno H1 e H2**

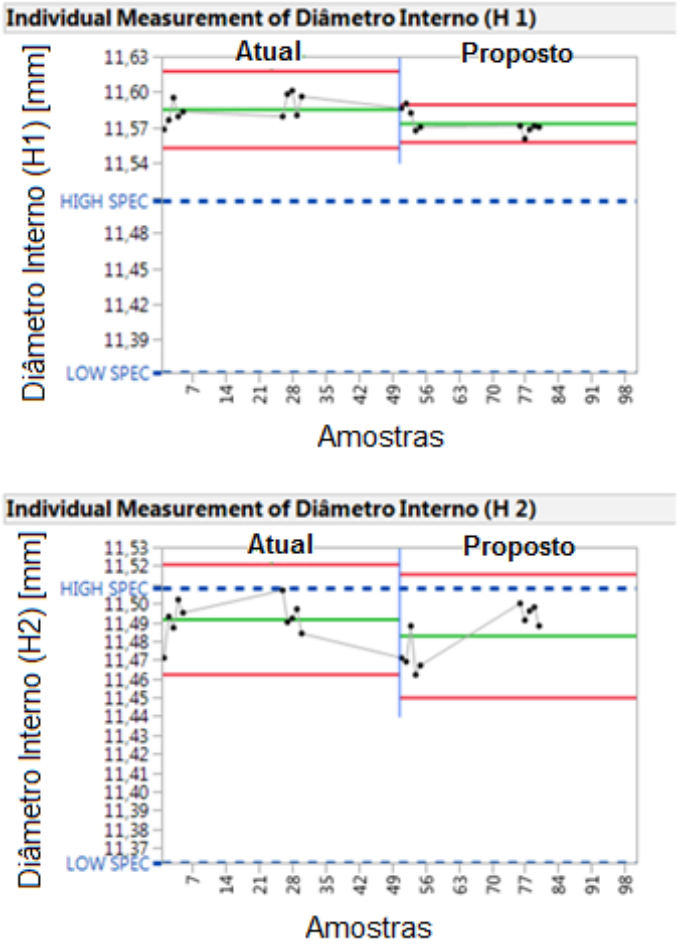


**Figura 34: Análise por Cartas de Controle comparativa para parâmetro de "Diâmetro Interno H1 e Diâmetro Interno H2"**

Da mesma forma que a cota do Diâmetro Externo, a avaliação do Diâmetro Interno das polias demonstra que o processo está controlado, embora possua dados fora da

especificação do componente (para o Diâmetro Interno Superior H1), para ambos os materiais estudados. E da mesma forma, pode-se notar o maior grau de contração do material proveniente do fornecedor Proposto, que possui menores valores de diâmetro interno do que o material da Atual. Vale ressaltar que para estas cotas de Diâmetro Interno, não foram analisadas todos os componentes disponíveis, e sim apenas 5 peças de cada cavidade de molde para cada um dos materiais de PA6.6 reforçados com fibras. O entendimento da quantidade e rotulação das peças injetadas pode ser melhor compreendido a partir da árvore de amostragem utilizada no estudo da rugosidade comparativa das amostras, abordado no tópico a seguir.

### 5.6.2. Análise comparativa da rugosidade das amostras

A rugosidade superficial da Polia é um fator extremamente importante de se analisar, uma vez que a Polia possui interface direta com uma correia que é interligada com o motor, que é o gerador da força motriz para exercer as rotações necessárias para agitação e centrifugação de uma máquina de lavar roupas. Assim, a interface Polia + Correia é totalmente dependente da rugosidade superficial da polia, o que justifica a necessidade de avaliação superficial comparativa para ambos os fornecedores.

A seguir é apresentada a estratégia de coleta de dados para análise da rugosidade, em forma de uma "Árvore de Amostragem", que define a origem de cada medição de cada peça avaliada, que conta com um Molde com duas cavidades de injeção, como demonstrado na Figura 35.

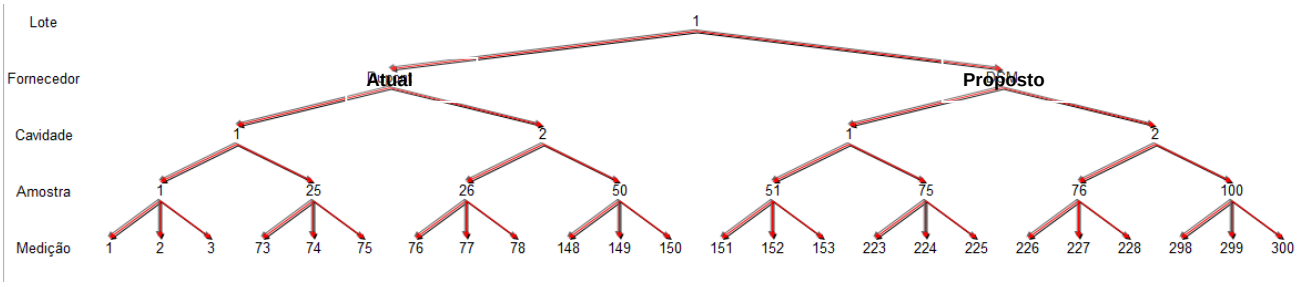


**Figura 35: Árvore de Amostragem**

Para a determinação dos valores de rugosidade, foram realizadas 3 medições por peça, ao longo da circunferência da Polia, de forma a garantir uma melhor precisão de dados. Os dados obtidos foram analisados em uma distribuição *Variability*, e são apresentados na Figura 36.

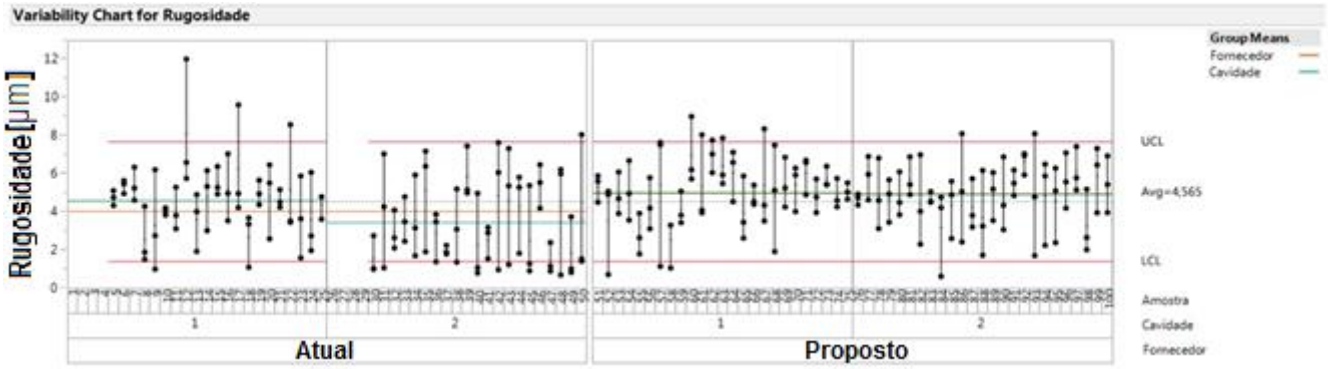


**Figura 36:Análise de variabilidade comparativa para valores de rugosidade superficial**

É possível notar a clara similaridade de valores para ambos os materiais avaliados, que em sua maioria estão dispostos dentro dos limites de controle. É importante informar que 5 peças de cada cavidade de molde do material PA6.6 do fornecedor Atual não foram possíveis de se analisar, dado que tais peças foram avaliadas quanto a outros testes de avaliação de Torques limites (teste este que não foi incluído no escopo deste trabalho acadêmico).

## 5.7. Análise de Injeção via Simulação

Os objetivos da análise por simulação foram basicamente analisar o dimensional da peça, utilizando o mesmo processo de injeção atual, e comparar com o dimensional real medido via metrologia. Também contou com a comparação via software dos dois grades de material PA6.6/30%FV estudados (proveniente de fornecedores distintos Atual e Proposto) e também foi parte do objetivo avaliar as cotas fora de especificação da peça Polia, consideradas assim críticas e dados os resultados observados, buscar e propor melhorias de processo. As Figuras 37 – 41 mostram as análises realizadas de acordo com os principais parâmetros de injeção a serem avaliados.

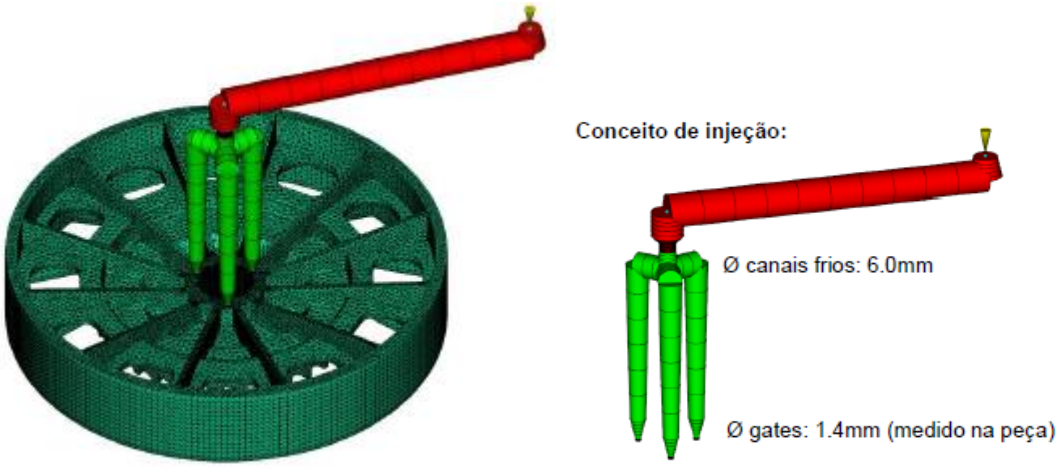


**Figura 37: Ilustração do conceito de injeção analisado via software Molsdflow**

## Pressão de Injeção

Essa análise avalia o nível de pressão necessário para preencher toda a cavidade. Se ultrapassar o limite de fechamento da máquina, poderá haver problemas de rebarba ou falha de preenchimento. Um limite genérico para todas as máquinas é de 90MPa. Para ambos os materiais, esta análise está conforme.

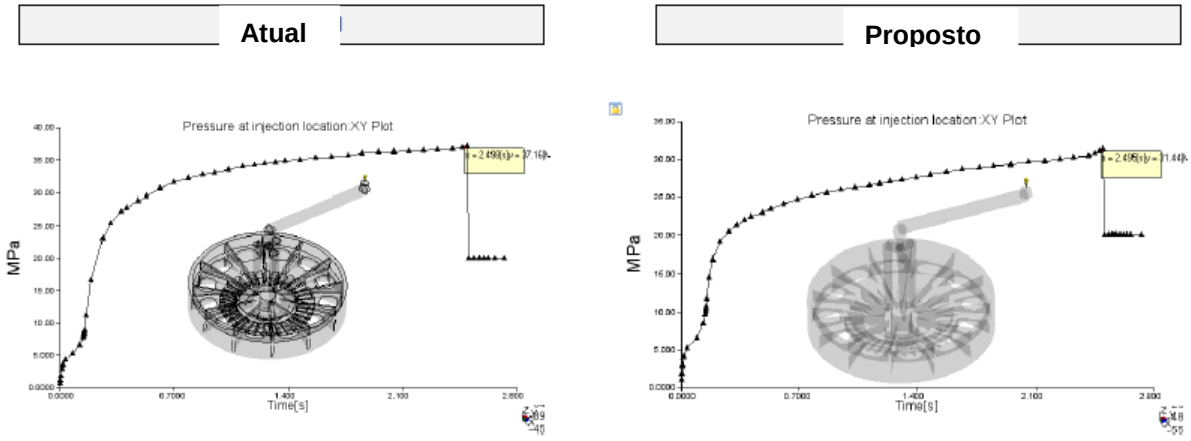


**Figura 38: Gráficos comparativos da Pressão de injeção necessária para preenchimento da peça.**

## Queda de Temperatura na cavidade

Essa análise avalia a perda de temperatura do fundido na frente de fluxo conforme a cavidade é preenchida e perda de calor para as paredes do molde. Essa queda não pode ser muito grande durante o preenchimento para evitar a falha de injeção. Objetivo é a $|\Delta T| <= 20^{o}C$. Se, ao contrário, a temperatura do fundido aumenta durante o preenchimento (em

relação à T inicial de 285ºC), então está havendo aquecimento viscoso do polímero devido ao alto cisalhamento, o que pode degradar o material. O objetivo é não aumentar mais que 2ºC.

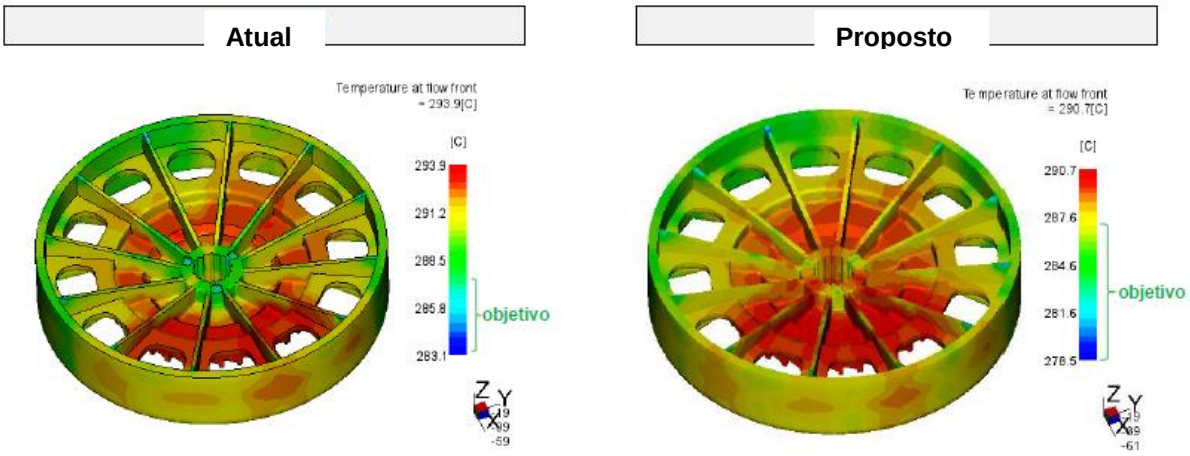


**Figura 39: Gráficos comparativos do efeito de temperatura na cavidade para ambos os materiais.**

Para ambos os materiais, está havendo aquecimento viscoso acima do ideal. Provavelmente o material está sendo injetado num tempo muito curto (alta velocidade), o que cisalha muito as cadeias. Como uma proposta de melhoria para o processo, pode-se aumentar o tempo total de injeção (atualmente é de 2,4s).

## Degradação de Material

Baseado no resultado descrito anteriormente, avaliou-se a tensão e a taxa de cisalhamento sofridas pelo material durante o preenchimento. Assim, nota-se que ambos o materiais estão sendo degradados (com quebras de cadeias e fibras).

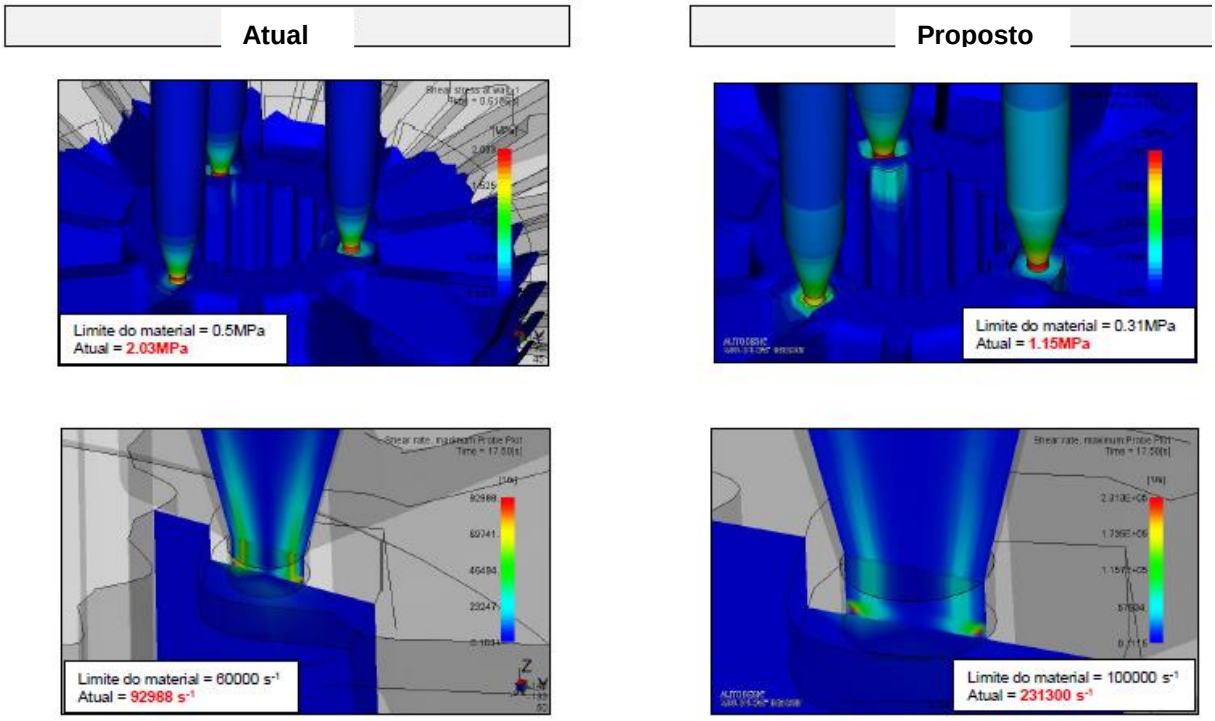


**Figura 40: Gráficos comparativos de degradação de material**

## Tempo de Ciclo

Essa análise é baseada no tempo necessário para a peça inteira resfriar abaixo da temperatura de ejeção.

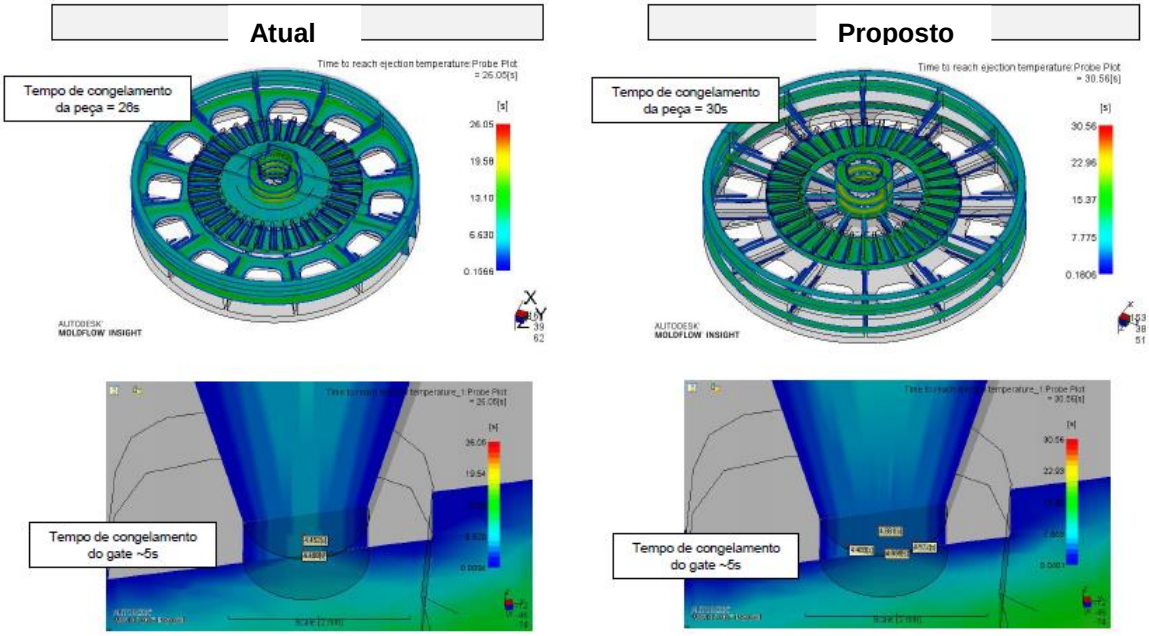


**Figura 41: Gráficos comparativos de tempo de ciclo**

## Dimensional

Essas análises contam com comparações dos resultados encontrados nas simulações via MoldFlow em confronto com os encontrados via medições reais em metrologia. A Figura 42 demonstra essas comparações, para ambos os materiais estudados, identificando resultados muito bons e próximos das simulações.

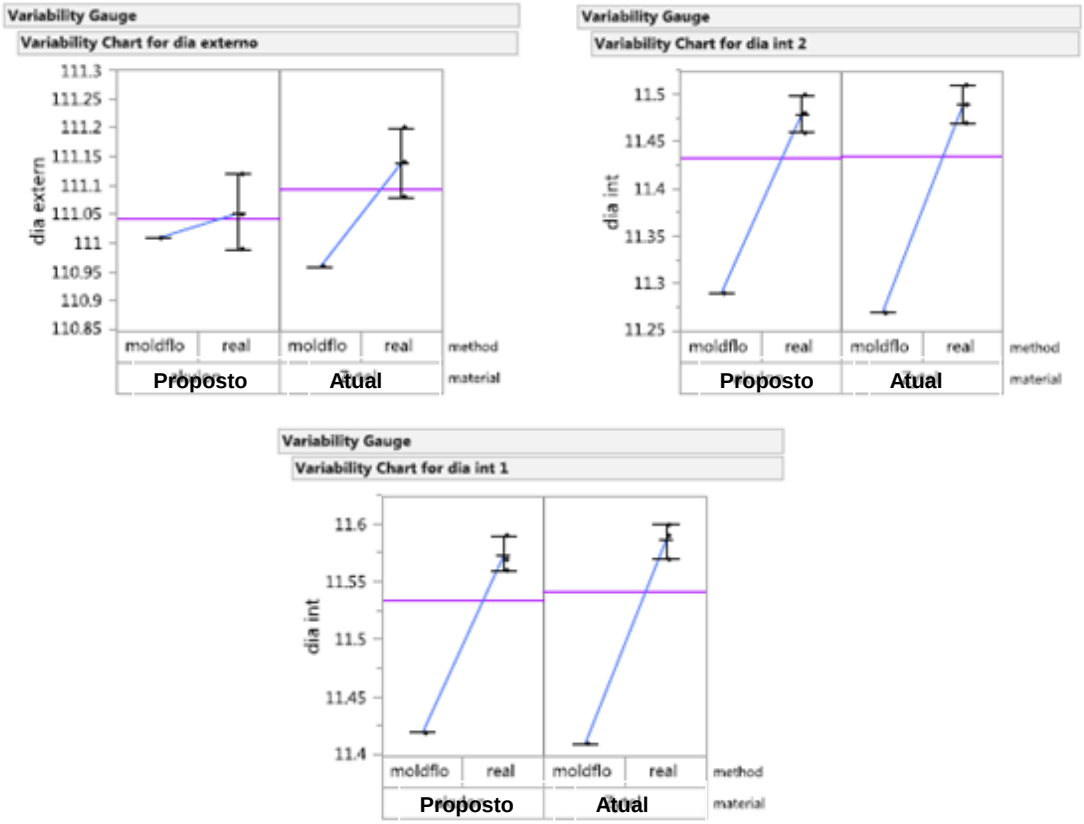


**Figura 42:Graficos comparativos simulação *versus* real**

## Dimensional – Melhoria de Processo

Baseado nas cotas fora de especificação (diâmetro externo abaixo da especificação), analisou-se uma melhoria de processo que consiste em aumentar o tempo de recalque [Ht] e empacotamento (atual = 1s apenas) para aumentar a peça como um todo, na qual é mostrada na Figura 43 a seguir.

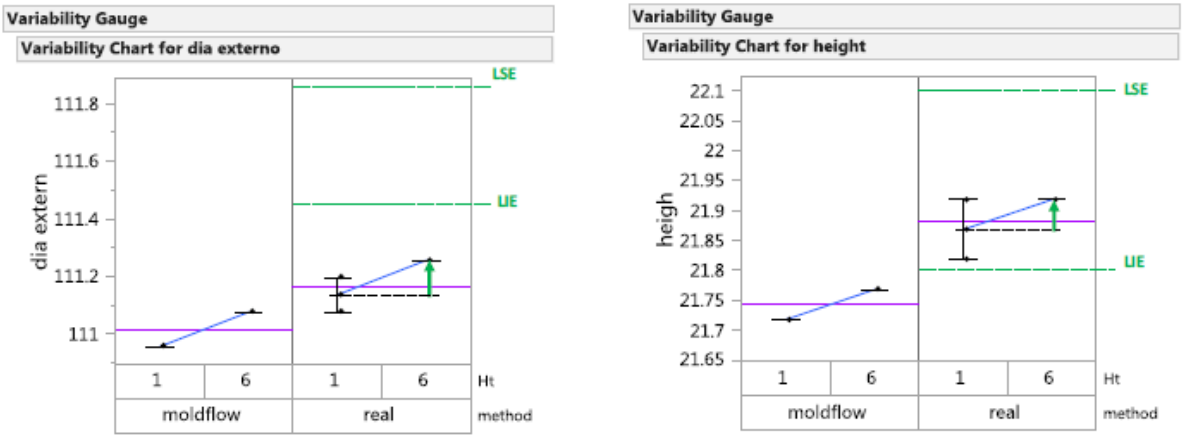


**Figura 43: Análise de variabilidade comparativa entre os Resultados reais vs Simulação**

Aumentando-se o tempo de recalque para >= 6s, aumenta-se o diâmetro da peça em ~0.12mm (ainda não chega na especificação, porém melhora) e a altura continua dentro da especificação, mais próximo do valor nominal (setas verdes).

Importante: aumentar o tempo de recalque não implica em aumento do tempo de ciclo. O tempo de ciclo é definido pelo tempo de resfriamento do material.

## 5.8. Análise Dimensional Retainer Drive Block

As análises dimensionais reais do *Retainer* estiveram todas dentro da Especificação do componente, salvo uma medida encontrada referente a cavidade 1 do material do fornecedor Proposto. Tal amostra foi considerada um caso especial de variação, que pode ser atrelado a algum possível erro de medição, falha de injeção ou até mesmo avarias pós-injeção. Porém de modo geral, os materiais de ambos os fornecedores estiveram com dados muito similares e dentro dos limites de controle. As cotas críticas para este componente e os dados analisados em Variabilidade são demonstrados nas Figuras 44 - 48 a seguir.

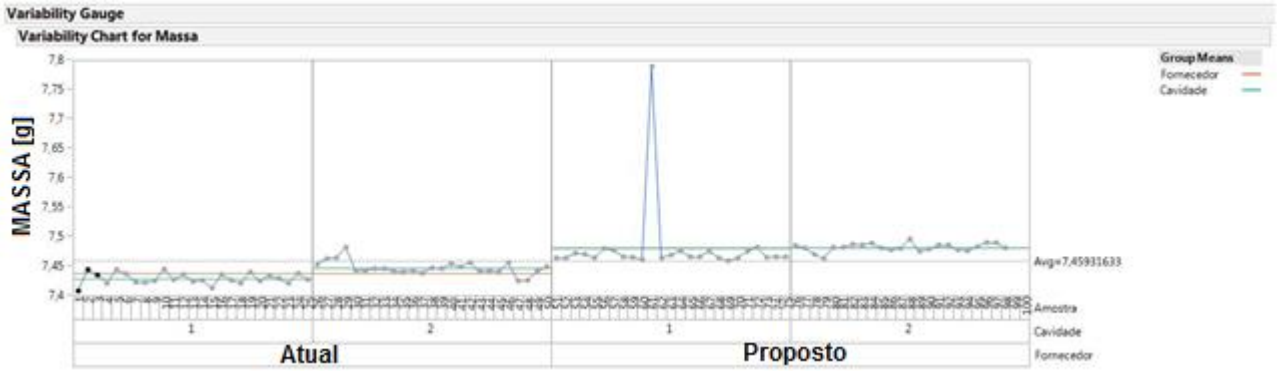


**Figura 44: Análise de Variabilidade comparativa para parâmetro de "Massa"**

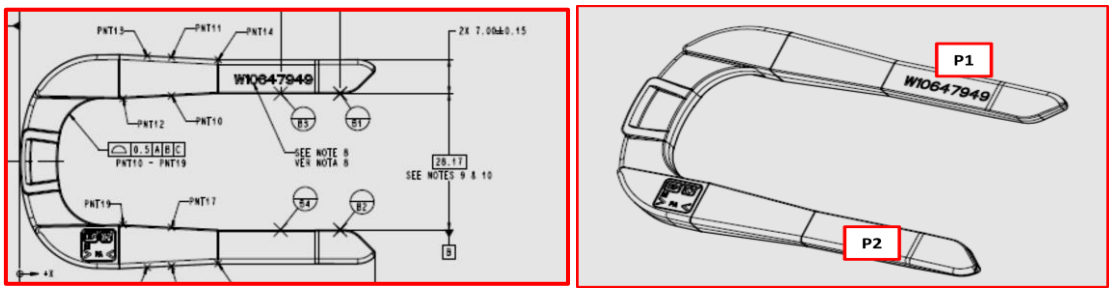


**Figura 45: Esquema das cotas mensuradas e Analisadas nos gráficos a seguir**

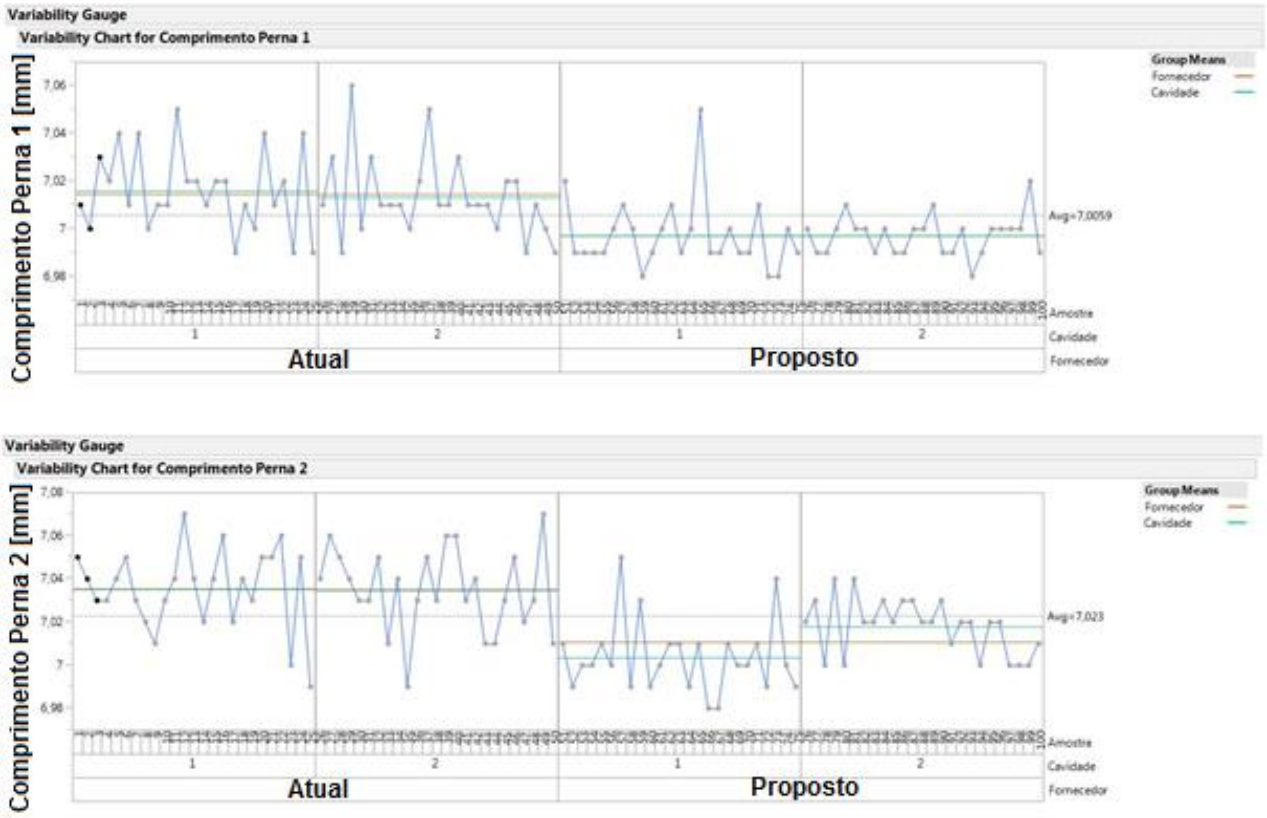


**Figura 46: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de "Comprimento Perna 1 e Comprimento Perna 2"**

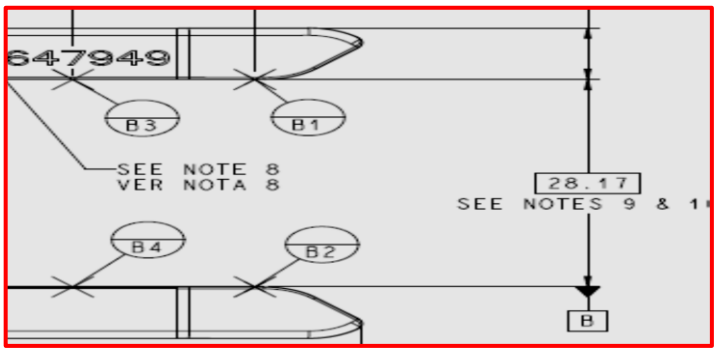


**Figura 47: Esquema da cota de "Distância entre pernas" analisada a seguir**

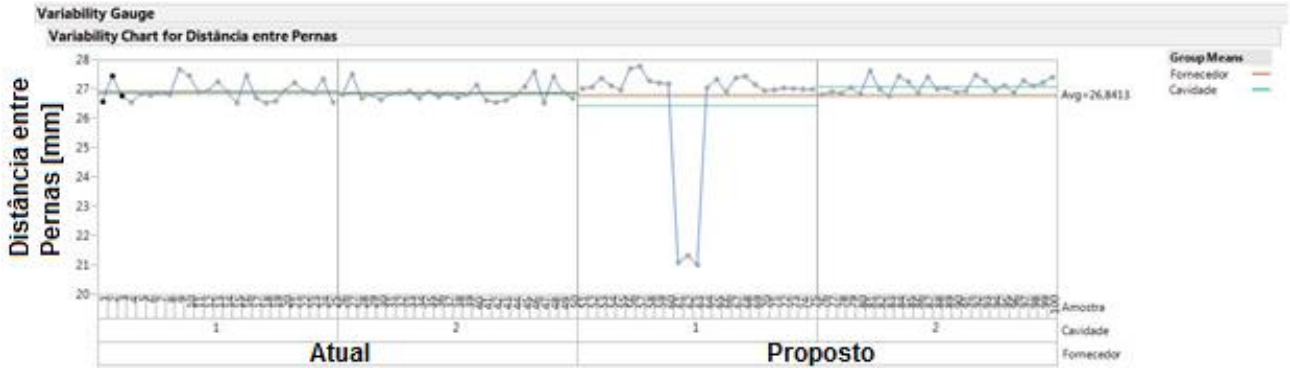


**Figura 48: Análise de variabilidade comparativa para parâmetro de "Distância entre Pernas"**

É interessante notar que houve casos de variação especial de amostras do material Proposto. Este fato pode estar atrelado a falhas de injeção, falhas de medição ou até mesmo a avarias causadas nas peças pós-injeção. Mas de modo geral, foi possível comprovar a similaridade de dados de ambos os materiais estudados.

# 6. CONCLUSÕES

Com o crescimento da estratégia de múltiplo fornecimento na indústria, o papel de um engenheiro de materiais torna-se fundamental na seleção, comparação, caracterização e escolha final dos contratipos de materiais a serem utilizados. É necessário que se garanta o máximo de correspondências entre as propriedades dos materiais estudados para que as características finais dos produtos não sejam alteradas com a maior gama de fornecedores.

Os ensaios realizados buscaram correlacionar as propriedades morfológicas e microscópicas dos materiais com suas propriedades mecânicas, químicas e reológicas.

A primeira etapa, consistida na análise de fichas técnicas dos materiais “Nylon atual” e “Nylon proposto” mostrou-se extremamente importante no processo de desenvolvimento de múltiplos fornecedores. Ainda nessa fase foi possível confrontar as propriedades mecânicas e reológicas dos dois materiais PA6.6 reforçados com 30% Fibras de Vidro e destacar as principais diferenças, de modo a direcionar as demais etapas a esclarecerem e predizerem as consequências dessas distinções nos produtos finais.

Ainda que seja uma análise simples, o confronto de fichas técnicas não deve ser negligenciado ou subestimado quando se estuda o desenvolvimento de contratipos de materiais. O passo fundamental nesse estágio consiste em comparar apenas propriedades descritas sob mesma norma e condições a fim de evitar distorção dos dados.

Através das análises de DSC e DMTA verificou-se o comportamento térmico de ambos os materiais, identificando as temperaturas de fusão, cristalização e de transição vítrea.

A comparação das curvas reológicas e dados de MFI dos dois polímeros forneceu indícios de pequenas diferenças de contração dos materiais pós-injeção. Através da simulação de injeção e análise metrológica de peças injetadas, foram mapeadas essas diferenças e sua criticidade.

Além disso, todas as peças e cotas foram aprovadas considerando-se os limites de tolerâncias especificados, com exceção de algumas medidas relacionadas a Polia Poli V, que teve resultados fora da especificação para ambos fornecedores, mas, nesse caso, o problema esteve claramente relacionado à conservação do molde e não à mudança de fornecedores.

Além do indício dimensional obtido pela análise metrológica dos polímeros, foi observada também a característica microscópica da distribuição das fibras ao longa da matriz polimérica de PA6.6, avaliando como se dá esta adesão interfacial e molhabilidade da fibra de

vidro pela matriz, identificando alguns pontos relacionados com a resistência mecânica de ambos os materiais.

Os resultados práticos e teóricos (por simulação) mostraram-se condizentes e complementares. A simulação pode prever, de forma confiável, o comportamento das duas matérias primas quanto aos dimensionais das peças finais. Os resultados poderiam ser ainda mais precisos se fossem consideradas informações de projeto de molde como canais de resfriamento, suas dimensões exatas e localizações.

Diante de todas as análises teóricas e empíricas descritas, pode-se concluir que os polímeros estudados “Nylon atual” e “Nylon proposto” são contratipos e podem ser utilizados nas aplicações e peças selecionadas sem que haja mudanças nas características finais dos produtos.

# 7. REFERÊNCIAS

BASSANI,A.; PESSAN, L. A; HAGE JR, E.: **Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/ Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA)**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol.12, nº2, p.102-108, 2002.

BRETAS, R. , D'ÁVILA, M. : **Reologia de Polímeros Fundidos.** São Carlos - EDUFSCar , 2ª Ed., 2010.

BURKE, G. J.; CARRILLO, J. e VAKHARIA, A. J. **Single vs. multiplesuppliersourcingstrategies**. EuropeanJournalofOperationalResearchvol 182, edição1, out-2007 , p 95–112.

CALLISTER Jr.W,D, **Materials Science and Engineering An Introduction**, 7ªed John Wiley & Sons, Inc , 2012.

CANEVAROLLO Jr, S.V; **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros –** São Paulo: Editora Artlieber**,** 2ª ed, 2006.

CHEN.J; GUO.Z; **Strategic Sourcing in the Presence of Uncertain Supply and Retail Competition**, Production and Operations Management, vol 23, Nº10, out-2014, p1748-1760.

CHEREMISINOFF, N. P; **Polymer Characterization: laboratory techniques and analysis**, 1ª ed Noyes Publications, 1996.

DASGUPTA, S; HAMMOND,W. B; GODDARD, W. A.: **Crystal Structures and properties of nylon polymers from theory**. Journalof American ChemicalSociety, 118, p.12291-12301, 1996.

DA SILVA,W.M; PONTUAL, L.O; **Análise Empírica da Gestão de Suprimentos: Impactos do Trade-Off Single Versus MultipleSourcing Sobre o Desempenho da Firma.** Revista Base (Administração e Contabilidade) da UNISINOS, vol. 3, núm. 3, set-dez, 2006, p. 240-252 Universidade do Vale do Rio dos Sinos São Leopoldo, Brasil.

.

D'ÁVILA. M ; AHRENS. C .H ; BRETAS. R .E ;**Simulação do processo de injeção de polipropileno isotático (iPP) utilizando um modelo de cinética de cristalização quiescente,** Polímeros: Ciência e Tecnologia vol 7 nº4, São Carlos- Out/Dez – 97

DE, S.K.; WHITE, J.R.: **Short Fibre-polymer Composites**. WoodheadPublishing, 260p, 1996.

FENG, J. ; GUO, Z. : **Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites**. Composites Part B: Engineering, 2016. 85: p. 161-169.

GASPARINI, A.L. **Comportamento mecânico de polímero termoplástico para aplicação em engrenagem automotiva**. 2004. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HUANG, L;YUAN, Q; JIANG,W; AN, L; JIANG, S: **Mechanicalandthermalpropertiesofglassbead-filled nylon-6**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 94, p. 1885-1890,2004.

HUANG , X; LI, B; SHI, B; LI, L:**Investigation of Interfacial interaction of flame retarded and glass fiber reinforced PA66 composites by IGC/DSC/SEM**. Polymer, 49, p1049-1055, 2008.

JOHNSON, W.A. **Invitation à la chimieorganique**.De BoeckUniversité, 784p, 2002.

KOHAN, M.I; **Nylon Plastics Handbook**. Hanser&Gardner Publications Inc., New York, 631p, 1995.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura;** Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

MURASE, S; INOUE, A; MYASHITA, Y; KIMURA, N: **Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon 6/clay hybrid films.**Journal of Polymer Science, part B: polymer physics, vol 40, p.479-487, 2002.

OREFICE, R.; HENCH, L. L; BRENNAN, A. B.: **Effect of particle morphology on the mechanical and thermos-mechanical behavior of polymer composites**. J.Braz. Soc. Mech. Sci., v.23, nº1, 2001.

SHACKELFORD, J.F.**Ciência dos Materiais**, 6a Edição, Editora Prentice Hall Brasil, 2008.

TADMOR, Z.; GOGOS, C.; **Principles of Polymer Processing**; John Wiley & Sons - New York; 1979.

WETTON, R. E**. Developments in Polymer Characterization; Dawkins, J. V.,** ed.; Elsevier Applied Sci. Publishers: London, 1986, p. 179.