CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
THIAGO DE ASSIS AUGUSTO

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 6 PURA E COM INCORPORAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NANOPARTICULADO

São Bernardo do Campo
2019

THIAGO DE ASSIS AUGUSTO

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 6 PURA E COM INCORPORAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NANOPARTICULADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Orientado pelo Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

São Bernardo do Campo

2019

Augusto, Thiago de Assis.
Efeito das condições de injeção nas propriedades da poliamida 6 pura e com incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado / Thiago de Assis Augusto. São Bernardo do Campo, 2019.
137 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse.

1. Efeito das condições de injeção. 2. Carbonato de cálcio nanoparticulado. 3. Poliamida 6. I. Bonse, Baltus Cornelius, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

Mestrado

PGM-10

Aluno: Thiago de Assis Augusto **Matrícula:** 217325-0

Título do Trabalho: Efeito das condições de injeção nas propriedades da poliamida 6 pura e com incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Data da realização da defesa: 28/08/2019

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA	
Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse	Ass.:
Profª Drª Adriana Martinelli Catelli de Souza	Ass.:
Prof. Dr. Danilo Justino Carastan	Ass.:

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

AGRADECIMENTOS

Aos professores do Programa de Mestrado em Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, em especial ao orientador Professor Doutor Baltus Cornelius Bonse, pelos ensinamentos e apoio.

Aos técnicos e responsáveis pelos laboratórios do Centro Universitário da FEI, em especial aos senhores Antônio Magalhães Mirom e Caio Duarte Bezerra, pela colaboração durante as etapas práticas deste trabalho.

Ao Professor Doutor Danilo Justino Carastan e a doutoranda Amanda Nascimento Braga Santos da Universidade Federal do ABC, que gentilmente possibilitaram os ensaios de calorimetria diferencial de varredura em equipamento da Central Experimental Multiusuário.

À empresa Focus Química, pelo fornecimento do carbonato de cálcio nanoparticulado.

À Letícia de Almeida, por todo o carinho.

Aos familiares, pela compreensão e paciência.

RESUMO

A faixa de aplicação de polímeros e compósitos poliméricos pode ser ampliada com a adequada regulagem dos parâmetros da moldagem por injeção. Conhecendo o efeito das variáveis de processamento, transformadores de plástico podem obter produtos que apresentam maior desempenho em relação às suas propriedades mecânicas e térmicas. Para investigar a influência das condições de injeção, foram obtidos corpos de prova de poliamida 6 com diferentes combinações de temperatura de molde, ou seja, 25 °C e 85 °C, e de velocidade de injeção, ou seja, 20 cm^3/s e 100 cm^3/s, seguindo planejamento experimental 2^3. Sabendo que cargas nanométricas têm o potencial de atuar como reforço em matrizes poliméricas, mesmo a teores relativamente baixos, devido à sua grande área superficial específica, foi utilizada como terceira variável a incorporação ou não de 3% em massa de carbonato de cálcio nanoparticulado na poliamida 6. Diversas técnicas de caracterização foram empregadas, incluindo microscopia eletrônica de varredura e ensaios mecânicos e térmicos. Enquanto a variação da velocidade de injeção teve pouca influência nas propriedades dos moldados, o aumento da temperatura de molde mostrou tendência de elevar a resistência ao impacto, a temperatura de deflexão térmica e a resistência e módulo elástico de flexão, tanto no caso do polímero puro, quanto no caso do nanocompósito. O efeito é justificado pela baixa taxa de resfriamento do material fundido, que colabora para a formação de uma morfologia mais compactada, isotrópica e com menor nível de tensões internas. Por sua vez, a incorporação de nanopartículas teve efeito negativo na resistência ao impacto e na deformação na ruptura, e efeito positivo na temperatura de deflexão térmica e nas resistências e módulos elásticos de tração e flexão, sugerindo que a carga rígida atuou como reforço, recebendo os carregamentos transferidos pela matriz e dificultando a mobilidade das cadeias poliméricas. Os resultados confirmam que as condições de injeção influenciam as propriedades dos injetados. Transformadores de plásticos podem obter produtos com melhor desempenho alterando as condições de processamento. O planejamento experimental foi uma ferramenta útil para entender a relação entre variáveis de entrada e variáveis de saída.

Palavras-chave: Efeito das condições de injeção. Carbonato de cálcio nanoparticulado. Poliamida 6.

ABSTRACT

The range of application of polymers and their composites can increase with appropriate adjustment of injection molding parameters. By knowing the effect of the process variables, the plastic industry can obtain products with better performance in relation to its mechanical and thermal properties. To investigate the influence of the injection molding conditions, polyamide 6 specimens were obtained with different combinations of mold temperature, i.e., 25 °C and 85 °C, and injection molding velocity, i.e., 20 cm^3/s and 100 cm^3/s, according to a 2^3 design of experiments. Since fillers at the nanometric scale have the potential to act as reinforcement in polymeric matrices, even at relatively small contents due to their large specific surface area, the third variable used was the incorporation or not of 3 wt% calcium carbonate nanoparticles in the polyamide 6. Different techniques were used to characterize the investigated materials, including scanning electron microscopy and mechanical and thermal tests. While the injection velocity had little effect on the properties of the moldings, the increase in mold temperature showed a tendency to increase the impact strength, the heat deflection temperature and the flexural strength and modulus for neat polymer and nanocomposite. The influence is justified by the low cooling rate of the molten material, which might have contributed to the production of a more packed and isotropic morphology, with lower internal stresses. On the other hand, the incorporation of nanoparticles had a negative effect on the impact strength and on the strain at break, and a positive effect on the heat deflection temperature and on the tensile and flexural strength and modulus, suggesting that the rigid filler acted as reinforcement, receiving the loads transferred by the matrix and hindering polymer chain mobility. The results confirm that the injection molding conditions have effect on the properties of injection-molded parts. Professionals of the injection molding industry can obtain products with higher performance by changing the process conditions. The design of experiments was a useful resource for the understanding of the relationship between input and output variables.

Keywords: Injection molding parameters effects. Nanocalcium carbonate. Polyamide 6.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados dos ensaios da PA6 com 4,7% em massa de montmorilonita e os aumentos em relação ao polímero puro 22
Tabela 2 – Resultados dos ensaios mecânicos da PA6 com 5% em massa de NPCC e as alterações em relação ao polímero puro 26
Tabela 3 – Efeito das condições de injeção na PA6 37
Tabela 4 – Propriedades da PA6 utilizada 45
Tabela 5 – Parâmetros de extrusão considerados 47
Tabela 6 – Formulações estudadas, conforme planejamento experimental 2^3 48
Tabela 7 – Parâmetros de injeção mantidos constantes durante todo o processamento 49
Tabela 8 – Valores de temperatura de fusão encontrados 55
Tabela 9 – Análise estatística dos valores de temperatura de fusão encontrados 57
Tabela 10 – Valores de grau de cristalinidade encontrados 57
Tabela 11 – Análise estatística dos valores de grau de cristalinidade encontrados 59
Tabela 12 – Valores de densidade encontrados 61
Tabela 13 – Análise estatística dos valores de densidade encontrados 63
Tabela 14 – Valores de resistência ao impacto encontrados 64
Tabela 15 – Análise estatística dos valores de resistência ao impacto encontrados 65
Tabela 16 – Valores de resistência à tração encontrados 72
Tabela 17 – Análise estatística dos valores de resistência à tração encontrados 74
Tabela 18 – Valores de módulo elástico de tração encontrados 75
Tabela 19 – Análise estatística dos valores de módulo elástico de tração encontrados 77
Tabela 20 – Valores de deformação na ruptura encontrados 78
Tabela 21 – Análise estatística dos valores de deformação na ruptura encontrados 81
Tabela 22 – Valores de resistência à flexão encontrados 81
Tabela 23 – Análise estatística dos valores de resistência à flexão encontrados 83
Tabela 24 – Valores de módulo elástico de flexão encontrados 84
Tabela 25 – Análise estatística dos valores de módulo elástico de flexão encontrados 85
Tabela 26 – Valores de HDT encontrados 87
Tabela 27 – Análise estatística dos valores de HDT encontrados 88
Tabela 28 – Valores de índice de fluidez encontrados 90
Tabela 29 – Análise estatística dos valores de índice de fluidez encontrados 93

Tabela 30 – Efeitos dos fatores estudados nos valores médios das propriedades 97
Tabela 31 – Efeitos das interações entre os fatores nos valores médios das propriedades 98

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Polimerização por abertura de anel 17
Figura 2 – Esquema dos polimorfos da PA6 19
Figura 3 – Partículas de giz 20
Figura 4 – Etapas do processo de precipitação do carbonato de cálcio 21
Figura 5 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de polímeros com diferentes massas molares médias e distribuições (unidades arbitrárias) 28
Figura 6 – Esquema de uma máquina injetora 30
Figura 7 – Ciclo de uma máquina de moldagem por injeção 32
Figura 8 – Tempo de enchimento ou velocidade de injeção influenciando a) a pressão necessária para enchimento e a temperatura do fundido; b) as tensões internas nas peças injetadas, nas extremidades e próximo à entrada do material (unidades arbitrárias) 33
Figura 9 – Diagrama dos parâmetros de processo na moldagem por injeção 34
Figura 10 – Efeito da temperatura de molde no comportamento mecânico da poliftalamida .. 35
Figura 11 – Efeito da temperatura de molde e do fundido na resistência ao impacto do ABS 36
Figura 12 – Orientação molecular durante o preenchimento da cavidade 37
Figura 13 – Influência do tempo e pressão de recalque no peso da peça injetada 39
Figura 14 – Superfície de resposta da tensão de escoamento do PP em função das temperaturas do molde e do fundido 41
Figura 15 – Imagem de TEM do compósito de PP com nanolamelas de argila injetado a) com condições de injeção severas e b) com condições de injeção moderadas 43
Figura 16 – Molde de injeção utilizado no estudo 50
Figura 17 – Corpos de prova injetados em um ciclo de injeção 50
Figura 18 – Representação gráfica dos valores de temperatura de fusão encontrados 56
Figura 19 – Representação gráfica dos valores de grau de cristalinidade encontrados 58
Figura 20 – Efeitos dos parâmetros no grau de cristalinidade 59
Figura 21 – Representação gráfica dos valores de densidade encontrados 61
Figura 22 – Efeitos dos parâmetros de processo na densidade 63
Figura 23 – Representação gráfica dos valores de resistência ao impacto encontrados 65
Figura 24 – Efeitos dos parâmetros de processo na resistência ao impacto 66
Figura 25 – Micrografia de MEV (2.000x) das formulações: a) PA6 25-20; b) PA6 85-20 69

Figura 26 – Micrografias de MEV (30.000x) das formulações: a) PA6NPCC 25-20; b) PA6NPCC 25-100 70
Figura 27 – Micrografias de MEV (39x) das formulações: a) PA6 85-100; b) PA6NPCC 85-100 71
Figura 28 – Representação gráfica dos valores de resistência à tração encontrados 72
Figura 29 – Efeitos dos parâmetros de processo na resistência à tração 73
Figura 30 – Representação gráfica dos valores de módulo elástico de tração encontrados 75
Figura 31 – Efeitos dos parâmetros de processo no módulo elástico de tração 76
Figura 32 – Representação gráfica dos valores de deformação na ruptura encontrados 79
Figura 33 – Efeitos dos parâmetros de processo na deformação na ruptura 80
Figura 34 – Representação gráfica dos valores de resistência à flexão encontrados 82
Figura 35 – Efeitos dos parâmetros de processo na resistência à flexão 83
Figura 36 – Representação gráfica dos valores de módulo elástico de flexão encontrados 84
Figura 37 – Efeitos dos parâmetros de processo no módulo elástico de flexão 86
Figura 38 – Representação gráfica dos valores de HDT encontrados 87
Figura 39 – Efeitos dos parâmetros de processo na HDT 89
Figura 40 – Representação gráfica dos valores de índice de fluidez encontrados 90
Figura 41 – Efeitos dos parâmetros de processo no índice de fluidez 92
Figura 42 – Micrografia de MEV (40.000x) da formulação PA6NPCC 85-100 94
Figura 43 – Mapeamento de EDS para a formulação PA6NPCC 25-20 95
Figura 44 – Mapeamento de EDS para a formulação PA6NPCC 85-20 96
Figura 45 – Configuração da injetora (avanço e recuo da unidade de injeção) 109
Figura 46 – Configuração da injetora (unidade de fechamento) 109
Figura 47 – Configuração da injetora (temperaturas) 110
Figura 48 – Configuração da injetora (recalque) 110
Figura 49 – Configuração da injetora (injeção) 111
Figura 50 – Configuração da injetora (extração) 111
Figura 51 – Configuração da injetora (dosagem) 112
Figura 52 – Termogramas de DSC da formulação PA6 25-20 114
Figura 53 – Termogramas de DSC da formulação PA6 25-100 114
Figura 54 – Termogramas de DSC da formulação PA6 85-20 115
Figura 55 – Termogramas de DSC da formulação PA6 85-100 115
Figura 56 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 25-20 116

Figura 57 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 25-100 116
Figura 58 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 85-20 117
Figura 59 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 85-100 117
Figura 60 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-20, extensômetro 500%) 119
Figura 61 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-100, extensômetro 500%) 119
Figura 62 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-20, extensômetro 500%) 120
Figura 63 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-100, extensômetro 500%) 120
Figura 64 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-20, extensômetro 500%) 121
Figura 65 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-100, extensômetro 500%) 121
Figura 66 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-20, extensômetro 500%) 122
Figura 67 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-100, extensômetro 500%) 122
Figura 68 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-20, extensômetro 10%) 124
Figura 69 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-100, extensômetro 10%) 124
Figura 70 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-20, extensômetro 10%) 125
Figura 71 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-100, extensômetro 10%) 125
Figura 72 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-20, extensômetro 10%) 126
Figura 73 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-100, extensômetro 10%) 126
Figura 74 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-20, extensômetro 10%) 127
Figura 75 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-100, extensômetro 10%) 127
Figura 76 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 25-20 129
Figura 77 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 25-100 129
Figura 78 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 85-20 130
Figura 79 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 85-100 130
Figura 80 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 25-20 131
Figura 81 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 25-100 131
Figura 82 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 85-20 132
Figura 83 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 85-100 132
Figura 84 – Informações técnicas da PA6 utilizada 134
Figura 85 – Informações técnicas da PA6 utilizada (continuação) 135
Figura 86 – Perfil da rosca da extrusora 137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ANOVA	Análise das variâncias
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
HDT	Temperatura de deflexão térmica
ISO	Organização Internacional de Normalização
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NCC	Carbonato de cálcio natural
NPCC	Carbonato de cálcio nanoparticulado
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 66
PA6NPCC	Poliamida 6 com carbonato de cálcio nanoparticulado
PC	Policarbonato
PCC	Carbonato de cálcio precipitado
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão

LISTA DE SÍMBOLOS

$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tf	Temperatura do fundido
Tmolde	Temperatura de molde
Vinj	Velocidade de injeção
Inc	Incorporação de NPCC
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_f*	Entalpia de fusão de uma amostra teórica 100% cristalina
ρ_{COMP}	Densidade do compósito
ρ_C	Densidade da carga
ρ_P	Densidade do polímero
M_C	Fração mássica de carga
M_P	Fração mássica de polímero
E_{COMP}	Módulo elástico de tração do compósito
E_C	Módulo elástico de tração da carga
E_P	Módulo elástico de tração do polímero
V_C	Fração volumétrica de carga
V_P	Fração volumétrica de polímero
SS	Soma dos quadrados
p	Probabilidade
Tm	Temperatura de fusão
n	Fator de potências

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 JUSTIFICATIVA 16
1.2 OBJETIVOS 16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS 17
2.1 POLIAMIDA 6 17
2.2 CARBONATO DE CÁLCIO 19
2.3 NANOCOMPÓSITOS 22
2.3.2 Nanocompósito de poliamida e carbonato de cálcio 24
2.4 PROCESSAMENTO DOS TERMOPLÁSTICOS 26
2.5 MOLDAGEM POR INJEÇÃO 29
2.5.1 Parâmetros do processo de moldagem por injeção 30
2.5.2 Influência dos parâmetros do processo de moldagem por injeção 33
2.5.3 Planejamento experimental aplicado à moldagem por injeção 40
2.5.4 Moldagem por injeção de nanocompósitos 42
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 45
3.1 MATERIAIS 45
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 46
3.2.1 Incorporação do nanoparticulado ao polímero 46
3.2.2 Injeção do compósito 47
3.2.3 Caracterização dos materiais 50
3.2.3.1 Calorimetria exploratória diferencial 50
3.2.3.2 Medição de densidade 51
3.2.3.3 Ensaio de impacto 51
3.2.3.4 Ensaio de tração 51
3.2.3.5 Ensaio de flexão 52
3.2.3.6 Medição da temperatura de deflexão térmica 52
3.2.3.7 Medição do índice de fluidez 53
3.2.3.8 Microscopia eletrônica de varredura 53
3.2.4 Tratamento estatístico dos resultados 53
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 55
4.1 TEMPERATURA DE FUSÃO 55

4.2 GRAU DE CRISTALINIDADE 57
4.3 DENSIDADE 60
4.4 RESISTÊNCIA AO IMPACTO 64
4.5 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NO ESCOAMENTO 71
4.6 MÓDULO ELÁSTICO DE TRAÇÃO 74
4.7 DEFORMAÇÃO NA RUPTURA 78
4.8 RESISTÊNCIA À FLEXÃO 81
4.9 MÓDULO ELÁSTICO DE FLEXÃO 84
4.10 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA 86
4.11 ÍNDICE DE FLUIDEZ 89
4.12 MICROESTRUTURA 93
4.13 COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS 96
5 CONCLUSÕES 100
REFERÊNCIAS 102
APÊNDICE A – Configuração da injetora 108
APÊNDICE B – Termogramas de DSC 113
APÊNDICE C – Curvas tensão-deformação convencional (500%) 118
APÊNDICE D – Curvas tensão-deformação convencional (10%) 123
APÊNDICE E – Curvas dos ensaios de flexão 128
ANEXO 1 – Informações técnicas da poliamida 6 utilizada 133
ANEXO 2 – Perfil da rosca da extrusora 136

1 INTRODUÇÃO

Desde a Segunda Guerra nota-se grande expansão da indústria de polímeros em diversas aplicações como automotivas, eletroeletrônicas, espaciais, militares e de construção civil, seja em novas tecnologias ou na substituição de materiais tradicionais como metais, vidro e madeira. Essa faixa de utilização pode ser ainda maior sintetizando-se novos polímeros ou modificando-se aqueles já existentes. No último caso, cargas servem como aditivos que permitem que o material apresente o desempenho desejado (RABELLO, 2000).

Enquanto as resistências à tração e à flexão podem ser elevadas com a incorporação de cargas minerais, outras propriedades como densidade e índice de fluidez podem ser afetadas negativamente em relação ao que se observa em polímeros puros. Para resolução desse problema, uma alternativa viável é a adição de partículas com diâmetro cada vez menor à matriz polimérica, pois ainda que a massa utilizada seja relativamente baixa, de forma a não tornar os produtos significativamente mais pesados e o fundido mais viscoso, o menor tamanho da partícula resulta em maior interação entre matriz e carga devido à maior área superficial específica disponível (CANEVAROLO, 2010).

As cargas minerais utilizadas em compósitos poliméricos apresentam granulometria sempre inferior a 45 μm, sendo que à medida que se tornam mais finas, sua área de superfície específica aumenta exponencialmente. Deste modo a utilização de cargas em escala nanométrica é uma alternativa promissora para aplicações que necessitem de propriedades mecânicas e térmicas elevadas, mantendo a estabilidade dimensional e térmica já presente nos compósitos tradicionais (ANDRADE, 2009).

Segundo Esteves, Barros-Timmons e Trindade (2004), as nanopartículas, quando dispersas em matrizes poliméricas, promovem alterações em suas propriedades, devido à interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em efeitos significativos nas suas propriedades físicas, nomeadamente no seu comportamento térmico e/ou mecânico. O carbonato de cálcio, sendo uma das cargas minerais mais utilizadas, baratas e acessíveis na área plástica, pode ser adicionado em escala nanométrica a uma matriz polimérica usada para aplicações de engenharia, tal como a poliamida 6, com o intuito de elevar propriedades mecânicas, mesmo com a incorporação de relativamente baixa fração mássica.

Entre os métodos de transformação de termoplásticos, a injeção plástica é um dos mais versáteis e modernos para a produção de peças de material puro ou com a presença de cargas.

Porém, como reforça Manrich (2005), ao buscar a otimização do processo, o fabricante deve entender que qualquer mudança nos parâmetros da injetora também afeta a qualidade do produto. Temperaturas, por exemplo, influenciam aspectos como a cinética de cristalização, o dimensional, o grau de tensões internas e a viscosidade do fundido. Em casos extremos, o polímero pode ser degradado, prejudicando seu desempenho. Harada (2004) afirma que o processo de injeção de corpos de prova também requer cuidados, pois pressões e velocidades elevadas podem ter efeito deletério nos moldados devido às tensões internas determinadas pela taxa de cisalhamento, variando significativamente os resultados encontrados em ensaios.

1.1 JUSTIFICATIVA

Possibilitar o desenvolvimento de um compósito com uma porcentagem relativamente baixa de partículas em escala nanométrica ao polímero, otimizando suas propriedades significativamente, é uma das principais justificativas deste projeto. Nos últimos anos, polímeros vem substituindo peças que antes eram constituídas de metais, devido a fatores como processabilidade e velocidade de produção, além da acessibilidade e densidade. A indústria de transformação deseja obter melhores propriedades finais de peças poliméricas por meio do ajuste das condições de processamento, possivelmente ampliando a faixa de aplicação dos nanocompósitos. Ao notarem como os parâmetros de injeção podem afetar positivamente o desempenho dos moldados, aqueles que utilizam a injeção plástica podem se inspirar a desenvolver novos produtos para novas aplicações e/ou em executar a reengenharia de produtos e processos já existentes.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho traz como objetivo principal estudar o efeito das condições de injeção nas propriedades da poliamida 6 pura e com incorporação de 3% em massa de carbonato de cálcio nanoparticulado, seguindo um planejamento experimental com três variáveis em dois níveis, considerando temperatura do molde de 25 e 85 °C e velocidade de injeção de 20 e 100 cm^3/s.

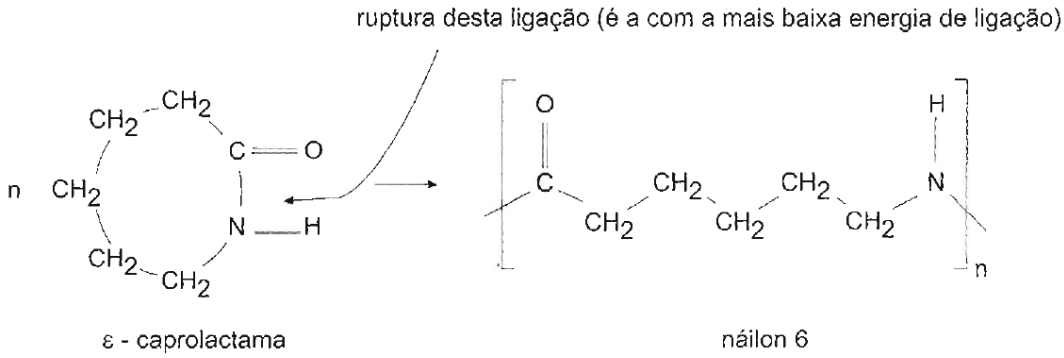
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta seção são apresentados os materiais estudados e diversos aspectos sobre o processamento de termoplásticos, incluindo características específicas do processo de moldagem por injeção e seus parâmetros, assim como a aplicação do planejamento experimental nesta área.

2.1 POLIAMIDA 6

Carothers e seus colegas foram os primeiros a sintetizar poliamida 66 (PA66) em 1935, por meio da polimerização de condensação. A empresa DuPont começou a produção comercial deste polímero em 1939, convertendo-o em fibras. Na mesma época, químicos alemães desenvolveram a poliamida 6 (PA6), em um esforço de contornar as patentes americanas. Sua obtenção tipicamente vem da reação do composto orgânico ε-caprolactama com água, que age como catalisador. Um regulador de massa molar, como o ácido acético, também faz parte do processo. O reator opera em atmosfera inerte de nitrogênio a 250 °C, durante cerca de 12 horas. Parte do resultado são 10% em massa de material de baixa massa molar média, que, para não afetar negativamente as propriedades físicas do produto, pode ser removido por meio de destilação à vácuo ou dissolução em líquido (BRYDSON, 1999). O processo é chamado de polimerização por abertura de anel, sendo esquematizado na Figura 1. O anel se abre com a quebra da ligação amida, a mais fraca do monômero. A ε-caprolactama possui seis carbonos, daí o nome "poliamida 6" (CANEVAROLO, 2010). Valores observados de massa molar ponderal média para a PA6 variam de 31.300 até 42.000 g/mol (KEMBLOWSKI; TORZECKI, 1983).

Figura 1 – Polimerização por abertura de anel



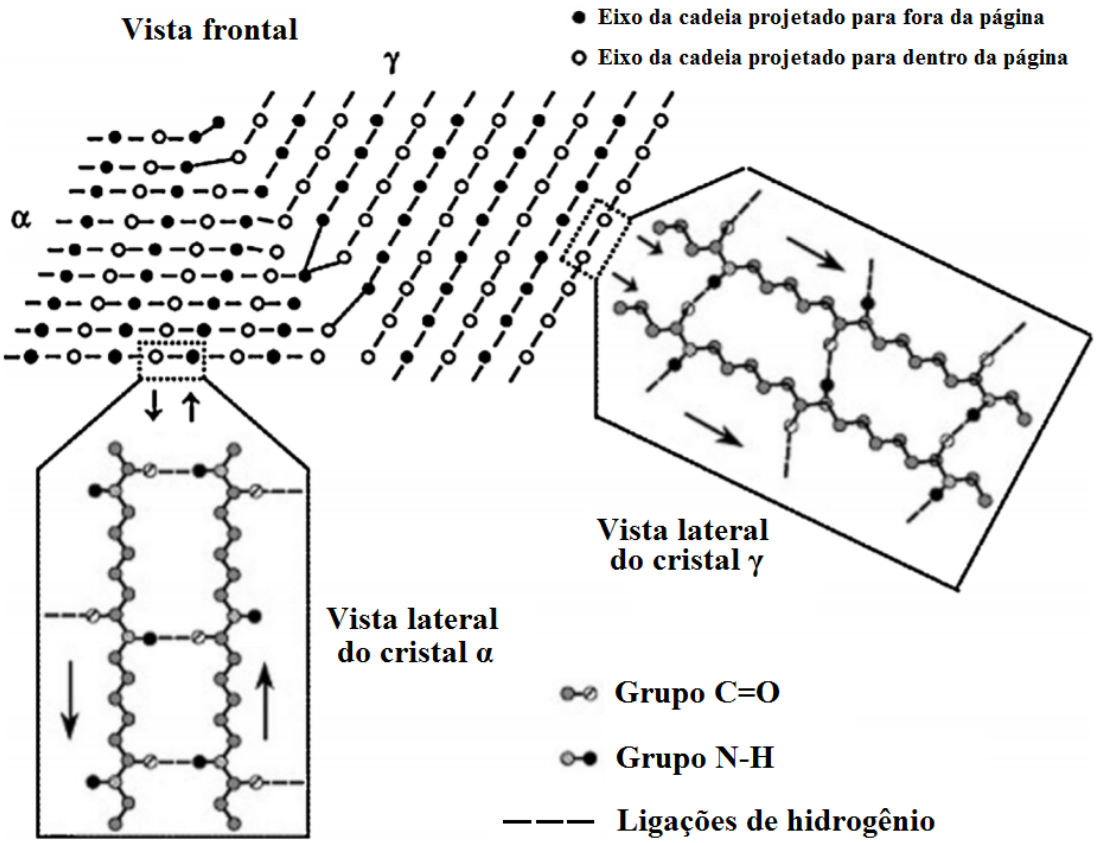
Fonte: Canevarolo, 2010.

Apesar de serem usadas na forma de fibras, as poliamidas, também conhecidas como náilons ou *nylons*, também têm sua importância como termoplásticos de engenharia, sendo conformadas como rodas dentadas, rolamentos, buchas, assentos de válvulas, filmes, monofilamentos, cabos, componentes para as áreas de utilidades domésticas, transporte, embalagem, elétrica, eletrônica, telecomunicação, automotiva e médica, além de tubos, barras e folhas extrudados. O custo relativamente alto não permite que sejam aplicadas como polímeros de uso geral, porém existe cada vez mais interesse nestes materiais devido às características como tenacidade, rigidez e resistência à abrasão, a hidrocarbonetos e a temperatura (BRYDSON, 1999).

Cuidados devem ser tomados durante o processamento, já que estes materiais apresentam higroscopicidade, alta temperatura de fusão, baixa viscosidade, tendência de oxidar a altas temperaturas e alta taxa de contração durante a solidificação. O fornecimento geralmente ocorre em sacos selados, sendo que os grânulos devem ser usados dentro de uma hora ou secos em estufas, já que a transformação deve ocorrer com a ausência de umidade. Com alta fluidez em seu estado fundido, as poliamidas costumam escorrer pelo bico da injetora. Como solução, existem sistemas específicos que impedem a passagem do polímero, seja permitindo sua solidificação ou empregando válvulas especiais (BRYDSON, 1999).

A PA6 apresenta polimorfismo, sendo que a temperatura ambiente as formas cristalinas mais comumente encontradas são denominadas α e γ, ambas de estrutura monoclínica, porém com diferentes parâmetros de rede. A Figura 2 mostra esses polimorfos de forma esquemática. Após a quebra da ligação amida do monômero, os grupos carbonila e amina de cadeias adjacentes se ligam por meio das chamadas “ligações de hidrogênio”. Na fase mais termodinamicamente estável α, essas pontes são formadas entre cadeias antiparalelas, que assumem conformação em zigue-zague estendida. Na fase γ, essas ligações secundárias são formadas entre cadeias paralelas, que assumem uma conformação helicoidal. Resfriamentos relativamente lentos favorecem a formação da fase α, enquanto condições de cristalização mais severas favorecem a formação da fase γ (ZHOU et al., 2013).

Figura 2 – Esquema dos polimorfos da PA6



Fonte: Autor "adaptado de" Zhou et al., 2013, p. 116.

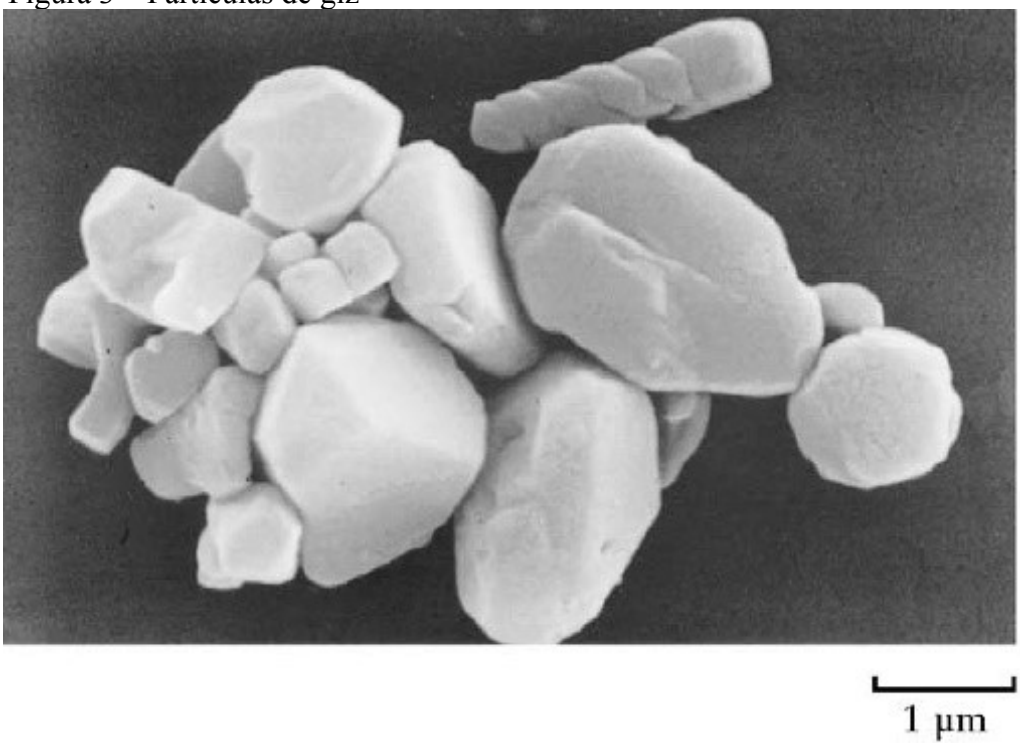
2.2 CARBONATO DE CÁLCIO

No início utilizadas apenas com o objetivo de redução de custos, existe cada vez maior interesse para que as cargas minerais atuem para alterar positivamente propriedades de plásticos e borrachas. Os carbonatos, principalmente de cálcio, estão entre os tipos mais adotados pela indústria de polímeros, ao lado das argilas e talcos. O carbonato de cálcio ($CaCO_3$) apresenta polimorfismo, ou seja, é encontrado em três diferentes formas cristalinas: aragonita, vaterita e calcita, sendo este o mais comum, de forma cristalina romboédrica e de maior importância para formuladores de compósitos. Depósitos explorados pelo mundo fornecem o material com diferentes origens, tamanhos e pureza, obtendo-o geralmente pela mineração a seco, seguido de trituração a seco ou em solução aquosa (HANCOCK; ROTHON, 2003).

O calcário, termo usado para rochas naturais de $CaCO_3$, é a rocha sedimentar mais abundante do mundo, oriunda do depósito de esqueletos e cascas de animais marinhos. Os cristais de calcita são os mais comuns nestas formações, sendo o polimorfo mais estável de

$CaCO_3$. O calcário macio denominado giz, visto na Figura 3, se formou entre 70 e 130 milhões de anos atrás e consiste de aglomerados de cristais arredondados de calcita de tamanho médio de 3 µm, que passam por operações de moagem para serem quebrados. O calcário denominado mármore foi submetido a altas pressões e temperaturas, condição observada durante atividades vulcânicas, por exemplo. Este tipo é mais denso, duro, grosseiro e escuro comparado ao giz, consistindo de aglomerados de cristais de calcita de tamanho médio entre 3 e 5 µm. Um produto mais fino requer a quebra dos cristais de calcita em um processo cujo gasto energético é relativamente alto. A moagem úmida é uma alternativa eficiente para dissipar esta energia e transmitir os esforços aplicados ao material. (HANCOCK; ROTHON, 2003).

Figura 3 – Partículas de giz



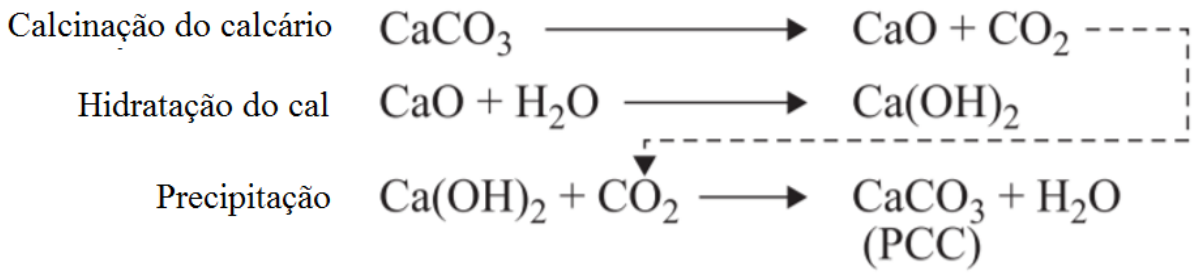
Fonte: Hancock e Rothon, 2003.

Ácidos graxos são aplicados no tratamento da superfície de minerais como o $CaCO_3$, de forma a melhorar não só a dispersão do particulado, mas também a interação entre matriz e carga. O ácido esteárico é um dos mais utilizados, apresentando boa compatibilidade com a calcita, já que o espaçamento entre os sítios reativos da carga e o tamanho da molécula do revestimento permite a formação de uma monocamada bem empacotada (HANCOCK; ROTHON, 2003). A “cabeça” hidrofílica do ácido esteárico reage com a superfície das partículas de calcita, cobrindo-as com uma “cauda” hidrofóbica e permitindo a interação com

polímeros polares como o polietileno (PE) de alta densidade. (CAO et al., 2016). Mesmo em materiais hidrofílicos como as poliamidas, observa-se que o tratamento superficial nas partículas de $CaCO_3$ influencia as propriedades mecânicas de compósitos. Cayer-Barrioz et al. (2006) notaram, por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) ambiental e testes de tração, que existe maior força de adesão entre $CaCO_3$ e PA66 com o revestimento de ácido esteárico ou aminoácido, promovendo um aumento de rigidez em tração do material.

$CaCO_3$ sintético com cristais de tamanho menor que 0,1 µm pode ser obtido por meio de precipitação, sendo o tipo calcita o mais comum para aplicações em polímeros. No processo mais conhecido, esquematizado na Figura 4, o calcário passa por calcinação e subsequente hidratação, originando uma solução de hidróxido de cálcio, que então reage com o dióxido de carbono para formar o $CaCO_3$ precipitado (PCC, do inglês *Precipitated Calcium Carbonate*) e água. Parâmetros deste processo influenciam o tamanho dos cristais, além do grau e resistência dos agregados (HANCOCK; ROTHON, 2003).

Figura 4 – Etapas do processo de precipitação do carbonato de cálcio



Fonte: Autor “adaptado de” Lin e Chan, 2012, p. 57.

A temperatura, concentração dos reagentes e tempo de reação também controlam a geometria dos cristais. Como o PCC apresenta partículas menores comparado ao $CaCO_3$ natural (NCC, do inglês *Natural Calcium Carbonate*), ele tem maior potencial para ser aplicado não apenas para reduzir custos, mas também para melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros. Isso ocorre porque, conforme o tamanho de partícula diminui, a distância entre partículas também diminui e a área superficial específica aumenta. Sabe-se que essa área tem um papel importante no desempenho de nanocompósitos, explicando o interesse pelas nanopartículas, termo geralmente dado às partículas com pelos menos uma dimensão menor que 100 nm (LIN; CHAN, 2012).

2.3 NANOCOMPÓSITOS

Kojima et al. (1993), pesquisadores do centro de pesquisa e desenvolvimento da Toyota no Japão, compararam as propriedades mecânicas da PA6 pura e com incorporação de camadas uniformemente dispersas de montmorilonita de 200 nm de comprimento e 1 nm de espessura. Na época, as poliamidas já eram amplamente empregadas em componentes elétricos e automotivos, injetados ou extrudados, devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Este desempenho poderia ser elevado com o uso de fibras de vidro ou outros aditivos inorgânicos. Os autores esperavam que cargas nanométricas apresentassem ainda maior potencial para atuarem como reforço no material. Em sua investigação, notaram aumento significativo da temperatura de deflexão térmica (HDT, do inglês *Heat Deflection Temperature*) e das resistências e módulos elásticos de tração e flexão com a adição de apenas 4,7% em massa de montmorilonita. Os resultados dos ensaios realizados a 23 °C de acordo com normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios da PA6 com 4,7% em massa de montmorilonita e os aumentos em relação ao polímero puro

Propriedade	**Norma ASTM**	**Valor**	**Aumento**
Resistência à flexão	D790M	143 MPa	60%
Módulo elástico de flexão	D790M	4,34 GPa	124%
Resistência à tração no escoamento	D638M	97,2 MPa	42%
Módulo elástico de tração	D638M	1,87 GPa	68%
Temperatura de deflexão térmica (1,82 MPa)	D6110	152 °C	134%

Fonte: Autor “adaptado de” Kojima et al., 1993, p. 1187.

Segundo Mittal (2010), o estudo deste material pela Toyota foi um dos primeiros marcos na história do advento dos nanocompósitos. A partir daí outras pesquisas vêm mostrando a importância da geometria e área superficial específica das cargas nanométricas, assim como a interação com o polímero na interface. Por causa do maior contato superficial, partículas nessa escala tem maior potencial para receber os carregamentos impostos ao polímero. Dessa forma, a fração de massa de aditivo empregado pode ser menor, preservando a transparência e baixa densidade do produto, e ainda assim garantindo os ganhos desejados em propriedades como resistência à tração, HDT e até mesmo impermeabilidade.

Após uma crise econômica que afetou os setores automotivo, elétrico e doméstico entre os anos 2000 e 2003, formuladores norte-americanos perceberam um aumento na demanda por nanocompósitos para produtos eletrodomésticos e automotivos, aplicados para elevar desempenho e reduzir custos. Os primeiros estudos com nanocargas envolviam polímeros polares como as poliamidas, porém o uso de agentes compatibilizantes permitiu o desenvolvimento de nanocompósitos de matrizes apolares como o polipropileno (PP). Aumentos em propriedades mecânicas com a incorporação de 3 a 6% de nanocargas são comparáveis aos aumentos com a incorporação de 25 a 35% de cargas minerais convencionais (PRITCHARD, 2005).

Entre os primeiros produtos de nanocompósitos comercializados estão as capas de correia dentada da Toyota, feitas de poliamida e nano-argila. Assim como os componentes de motores da Mitsubishi, produzidos em material similar e surgindo também na metade dos anos 90, essa aplicação não se popularizou devido ao alto custo do nanocompósito. Porém, conforme a escala de produção e o consumo cresceram, diversas opções de compósitos poliméricos com cargas nanométricas foram sendo disponibilizadas. Aplicações conhecidas são linhas de combustível em nanocompósito de poliamida 12, componentes de discos rígidos em compósito com nanotubos de carbono, placas de circuito impressos em epóxi com partículas nanométricas de sílica, além de degraus de vans General Motors e estruturas de bancos traseiros de veículos Honda em PP com nano-argila. Indústrias automotivas são atraídas por este mercado, já que buscam materiais mais leves e fáceis de reciclar (PRITCHARD, 2005).

Além de estar presente como reforço em termoplásticos e elastômeros, o $CaCO_3$ nanoparticulado (NPCC, do inglês *Nanoparticulate Calcium Carbonate*) também é amplamente utilizado em tintas, cosméticos, papeis e farmacêuticos. Em matrizes de blenda de poli(cloreto de vinila) (PVC, do inglês *Polyvinyl Chloride*) e PE clorado, é uma alternativa barata para elevar a tenacidade e a processabilidade de perfis de janelas. Em matrizes de polímeros convencionais, conhecidos como *commodities*, como o PP e o polietileno de alta densidade (PEAD), oferece aumento de rigidez e permite que esses materiais passem a competir com termoplásticos de engenharia como uma opção mais custo-efetiva. Em produtos óticos feitos de acrílico, é capaz de melhorar propriedades mecânicas e térmicas mesmo incorporado em pequena quantidade, sem influenciar a transparência do material. O NPCC também pode substituir o negro de fumo como reforço em produtos brancos de borracha (LU; LIU, 2006).

Para elevar significativamente as propriedades mecânicas, o NPCC geralmente não excede incorporação de 10% em massa em um compósito polimérico. Em comparação, de 15

a 50% em massa de $CaCO_3$ em escala micrométrica é adicionado em aplicações eletrodomésticas para que haja o mesmo efeito, tornando os produtos mais pesados. Atualmente, sabe-se que o NPCC pode ser produzido em grande escala a um custo relativamente baixo, inclusive com uma distribuição estreita de tamanho de partícula. A dispersão adequada dessas cargas nanométricas em matrizes poliméricas pode ser obtida por meio de polimerização *in situ* ou mistura em estado fundido aliado ao tratamento superficial, permitindo que o NPCC seja aplicado comercialmente (LU; LIU, 2006).

2.3.2 Nanocompósito de poliamida e carbonato de cálcio

Ghadami e Ghadam (2015) compararam partículas de $CaCO_3$ de tamanho médio de 33 nm e 2 μm em relação a como alteram a microestrutura e as propriedades mecânicas da PA66. A carga, especialmente em escala nanométrica, tende a reduzir a cristalinidade do polímero, como observado por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e espectroscopia em ultravioleta-visível. Os ensaios de tração mostram que o efeito positivo das partículas menores no módulo de Young e na resistência à tração no escoamento do material pode ser 30% e 15% maior, respectivamente, comparado ao efeito das partículas maiores, considerando incorporação de até 3% em massa. Em contrapartida, o alongamento na ruptura do compósito com NPCC é 30% menor comparado ao alongamento do compósito com micropartículas de $CaCO_3$.

Apesar de ser um dos termoplásticos de engenharia mais utilizados na indústria, a PA6 pura apresenta características que dificultam sua aplicação como componentes estruturais, tais como limitações em suas propriedades mecânicas, baixa HDT, instabilidade dimensional e higroscopicidade. Por isso existe interesse em utilizá-la como matriz para a incorporação de cargas inorgânicas, dessa forma melhorando o desempenho e ampliando a faixa de aplicação deste polímero. Entre as cargas particuladas, o $CaCO_3$ é uma das mais baratas e usadas na área plástica (MOUSSA et al., 2009).

Para avaliar o efeito do tamanho de partícula e do teor da carga nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos, Molina (2015) incorporou 5, 7,5 e 10% em massa dos PCC, NCC e NPCC, além de 20% em massa de PCC e NCC, na PA6. O $CaCO_3$ foi incorporado ao polímero por meio de mistura manual, seguido de extrusão em extrusora dupla rosca e granulação. Corpos de prova foram injetados usando-se as amostras extrudadas para realização dos ensaios mecânicos e térmicos. Durante o processamento houve redução no

torque da extrusora para todos os compósitos, com destaque para a amostra contendo 10% em massa de NPCC, que apresentou uma redução de aproximadamente 45% em relação ao polímero puro. Essa observação pode estar associada ao efeito lubrificante da carga.

A análise de DSC mostrou que a presença de $CaCO_3$ favorece a formação da fase γ na PA6. Este efeito foi maior nas amostras contendo NCC e NPCC, como evidenciado pelas análises de difração de raios X (DRX). Observou-se também que a presença da carga reduziu a cristalinidade para todos os compósitos analisados em aproximadamente 15%, com exceção para as amostras contendo 5% em massa de PCC e 7,5% em massa de NCC. As análises termogravimétricas mostraram que a presença de $CaCO_3$ reduz a estabilidade térmica do polímero, independentemente do tipo incorporado. O índice de fluidez (MFI, do inglês *Melt Flow Index*) das amostras com 5% em massa de $CaCO_3$ diminuiu em relação ao do polímero puro, provavelmente devido à menor mobilidade das cadeias poliméricas. Em contrapartida, os compósitos contendo 7,5 e 10% em massa de NPCC apresentaram resultado aproximadamente 50% superior ao da PA6 pura. Neste caso, para essas proporções de incorporação, o NPCC agiria como lubrificante, auxiliando o fluxo do polímero fundido. Outra justificativa plausível é o início de degradação e, consequentemente, de redução de massa molar média (MOLINA, 2015).

A resistência ao impacto dos compósitos diminuiu comparada àquela do polímero puro. As resistências à tração e à flexão aumentaram com o teor de carga incorporada, assim como os módulos elásticos, resultados que demonstram efeito de reforço, mesmo nos casos do PCC e NCC. Dentre os teores de NPCC estudados, 7,5% em massa pode ser considerado o teor de incorporação ótimo em termos de propriedades mecânicas dos compósitos. Essa formulação apresentou valores de propriedades mecânicas similares àquela com 20% em massa de NCC. Já a formulação com 20% em massa de PCC apresentou os maiores valores de propriedades mecânicas. A Tabela 2 mostra os resultados dos ensaios mecânicos a 21 °C conforme normas da ASTM do compósito com 5% em massa de NPCC e as porcentagens das alterações em relação ao polímero puro (MOLINA, 2015).

Tabela 2 – Resultados dos ensaios mecânicos da PA6 com 5% em massa de NPCC e as alterações em relação ao polímero puro

Propriedade	Norma ASTM	Valor	Alteração
Resistência à flexão	D790	78,08 MPa	8%
Módulo elástico de flexão	D790	2,08 GPa	34%
Resistência à tração no escoamento	D638	69,26 MPa	21%
Módulo elástico de tração	D638	2,98 GPa	18%
Resistência ao impacto Charpy com entalhe	D6110	6,14 kJ/m²	-47%

Fonte: Autor "adaptado de" Molina, 2015, p. 114.

A incorporação de NPCC em PA6 mostrou ser uma alternativa viável em processos que necessitam de alto fluxo conciliado com baixo atrito, proporcionando aumento também de propriedades mecânicas, comparáveis aos compósitos contendo NCC e PCC, já aplicados no mercado. O compósito contendo NPCC seria ideal na injeção de peças com elevado grau de complexidade, porém não aconselhável em aplicações de contato direto com altas temperaturas devido à redução da estabilidade térmica do mesmo (MOLINA, 2015).

2.4 PROCESSAMENTO DOS TERMOPLÁSTICOS

Processamento de polímeros é definido como "[...] processos físicos e químicos que envolvem polímeros, durante fabricação, manipulação, composição ou transformação em produtos comerciais." (KAMAL, 2009, p. 3, tradução nossa) Logo, refere-se a qualquer etapa da cadeia produtiva, desde a polimerização e confecção de fibras, até os processos de conformação como sopro, pultrusão, prensagem, extrusão, injeção etc., seja envolvendo soluções, suspensões, blendas, espumas, termoplásticos, termofixos, elastômeros ou compósitos. Geralmente, até chegar às condições de geometria e propriedades desejadas, o polímero passa por operações de transporte como sólido, aquecimento, plastificação, escoamento como material viscoso, conformação e solidificação, envolvendo fenômenos de transferência de calor, mecânica dos fluidos, termodinâmica, cinética de reações químicas, entre outros (KAMAL, 2009).

Brydson (1999) expõe vários fatores que influenciam as propriedades do produto durante o processamento de termoplásticos. Um aspecto essencial a ser considerado é a energia que deve ser disponibilizada para que o polímero assuma um estado no qual possa ser

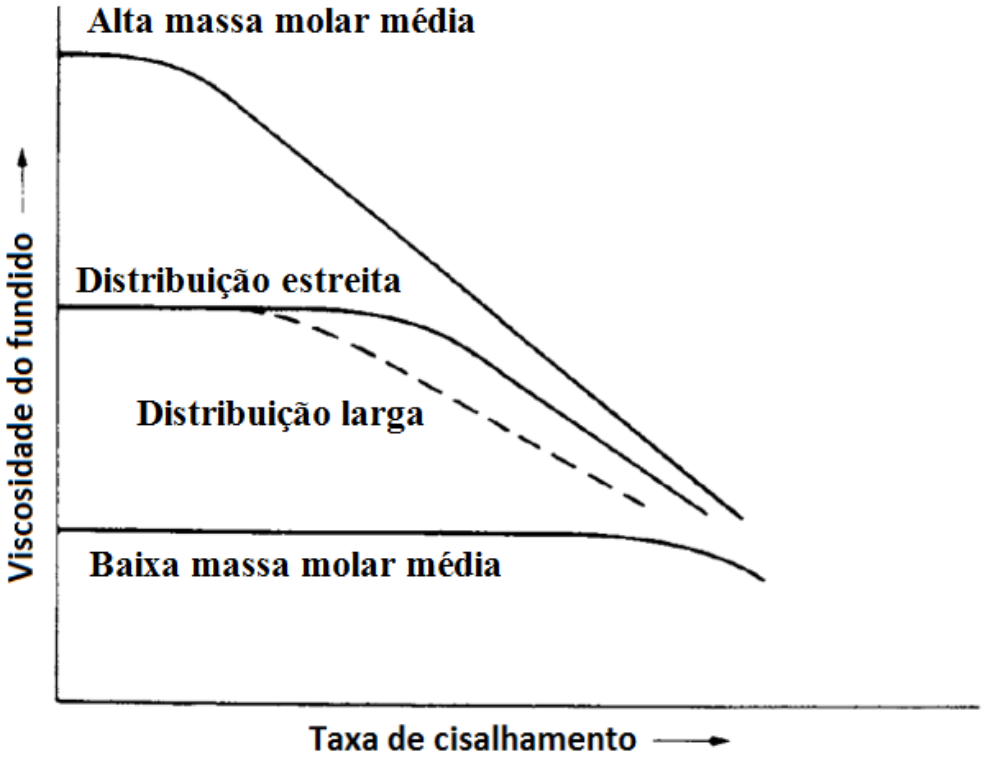
conformado na geometria desejada. Em alguns casos, a transferência de calor durante o resfriamento também ocorrerá para a formação de domínios cristalinos, e não apenas para a solidificação e contração volumétrica. Porém, ao utilizar elementos externos para elevação da temperatura, não se deve ignorar o fato de que o trabalho mecânico também gera calor devido à fricção.

Temperaturas relativamente altas, aliadas às elevadas taxas de cisalhamento, podem causar degradação excessiva do polímero. Por isso, algumas unidades de plastificação contam com sistemas de resfriamento. Adequado ajuste do tempo de residência também garante a preservação das características do material. De qualquer forma, é natural que o polímero seja degradado aos poucos, a cada etapa de processamento. Logo, propriedades inesperadas podem surgir do uso de matéria-prima reciclada, por vezes chamada de "industrial" ou "pós-indústria". No caso de compósitos poliméricos com fibras, observa-se inclusive a redução do comprimento da carga. A reação de degradação também pode originar substâncias perigosas e corrosivas, como no caso do ácido clorídrico oriundo do PVC (BRYDSON, 1999).

O escoamento do material a ser conformado está diretamente ligado ao seu comportamento não-newtoniano. Existem polímeros cuja viscosidade é mais sensível à variação da taxa de cisalhamento do que à variação de temperatura nos intervalos de processamento. A resistência ao fluxo também é afetada pela pressão do sistema, assim como pela massa molar média do material e sua distribuição. Movimentar moléculas maiores e mais emaranhadas requer relativamente mais energia. Materiais com distribuição de massa molar larga costumam ter melhor processabilidade em comparação com materiais de distribuição de massa molar estreita, graças à presença de cadeias poliméricas menores que auxiliam o fluxo. A Figura 5 demonstra como a massa molar média influencia a viscosidade do material a ser processado. O emaranhamento e a alta massa molar observados em polímeros são características importantes para entender fenômenos como contração, anisotropia e inchamento do extrudado. Enquanto estes materiais estão escoando, existe a tendência de orientação molecular imposta pelas taxas de cisalhamento do processo. Se o material "congelar" sem que haja relaxação molecular, tal como ocorre quando a taxa de resfriamento é alta, observa-se diferentes valores de resistência mecânica dependendo da direção estudada. Em produtos injetados e extrudados, uma direção pode ser de quatro a cinco vezes mais forte comparada a outra. Para que o moldado se torne isotrópico, o fundido precisa estar a uma temperatura próxima ou acima da temperatura de transição vítrea Tg por tempo suficiente, de forma que exista mobilidade molecular. O resfriamento também afeta o grau de cristalinidade e o tamanho

de grãos conforme o fundido solidifica e sua microestrutura tenta assumir uma configuração mais compactada (BRYDSON, 1999).

Figura 5 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento de polímeros com diferentes massas molares médias e distribuições (unidades arbitrárias)



Fonte: Autor "adaptado de" Brydson, 1999, p. 169.

Grânulos com regularidade de tamanho e formato tendem a contribuir para um aquecimento uniforme durante a plastificação e para um melhor controle do fluxo do material em escoamento viscoso. Devido ao comportamento higroscópico de alguns polímeros, regiões com porosidade podem ser identificadas no produto devido ao aprisionamento de vapores e solventes. Geralmente, quanto maior a temperatura de processamento, maior o cuidado necessário na etapa de secagem do material alimentado ao equipamento, já que a água absorvida pelo polímero utiliza a maior energia disponível no sistema para a mudança de fase (BRYDSON, 1999).

2.5 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

De acordo com Kamal (2009), a invenção do processo de moldagem por injeção pode ser atribuída a John Wesley Hyatt, que patenteou a primeira máquina em 1872 junto ao seu irmão Isaiah. O americano primeiro desenvolveu o processo para a confecção de bolas de bilhar de nitrocelulose como alternativa às peças de marfim, material que estava se tornando caro e difícil de se obter na época. Sua máquina consistia de um êmbolo que transportava o plástico através de um cilindro aquecido até um molde. Hoje em dia, máquinas de rosca compreendem cerca de 95% de todas as injetoras, sendo inicialmente divulgadas pelo americano James Hendry em 1946. A indústria plástica tem interesse neste processo pela sua versatilidade em casos de produtos de formatos tridimensionais e de seções não-uniformes, como demonstra os esforços no desenvolvimento de processos derivados como a micro-injeção e a injeção assistida por água ou por gás, e de ferramentas de otimização de parâmetros e de simulação.

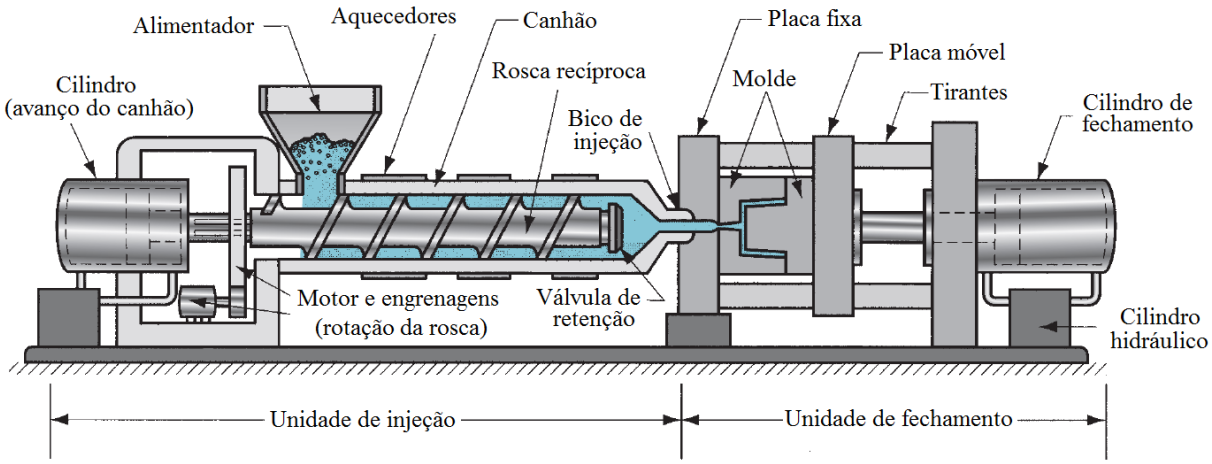
O processo de injeção é responsável por consumir mundialmente 32% em massa de plástico, ficando logo atrás da extrusão. É um processo cíclico, útil para a obtenção de peças de diferentes formatos: simples ou complexas, pequenas ou grandes. É capaz de produzir espessuras finas e tolerâncias apertadas. Pelo menos 90% das peças injetadas são termoplásticas, mas o processo também aceita termofixos, elastômeros e compósitos plásticos. Exemplos de termoplásticos que podem ser injetados são poliuretano, polioximetileno, poliamida, PP, poliestireno (PS, do inglês *Polystyrene*), acrilonitrila butadieno estireno (ABS, do inglês *Acrylonitrile Butadiene Styrene*) e poliéster.

O funcionamento da máquina injetora depende fundamentalmente da unidade injetora, da unidade de fechamento e do molde. A unidade injetora, comumente uma extrusora de rosca, realiza a plastificação, transformando os grânulos em massa fundida e a transportando até o molde. Também conhecida na indústria como “canhão”, a unidade injetora avança para que o bico de injeção chegue até a entrada das cavidades, que são preenchidas com o polímero em escoamento viscoso, que assume o formato do produto. Sua outra função é manter a pressão, evitando qualquer contrafluxo e compensando a contração do material durante solidificação. A pequena quantidade de material conhecida como “colchão” ou “almofada” na frente da rosca tem essa função de compactação (ROSATO, Dominick; ROSATO, Donald; ROSATO, M., 2000).

A unidade de fechamento une as partes fixas e móveis do ferramental, vencendo a pressão de injeção, que pode ser superior a 200 MPa, e prevenindo que o material flua pelas

linhas de fechamento, o que resultaria em rebarbas. Ao final da etapa de solidificação, essa unidade abre o molde para permitir a extração das peças e o início de um novo ciclo de produção. Uma unidade de controle, incluindo instrumentação, garante que todos os componentes funcionem no momento e duração corretos, além de permitir a entrada de parâmetros e o monitoramento do processo (ROSATO, Dominick; ROSATO, Donald; ROSATO, M., 2000). A Figura 6 mostra simplificadamente os componentes de uma máquina injetora.

Figura 6 – Esquema de uma máquina injetora



Fonte: Autor “adaptado de” Groover, 2010, p. 287.

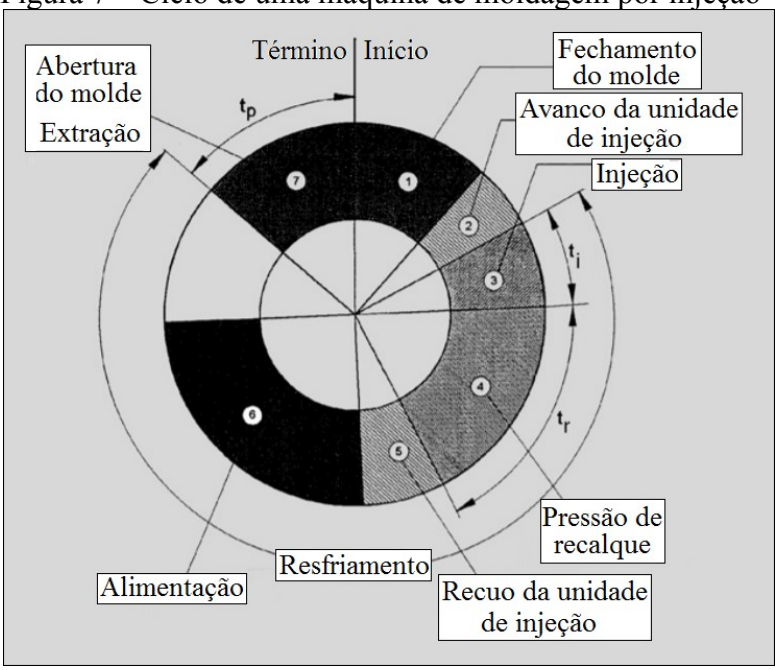
2.5.1 Parâmetros do processo de moldagem por injeção

Algumas variáveis diretamente ligadas à qualidade de peças injetadas são analisadas por Harada (2004). A temperatura de injeção, por exemplo, é a temperatura imposta às diversas zonas de aquecimento do cilindro da unidade de plastificação. Uma maior temperatura deve reduzir a viscosidade do fundido e, consequentemente, melhorar a processabilidade e requisitar menores pressões da máquina. Temperaturas elevadas, porém, podem causar degradação do polímero. O ajuste mais conveniente depende do tipo de matéria-prima, das características do equipamento e das geometrias do molde e do produto. Para altas velocidade de injeção e contrapressão, o aquecimento por atrito pode ser tanto que as resistências deixam de controlar a temperatura de injeção. Procura-se evitar grandes variações de temperatura entre cilindro e molde, de forma a reduzir o choque térmico, que pode aumentar significativamente as tensões internas no produto.

A velocidade de rotação da rosca controla a capacidade de plastificação da injetora, ou seja, a quantidade máxima de massa de polímero que o equipamento consegue transportar, plastificar e homogeneizar por unidade de tempo. Para velocidades maiores, o material ficará menos tempo sendo submetido ao aquecimento do cilindro, resultando em redução da temperatura do fundido. Em excesso, observa-se degradação da matéria-prima e produção de peças com manchas pretas e deformadas. Por outro lado, baixas velocidades de rotação da rosca aumentam o tempo de residência e podem causar alterações indesejadas às propriedades do material (HARADA, 2004).

A temperatura do molde é associada à liberação de calor por parte do fundido e, por vezes, à refrigeração fornecida pela água que circula pelo ferramental. Temperaturas altas reduzem tensões internas, originam superfícies brilhantes e minimizam defeitos como linhas de emenda e marcas de fluxo. Neste caso, como desvantagem, o material levará mais tempo para solidificar até o ponto que possa ser removido do molde, causando aumento do ciclo de produção. A temperaturas excessivas, é possível que o injetado não consiga manter sua geometria no momento da abertura do molde. Em contrapartida, quando o ferramental está frio, é comum que peças quebrem durante a extração ou deformem por causa das tensões internas. Uma prática comum é usar água a baixa temperatura nos moldes para aumentar a taxa de resfriamento das peças e, consequentemente, reduzir o ciclo e os custos de injeção. Como demonstra a Figura 7, o ciclo de injeção pode ser definido como o intervalo de tempo entre o fechamento do molde de dois ciclos consecutivos. Além do ciclo da máquina, o ciclo total também pode incluir o tempo que o operador leva para abrir a porta da injetora, retirar a peça e fechar a porta (HARADA, 2004).

Figura 7 – Ciclo de uma máquina de moldagem por injeção



Fonte: Autor “adaptado de” Michaeli et al., 2001, p. 71.

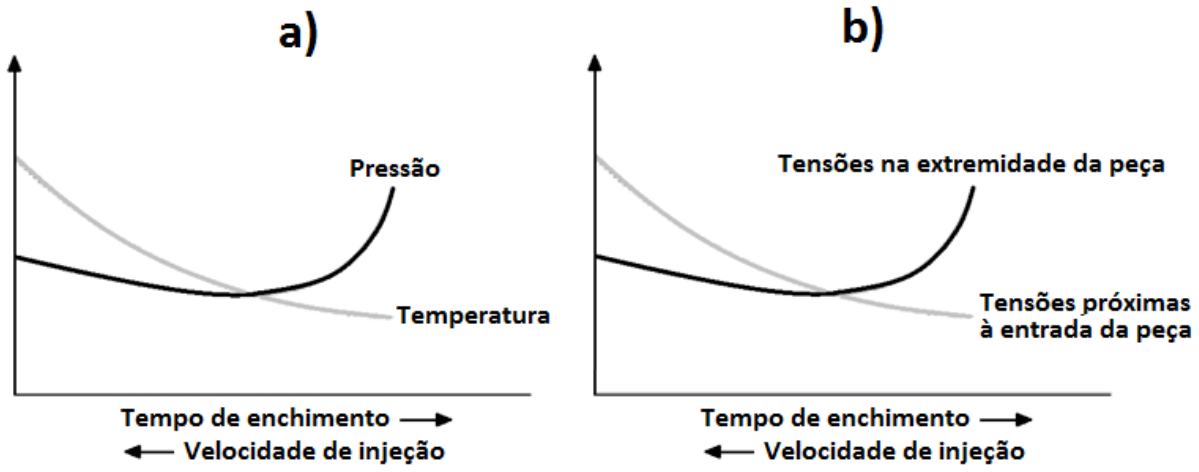
A rosca da máquina injetora exerce a chamada “pressão de injeção”, responsável pelo preenchimento das cavidades do molde com o polímero fundido. Este parâmetro é ajustado de acordo com o tipo de material e sua facilidade de fluxo, tipo do maquinário, temperaturas do cilindro, tamanho do bico de injeção, geometria do molde, dos canais de injeção e da peça, entre outros fatores. Pressões muito baixas ou altas causam falhas de injeção e rebarbas, respectivamente. A pressão de injeção pode ser reduzida quanto maior a fluidez do material. A pressão de recalque costuma ser menor e é aplicada para evitar que o material retorne ao bico injetor e para compactá-lo como forma de compensar sua contração volumétrica durante resfriamento dentro das cavidades (HARADA, 2004).

O tempo de injeção inicia quando a rosca avança e termina apenas quando a pressão de injeção deixa de atuar. Se um intervalo curto de tempo for considerado durante a preparação da máquina, é possível que a rosca recue antes que a entrada do polímero esteja solidificada. Dessa forma, material tende a sair das cavidades, resultando em superfícies com marcas de rechupe e rugas causadas pela pressão negativa. Exceto para peças de paredes grossas, o tempo de injeção deve ser de, no máximo, 5 a 6 segundos (HARADA, 2004).

O tempo de enchimento da cavidade é inversamente proporcional à velocidade de injeção. Como mostra a Figura 8a, injetar mais rápido requer maiores pressões, situação em que se tem maiores taxas de cisalhamento. Procura-se encontrar a mínima pressão necessária para preencher as cavidades. Porém, chega-se a um limite quando o fluxo de material é tão lento que

a perda de calor do fundido no molde é excessiva. Neste caso, o aumento da viscosidade passa a solicitar pressões elevadas da máquina, mesmo quando a velocidade de injeção está ajustada em valores baixos. Este resfriamento também justifica a diferença do comportamento das tensões internas em função do tempo de enchimento ou da velocidade de injeção em regiões próximas à entrada de material e nas extremidades da parte injetada, como observado na Figura 8b. Injeções mais lentas são necessárias em peças de grandes espessuras para eliminar marcas de fluxo e outros defeitos superficiais (HARADA, 2004).

Figura 8 – Tempo de enchimento ou velocidade de injeção influenciando a) a pressão necessária para enchimento e a temperatura do fundido; b) as tensões internas nas peças injetadas, nas extremidades e próximo à entrada do material (unidades arbitrárias)



Fonte: Autor "adaptado de" Harada, 2004, p. 252 e 253.

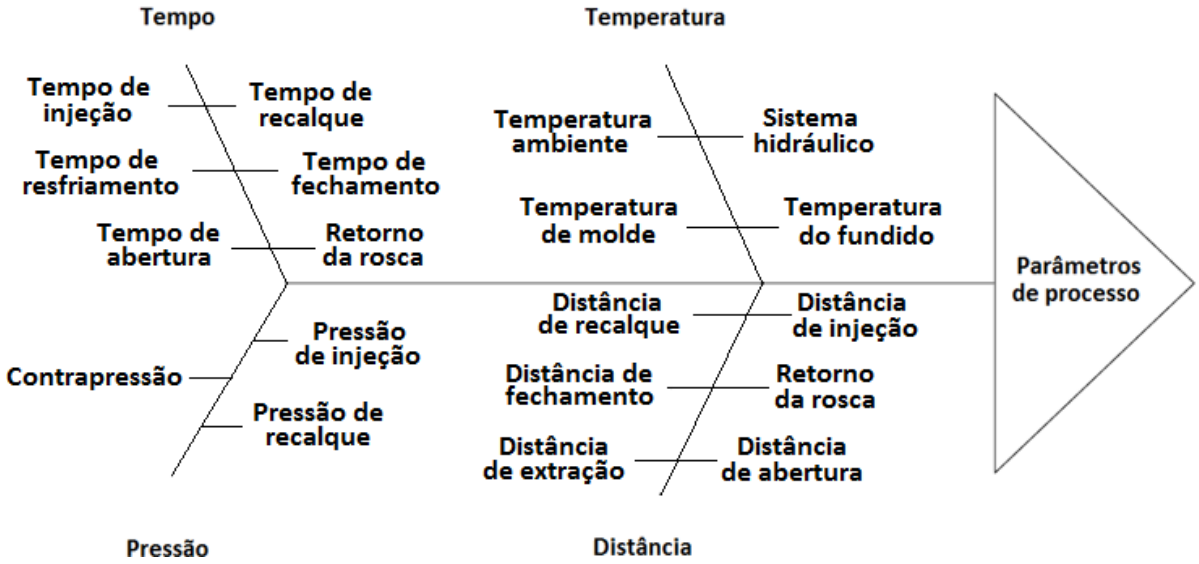
A contrapressão é um carregamento exercido sobre a rosca oriundo do material fundido, que resiste ao fluxo enquanto está sendo injetado. Controlar este parâmetro pode melhorar a qualidade de homogeneização e de plastificação, além de prevenir quebra de fibras e degradação de alguns materiais. Por sua vez, a descompressão é um recurso que alivia a pressão da rosca quando ela está recuada, evitando que o polímero vaze pelo bico injetor. Porém, nota-se que a descompressão excessiva permite a entrada de ar na massa fundida, originando peças com bolhas e estrias (HARADA, 2004).

2.5.2 Influência dos parâmetros do processo de moldagem por injeção

Por representar mais da metade das máquinas processadoras de plástico e pela responsabilidade de produzir em grande quantidade produtos com alta precisão dimensional e

acabamento superficial para diferentes mercados, incluindo o médico, eletrônico e automotivo, Fei et al. (2013) enfatizam a importância de se manter sob controle todas as condições relacionadas a este complexo processo. Como é possível observar na Figura 9, os parâmetros da moldagem por injeção podem ser agrupados em quatro categorias básicas: temperatura, pressão, tempo e distância. Estes fatores, aliados ao material selecionado e aos projetos de produto e de molde, interagem para definir não só a qualidade do produto plástico, mas também o ciclo de produção, custos de fabricação e até mesmo sobras de matéria-prima.

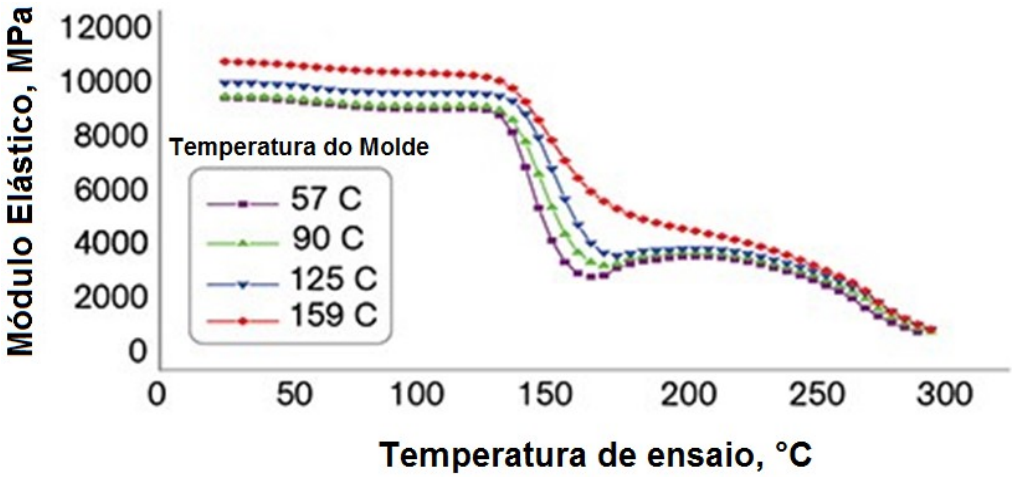
Figura 9 – Diagrama dos parâmetros de processo na moldagem por injeção



Fonte: Autor “adaptado de” Fei et al., 2013, p. 3.

Sepe (2011) discute sobre como as condições de processamento podem afetar de maneira significativa as propriedades finais de uma peça polimérica. Dois exemplos são mostrados a seguir. A Figura 10 compara o comportamento de uma poliamida de alta temperatura quando conformada à temperatura adequada de molde e a temperaturas mais baixas de molde. Observa-se que, à medida que a temperatura do molde aumenta, a rigidez do material à temperatura ambiente também aumenta.

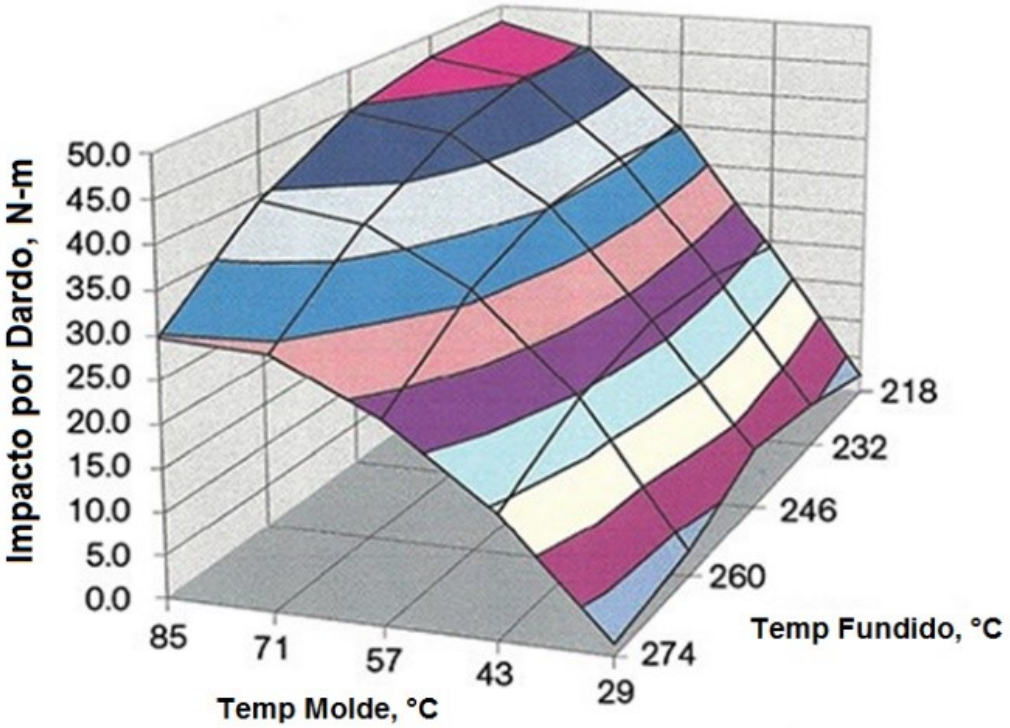
Figura 10 – Efeito da temperatura de molde no comportamento mecânico da poliftalamida



Fonte: Autor "adaptado de" Sepe, 2011.

A Figura 11 mostra a interação das temperaturas do molde e do fundido no desempenho de impacto do ABS, um polímero amorfo tipicamente selecionado por sua tenacidade. A curva de contorno mostra a resistência ao impacto por queda de dardo à medida que a temperatura do molde varia de 29 a 85 °C e a temperatura do fundido varia de 218 a 271 °C. Observa-se que a resistência ao impacto aumenta de menos de 2 Nm a quase 50 Nm simplesmente pelas mudanças de processo. A temperatura do molde mostrou ser o fator mais significativo para a variação da propriedade. No entanto, os melhores resultados são obtidos quando as temperaturas mais elevadas do molde são combinadas com temperaturas do fundido mais baixas. A faixa ideal de condições de processamento, bem como as condições que devem ser evitadas, são evidentes nesta curva.

Figura 11 – Efeito da temperatura de molde e do fundido na resistência ao impacto do ABS



Fonte: Autor "adaptado de" Sepe, 2011.

Os efeitos das condições de injeção na PA6 foram investigados por Chen S., Chen H. e Hsu (2008). Os resultados dos ensaios de tração indicam que, quando a temperatura da massa fundida Tf é maior, a resistência à tração máxima e a resistência à flexão são menores devido ao menor grau de cristalinidade no núcleo do moldado e da menor espessura da casca. O material menos viscoso também tem menor tendência de sofrer orientação molecular. Por outro lado, a maior temperatura de molde Tmolde favorece essas propriedades mecânicas, possivelmente porque diminui a taxa de resfriamento do fundido, permitindo a solidificação de um material mais cristalino, com cadeias poliméricas mais relaxadas. A maior velocidade de injeção Vinj também eleva a orientação molecular e cristalização. A PA6 com menor fração de fase amorfa, porém, torna-se menos resistente ao impacto. Essas tendências são mostradas na Tabela 3, onde setas apontadas para cima e para baixo indicam aumento e redução, respectivamente.

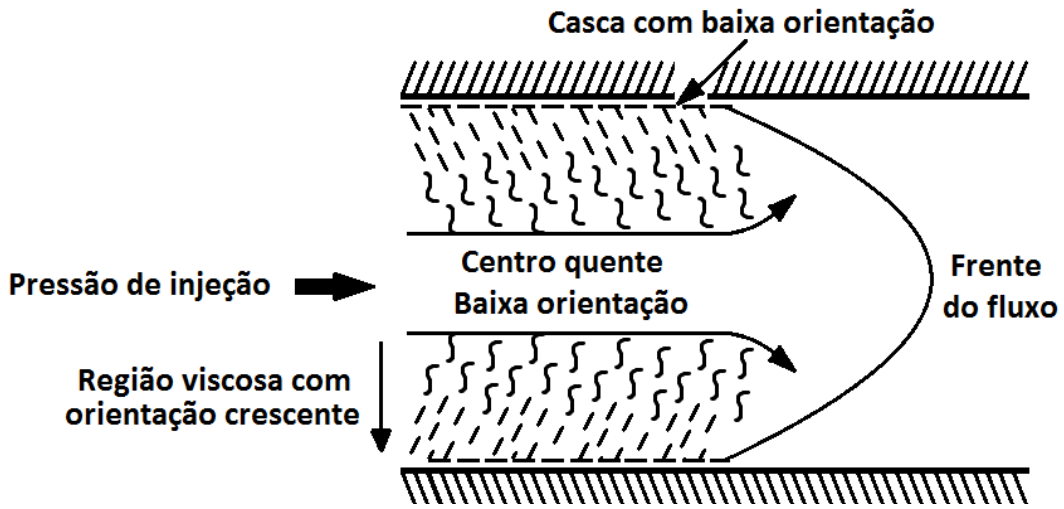
Tabela 3 – Efeito das condições de injeção na PA6

Propriedade	Efeito ao elevar a		
	Tf de 230 para 250 °C	**Tmolde de 50 para 90 °C**	**Vinj de 30 para 60 mm/s**
Cristalinidade	↓	↑	↑
Orientação molecular	↓	↓	↑
Resistência à tração máxima	↓	↑	↑
Resistência à flexão	↓	↑	↑
Resistência ao impacto	↑	↓	↓

Fonte: Autor "adaptado de" Chen S., Chen H. e Hsu, 2008, p. 1394.

A influência dos parâmetros de processo também é citada por Harada (2004), que inclusive a discute em termos de orientação molecular. Sendo submetida a altas pressões, principalmente ao passar pelo bico de injeção, a massa fundida sofre altas taxas de cisalhamento, acarretando em desenovelamento das cadeias poliméricas. Essa orientação é perdida quanto mais afastado das paredes do molde a macromolécula está, já que na região central a menor taxa de resfriamento permite sua relaxação. O produto apresenta apenas uma casca com baixa orientação, originada do polímero da frente de fluxo que flui lentamente perto das paredes do molde, conforme perfil de velocidades de um material não-newtoniano. A morfologia típica de peças plásticas injetadas é ilustrada na Figura 12.

Figura 12 – Orientação molecular durante o preenchimento da cavidade



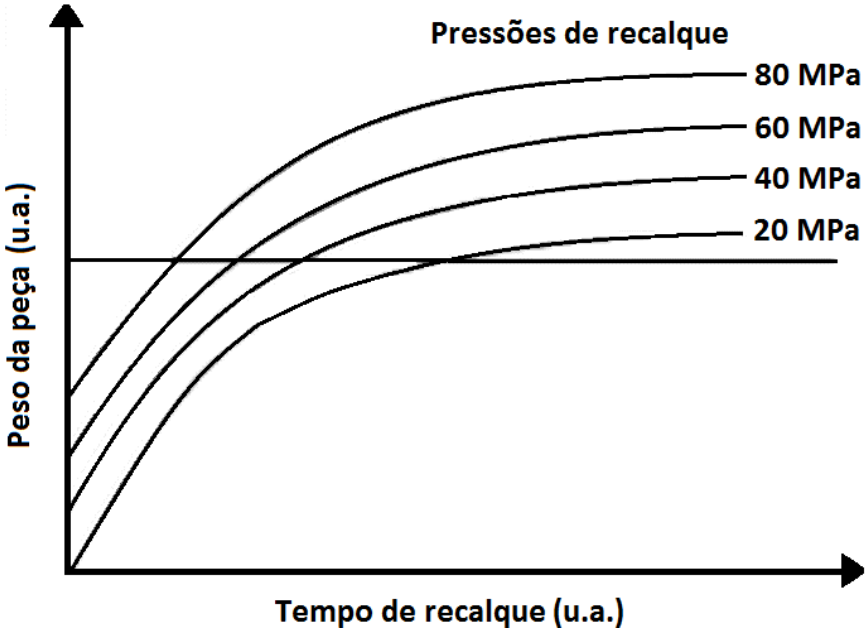
Fonte: Autor "adaptado de" Harada, 2004, p. 227.

No sentido transversal à orientação, as resistências à tração e à flexão serão menores em comparação as resistências no sentido do fluxo. Mede-se menor resistência ao impacto à medida que a orientação aumenta. Na direção do fluxo, também se nota menor estabilidade dimensional devido à maior contração. Além disso, como esta anisotropia representa tensões internas, é possível que a peça deforme ao ser aquecida, conforme sua rigidez diminui. A relaxação molecular também explica o porquê deve-se aumentar a temperatura de molde para reduzir a orientação molecular. Da mesma forma, um maior tempo de recalque faz com que as cadeias poliméricas continuem estiradas na direção do fluxo mesmo enquanto estão sendo resfriadas. Por resultar em maiores taxas de cisalhamento, uma maior pressão de injeção também tem o efeito de aumentar o grau de anisotropia (HARADA, 2004).

O peso da peça pode ser indicativo de adequada regulagem da temperatura da massa plástica. Ainda que se deseje reduzir a viscosidade do material para se obter perfeito preenchimento das cavidades, temperaturas excessivas causam rompimento das moléculas, resultando em um material com propriedades indesejadas e menor massa molar média. No caso de materiais que tendem a reticular, como o PE e o PVC, percebe-se aumento de massa molar média, exceto no caso extremo da pirólise. Existe uma temperatura ideal para obter o produto com a maior massa possível. Um fundido relativamente frio será mais viscoso e, por isso, empacotará menos. Já um fundido mais quente tende a apresentar maior contração volumétrica e, consequentemente, maior densidade. A temperatura do molde tem o mesmo efeito, ainda que de forma mais acentuada (HARADA, 2004).

Como mostra a Figura 13, maiores pressões de recalque de certa forma dificultam o enovelamento das cadeias poliméricas que foram estiradas devido às altas taxas de cisalhamento inerentes do processo. Logo, como a contração ocorre em menor intensidade e está sendo compensada pela unidade de injeção, que mantem a cavidade totalmente preenchida, são produzidas peças mais pesadas. Em geral, as tensões internas do produto serão maiores quando uma alta pressão de recalque é aplicada por um curto tempo, comparando com o caso de baixa pressão por um tempo maior (HARADA, 2004).

Figura 13 – Influência do tempo e pressão de recalque no peso da peça injetada



Fonte: Autor "adaptado de" Harada, 2004, p. 256.

De acordo com Siegmann, Buchman e Kenig (1982a e 1982b), as propriedades de produtos injetados são influenciadas pelas tensões residuais que fazem parte da energia potencial do polímero. Essas tensões internas surgem da mobilidade restrita de regiões do material, quando este está contraindo durante o resfriamento durante o processamento. Afinal, o material não apresenta o mesmo grau de contração em todo o seu volume, devido às diferenças de anisotropia, taxa de cisalhamento e temperatura. Somadas às forças externas ou aos efeitos do ambiente, tensões residuais podem afetar a estabilidade dimensional, assim como provocar a falha prematura do produto. Aumentar a temperatura do fundido tende a acelerar a relaxação molecular, colaborando para alívio das tensões internas. O efeito também é atribuído ao autorrecozimento observado na superfície do moldado, devido à alta temperatura do núcleo. Para a massa fundida, o contato com as paredes relativamente frias do molde é equivalente a um processo de têmpera. Por isso, uma alta temperatura de molde é recomendada para reduzir a taxa de resfriamento e assim evitar o congelamento de tensões internas e promover a relaxação molecular.

2.5.3 Planejamento experimental aplicado à moldagem por injeção

Montgomery e Runger (2002) afirmam que o planejamento experimental tem um papel importante na resolução de um problema. Afinal, resultados obtidos de experimentos com o objetivo de melhorar o entendimento de sistemas ou processos presentes na engenharia ou em outras áreas do conhecimento podem ser válidos ou não dependendo de como estes experimentos são conduzidos. Quando procura-se investigar uma resposta que depende de vários fatores, o chamado "planejamento experimental fatorial" pode ser aplicado. Essa ferramenta permite que sejam testadas todas as combinações possíveis dos parâmetros a serem estudados em diferentes níveis, observando como o sinal de saída varia em cada caso.

Como afirma Durakovic (2017), o planejamento experimental, como metodologia matemática que auxilia o usuário a determinar a melhor maneira de conduzir ensaios e interpretar resultados, vem sendo utilizada por décadas na busca de qualidade e confiabilidade em diferentes indústrias, servindo como ferramenta para a tomada de decisões, seja no momento de ajustar um processo de fabricação ou na etapa de desenvolvimento de um novo produto. É um recurso que relaciona variáveis de entrada com variáveis de saída, aplicado primeiramente pelo estatístico britânico Ronald A. Fisher entre 1920 e 1940, em seu esforço para aprimorar a produção agrícola do Reino Unido.

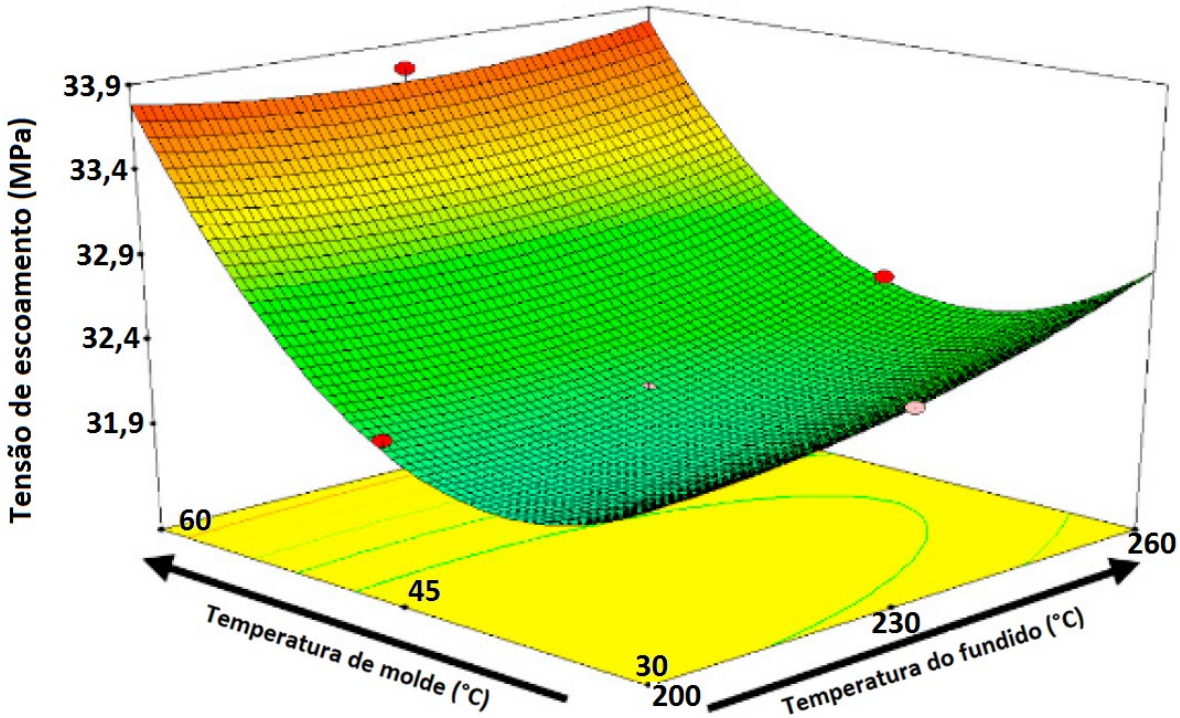
Fei et al. (2013) veem o planejamento experimental como alternativa ao método de tentativa e erro para determinar o melhor ajuste dos parâmetros da moldagem por injeção. Variar apenas um dos fatores por vez para entender sua influência no produto ou para otimizar uma resposta, principalmente em um processo complexo como este, requer alto investimento e longos períodos de testes, além de depender da experiência e intuição do operador. Aplicar o planejamento experimental nesta área é uma forma de contornar o problema de falta de mão-de-obra especializada e de se sobressair em um mercado tão competitivo.

Diferentes autores utilizaram o planejamento experimental para investigar características de peças plásticas injetadas. Sambale, Schöneich e Stommel (2017), por exemplo, utilizaram este recurso disponível no *software* estatístico Minitab para entender como a temperatura do fundido, a pressão de recalque e a temperatura de molde influenciam a formação da interfase matriz-fibra de compósitos termoplásticos. Estudando o poli(butileno de tereftalato) com fibras de vidro, eles observaram que, por alterar a cinética de cristalização do polímero ao redor das fibras curtas e a adesão entre as duas fases, valores relativamente baixos de pressão de recalque e, principalmente, de temperatura do fundido, resultam em interfases

mais espessas e, consequentemente, materiais que apresentam maior resistência à tração e ductilidade. Também se concluiu que uma baixa temperatura de molde aumenta a resistência à tração, ainda que gere uma interfase menos espessa.

Já Farotti e Natalini (2017) realizaram um estudo preliminar para analisar as propriedades mecânicas de componentes de PP homopolímero injetados em diferentes condições de processamento. Foram ensaiadas amostras produzidas com diferentes ajustes das variáveis independentes, de acordo com um planejamento experimental. Entre os fatores considerados, a temperatura de molde foi o mais significativo nos resultados dos testes de tração. As conclusões foram confirmadas pelos resultados obtidos por meio da técnica estatística de análise das variâncias (ANOVA, do inglês *Analysis of Variance*). Maiores temperaturas permitem que o polímero resfrie lentamente, prolongando a etapa de cristalização. Nesse caso, como visto na Figura 14, obtém-se um material com maior resistência à tração no escoamento por causa do maior grau de cristalinidade, já que as cadeias poliméricas têm mais tempo para formarem uma estrutura ordenada. Maiores pressões de recalque também resultam em um processo de cristalização mais longo por elevar a temperatura da cavidade, já que promove a injeção de mais material fundido. Porém, uma pressão excessiva tem efeito deletério, oriundo das altas tensões internas do chamado "sobre-empacotamento".

Figura 14 – Superfície de resposta da tensão de escoamento do PP em função das temperaturas do molde e do fundido



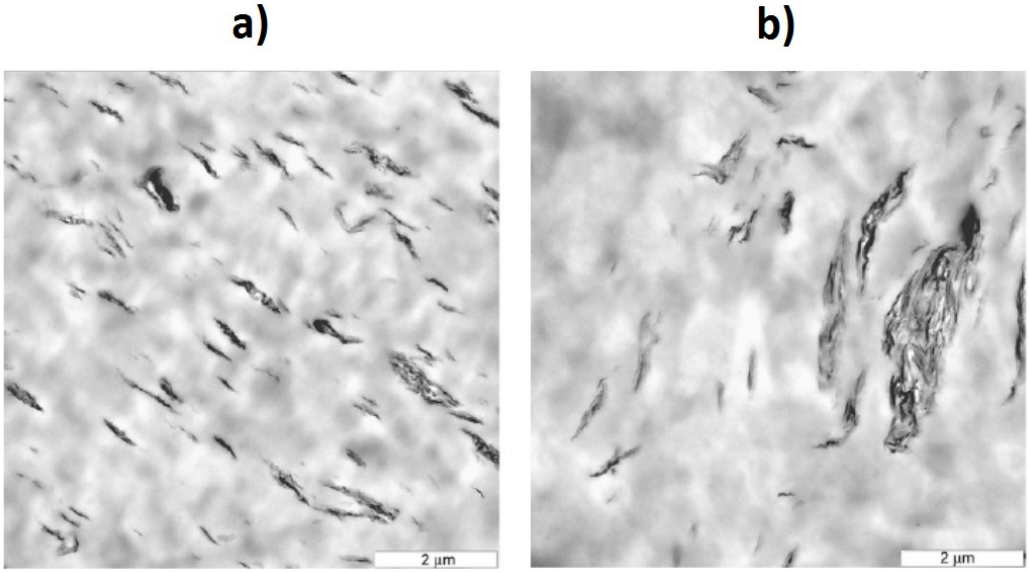
Fonte: Autor "adaptado de" Farotti e Natalini, 2017, p. 263.

Baseado em um delineamento experimental, Taho (2017) avaliou as propriedades físicas e mecânicas de amostras em ABS com presença de linhas de solda, um defeito originado do encontro de duas frentes de fluxo. Foram considerados corpos de prova injetados em nove condições de processamento diferentes, combinando três níveis diferentes de temperatura de molde e temperatura de injeção. Com auxílio do método estatístico ANOVA, observou-se que temperaturas mais baixas resultam em produtos com maior massa, já que a viscosidade do fundido aumenta e, dessa forma, as pressões devem ser maiores para que a cavidade seja preenchida, resultando em mais material sendo injetado. A maior densidade do polímero mais viscoso também colabora para este efeito. Notou-se também que a temperatura do fundido é o parâmetro mais significativo na avaliação da contração. Uma maior temperatura facilita a relaxação das moléculas que foram orientadas na direção do fluxo durante o preenchimento. Em relação à linha de solda, concluiu-se que as maiores temperaturas propiciam uma melhor junção das frentes de fluxo, situação que melhora a resistência mecânica local.

2.5.4 Moldagem por injeção de nanocompósitos

Quanto à influência dos parâmetros de processamento na dispersão de material na escala nanométrica na moldagem por injeção, Rajesh et al. (2012) afirmam que existem poucas referências sobre o assunto, ainda que a dispersão seja um dos fatores mais significativos na definição das propriedades mecânicas, térmicas e físicas de um nanocompósito. Existe interesse em se entender e viabilizar o uso destes materiais pelo seu potencial de melhorar o desempenho de características com a adição de pouca massa, mesmo que exista o grande desafio de evitar que essas cargas formem aglomerados na matriz polimérica. Partículas e fibras na escala nanométrica tem grande área superficial específica, de forma que efeitos interfaciais são predominantes, tal como a transferência de carregamentos do polímero para o reforço. Estes autores, por exemplo, observaram por meio de medições reológicas que maiores valores de velocidade de injeção, pressão de recalque, contrapressão e rotação de rosca melhoram a dispersão de nanolamelas de argila incorporadas ao PP homopolímero, resultando em amostras com maiores módulo de Young, resistência à ruptura e resistência ao impacto. A Figura 15, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*), comprova que, nesta condição mais severa, as cargas apresentam maior área superficial específica e melhor dispersão.

Figura 15 – Imagem de TEM do compósito de PP com nanolamelas de argila injetado a) com condições de injeção severas e b) com condições de injeção moderadas



Fonte: Rajesh et al., 2012.

Wegrzyn et al. (2013) investigaram como as condições de injeção afetam as propriedades de uma blenda de policarbonato (PC) e ABS com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multiwalled Carbon Nanotubes*), um aditivo com capacidade de aumentar a condutividade térmica e elétrica de polímeros comerciais. Outros estudos já haviam concluído que a condutividade elétrica em compósitos plásticos é afetada principalmente pela temperatura do fundido e velocidade de injeção. Foi observado que, ajustando a máquina para injetar relativamente mais rápido, a região central do produto se tornou mais rica em MWCNT orientados na direção do fluxo. Consequentemente, utilizando eletrodos, identificou-se maior condutividade elétrica volumétrica no nanocompósito. Por outro lado, foi identificada baixa condutividade superficial, devido à menor concentração de MWCNT na parte externa do moldado. Menores taxas de cisalhamento tornam o material mais homogêneo em relação à distribuição das cargas. Neste caso, forma-se uma rede de partículas condutivas, resultando em um nanocompósito com menor resistividade elétrica. A temperatura do fundido mostrou ser menos significativa neste estudo.

A injeção de PEAD com incorporação de 5% em massa de nanopartículas de dióxido de titânio com tamanho médio de 150 nm foi estudada por Mourad et al. (2017). Quando o cilindro foi ajustado em temperaturas maiores que 300 °C, notou-se, por meio de MEV, a presença de irregularidades e poros nas superfícies dos moldados. Isso ocorre por causa da degradação do polímero, principalmente porque compósitos com aditivos à base de óxidos de

metais tendem a superaquecer. Com o espectro de infravermelho, percebeu-se transmitância cada vez menor quanto mais tempo o material foi mantido no cilindro, indicando que um longo tempo de residência enfraquece ou quebra ligações químicas. Já por meio da técnica de DRX e da equação de Scherrer, comprovou-se redução dos tamanhos dos cristais no caso de uma alta temperatura do cilindro e curto tempo de residência, pois a ordenação das cadeias poliméricas é dificultada durante a cristalização, resultando em uma microestrutura distorcida, com cristais incompletos.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais e os procedimentos considerados para a investigação do efeito dos parâmetros de processo nas propriedades da PA6 pura e com NPCC são descritos a seguir.

3.1 MATERIAIS

A PA6 utilizada foi fornecida pela empresa BASF com a denominação Ultramid B27 E 01 na forma de grânulos ou *pellets*, apresentando propriedades de acordo com a Tabela 4, cujos valores foram obtidos em ensaios conforme normas da Organização Internacional de Normalização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*). Os resultados dos ensaios mecânicos se referem ao material que já absorveu umidade do ambiente. Esta PA6 é um polímero de baixa viscosidade e de uso geral, próprio para aditivação (BASF, 2014). A folha de informações técnicas completa pode ser consultada no Anexo 1.

Tabela 4 – Propriedades da PA6 utilizada

Propriedade	**Norma ISO**	**Valor**
Densidade	1183	1,13 g/cm³
Resistência à tração no escoamento (23 °C)	527	45 MPa
Módulo elástico de tração (23 °C)	527	1.000 MPa
Alongamento no escoamento (23 °C)	527	20%
Alongamento na ruptura (23 °C)	527	>50%
Resistência ao impacto Charpy com entalhe (23 °C)	179	60 kJ/m²
Ponto de fusão	3146	220 °C
Temperatura de deflexão térmica (1,8 MPa)	75	65 °C

Fonte: BASF, 2014.

O NPCC utilizado, fornecido pela empresa Focus Química como amostra para testes com mais de 95% de pureza, tem denominação SHENGKE 532. Os cristais, do tipo calcítico romboédrico, são recobertos com ácidos graxos e apresentam tamanho de partículas médio entre 40 e 60 nm. A área superficial é de 20 a 28 m²/g, baseado no método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (FOCUS QUÍMICA, 2014).

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Serão descritos nesta seção os métodos considerados para o tratamento dos materiais e para a produção dos corpos de prova, assim como as técnicas de caracterização adotadas. Todos os equipamentos utilizados pertencem aos laboratórios do Centro Universitário da FEI, com exceção daqueles relacionados às análises de DSC e MEV.

3.2.1 Incorporação do nanoparticulado ao polímero

A PA6 Ultramid B27 E 01 e o NPCC foram submetidos ao processo de secagem por 24 horas a 100 °C em estufa a vácuo modelo Vacucell VUS-B2V-M / VU 111. Posteriormente, uma formulação de PA6 com 10% em massa de NPCC foi pré-preparada por meio de tamboreamento manual. Essa formulação, assim como a PA6 pura, foi processada em uma extrusora dupla rosca corrotacional da Thermo Scientific HAAKE PolyLab OS RheoDrive modelo PTW 16 com diâmetro de rosca de 16 mm e relação entre comprimento e diâmetro de 25. O Anexo 2 mostra uma representação do perfil da rosca empregada no estudo. O extrudado foi refrigerado em água e cortado por um granulador Sagec SG-35. A Tabela 5 mostra os parâmetros considerados na etapa de extrusão. A princípio as variáveis foram selecionadas com base no trabalho de Bonse e Molina (2016), que também investigaram este nanocompósito. Porém, ajustes foram feitos para possibilitar a produção contínua de um extrudado uniforme, tal como aumento das temperaturas e rotações.

Tabela 5 – Parâmetros de extrusão considerados

Parâmetros de extrusão	**Valores**					
Temperatura das zonas (°C)	**1 (alimentação)**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6 (matriz)**
	200	215	230	230	245	245
Rotação (rpm)	450					
Torque (Nm)	35-45					
Alimentação (rpm)	27					
Velocidade do granulador (m/min)	60					

Fonte: Autor.

3.2.2 Injeção do compósito

A temperatura do molde Tmolde foi adotada como uma das variáveis independentes, já que afeta significativamente o grau de cristalinidade do compósito e, consequentemente, sua performance, como demonstraram Gnatowski (2012) e Chen S., Chen H. e Hsu (2008) ao investigarem o processamento da PA6 pura e PA6 como matriz em compósitos. Recomenda-se que, para o polímero utilizado, o molde esteja entre 60 e 80 °C (BASF, 2014). Por isso, foi escolhido o valor máximo de 85 °C (1) para o estudo. Para avaliar as diferenças em propriedades, foi selecionado um valor mínimo de 25 °C (-1), valor abaixo do recomendado para PA6. Na prática, o objetivo de se utilizar molde relativamente frio é reduzir o ciclo de injeção, já que resfria o fundido rapidamente. A temperatura do molde foi mantida constante durante a injeção dos corpos de prova de uma mesma formulação por meio de um termorregulador Mecalor TMR-M-3/220 e de um *minichiller* Mecalor MCA-3-RI-220.

A velocidade de injeção Vinj foi considerada a segunda variável independente, pois autores como Rajesh et al. (2012) e Harada (2004) discutiram como este parâmetro afeta a dispersão da segunda fase de compósitos e a orientação das cadeias poliméricas, resultando em mudanças no comportamento mecânico dos injetados. Neste caso, o valor mínimo de 20 cm^3/s (-1) foi o necessário para obter corpos de prova sem defeitos como falhas de preenchimento,

bolhas ou poros. O valor máximo de 100 cm^3/s (1) foi selecionado de acordo com a capacidade da máquina.

Como terceira variável independente está a incorporação Inc, ou seja, a ausência (-1) ou presença (1) de 3% em massa de NPCC na matriz de PA6. Compósitos com esta porcentagem de carga foram obtidos alimentando a injetora com a PA6 pura e com o compósito de PA6 com 10% em massa de NPCC previamente extrudados, misturados por meio de tamboreamento manual. Bonse e Molina (2016) comprovaram que uma quantidade relativamente pequena de NPCC, 5% em massa, altera significativamente as propriedades da PA6. Ghadami e Ghadam (2015) perceberam aumentos em módulo de Young e resistência à tração no escoamento na PA66 com a incorporação de apenas 3% em massa de partículas de $CaCO_3$ de tamanho médio de 33 nm. Em geral, segundo Lu e Liu (2006), nanocompósitos com esta carga mineral não excedem 10% em massa de particulado.

O material granulado, após seco em estufa a vácuo Vacucell VUS-B2V-M / VU 111 por 24 horas a 100 °C, passou pelo processo de injeção em uma máquina injetora Battenfeld HM 60/350 E, ajustada com parâmetros conforme delineamento experimental 2^3, ou seja, três variáveis em dois níveis, como visto na Tabela 6. Levando em conta todas as combinações de variáveis e níveis, foram obtidas oito formulações diferentes, sendo quatro dessas de PA6 pura e quatro de PA6 com 3% em massa de NPCC (PA6NPCC).

Tabela 6 – Formulações estudadas, conforme planejamento experimental 2^3

Formulação	**Variáveis codificadas**			**Variáveis decodificadas**		
	Tmolde (°C)	**Vinj (cm^3/s)**	**Inc**	**Tmolde (°C)**	**Vinj (cm^3/s)**	**Inc (%)**
1 (PA6 25-20)	-1	-1	-1	25	20	0
2 (PA6 25-100)	-1	1	-1	25	100	0
3 (PA6 85-20)	1	-1	-1	85	20	0
4 (PA6 85-100)	1	1	-1	85	100	0
5 (PA6NPCC 25-20)	-1	-1	1	25	20	3
6 (PA6NPCC 25-100)	-1	1	1	25	100	3
7 (PA6NPCC 85-20)	1	-1	1	85	20	3
8 (PA6NPCC 85-100)	1	1	1	85	100	3

Fonte: Autor.

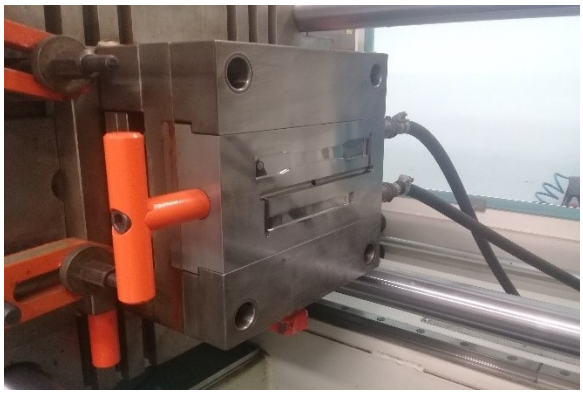
Os demais parâmetros de processo foram mantidos constantes durante toda a injeção. Os principais valores são apresentados na Tabela 7, porém toda a configuração da máquina está disponível no Apêndice A. Molina (2015) foi utilizado como referência para ajustar as condições de processamento. Porém, em comparação, as pressões de recalque e de injeção e as temperaturas da unidade injetora foram mais altas para evitar a produção de corpos de prova com bolhas e permitir adequada plastificação do material. O lado móvel do molde de injeção, onde foi usinada a cavidade, e os corpos de prova obtidos em um ciclo de injeção são mostrados na Figura 16 e Figura 17, respectivamente.

Tabela 7 – Parâmetros de injeção mantidos constantes durante todo o processamento

Parâmetros de injeção	**Valores**			
Temperatura das zonas (°C)	**0 (bico de injeção)**	**1**	**2**	**3 (alimentação)**
	262	255	245	230
Pressão de dosagem (bar)	100			
Volume de dosagem (cm³)	36			
Velocidade de dosagem (mm/s)	500			
Pressão de injeção (bar)	700			
Volume de injeção (cm³)	20			
Pressão de recalque (bar)	600			
Tempo de recalque (s)	10			

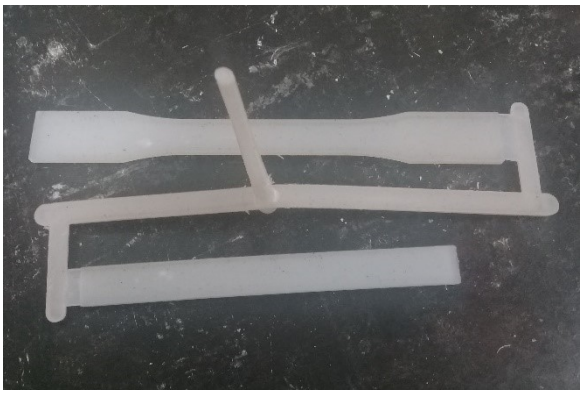
Fonte: Autor.

Figura 16 – Molde de injeção utilizado no estudo.



Fonte: Autor.

Figura 17 – Corpos de prova injetados em um ciclo de injeção



Fonte: Autor.

3.2.3 Caracterização dos materiais

Para avaliar a influência dos parâmetros de processo nas propriedades das peças injetadas, foram realizados ensaios mecânicos de impacto, tração e flexão. Também foi realizada análise em MEV e em DSC, além de medições de HDT, MFI e densidade. Os ensaios ocorreram em ambiente climatizado a 21 ºC e umidade controlada do ar em aproximadamente 50%.

3.2.3.1 Calorimetria exploratória diferencial

Para verificar como as diferentes condições de processamento afetaram as temperaturas de transição e o grau de cristalinidade do material, foi utilizada a técnica de DSC com o equipamento da marca TA Instruments*,* modelo Q200 da Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC, em atmosfera de nitrogênio, seguindo a norma ASTM D3418. As amostras para a realização do ensaio, duas de cada formulação, foram obtidas de corpos de prova injetados, sendo extraída da parte central de cada um destes a quantidade de aproximadamente 10 mg de material, depositada em cadinhos de alumínio e posicionada no porta-amostra ao lado da referência. Para todos os casos, a taxa de aquecimento foi de 10 ºC por minuto, partindo de 40 ºC e atingindo 250 ºC. Com base nos picos endotérmicos obtidos, o grau de cristalinidade foi determinado aplicando a Equação 1 apresentada por Canevarolo (2010), em que ΔH_f é a entalpia de fusão encontrada no ensaio e ΔH^*_f é a entalpia de fusão de uma amostra teórica 100% cristalina, adotada 230 J/g para PA6, conforme informado por

Blaine (2002). Para os compósitos, existe ainda um termo no denominador relacionado à fração mássica de polímero M_P. No caso, considerou-se o valor de 0,97.

$$Grau\ de\ cristalinidade = \frac{\Delta H_f}{M_P . \Delta H^*{}_f} \qquad \text{(Equação 1)}$$

3.2.3.2 Medição de densidade

A densidade de alguns dos corpos de prova injetados para os ensaios de impacto, dois de cada formulação, foi medida em densímetro digital Gehaka DSL910, com o intuito de verificar como esta propriedade é afetada pelas condições de injeção. Os valores coletados podem ser comparados com uma densidade teórica obtida da densidade da PA6 informada pelo fornecedor. No caso do nanocompósito, a densidade pode ser determinada por meio da regra das misturas, utilizando a Equação 2 apresentada por Chawla (2013), em que ρ_{COMP} é a densidade do compósito, ρ_C é a densidade da carga, ρ_P é a densidade do polímero, e M_C e M_P são as frações mássicas de carga e de polímero, respectivamente.

$$\rho_{COMP} = \frac{1}{(\frac{M_C}{\rho_C} + \frac{M_P}{\rho_P})} \qquad \text{(Equação 2)}$$

3.2.3.3 Ensaio de impacto

Baseado na norma da ASTM D6110, foi realizado ensaio de resistência ao impacto pelo método Charpy, com pêndulo de 5,4 J, entalhe no formato V e angulação de 45º do centro do entalhe, usando equipamento Instron 9050 modelo 7614.000. Cada um dos corpos de prova, dez de cada formulação, foi entalhado com entalhador motorizado Instron 6898.000.

3.2.3.4 Ensaio de tração

O ensaio de tração ocorreu em máquina universal para ensaios Instron 5567 com velocidade de 50 mm/min, distância entre garras de 50 mm e extensômetro com capacidade de 500% de deformação máxima, seguindo a norma ASTM D638. Dez corpos de prova de cada formulação foram tracionados até a ruptura para obtenção de valores de resistência à tração no escoamento e deformação na ruptura. Para coleta dos valores de módulo de Young, foram

realizados ensaios de tração à velocidade de 5 mm/min, com extensômetro com capacidade de 10% de deformação máxima. Neste caso, cinco corpos de prova de cada formulação foram tracionados até 1% de deformação. O módulo elástico de tração foi obtido pela inclinação da parte inicial das curvas tensão versus deformação, isto é, entre 0 e 0,3% de deformação. Os valores encontrados nos ensaios podem ser comparados a um valor teórico obtido por meio da Equação 3, apresentada por Chawla (2013). Nessa aplicação da regra das misturas, E_{COMP}, E_C e E_P são os módulos de Young do compósito, da carga e do polímero, respectivamente, e V_C e V_P são as frações volumétricas de carga e polímero, respectivamente. Da densidade do material, é possível relacionar a fração volumétrica com a fração mássica.

$$E_{COMP} = E_C \times V_C + E_P \times V_P \qquad \text{(Equação 3)}$$

3.2.3.5 Ensaio de flexão

Na máquina universal de ensaios Instron 5567 também foram realizados ensaios de flexão em três pontos, com distância entre apoios de 50 mm e velocidade de 1,3 mm/min, conforme norma ASTM D790. Foram coletados valores de módulo elástico de flexão a 0,5% de deformação para cinco corpos de prova de cada formulação. Como não se observou ruptura durante os ensaios, os valores de resistência à flexão foram considerados a 5% de deformação para cinco corpos de prova de cada formulação.

3.2.3.6 Medição da temperatura de deflexão térmica

Em uma máquina de ensaios termomecânicos Ceast 6921000 com estações suficientes para a realização de seis ensaios simultâneos, foi medida a HDT dos corpos de prova injetados a fim de entender como essa propriedade é influenciada pelos parâmetros de processo. Os corpos de prova, cinco de cada formulação, foram flexionados por meio de um carregamento equivalente a 1,82 MPa até uma deformação de 0,25 mm. Aqueles de uma mesma formulação foram ensaiados em estações diferentes, a fim de reduzir o erro experimental. O ensaio seguiu a norma ASTM D648.

3.2.3.7 Medição do índice de fluidez

Para verificar o comportamento reológico após o processamento, foram realizadas medições do MFI do material. Os corpos de prova injetados passaram por moagem e o granulado obtido foi seco a 100 ºC em estufa Fanem 520/3-C durante 24 horas. As amostras, duas de cada formulação, foram submetidas às análises em um plastômetro de extrusão Ceast 7023.000 com temperatura de 235 ºC e massa de 5 kg, segundo norma ASTM D1238.

3.2.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

Para estudo da microestrutura resultante, as superfícies de fratura dos corpos de prova testados nos ensaios de impacto Charpy, um de cada formulação, foram analisadas por MEV em equipamento Zeiss Auriga, do tipo canhão de emissão por campo, propriedade do SENAI Mario Amato. As imagens geradas foram obtidas por meio de elétrons secundários. As amostras foram recobertas em ouro para possibilitar a interação do feixe de elétrons fornecido pelo microscópio com a superfície das amostras. Os aumentos foram de 33x até 40.000x, considerando tensão de 30kV e corrente de 50 pA para o feixe de íons focalizado. A técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*), por meio do *software* AZtec versão 2.0 da Oxford Instruments, foi utilizada para verificar a composição de algumas regiões do nanocompósito de forma qualitativa.

3.2.4 Tratamento estatístico dos resultados

O *software* analítico Statistica foi utilizado para o tratamento estatístico dos resultados por meio do estudo dos efeitos em um planejamento fatorial completo, considerando 95% de intervalo de confiança. O gráfico dos efeitos gerado mostra, para a variação de cada parâmetro, qual a resposta esperada para a propriedade estudada, ou seja, se o efeito é positivo ou negativo conforme os valores de temperatura de molde, velocidade de injeção e incorporação de NPCC variam de (-1) para (1). Quanto mais inclinada é a reta obtida, mais significativa é a influência do parâmetro sobre a propriedade. Retas horizontais indicam que o sinal de entrada estatisticamente não afeta o sinal de saída. Nesses gráficos também se observa o efeito das interações entre as variáveis investigadas. Neste caso, um efeito é significativo quando as duas retas, azul e vermelha, tem diferentes ângulos. Retas paralelas sugerem que a interação não é relevante.

O *software* também mostra valores de soma dos quadrados (SS, do inglês *Sum of Squares*) e de p. Valores de SS relativamente altos indicam quais fatores são mais significativos no momento de avaliar o quanto o sinal de saída reage à variação do sinal de entrada. O valor p revela a probabilidade de erro ao se rejeitar a hipótese nula, ou seja, a hipótese de que o fator estudado não afeta o valor da resposta. Quando existe efeito significativo, o valor p será relativamente baixo. Ambos valores serão mostrados em tabelas, sendo aqueles em vermelho estatisticamente importantes. Valores em preto indicam que os parâmetros não afetam a propriedade. Este tratamento dos resultados baseado em ANOVA é discutido por Montgomery e Runger (2002). A ANOVA também foi aplicada separadamente para os resultados do polímero puro e do nanocompósito, e as diferenças obtidas em relação ao fatorial completo foram descritas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção discute-se como diferentes valores de temperatura de molde e velocidade de injeção influenciam as propriedades da PA6 e do compósito PA6NPCC, baseado nos resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização descritas anteriormente e de pesquisas de outros autores sobre o processamento de polímeros.

4.1 TEMPERATURA DE FUSÃO

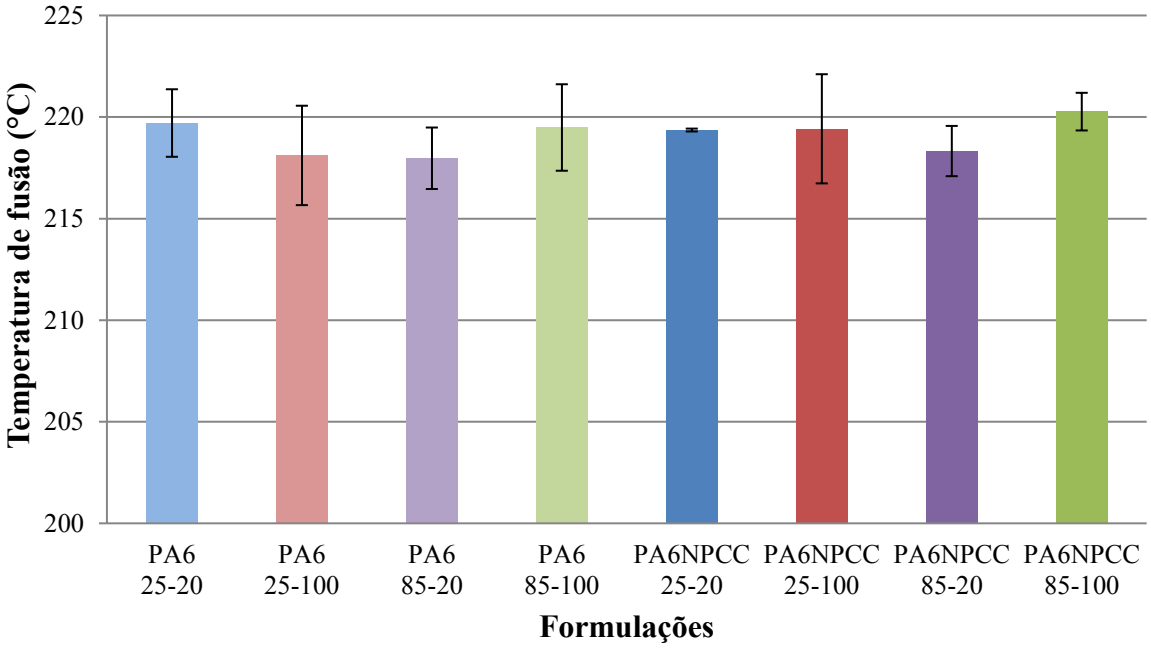
A Tabela 8 mostra os valores de temperatura de fusão Tm retirados dos termogramas da DSC. A Figura 18 é a representação gráfica destes resultados. Os valores coletados estão próximos de 215 °C, Tm da PA6 informado por Brydson (1999). Todos os termogramas de DSC são mostrados no Apêndice B. Principalmente nas formulações de PA6NPCC injetadas em molde aquecido, existe um pequeno desvio no pico, logo abaixo da temperatura de fusão, indicando tendência para um formato bimodal. Essa tendência pode ser atribuída à formação da fase cristalina menos termicamente estável γ, enquanto o pico principal é atribuído a fase α. Agrawal, Araújo e Mélo (2011) notaram este comportamento nas análises de DSC da PA6 com nanopartículas de argila, considerando composição de 3 partes de carga por cem de resina.

Tabela 8 – Valores de temperatura de fusão encontrados

Formulação	**Temperatura de fusão média (°C)**	**Desvio Padrão (°C)**
1 (PA6 25-20)	219,7	1,7
2 (PA6 25-100)	218,1	2,4
3 (PA6 85-20)	218,0	1,5
4 (PA6 85-100)	219,5	2,1
5 (PA6NPCC 25-20)	219,4	0,1
6 (PA6NPCC 25-100)	219,4	2,7
7 (PA6NPCC 85-20)	218,3	1,2
8 (PA6NPCC 85-100)	220,3	0,9

Fonte: Autor.

Figura 18 – Representação gráfica dos valores de temperatura de fusão encontrados



Fonte: Autor.

Como visto na Tabela 9, estatisticamente, as variáveis independentes não influenciaram esta propriedade, apresentando altos valores p. As médias e desvios padrões indicam que a velocidade de injeção não tem efeito significativo nesta propriedade. Este comportamento vai contra o observado por Jiang et al. (2011) no PEAD. Por causa da maior tensão de cisalhamento de uma injeção mais rápida, este material tende a apresentar cristais de cadeias estendidas, que acabam por levar o pico endotérmico da DSC a temperaturas maiores, já que é necessária maior energia para desfazer esse tipo de estrutura durante o aquecimento.

Também não foi observado qualquer tipo de tendência nos resultados conforme houve variação de temperatura de molde e de material. Molina (2015) não notou efeitos significativos na Tm da PA6 com a incorporação de $CaCO_3$, encontrando valores próximos de 224 °C. Porém, durante o segundo aquecimento de sua análise em DSC, após a eliminação do histórico térmico oriundo do processamento, além dos picos endotérmicos bimodais, também notou-se menor Tm em relação ao polímero puro, chegando a cerca de 216 °C para a formulação com 5% em massa de NPCC. O pico bimodal ocorre por causa do polimorfismo da PA6. Com a presença do $CaCO_3$, o material tende a formar domínios cristalinos de menor grau de empacotamento. Além disso, a carga também pode causar mudanças no tamanho e distribuição dos cristais da PA6.

Tabela 9 – Análise estatística dos valores de temperatura de fusão encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	0,1	0,894940
Vinj	1,0	0,597679
Inc	1,2	0,559733
Tmolde x Vinj	6,1	0,201207
Tmolde x Inc	0,0	0,977180
Vinj x Inc	1,0	0,581245
Tmolde x Vinj x Inc	0,4	0,745609

Fonte: Autor.

4.2 GRAU DE CRISTALINIDADE

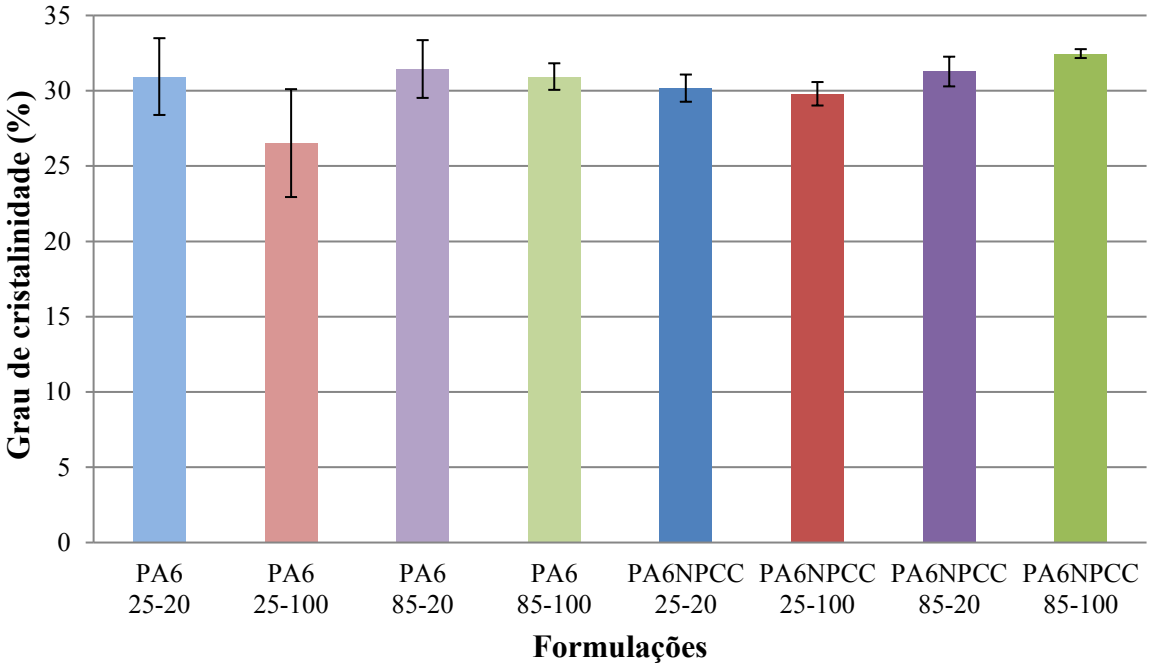
A Equação 1 foi utilizada para determinar o grau de cristalinidade de cada formulação com a entalpia de fusão obtida nos ensaios de DSC. Os resultados estão na Tabela 10 e a representação gráfica dos resultados está na Figura 19. O material injetado em molde aquecido tende a ser de 2% a 17% mais cristalino comparado com o fundido solidificado em molde frio.

Tabela 10 – Valores de grau de cristalinidade encontrados

Formulação	Grau de cristalinidade médio (%)	Desvio Padrão (%)
1 (PA6 25-20)	30,9	2,5
2 (PA6 25-100)	26,5	3,6
3 (PA6 85-20)	31,4	1,9
4 (PA6 85-100)	30,9	0,9
5 (PA6NPCC 25-20)	30,2	0,9
6 (PA6NPCC 25-100)	29,8	0,8
7 (PA6NPCC 85-20)	31,3	1,0
8 (PA6NPCC 85-100)	32,5	0,3

Fonte: Autor.

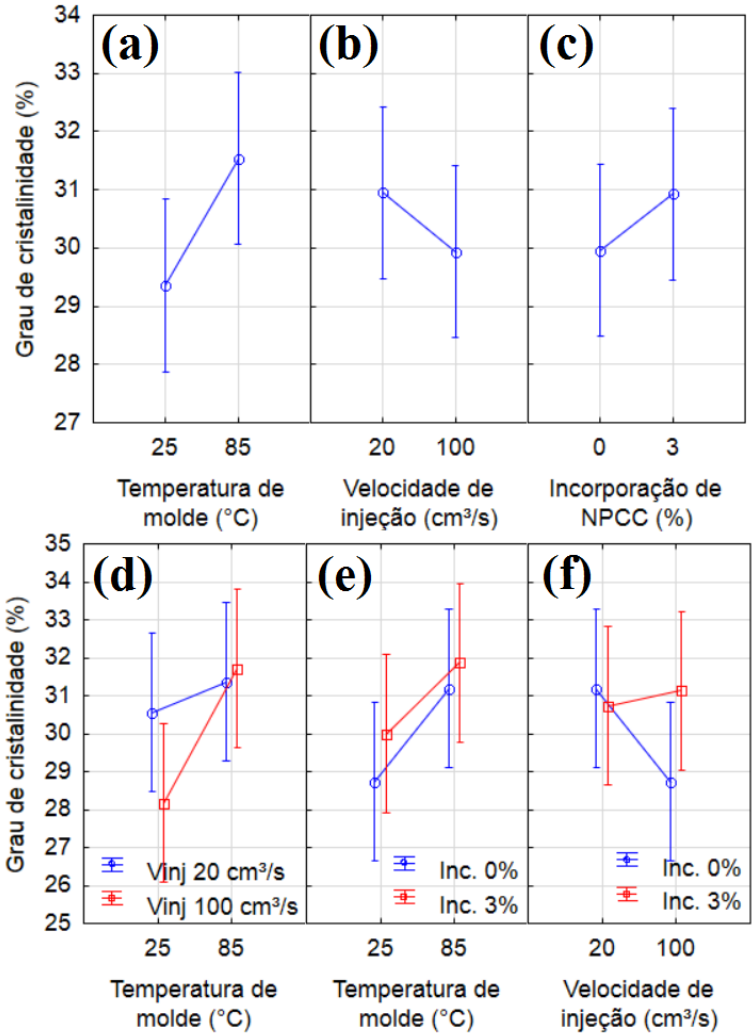
Figura 19 – Representação gráfica dos valores de grau de cristalinidade encontrados



Fonte: Autor.

Como esperado, baseado na teoria descrita por Brydson (1999), uma maior temperatura de molde eleva o grau de cristalinidade do material, já que a menor taxa de resfriamento permite o movimento das cadeias poliméricas de forma a criarem maiores domínios cristalinos. Os gráficos dos efeitos podem ser verificados na Figura 20. Como visto na Tabela 11, a análise estatística revela altos valores de p exceto para a temperatura de molde (a), indicando que os demais parâmetros e as interações (d)(e)(f) não afetam significativamente o grau de cristalinidade do material. A influência da temperatura de molde é desprezível considerando ANOVA aplicada apenas aos resultados da PA6 pura.

Figura 20 – Efeitos dos parâmetros no grau de cristalinidade



Fonte: Autor.

Tabela 11 – Análise estatística dos valores de grau de cristalinidade encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	18,90	0,043160
Vinj	4,21	0,290269
Inc	3,73	0,317293
Tmolde x Vinj	7,50	0,168838
Tmolde x Inc	0,33	0,758896
Vinj x Inc	8,23	0,151841
Tmolde x Vinj x Inc	1,38	0,535370

Fonte: Autor.

Sabe-se que o grau de cristalinidade aumenta com a velocidade de injeção, já que maiores tensões cisalhantes não apenas perturbam os agregados cristalinos, resultando na introdução de novos núcleos no polímero fundido, mas também orientam as cadeias poliméricas e, consequentemente, reduzem a diferença de entropia entre as regiões amorfas e cristalinas, acelerando assim a ordenação da microestrutura do material. Esse fenômeno foi estudado por Fritzsche e Price (1974) em amostras de poli(óxido de etileno) usando um dilatômetro cilíndrico concêntrico. Cox e Mentzer (1986) sugerem que, em teoria, quando a injeção é rápida, o fundido pode iniciar sua solidificação apenas quando a cavidade está totalmente preenchida. Neste caso, como a pressão é maior comparado ao caso da cavidade em fase de preenchimento, o fundido é capaz de assumir um estado mais denso, ou seja, mais cristalino. No atual estudo, esses comportamentos não foram significativos (b).

Em relação ao efeito da incorporação de NPCC, Bonse e Molina (2016) observaram menor grau de cristalinidade do nanocompósito em relação ao polímero puro. Afinal, enquanto algumas cargas podem atuar como agente nucleante, o particulado em questão dificulta o empacotamento das macromoléculas da PA6. Eles identificaram 35,7% de grau de cristalinidade para o polímero puro e 31,6% para o polímero com incorporação de 5% em massa de NPCC, encontrando redução de 11,5% na propriedade morfológica. Na atual investigação, o efeito da variação desse parâmetro é desprezível para o grau de cristalinidade (c).

4.3 DENSIDADE

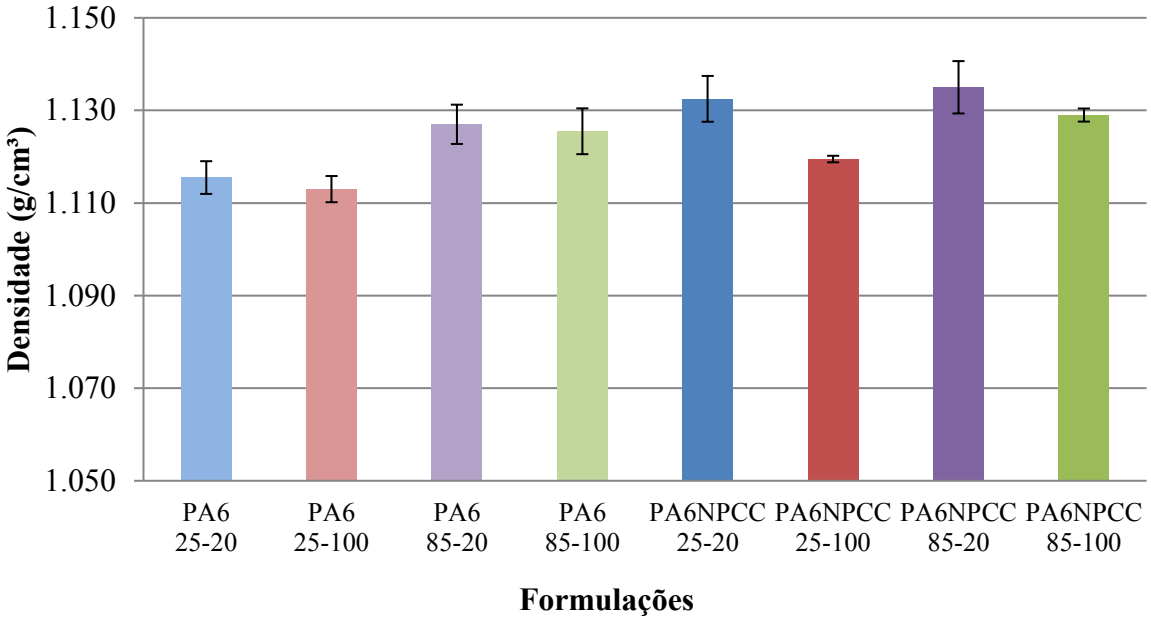
Os corpos de prova injetados em molde a 85 °C são de 0,2% a 1,2% mais densos em relação àqueles injetados em molde a 25 °C. Aumentar a velocidade de injeção torna os moldados, em média, de 0,1% a 1,1% menos densos em relação ao caso da injeção mais lenta. Os corpos de prova injetados em PA6NPCC são de 0,3% a 1,5% mais densos em relação àqueles injetados em PA6 pura. Os resultados são mostrados na Tabela 12 e na Figura 21. Os corpos de prova de uma mesma formulação apresentaram variação de densidade de até 0,7%. Wang et al. (2019) afirmam que a repetibilidade de massa observada no processo de moldagem por injeção convencional é de cerca de 1%, podendo atingir 0,5% e até 0,15% em casos mais precisos.

Tabela 12 – Valores de densidade encontrados

Formulação	Densidade média (g/cm³)	Desvio Padrão (g/cm³)
1 (PA6 25-20)	1,116	0,004
2 (PA6 25-100)	1,113	0,003
3 (PA6 85-20)	1,127	0,004
4 (PA6 85-100)	1,126	0,005
5 (PA6NPCC 25-20)	1,133	0,005
6 (PA6NPCC 25-100)	1,120	0,001
7 (PA6NPCC 85-20)	1,135	0,006
8 (PA6NPCC 85-100)	1,129	0,001

Fonte: Autor.

Figura 21 – Representação gráfica dos valores de densidade encontrados



Fonte: Autor.

A densidade de 1,13 g/cm³ da PA6 pura informada pelo fornecedor da matéria-prima (BASF, 2014) pode ser utilizada para fins de comparação. A densidade teórica de 1,15 g/cm³ do nanocompósito é calculada usando a Equação 2, considerando a densidade de 1,13 g/cm³ para o polímero, além da densidade de 2,12 g/cm³ para o NPCC, valor encontrado por Molina (2015) por meio do método BET aplicado ao mesmo lote de material. Em relação aos valores teóricos, as amostras de PA6 e de PA6NPCC apresentaram densidades médias 0,9% e 1,7% menores, respectivamente, indicando que os parâmetros de compactação foram insuficientes.

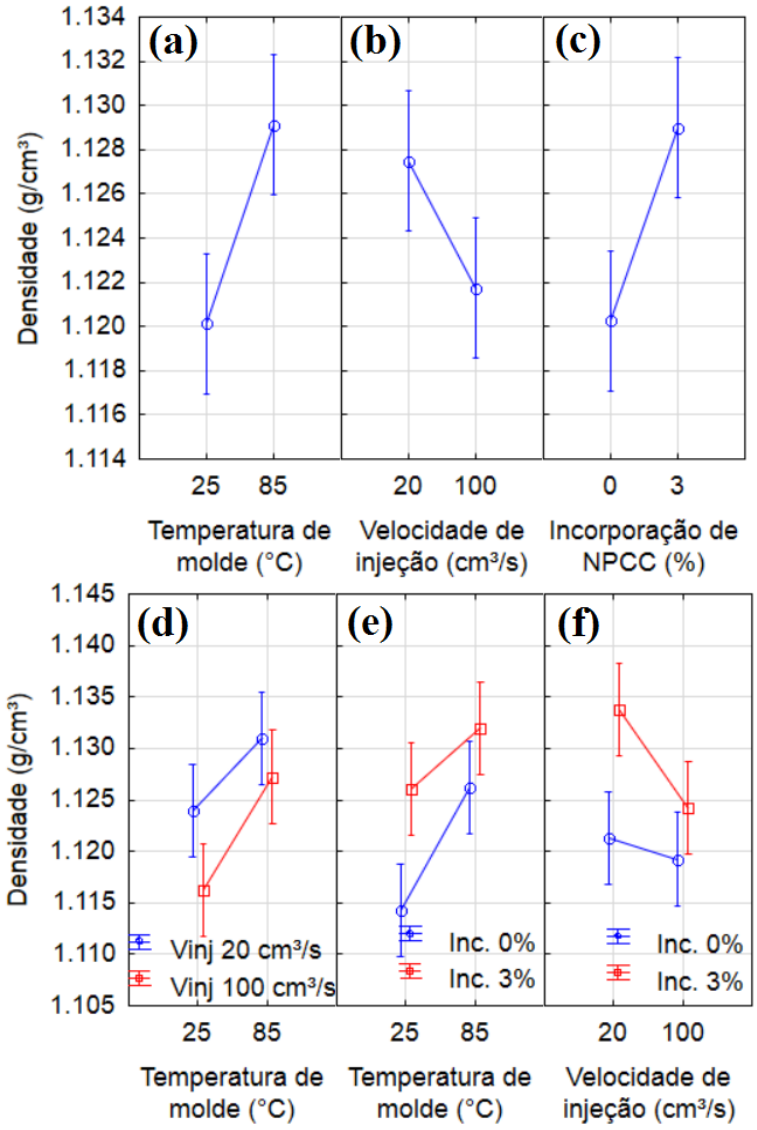
Durante a fase de recalque, um volume extra de polímero em escoamento viscoso deve ser injetado na cavidade para compensar os vazios que surgem conforme o material contrai devido à solidificação e cristalização (ROSATO, Dominick; ROSATO, Donald; ROSATO, M., 2000). Para os corpos de prova de PA6NPCC, é possível que ocorreu a incorporação de menos de 3% em massa de NPCC na matriz polimérica devido às perdas durante o processamento.

A microestrutura mais compactada obtida em molde relativamente quente pode ser associada à formação da fase cristalina mais densa α, tal como observaram Russell e Beaumont (1980). Os autores notaram, por meio de microscopia ótica, que amostras de PA6 apresentavam morfologia menos compactada γ em sua superfície, sendo que essa camada se tornava mais espessa quando a injeção ocorria em molde a 25 °C e mais fina em molde a 85 °C. De acordo com Brydson (1999), a maior temperatura de molde permite que ocorra um relaxamento molecular da massa fundida, facilitando a formação de domínios cristalinos. Em comparação com a fase amorfa, a fase cristalina é mais ordenada e compactada. Espera-se então que um moldado nesta condição seja mais denso, apresentando maior massa. Como mostra a Figura 22, o aumento de temperatura de molde elevou significativamente a densidade do material (a). O parâmetro não é significativo se for analisado apenas os valores encontrados para a PA6NPCC. A incorporação de NPCC (c), como esperado, torna os corpos de prova levemente mais pesados, devido à maior densidade do $CaCO_3$ em comparação com a PA6.

A menor densidade no caso da injeção relativamente rápida (b) pode ser justificada pelos vazios no moldado, já que os gases têm dificuldade de deixar a cavidade durante a etapa de preenchimento (COSMA, 2001). Outra hipótese é o aumento de volumes livres com a maior taxa de cisalhamento, tal como observaram Liu et al. (2000) após reprocessamento de PC. A ANOVA aplicada apenas aos valores de densidade da PA6 pura indica que esse parâmetro pode ser desprezado no estudo desta propriedade.

A Tabela 13 mostra valores p relativamente altos para as interações secundárias (d)(e)(f) e para a interação Tmolde x Vinj x Inc, indicando influência desprezível para essa propriedade considerando intervalo de confiança de 95%.

Figura 22 – Efeitos dos parâmetros de processo na densidade



Fonte: Autor.

Tabela 13 – Análise estatística dos valores de densidade encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	0,00032	0,001734
Vinj	0,00013	0,018571
Inc	0,00031	0,002052
Tmolde x Vinj	0,00002	0,335668
Tmolde x Inc	0,00004	0,162983
Vinj x Inc	0,00006	0,091038
Tmolde x Vinj x Inc	0,00001	0,464426

Fonte: Autor.

4.4 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

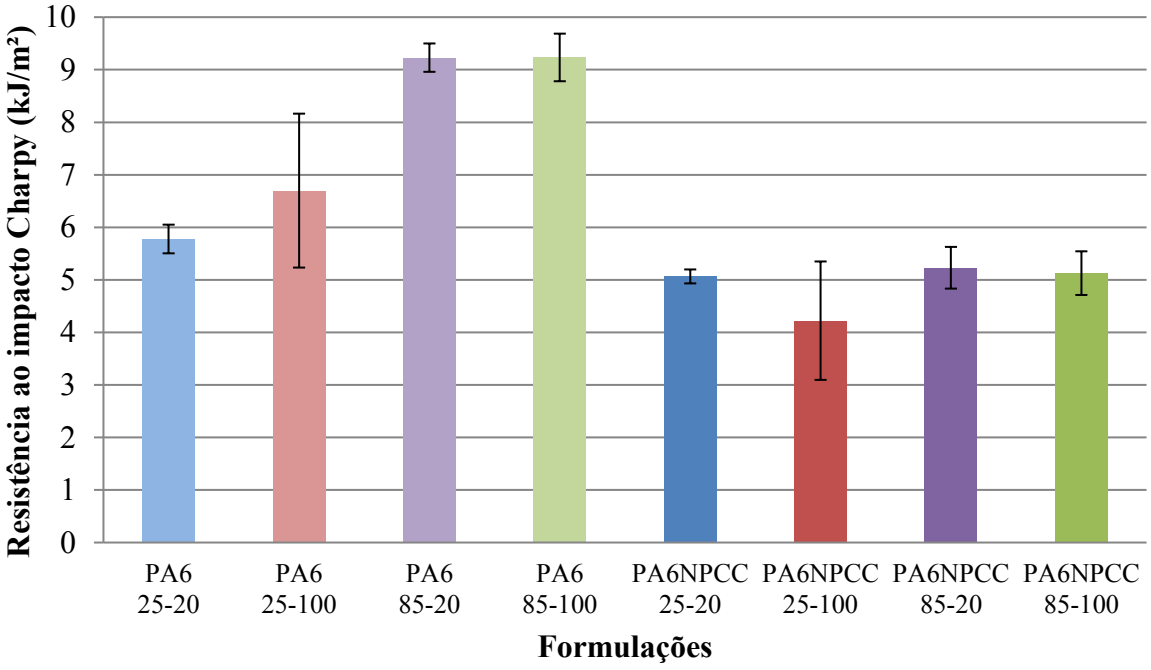
A Tabela 14 e a Figura 23 mostram as médias e os desvios padrões obtidos. Dos 80 ensaios de impacto realizados, dez de cada formulação, quatro geraram resultados que foram descartados para minimizar o desvio padrão. Assim como a incorporação de NPCC, a redução da temperatura de molde afetou negativamente a propriedade, principalmente no caso do polímero puro. A maior temperatura de molde elevou a resistência ao impacto da PA6 pura de 38% a 60%. A Tabela 15 mostra que é desprezível o efeito da velocidade de injeção nessa propriedade mecânica considerando um planejamento fatorial completo. A Figura 24 apresenta os gráficos dos efeitos principais, com retas que indicam se a resistência ao impacto reduz ou aumenta conforme os parâmetros são modificados. A técnica de ANOVA mostra que a incorporação de NPCC é o parâmetro que mais afeta esta propriedade mecânica (c), seguido da temperatura de molde (a) e das interações envolvendo a incorporação (e)(f).

Tabela 14 – Valores de resistência ao impacto encontrados

Formulação	**Resistência ao impacto média (kJ/m²)**	**Desvio Padrão (kJ/m²)**
1 (PA6 25-20)	5,78	0,27
2 (PA6 25-100)	6,70	1,47
3 (PA6 85-20)	9,23	0,27
4 (PA6 85-100)	9,23	0,45
5 (PA6NPCC 25-20)	5,07	0,13
6 (PA6NPCC 25-100)	4,22	1,13
7 (PA6NPCC 85-20)	5,23	0,40
8 (PA6NPCC 85-100)	5,13	0,42

Fonte: Autor.

Figura 23 – Representação gráfica dos valores de resistência ao impacto encontrados



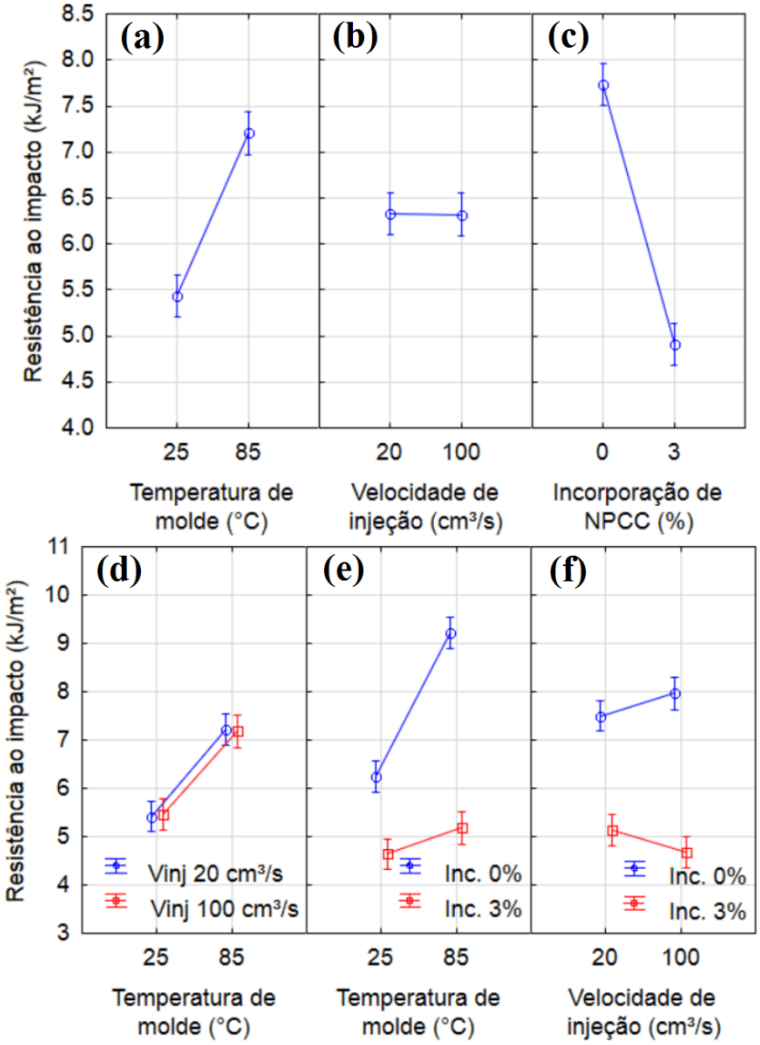
Fonte: Autor.

Tabela 15 – Análise estatística dos valores de resistência ao impacto encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	*58,967*	*0,000000*
Vinj	0,000	0,975723
Inc	*151,029*	*0,000000*
Tmolde x Vinj	0,037	0,787191
Tmolde x Inc	*28,623*	*0,000000*
Vinj x Inc	*4,140*	*0,005590*
Tmolde x Vinj x Inc	*3,251*	*0,013506*

Fonte: Autor.

Figura 24 – Efeitos dos parâmetros de processo na resistência ao impacto



Fonte: Autor.

Reduções na resistência ao impacto de 12% até 44 % são notadas com a presença da carga. Segundo Rabello (2000), cargas rígidas em matrizes dúcteis como PP, ABS e PA6 geralmente reduzem a tenacidade e a resistência à fadiga do material, contribuindo para maior propagação das trincas. Bonse e Molina (2016) observaram o mesmo efeito em PA6NPCC, atribuindo o comportamento mais frágil à restrição imposta nas cadeias poliméricas pela carga rígida, que resulta em um compósito com menor capacidade de absorver energia comparado ao polímero puro, cujas cadeias poliméricas apresentam maior mobilidade. Em sua investigação, a redução de resistência ao impacto da PA6 foi de 47% com a incorporação de 5% em massa de NPCC. É esperado que o efeito na propriedade seja maior quando a fração mássica de carga é maior, já que existem mais partículas para restringir a mobilidade molecular da matriz.

Espera-se que uma injeção mais rápida cause maior orientação nas moléculas dos corpos de prova e logo menor resistência ao impacto, assim como concluíram Chen S., Chen H. e Hsu (2008) ao estudarem PA6 e nanocompósitos de PA6 com fluoromica. Considerando um planejamento fatorial completo, esse efeito foi desprezível na variação dessa propriedade mecânica (b)(d). Porém, aplicando ANOVA apenas nos resultados do nanocompósito, percebe-se que uma maior velocidade de injeção reduz a resistência ao impacto em 10%, possivelmente pela maior taxa de cisalhamento que degradou o polímero, tal como observaram Su, Lin J. e Lin C. (2007) no reprocessamento de PA6. O fenômeno pode ser ainda mais significativo com a presença da fase cristalina menos termicamente estável γ, cuja formação é favorecida pela incorporação de NPCC. Além disso, Rizvi (2017) esclarece que uma injeção excessivamente rápida causa microporos e outros defeitos que afetam negativamente as propriedades mecânicas da peça devido à turbulência conhecida como jateamento ou *jetting* durante o preenchimento da cavidade.

Esta investigação sugere que uma maior temperatura de molde é recomendável para injetar peças de PA6 com resistência ao impacto maior quando se compara às peças oriundas do processo com o molde relativamente mais frio. Porém, não se percebe o mesmo grau de influência no caso do nanocompósito. A tendência de maior resistência ao impacto com maior temperatura de molde é discutida por Sepe (2011), atribuindo o efeito aos menores níveis de tensões residuais no caso de materiais amorfos como ABS e PC.

Justificando como a taxa de resfriamento afeta as propriedades do produto, Brydson (1999) descreve que, se a massa injetada for solidificada antes da relaxação das cadeias poliméricas, a orientação sofrida devido às tensões cisalhantes inerentes da etapa de preenchimento da cavidade é mantida e o material apresentará anisotropia em relação às suas propriedades mecânicas. Com um molde relativamente frio, o polímero fundido é resfriado rapidamente, atingindo seu estado de menor mobilidade molecular antes que suas cadeias voltem a se enovelar. Em outras palavras, já que o material atingiu sua Tg rapidamente, sua orientação foi mantida, e esta anisotropia representa menor resistência ao impacto devido à presença de regiões frágeis no moldado.

Hastenberg et al. (1992) notaram maior tensão residual em placas de PC e PS, polímeros amorfos, produzidas em molde frio. Esse fenômeno, também observado nas simulações de Vargas et al. (2017), pode explicar os valores relativamente baixos de resistência ao impacto no caso da injeção em molde a 25 °C. Tensões residuais em injetados são associadas às tensões aplicadas no material em escoamento viscoso durante as etapas de preenchimento da cavidade

e de compactação, e às diferentes taxas de resfriamento entre o material no centro da cavidade e próximo às paredes do molde.

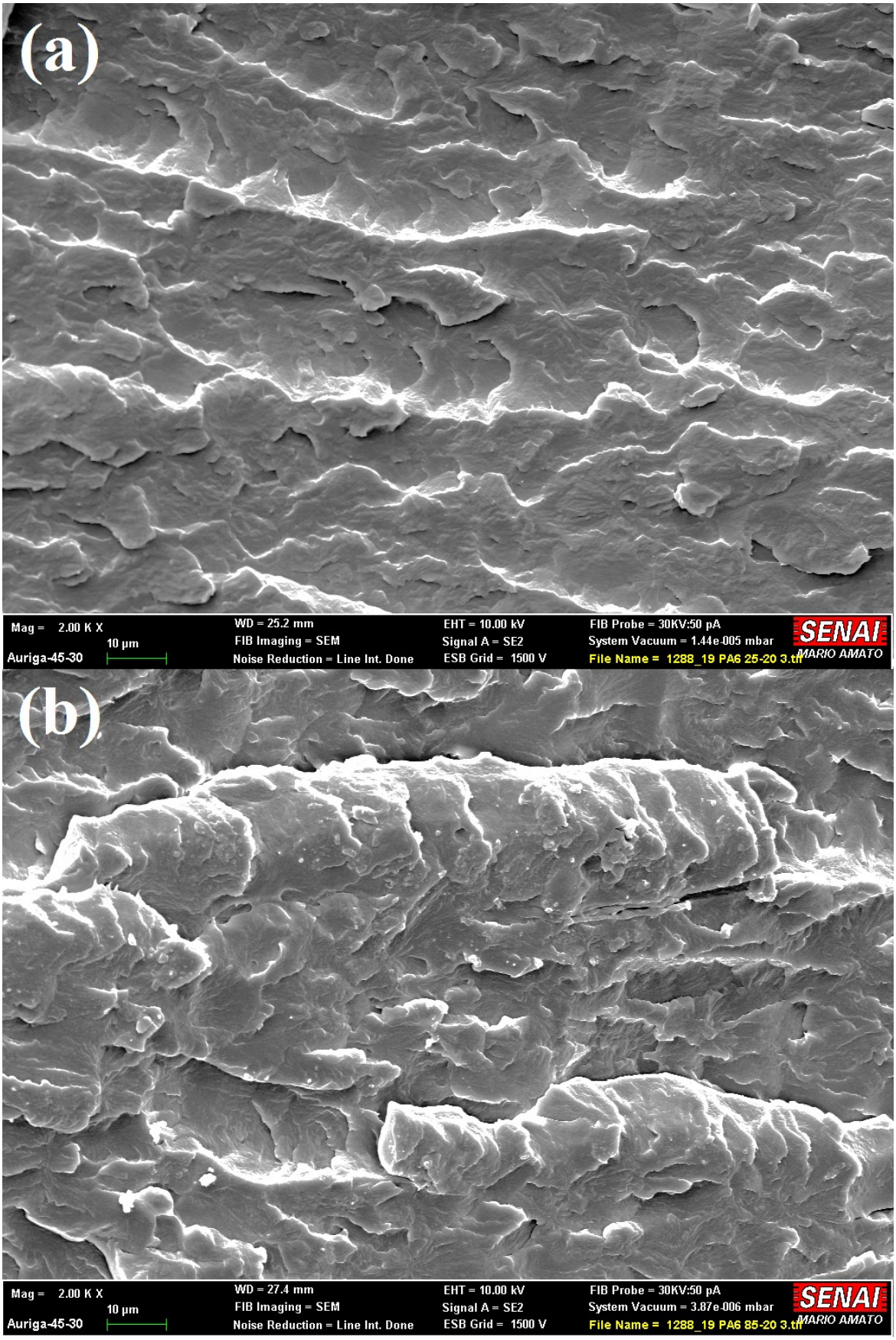
Por outro lado, um molde frio tende a gerar menores fase cristalina e esferulitos, morfologia favorável para a resistência ao impacto pois, segundo Brydson (1999), torna a microestrutura menos rígida. A relação entre maior resistência ao impacto e menor grau de cristalinidade foi notada por Mordal, Dobrakowski e Kwiatkowski (2018) no seu estudo sobre o efeito da velocidade de injeção e das temperaturas de injeção e de molde nas propriedades do PEAD. Porém, nesta investigação com a PA6 e a PANPCC, não se observou tendência de redução da propriedade com o aumento da temperatura de molde. Isso pode ser atribuído à pequena alteração de grau de cristalinidade identificada por meio de DSC nos moldados produzidos em diferentes condições de injeção.

As análises morfológicas por MEV reforçam a hipótese de que o material injetado em molde a 85 °C tem maior capacidade de dissipar a energia proveniente do impacto comparado àquele injetado em molde a 25 °C. As superfícies de fratura dos corpos de prova injetados em molde mais aquecido e submetidos ao ensaio de impacto apresentam topografia mais irregular, como visto na Figura 25b, mostrando que possivelmente a PA6 estava com maior capacidade de dissipar a energia proveniente do carregamento instantâneo em relação ao caso dos corpos de prova injetados em molde relativamente frio, como visto na Figura 25a. A matriz polimérica, com menores níveis de tensões residuais e anisotropia, teve maior potencial de se deformar quando a temperatura de molde estava relativamente alta.

O efeito do aumento da velocidade de injeção na transição entre fratura frágil e dúctil não foi identificado nas micrografias. A semelhança entre as microestruturas dos corpos de prova de PA6 injetados nas duas condições, ou seja, considerando injeção lenta e rápida, reforça a pouca influência deste parâmetro na resistência ao impacto dos moldados de PA6. Para a PA6NPCC, porém, percebe-se que o material injetado a 20 cm^3/s possui maiores aglomerados de NPCC. Analisando a Figura 26, observa-se que a formulação injetada a 100 cm^3/s (b), por gerar maiores taxas de cisalhamento em relação a situação menos severa (a), acaba por auxiliar na dispersão e na quebra dos aglomerados do nanoparticulado.

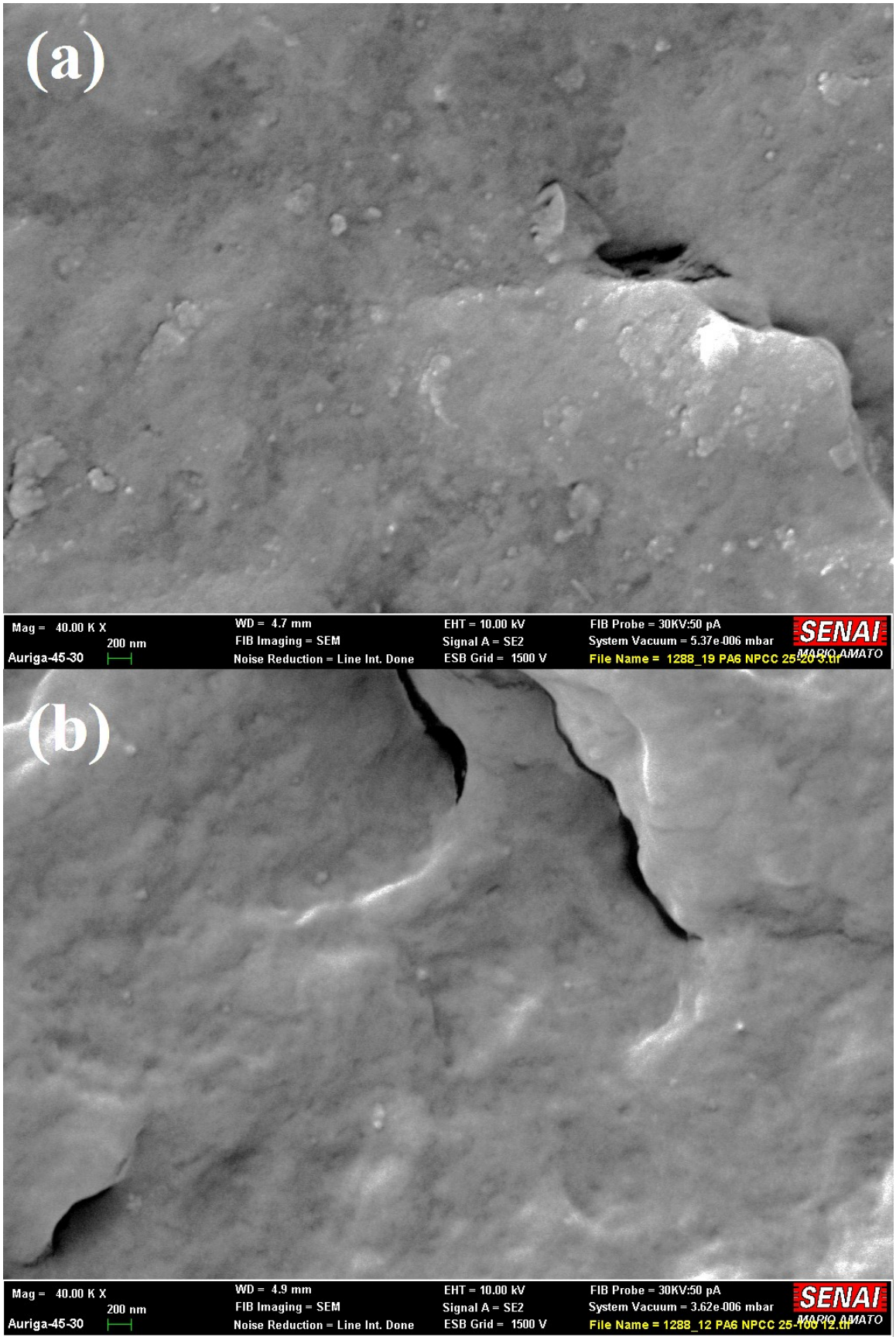
Como esperado, o NPCC torna o polímero menos tenaz, restringindo a mobilidade de suas cadeias. A Figura 27a, relacionada à PA6 pura, mostra uma superfície de fratura de característica mais dúctil, ou seja, menos “lisa”, comparada à superfície da Figura 27b, relacionada à PA6NPCC.

Figura 25 – Micrografia de MEV (2.000x) das formulações: a) PA6 25-20; b) PA6 85-20



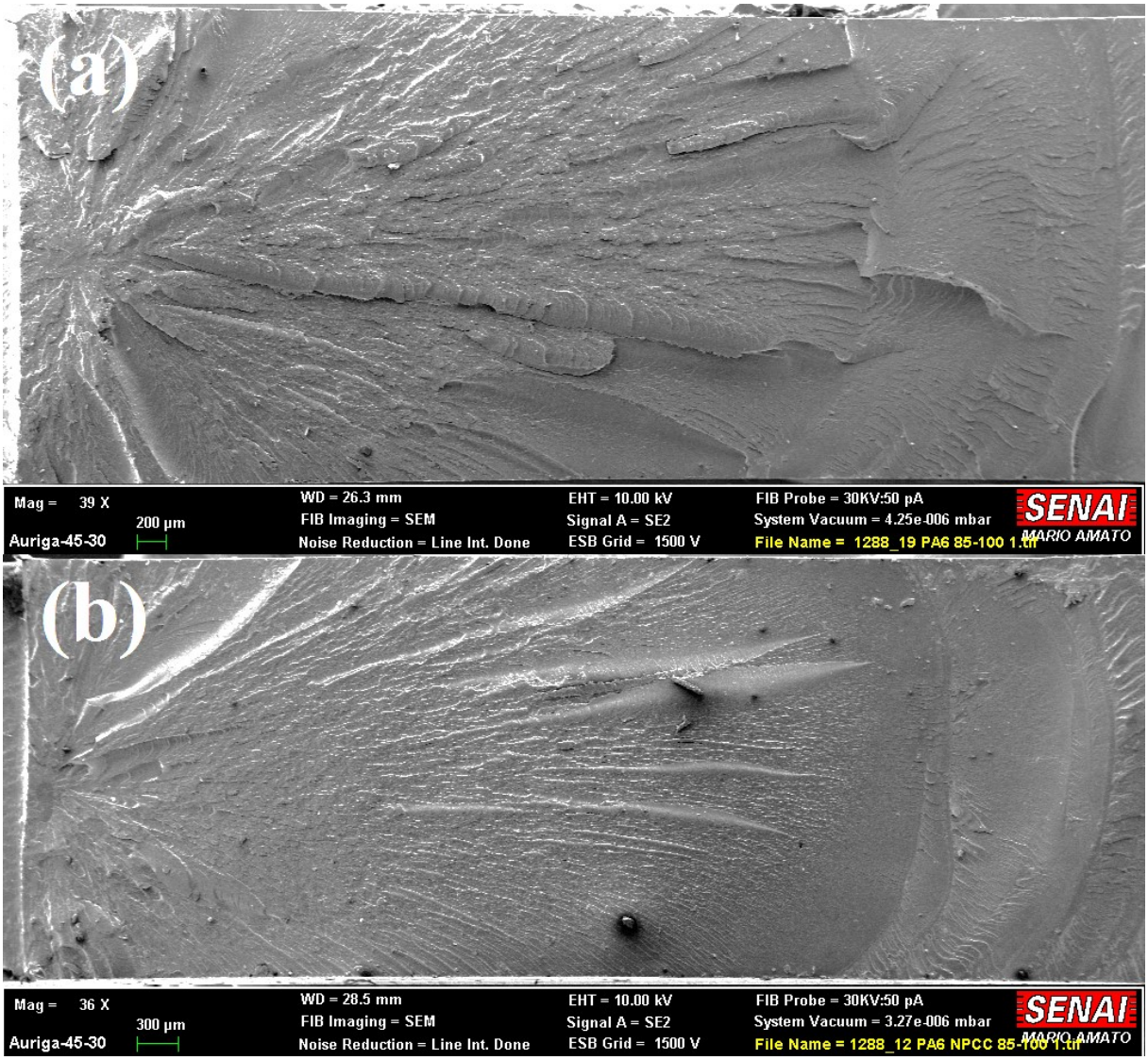
Fonte: Autor.

Figura 26 – Micrografias de MEV (30.000x) das formulações: a) PA6NPCC 25-20; b) PA6NPCC 25-100



Fonte: Autor.

Figura 27 – Micrografias de MEV (39x) das formulações: a) PA6 85-100; b) PA6NPCC 85-100



Fonte: Autor.

4.5 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NO ESCOAMENTO

A Tabela 16 e a Figura 28 mostram os resultados obtidos por meio de ensaios de tração com extensômetro com capacidade de 500% de deformação máxima. Todas as curvas tensão-deformação convencionais são mostradas no Apêndice C. A influência das condições de processo na resistência à tração foi mínima. Com a incorporação de nanopartículas, essa propriedade foi elevada de 6% a 18%. Na classificação apresentada por Rabello (2000), o NPCC age como carga ativa, melhorando a resistência à tração do material ao receber tensões externas transferidas pela matriz de PA6. Essa transferência só acontece com eficácia quando existe boa adesão entre as fases. Por meio de MEV, como visto na Figura 26, verifica-se que a

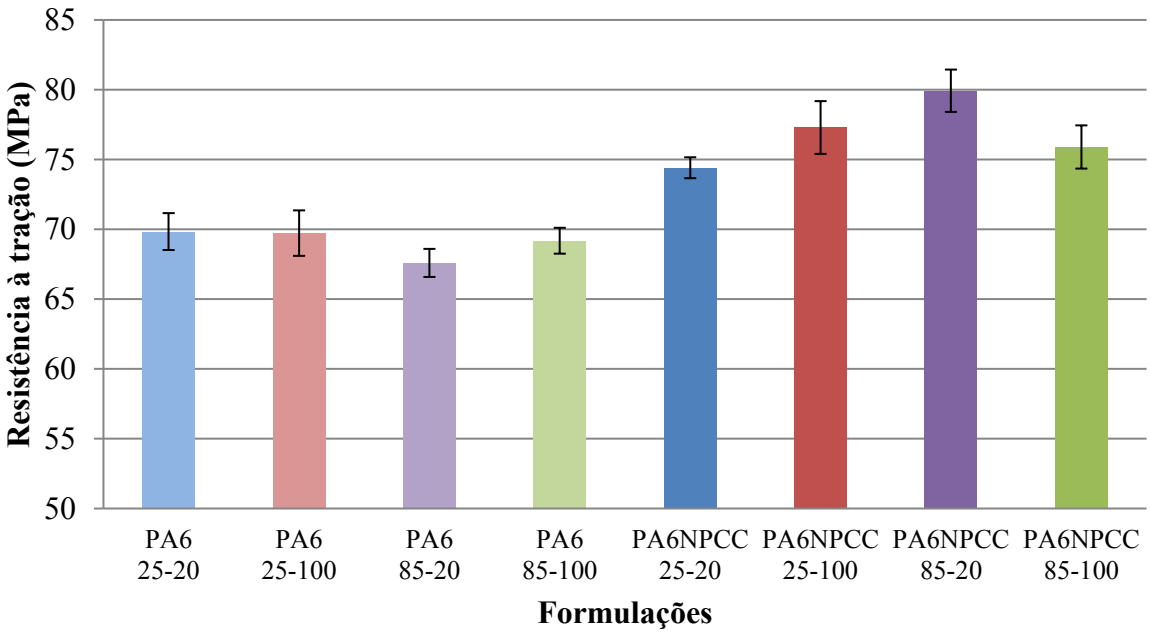
microestrutura apresenta NPCC disperso pelo polímero, de forma que existe restrição na mobilidade das moléculas e transferência de parte dos esforços da matriz para as cargas. Em comparação, Bonse e Molina (2016) perceberam alteração de 21% na resistência à tração no escoamento com a adição de 5% em massa de NPCC na PA6. A maior porcentagem em massa de carga justifica a maior variação na propriedade.

Tabela 16 – Valores de resistência à tração encontrados

Formulação	**Resistência à tração no escoamento média (MPa)**	**Desvio Padrão (MPa)**
1 (PA6 25-20)	69,84	1,32
2 (PA6 25-100)	69,73	1,63
3 (PA6 85-20)	67,59	1,00
4 (PA6 85-100)	69,18	0,93
5 (PA6NPCC 25-20)	74,41	0,75
6 (PA6NPCC 25-100)	77,30	1,89
7 (PA6NPCC 85-20)	79,93	1,52
8 (PA6NPCC 85-100)	75,90	1,55

Fonte: Autor.

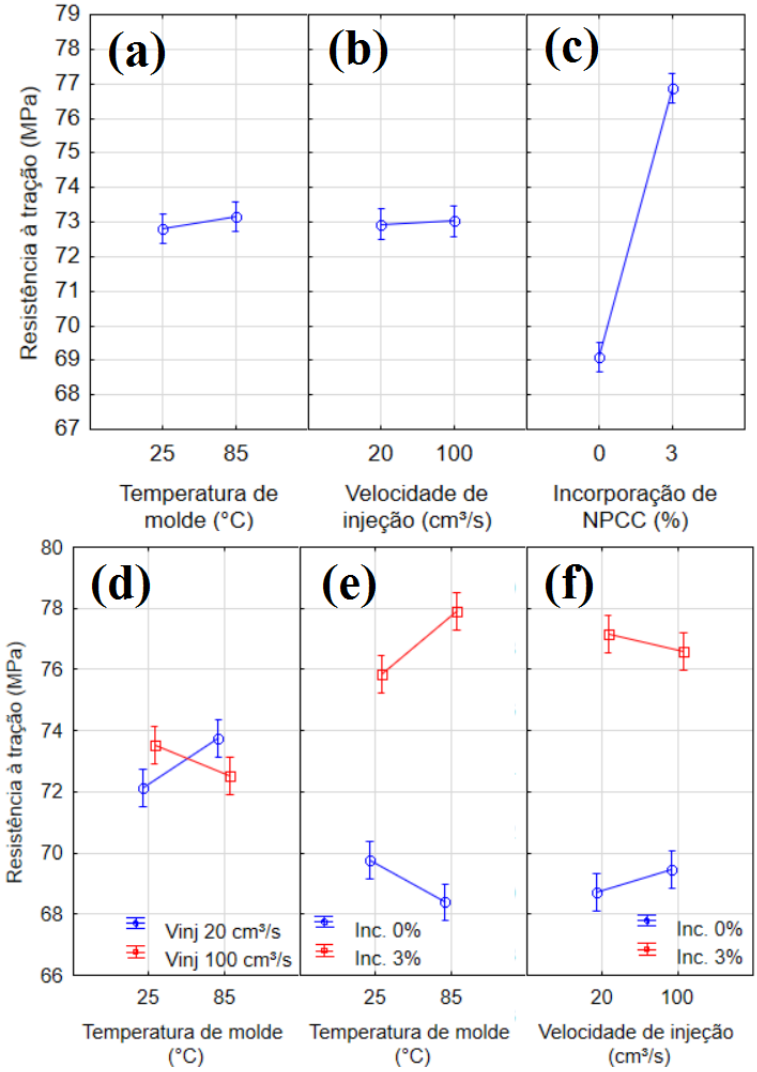
Figura 28 – Representação gráfica dos valores de resistência à tração encontrados



Fonte: Autor.

Além da adição de carga, as interações secundárias dos parâmetros também são significativas, como indicam a Figura 29 e a Tabela 17. Pela análise estatística, observa-se que os gráficos da temperatura de molde (a) e da velocidade de injeção (b) possuem retas quase horizontais, representando efeitos desprezíveis. Por outro lado, o gráfico relacionado a incorporação de NPCC apresenta reta com grande inclinação (c). Os gráficos de efeito relacionados às interações também indicam que existe influência significativa (d)(e)(f).

Figura 29 – Efeitos dos parâmetros de processo na resistência à tração



Fonte: Autor.

Tabela 17 – Análise estatística dos valores de resistência à tração encontrados

Parâmetros	**Valor SS**	**Valor p**
Tmolde	2,2	0,283075
Vinj	0,1	0,787174
Inc	*1215,8*	*0,000000*
Tmolde x Vinj	*33,9*	*0,000065*
Tmolde x Inc	*59,8*	*0,000000*
Vinj x Inc	*8,6*	*0,036065*
Tmolde x Vinj x Inc	*92,7*	*0,000000*

Fonte: Autor.

Espera-se maior resistência à tração com maior temperatura de molde e maior velocidade de injeção, já que essas condições resultam em maior grau de cristalinidade e maior orientação das cadeias poliméricas, respectivamente (BRYDSON, 1999). Injetar rapidamente também contribui para melhor dispersão da carga na matriz polimérica, assim como observou Rajesh et al. (2012) em nanocompósitos de PP homopolímero e argila. Porém, a propriedade mecânica não foi afetada por estes parâmetros de processo considerando um planejamento fatorial completo. Analisando apenas os resultados da PA6NPCC, verifica-se tendência de acréscimo na propriedade em 3% com uma maior temperatura de molde devido ao valor p relativamente baixo da formulação injetada a 20 cm^3/s. Para esse par de formulações, é possível que o molde relativamente aquecido colaborou para alívio de tensões internas. Siegmann, Buchman e Kenig (1981) afirmam que a resistência à tração do PC é elevada após recozimento, efeito justificado parcialmente pela redução de tensões residuais. A propriedade também pode ter sido elevada devido ao menor volume livre obtido em molde quente, como indica os resultados de densidade. Nesta situação, existe maior interação entre as cadeias poliméricas. Liu et al. (2000) realizaram a mesma relação e perceberam a mesma tendência em seu estudo sobre reprocessamento de PC.

4.6 MÓDULO ELÁSTICO DE TRAÇÃO

Os resultados do segundo conjunto de ensaios de tração, com extensômetro de capacidade de 10% de deformação máxima, indicam que aquecer o molde eleva o módulo elástico de tração médio de 3% a 7%, como visto na Tabela 18 e na Figura 30. Uma pequena

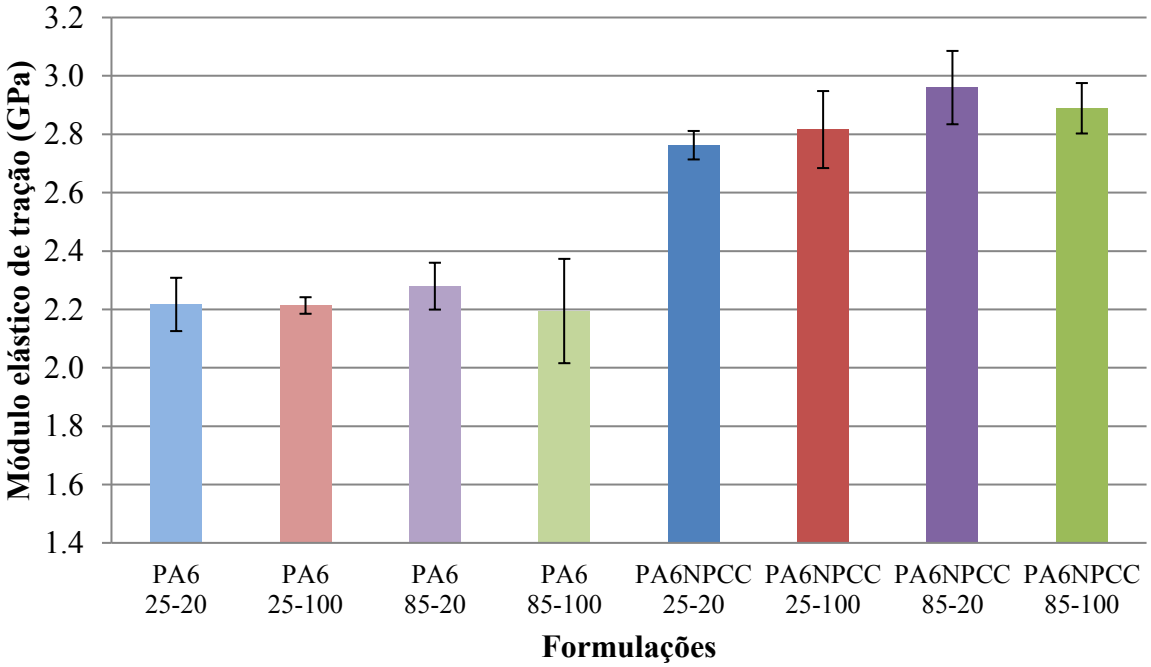
porcentagem de NPCC colabora para a obtenção de produtos mais rígidos, sendo o parâmetro mais significativo. Comparado ao material sem carga, o nanocompósito é entre 24% e 32% mais rígido. Todas as curvas tensão-deformação convencionais são mostradas no Apêndice D.

Tabela 18 – Valores de módulo elástico de tração encontrados

Formulação	**Módulo elástico de tração médio (GPa)**	**Desvio Padrão (GPa)**
1 (PA6 25-20)	2,22	0,09
2 (PA6 25-100)	2,21	0,03
3 (PA6 85-20)	2,28	0,08
4 (PA6 85-100)	2,19	0,18
5 (PA6NPCC 25-20)	2,76	0,05
6 (PA6NPCC 25-100)	2,82	0,13
7 (PA6NPCC 85-20)	2,96	0,13
8 (PA6NPCC 85-100)	2,89	0,09

Fonte: Autor.

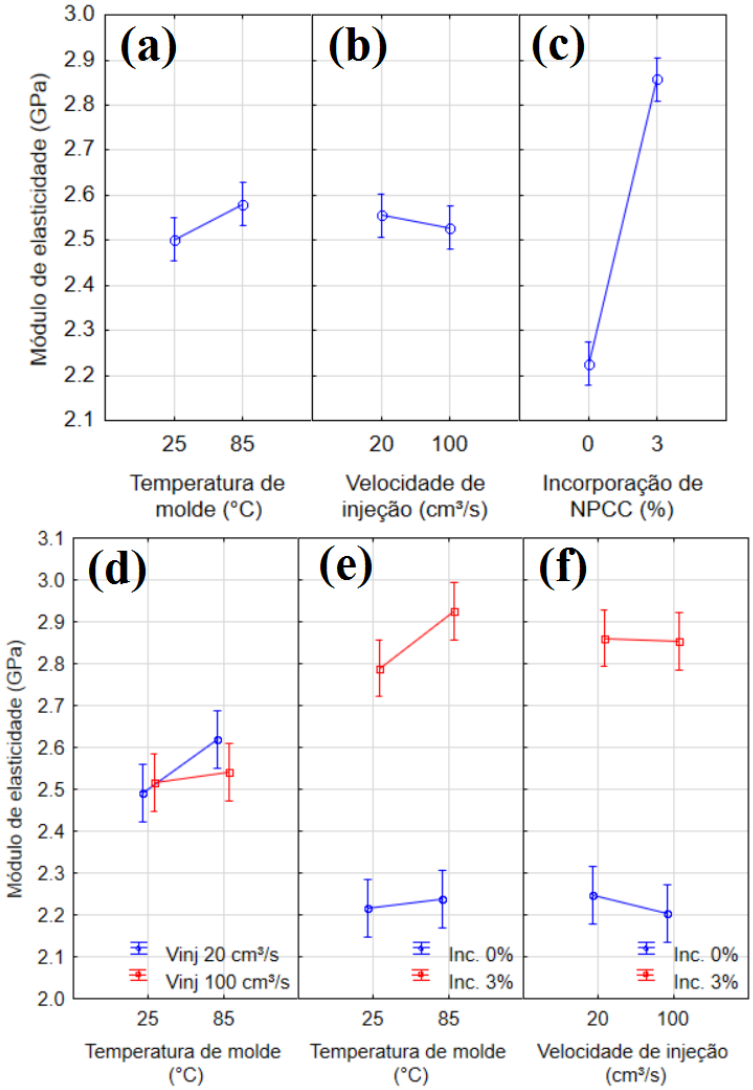
Figura 30 – Representação gráfica dos valores de módulo elástico de tração encontrados



Fonte: Autor.

A velocidade de injeção (b) e todas as interações (d)(e)(f) tem efeito desprezível na alteração da propriedade, como mostram a Figura 31 e a Tabela 19. Os gráficos da temperatura de molde (a) e, principalmente, da incorporação de NPCC (c) tem retas com certa inclinação, indicando efeito estatisticamente significativo. Porém, analisando apenas os resultados do polímero puro, o efeito da temperatura de molde é desprezível.

Figura 31 – Efeitos dos parâmetros de processo no módulo elástico de tração



Fonte: Autor.

Tabela 19 – Análise estatística dos valores de módulo elástico de tração encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	*0,0616*	*0,026063*
Vinj	0,0070	0,436407
Inc	*3,9791*	*0,000000*
Tmolde x Vinj	0,0265	0,135749
Tmolde x Inc	0,0321	0,101786
Vinj x Inc	0,0032	0,598859
Tmolde x Vinj x Inc	0,0011	0,752174

Fonte: Autor.

Espera-se que uma maior temperatura de molde aumente o grau de cristalinidade do material e, consequentemente, o módulo elástico de tração. Leyva-Porras et al. (2013), ao estudarem o efeito das temperaturas do molde e de injeção no módulo de Young do PE, observaram um aumento do grau de cristalinidade do polímero por meio de DSC no caso do molde mais aquecido, já que essa condição permite que as cadeias poliméricas se arranjem de forma mais ordenada. Como nesta investigação com PA6 e PA6NPCC houve baixa variação no grau de cristalinidade, sugere-se que o aumento de módulo de elasticidade ocorre devido à redução do nível de tensões residuais. Siegmann, Buchman e Kenig (1982b) notaram maior módulo de Young com o alívio de tensões internas em injetados de Noryl, uma blenda de poli(óxido de fenileno) com PS, principalmente no interior do corpo de prova, onde existe maior relaxação molecular. A maior rigidez obtida no caso do molde a 85 °C também pode ser justificada pelo menor volume livre e, consequentemente, menor mobilidade molecular, tal como discutiram Liu et al. (2000) ao estudarem PC reprocessado.

No estudo de Bonse e Molina (2016) também houve tendência de enrijecimento da PA6 com a incorporação do NPCC, atribuído ao alto módulo de elasticidade da carga. Espera-se que a rigidez da carga colabore para um alto módulo de Young do nanocompósito em relação ao polímero puro. Eles notaram aumento de 18% no módulo de Young da PA6 com a adição de 5% em massa de NPCC. A presença das cargas rígidas dispersas na matriz polimérica pode ser comprovada na Figura 26, por meio de MEV.

O valor médio encontrado para a PA6 pura e para a PA6NPCC é 2,23 GPa e 2,86 GPa, respectivamente. A fim de comparação, utilizando a Equação 3, encontra-se o valor teórico de 2,94 GPa para o nanocompósito em questão. Para esse cálculo, usou-se a densidade do polímero

informado pelo fornecedor de 1,13 g/cm³ (BASF, 2014) e a densidade do NPCC de mesmo lote determinado por Molina (2015) de 2,12 g/cm³. Baseado em Gebrande (1982), considerou-se módulo elástico de tração da calcita de 73 GPa. Os valores de módulo de Young da PA6NPCC encontrados na prática estão próximos do valor teórico, principalmente quando a injeção se dá em molde relativamente quente.

4.7 DEFORMAÇÃO NA RUPTURA

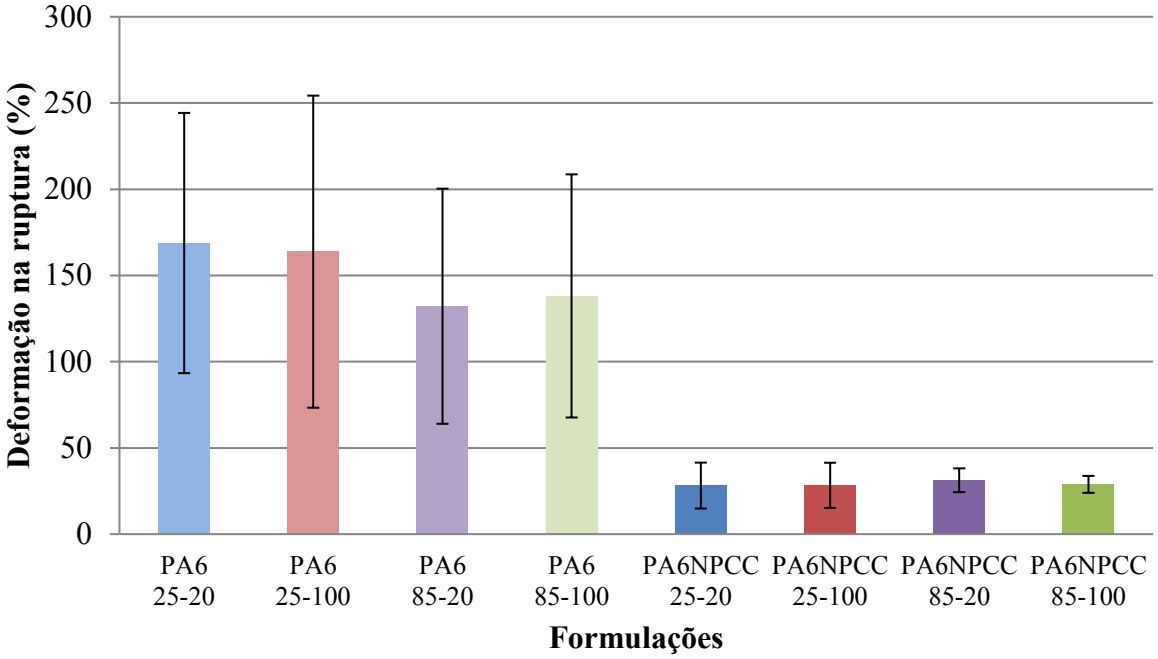
A Tabela 20 mostra que os corpos de prova injetados com polímero puro tiveram entre 323% e 499% maior capacidade de serem alongados antes da ruptura em comparação com o nanocompósito. A Figura 32 é a representação gráfica dos resultados. Espera-se grande variação nos valores de deformação encontrados devido à possível presença de microvazios e outros defeitos inerentes do processo de injeção que agem como concentradores de tensão, cujo efeito tende a ser mais significativo para o caso de grandes deformações. Como descrevem Ward e Sweeney (2013), nesses locais de máxima tensão inicia-se o estiramento, ou seja, a redução da área sobre carregamento e, consequentemente, o aumento da tensão real, até que a falha ocorra. Bartczak (2017) também discute que os mecanismos de deformação em polímeros dependem da morfologia local, geralmente mais complexa do que em materiais convencionais de baixa massa molar como metais e cerâmicos. Por exemplo, sabe-se que as propriedades mecânicas são dependentes da regularidade do dobramento das cadeias, do grau de empacotamento das lamelas e do número de cadeias ligando as fases cristalinas.

Tabela 20 – Valores de deformação na ruptura encontrados

Formulação	**Deformação na ruptura média (%)**	**Desvio Padrão (%)**
1 (PA6 25-20)	168,8	75,4
2 (PA6 25-100)	163,8	90,5
3 (PA6 85-20)	132,1	68,2
4 (PA6 85-100)	138,1	70,5
5 (PA6NPCC 25-20)	28,17	13,32
6 (PA6NPCC 25-100)	28,30	13,09
7 (PA6NPCC 85-20)	31,24	6,91
8 (PA6NPCC 85-100)	28,86	4,91

Fonte: Autor.

Figura 32 – Representação gráfica dos valores de deformação na ruptura encontrados



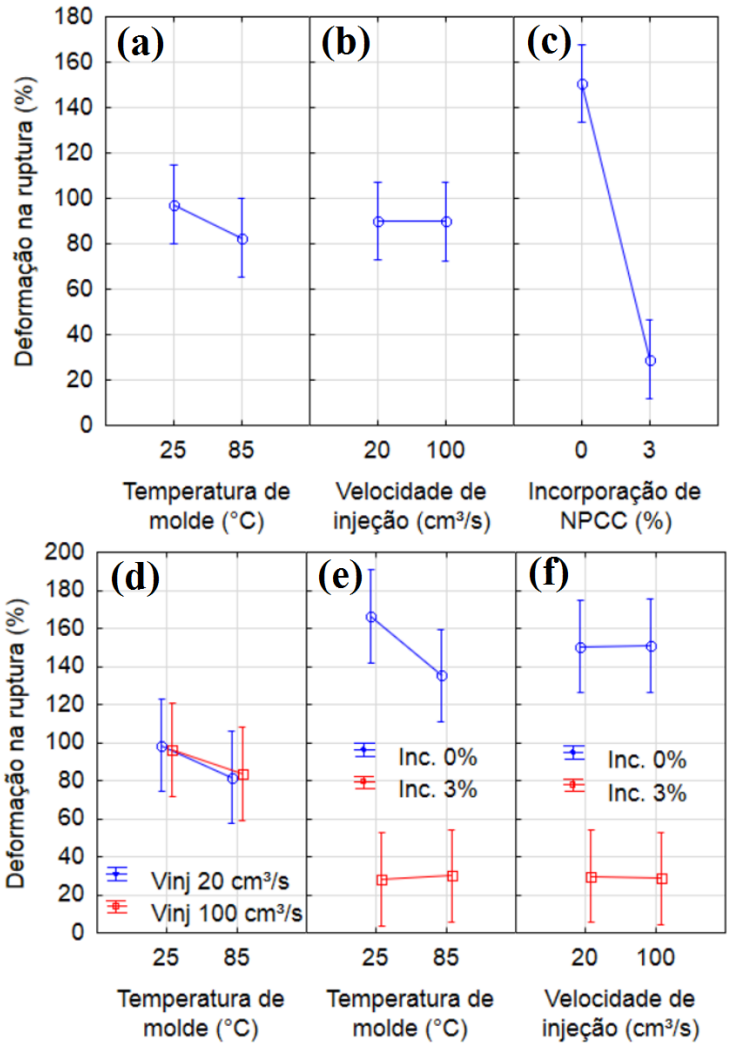
Fonte: Autor.

Por meio do *software* analítico Statistica, foram gerados os gráficos de efeito, conforme visto na Figura 33, e foram obtidos valores p para cada um dos parâmetros e interações, conforme visto na Tabela 21. Estatisticamente, a temperatura do molde não é significativa para a deformação na ruptura (a). Na teoria, de acordo com Brydson (1999), o aumento desta variável tende a aumentar o grau de cristalinidade. Desta forma, com um material com microestrutura mais ordenada e compactada, é necessária maior energia para desenovelar as cadeias poliméricas e promover o escorregamento entre elas e a quebra entre suas ligações. Em outra abordagem, também se sabe que a maior taxa de resfriamento colabora para o alívio de tensões internas no moldado e, consequentemente, para maior ductilidade. Siegmann, Buchman e Kenig (1981) notaram que o alongamento e o nível de tensões residuais são inversamente proporcionais em injetados de Noryl. Os autores perceberam que tensões compressivas desenvolvidas na superfície dos corpos de provas prejudicam a capacidade de deformação do material. Por outro lado, o interior do moldado é mais dúctil devido à maior relaxação molecular.

A reta pouco inclinada no gráfico de efeito indica que a velocidade de injeção não influencia os resultados de deformação na ruptura (b). As interações também podem ser desprezadas no estudo dessa propriedade (d)(e)(f). A presença de NPCC é o único fator significativo (c). De acordo com Rabello (2000), as cargas impedem a deformação da matriz

polimérica e recebem as solicitações por meio de tensões de cisalhamento entre as duas fases. Molina (2015) também observou que a PA6NPCC apresenta menor alongamento comparado ao polímero puro, atribuindo este efeito à presença de aglomerados que facilitam a propagação de trincas e à maior restrição do movimento das macromoléculas. Em seus ensaios, 5% em massa de NPCC resultou no alongamento da PA6 sendo alterada de 192% para 107%, ou seja, redução de 44%. A boa compatibilidade e adesão entre as duas fases é observada, por meio de MEV, na Figura 26, justificando a perda de ductilidade. Na Figura 27, nota-se que a superfície de fratura do nanocompósito apresenta comportamento mais frágil devido à menor capacidade de deformação do material.

Figura 33 – Efeitos dos parâmetros de processo na deformação na ruptura



Fonte: Autor.

Tabela 21 – Análise estatística dos valores de deformação na ruptura encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	4301,1	0,234264
Vinj	2,0	0,979467
Inc	*295608,4*	*0,000000*
Tmolde x Vinj	90,0	0,862771
Tmolde x Inc	5431,0	0,181923
Vinj x Inc	13,0	0,947603
Tmolde x Vinj x Inc	228,5	0,782997

Fonte: Autor.

4.8 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

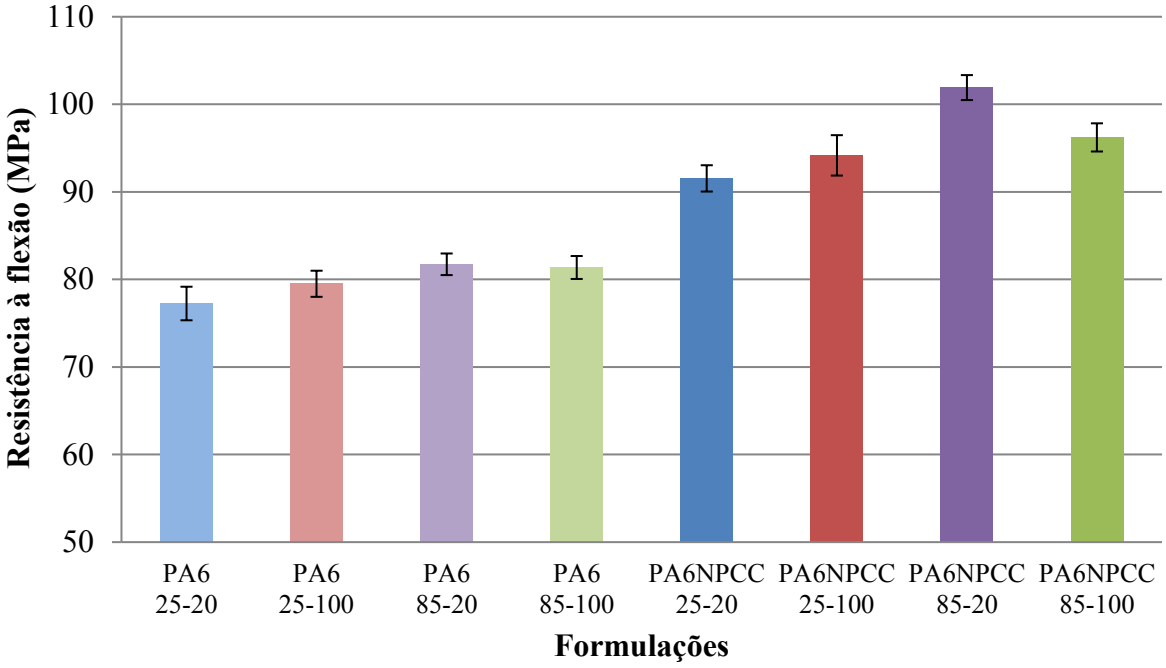
Os ensaios realizados indicaram que os corpos de prova injetados em molde aquecido apresentaram resistência à flexão de 2% até 11% maior comparados aqueles injetados em molde a 25 °C, como demonstram os resultados apresentados na Tabela 22. A Figura 34 também mostra que essa propriedade é elevada com a incorporação do NPCC, com acréscimo percentual entre 18% e 25%. Todas as curvas dos ensaios de flexão podem ser visualizadas no Apêndice E. A tendência de se encontrar maiores valores de resistência à flexão em relação aos valores de resistência à tração para a PA6 também foi observada por Bonse e Molina (2016), Chen S., Chen H. e Hsu (2008) e Kojima et al. (1993).

Tabela 22 – Valores de resistência à flexão encontrados

Formulação	Resistência à flexão média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
1 (PA6 25-20)	77,25	1,92
2 (PA6 25-100)	79,51	1,49
3 (PA6 85-20)	81,73	1,23
4 (PA6 85-100)	81,37	1,31
5 (PA6NPCC 25-20)	91,54	1,50
6 (PA6NPCC 25-100)	94,17	2,31
7 (PA6NPCC 85-20)	101,9	1,4
8 (PA6NPCC 85-100)	96,22	1,61

Fonte: Autor.

Figura 34 – Representação gráfica dos valores de resistência à flexão encontrados



Fonte: Autor.

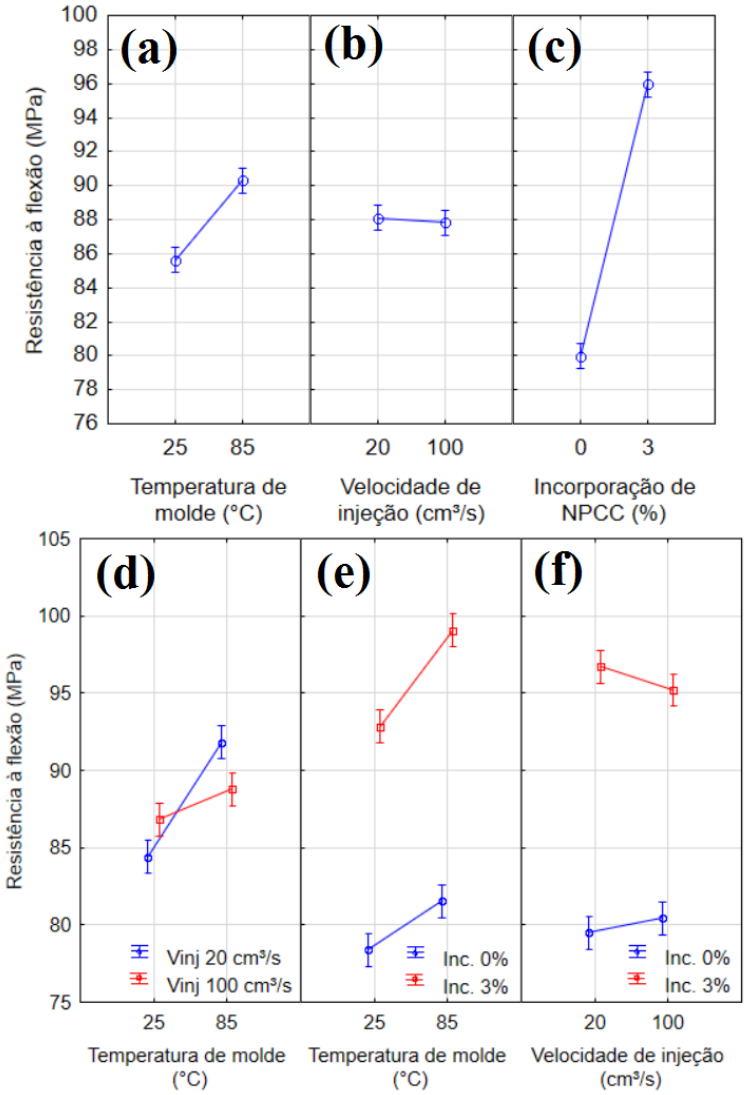
A análise estatística confirma que a velocidade de injeção não é um fator significativo para essa propriedade, como mostra o alto valor p da Tabela 23. Pela alta inclinação da reta no gráfico de efeito da Figura 35, nota-se que a incorporação de NPCC é a variável que mais influi na resistência à flexão (c). Tal como observaram Bonse e Molina (2016), essa propriedade sofre aumento com a presença de $CaCO_3$ na matriz de PA6 devido à menor mobilidade das cadeias poliméricas, que são impedidas pelas partículas rígidas. Os autores notaram aumento de 8% nessa propriedade com a adição de 5% em massa de NPCC. Por meio de MEV, como visto na Figura 26, nota-se que o nanoparticulado apresenta boa adesão e dispersão, justificando o comportamento. Em menor grau, as interações secundárias também são estatisticamente importantes neste estudo (d)(e)(f). O gráfico de efeito da temperatura de molde possui reta com certa inclinação (a), enquanto aquele relacionado a velocidade de injeção tem reta quase na horizontal (b). De acordo com Brydson (1992), o molde relativamente aquecido representa menor taxa de resfriamento, favorecendo uma maior ordenação das macromoléculas. Logo, como o material possui maior grau de cristalinidade, é capaz de suportar maiores tensões de flexão. O aumento dessa propriedade também pode ser justificado pela redução de volumes livres no material, como sugerem os maiores valores de densidade obtidos para moldados na condição de molde a 85 °C.

Tabela 23 – Análise estatística dos valores de resistência à flexão encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	*219,9*	*0,000000*
Vinj	0,9	0,573340
Inc	*2559,2*	*0,000000*
Tmolde x Vinj	*74,7*	*0,000008*
Tmolde x Inc	*23,1*	*0,005971*
Vinj x Inc	*15,3*	*0,022632*
Tmolde x Vinj x Inc	*20,3*	*0,009491*

Fonte: Autor.

Figura 35 – Efeitos dos parâmetros de processo na resistência à flexão



Fonte: Autor.

4.9 MÓDULO ELÁSTICO DE FLEXÃO

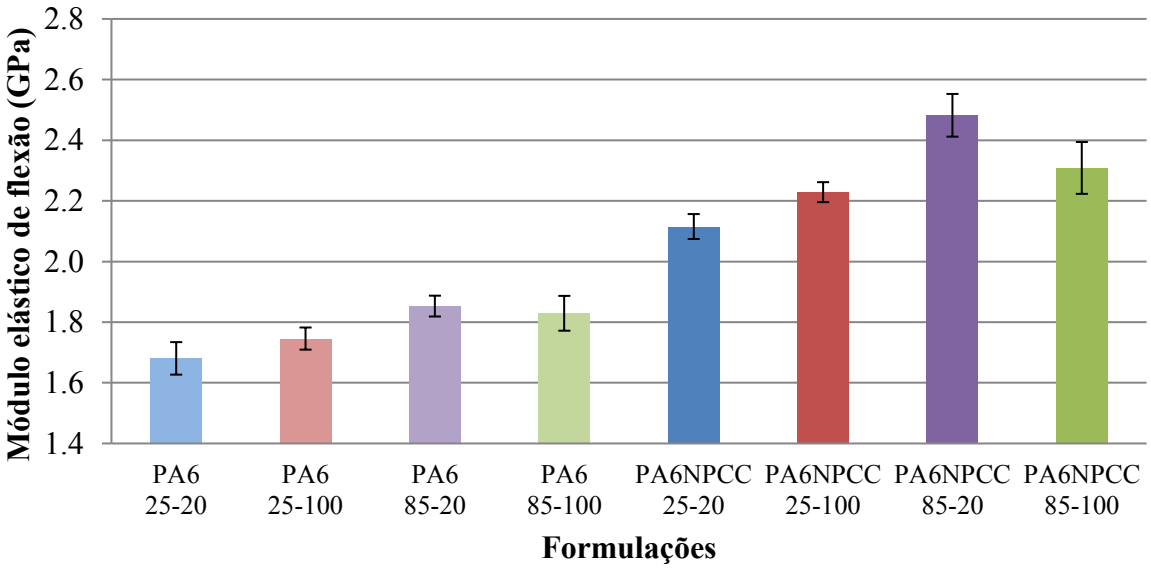
A Tabela 24 mostra que o módulo elástico de flexão a 0,5% de deformação dos corpos de prova com NPCC é maior em relação ao módulo elástico de flexão dos corpos de prova de PA6 pura, chegando a ser entre 26% e 34% superior. Comparado ao processo com molde a 25 °C, nota-se que valores superiores em 4% a 17% são encontrados para essa propriedade quando o molde está aquecido. A mesma tendência pode ser visualizada na Figura 36.

Tabela 24 – Valores de módulo elástico de flexão encontrados

Formulação	**Módulo elástico de flexão médio (GPa)**	**Desvio Padrão (GPa)**
1 (PA6 25-20)	1,68	0,05
2 (PA6 25-100)	1,75	0,04
3 (PA6 85-20)	1,85	0,03
4 (PA6 85-100)	1,83	0,06
5 (PA6NPCC 25-20)	2,12	0,04
6 (PA6NPCC 25-100)	2,23	0,03
7 (PA6NPCC 85-20)	2,48	0,07
8 (PA6NPCC 85-100)	2,31	0,09

Fonte: Autor.

Figura 36 – Representação gráfica dos valores de módulo elástico de flexão encontrados



Fonte: Autor.

Assim como na Tabela 25, nos gráficos de efeito da Figura 37 observa-se que a incorporação de NPCC é o parâmetro mais significativo (c), seguido da temperatura de molde (a) e das interações (d)(e). Estatisticamente, a velocidade de injeção não influencia os valores de módulo elástico de flexão (b). Comparadas às variações da resistência à flexão, notou-se comportamentos similares para as variações do módulo elástico de flexão. Essa propriedade aumenta com a temperatura de molde, já que o material passa a apresentar maior cristalinidade, tal como constataram Chen S., Chen H. e Hsu (2008) na PA6 e em nanocompósitos de PA6 com fluoromica. Também é possível que a injeção em molde relativamente frio elevou o nível de tensões residuais dos moldados. Analogamente, Rouabah, Dadache e Haddaoui (2012) reduziram a rigidez em flexão do PS ao submeterem corpos de prova prensados a têmpera.

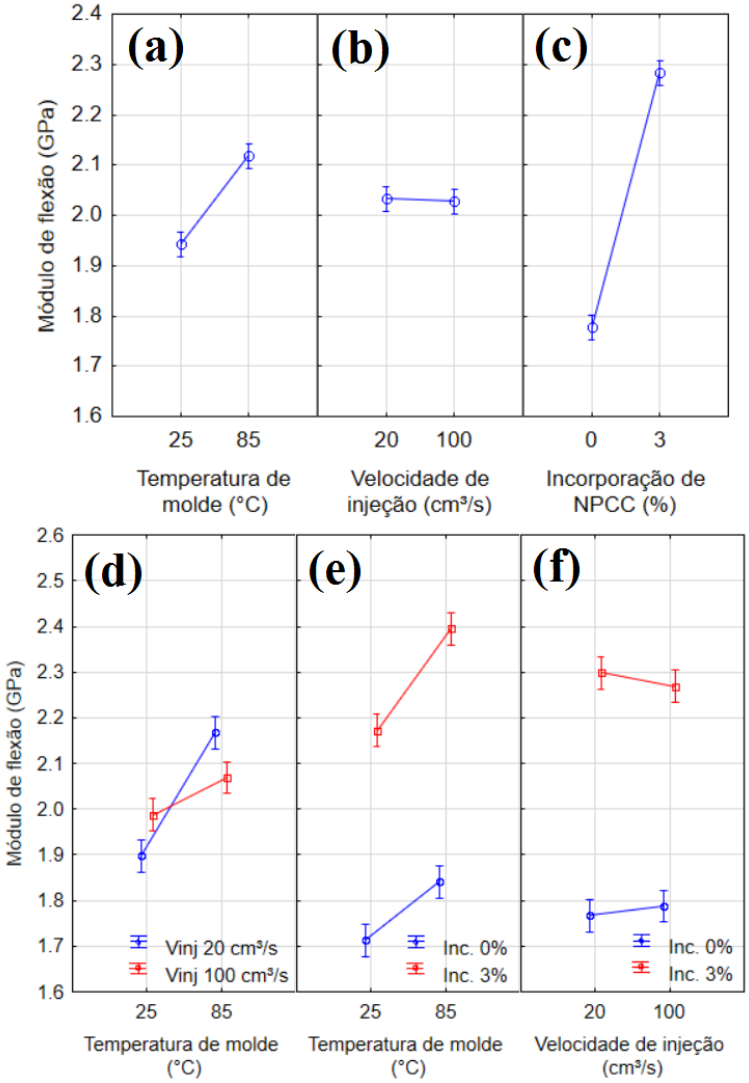
Assim como observaram Bonse e Molina (2016), o NPCC tem efeito positivo na propriedade, sendo mais rígido em flexão comparado à PA6. Em seu trabalho, o módulo elástico de flexão aumentou cerca de 34% com a incorporação de 5% em massa de NPCC na matriz polimérica. Por meio de MEV, observou-se adequada incorporação da carga no polímero, justificando o aumento da propriedade.

Tabela 25 – Análise estatística dos valores de módulo elástico de flexão encontrados

Parâmetros	**Valor SS**	**Valor p**
Tmolde	0,3085	0,000000
Vinj	*0,0002*	*0,788153*
Inc	2,5659	0,000000
Tmolde x Vinj	0,0883	0,000005
Tmolde x Inc	0,0228	0,009219
Vinj x Inc	*0,0065*	*0,149550*
Tmolde x Vinj x Inc	0,0244	0,007197

Fonte: Autor.

Figura 37 – Efeitos dos parâmetros de processo no módulo elástico de flexão



Fonte: Autor.

4.10 TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA

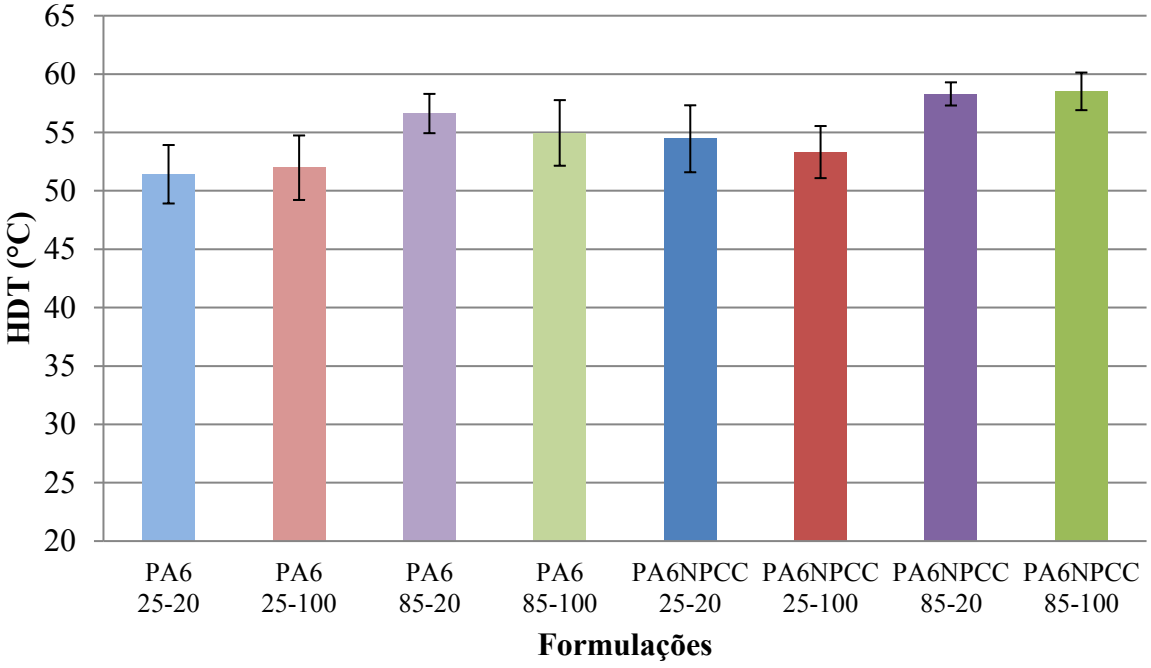
Os valores obtidos por meio dos ensaios de medição da HDT indicam que essa propriedade tende a ser maior no caso do nanocompósito sendo injetado em molde aquecido. Quando a temperatura de molde foi elevada de 25 °C até 85 °C, a HDT aumentou entre 6% e 10%. Já a incorporação de NPCC elevou a propriedade entre 2% e 6%. Mudar o nível da velocidade de injeção não teve efeito sobre o resultado. Observa-se essas tendências na Tabela 26 e na Figura 38.

Tabela 26 – Valores de HDT encontrados

Formulação	HDT média (°C)	Desvio Padrão (°C)
1 (PA6 25-20)	51,4	2,5
2 (PA6 25-100)	52,0	2,8
3 (PA6 85-20)	56,6	1,7
4 (PA6 85-100)	55,0	2,8
5 (PA6NPCC 25-20)	54,5	2,9
6 (PA6NPCC 25-100)	53,3	2,2
7 (PA6NPCC 85-20)	58,3	1,0
8 (PA6NPCC 85-100)	58,5	1,6

Fonte: Autor.

Figura 38 – Representação gráfica dos valores de HDT encontrados



Fonte: Autor.

Tratados em *software* analítico, os dados indicam que a temperatura de molde é o parâmetro mais significativo na variação da HDT, como mostra a Tabela 27. A presença de NPCC também é estatisticamente importante nesta avaliação. De acordo com DeArmitt e Hancock (2003), a HDT está relacionada ao módulo e grau de cristalinidade do compósito. Reforços são comumente adicionados em termoplásticos para melhorar essa propriedade, já

que dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas, permitindo a aplicação do material a temperaturas de serviço mais elevadas. Observa-se este efeito no PP com fibra de vidro, talco ou $CaCO_3$. Além disso, regiões cristalinas colaboram para a transferência de esforços do polímero para a carga, justificando os maiores valores de HDT obtidos para os corpos de prova de PA6NPCC injetados em molde a 85 °C, condição propícia para o aumento do grau de cristalinidade. As amostras injetadas em molde relativamente mais quente apresentaram HDT mais próximas de 60 °C, valor informado por Brydson (1999) para a PA6. Greer, Reaume e Kowalski (2015) também perceberam maior grau de cristalinidade e, consequentemente, maior HDT quanto maior a temperatura do molde em seu estudo relacionado à injeção de peças de poli(sulfeto de p-fenileno). Afinal, uma microestrutura mais compactada tem menor mobilidade molecular, logo o material precisará de mais energia para amolecer. Outra hipótese é discutida por Siegmann, Narkis e Rosenzweig (1979) ao estudarem a HDT de corpos de prova de acrílico produzidos por moldagem por compressão. Obtidos em molde relativamente frio, o material tende a apresentar alto nível de tensões residuais e maior volume livre, que resultam em maiores tensões internas e mobilidade molecular durante o ensaio, respectivamente, causando a redução da temperatura de amolecimento.

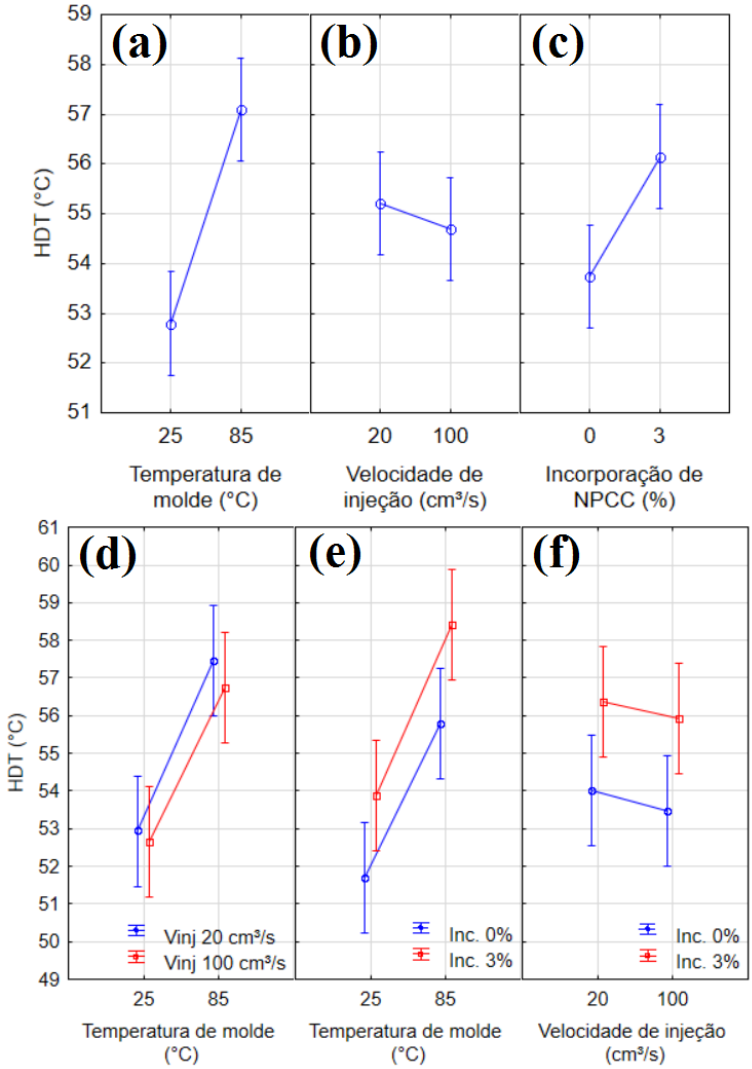
Os demais valores p, assim como os gráficos de efeito da Figura 39, sugerem que a variação da velocidade de injeção (b) e as interações entre os parâmetros (d)(e)(f) foram insignificantes no estudo desta propriedade. Apenas a temperatura de molde (a) e a incorporação de NPCC (c) foram parâmetros importantes para avaliação da HDT.

Tabela 27 – Análise estatística dos valores de HDT encontrados

Parâmetros	**Valor SS**	**Valor p**
Tmolde	*185,3*	*0,000001*
Vinj	2,6	0,487786
Inc	*57,8*	*0,002123*
Tmolde x Vinj	0,5	0,766987
Tmolde x Inc	0,5	0,766987
Vinj x Inc	0,0	0,950514
Tmolde x Vinj x Inc	8,0	0,222519

Fonte: Autor.

Figura 39 – Efeitos dos parâmetros de processo na HDT



Fonte: Autor.

4.11 ÍNDICE DE FLUIDEZ

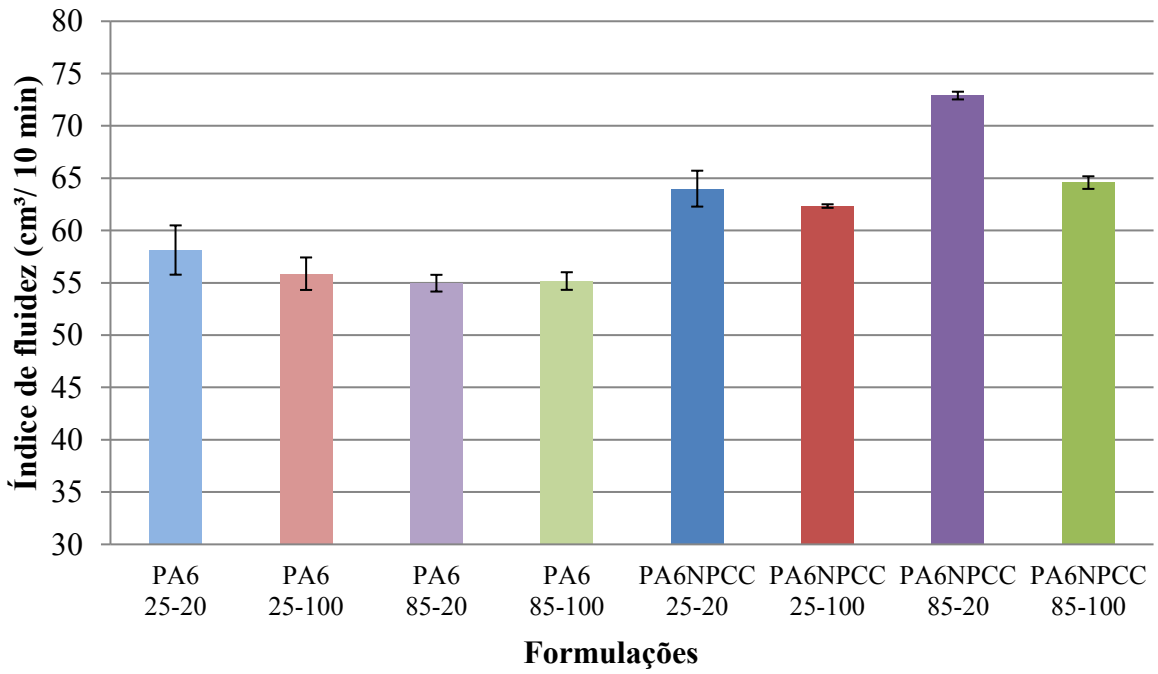
Como mostrado na Tabela 28, os resultados relacionados às medições de MFI de diferentes formulações indicam que existe tendência de se obter um material de 3% a 11% menos fluido quando o valor da velocidade de injeção é ajustado em 100 cm³/s em vez de 20 cm³/s. Este comportamento só não foi observado no caso da PA6 pura sendo injetada em molde aquecido. Os resultados também são vistos na Figura 40 em forma de gráfico. Com o aquecimento do molde, o MFI do nanocompósito aumenta de 4% a 14%. A incorporação de NPCC também influencia essa propriedade, elevando-a de 10% a 33%.

Tabela 28 – Valores de índice de fluidez encontrados

Formulação	Índice de fluidez médio (cm³/10min)	Desvio Padrão (cm³/10min)
1 (PA6 25-20)	58,13	2,36
2 (PA6 25-100)	55,87	1,55
3 (PA6 85-20)	54,96	0,80
4 (PA6 85-100)	55,17	0,84
5 (PA6NPCC 25-20)	64,00	1,72
6 (PA6NPCC 25-100)	62,34	0,17
7 (PA6NPCC 85-20)	72,90	0,37
8 (PA6NPCC 85-100)	64,58	0,60

Fonte: Autor.

Figura 40 – Representação gráfica dos valores de índice de fluidez encontrados



Fonte: Autor.

A análise por meio do *software* Statistica confirma que os três parâmetros estudados tem efeito estatisticamente significativo no MFI, como nota-se na Figura 41 e na Tabela 29. Todas interações são significativas (e)(f), exceto pela interação entre temperatura de molde e velocidade de injeção (d).

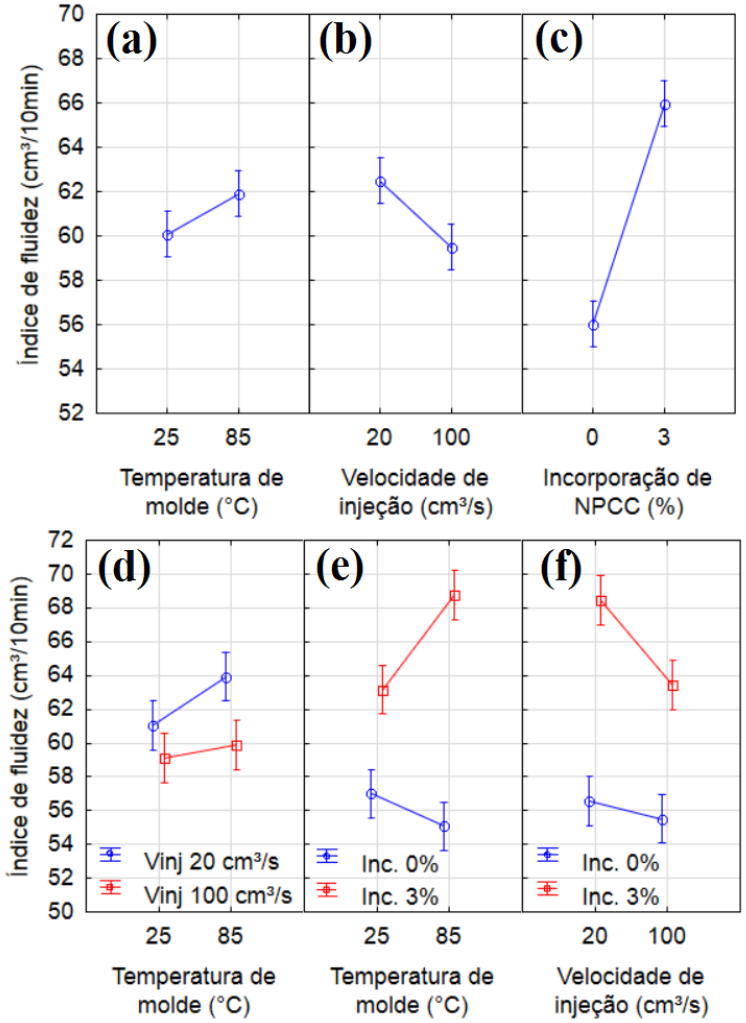
O gráfico de efeito mostra que a propriedade aumenta com a temperatura de molde (a). Aplicando a ANOVA separadamente na PA6 e na PA6NPCC, nota-se que essa tendência só é significativa no caso do polímero com carga. O aumento da temperatura de molde pode estar colaborando para a degradação por meio do mecanismo de cisão das cadeias caracterizado pela "quebra" das macromoléculas, que então escoam com maior facilidade e interagem menos entre si, tornando o material mais fluido. Comparado a um molde relativamente frio, um molde mais aquecido tende a favorecer o aumento do grau de cristalinidade (BRYDSON, 1999). Porém, com a presença de NPCC, o material tem dificuldade de empacotar, formando a fase cristalina menos termicamente estável γ (AGRAWAL; ARAÚJO; MÉLO, 2011).

Foi obtida maior fluidez em amostras injetadas com velocidade de injeção de 20 cm^3/s (b), comportamento que não era esperado. O efeito é desprezível considerando ANOVA aplicada separadamente aos resultados da PA6 e da PA6NPCC. O parâmetro apresenta baixo valor p no planejamento fatorial completo por causa da influência significativa que se observa no caso do nanocompósito injetado em molde a 85 °C. A degradação dos polímeros está associada não apenas às temperaturas do processo, mas também as taxas de cisalhamento (BRYDSON, 1999). Com uma maior velocidade de injeção, espera-se que a degradação seja mais intensa, ocasionando redução de massa molar média e aumento de MFI. Injetar rapidamente também dificulta a saída de ar da cavidade, que acaba sendo comprimido pelo fundido, resultando em queima do polímero devido às altas temperatura e pressão. Doagou-Rad, Islam e Jensen (2017), atribuíram a queda de resistência à tração de suas amostras de PA66 com MWCNT à degradação do polímero causada pela alta taxa de cisalhamento do processamento em alta rotação.

O NPCC atuou como auxiliar de fluxo, apresentando um efeito lubrificante quando incorporado à PA6 (c). Molina (2015) encontrou o mesmo comportamento com a incorporação de 7,5% e 10,0% em massa de NPCC. Com 5%, porém, o autor notou redução de MFI, possivelmente pela restrição da mobilidade das moléculas de PA6. Uma justificativa para o aumento do MFI é o efeito plastificante comumente visto em nanocompósitos, onde as nanocargas reduzem a estabilidade térmica do material e aceleram o processo de degradação, assim como discutido por Moussa et al. (2009), que investigaram as propriedades térmicas e elétricas da PA6NPCC. Avella et al. (2006), por meio de análise termogravimétrica, também perceberam maior degradação da PA6 devido à incorporação de NPCC, atribuindo o fenômeno à menor estabilidade térmica do modificador de superfície. Uma das hipóteses discutidas pelos

autores é que a PA6 passa por hidrólise durante o aquecimento, já que a reação entre o ácido graxo e o $CaCO_3$ resulta em formação de água.

Figura 41 – Efeitos dos parâmetros de processo no índice de fluidez



Fonte: Autor.

Tabela 29 – Análise estatística dos valores de índice de fluidez encontrados

Parâmetros	Valor SS	Valor p
Tmolde	13,21	0,020630
Vinj	36,22	0,001423
Inc	393,53	0,000000
Tmolde x Vinj	4,39	0,136046
Tmolde x Inc	56,32	0,000347
Vinj x Inc	15,71	0,013893
Tmolde x Vinj x Inc	20,79	0,006900

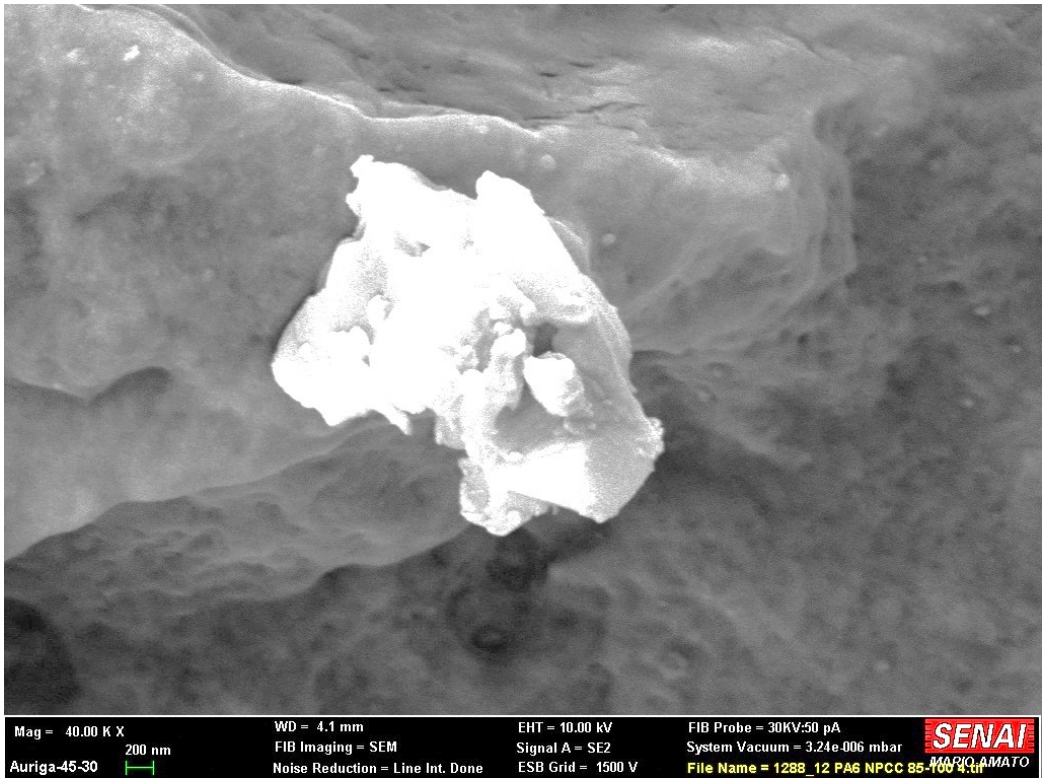
Fonte: Autor.

4.12 MICROESTRUTURA

As micrografias usadas para discutir a influência dos parâmetros de processo e da incorporação de NPCC na microestrutura foram mostradas no item 4.4. Aplicando MEV para observar as superfícies de fratura dos corpos de prova, foi possível notar como os três fatores estudados afetaram a tenacidade do material. Nas discussões realizadas nas subseções anteriores, foi possível relacionar os valores de propriedades com a microestrutura observada.

A Figura 26 indica que, principalmente com velocidade de injeção de 100 cm^3/s, o NPCC foi incorporado à PA6 com um aceitável grau de dispersão e de adesão, possível graças à aplicação de ácidos graxos na superfície da carga e à boa compatibilidade entre as duas fases. Ao estudarem a PA6NPCC, Bonse e Molina (2016) e Avella et al. (2006) também obtiveram sucesso na incorporação. Deve-se salientar, porém, que em algumas regiões da superfície de fratura foram encontrados aglomerados na escala micrométrica, de cerca de 3 µm, tal como o mostrado na Figura 42.

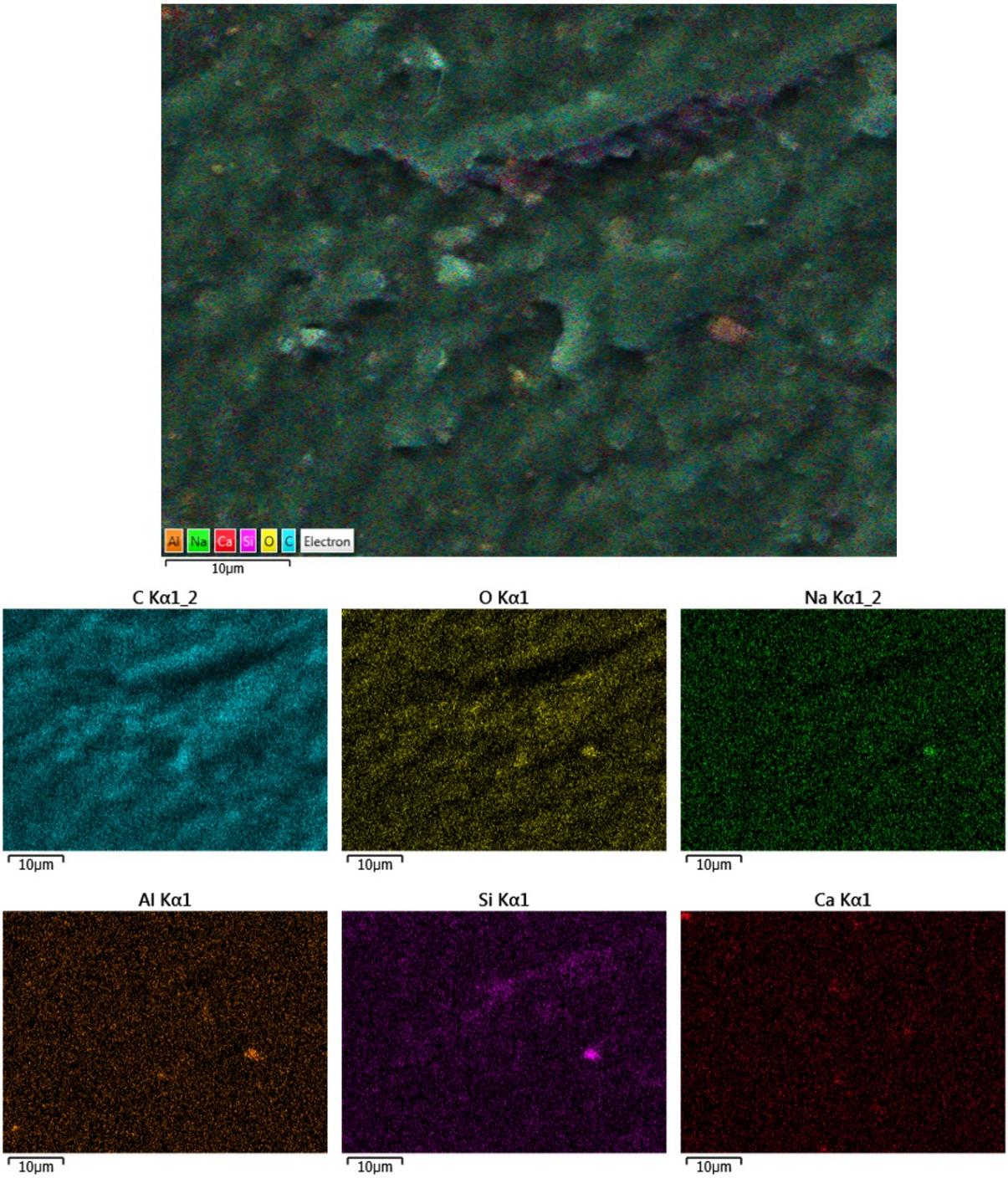
Figura 42 – Micrografia de MEV (40.000x) da formulação PA6NPCC 85-100



Fonte: Autor.

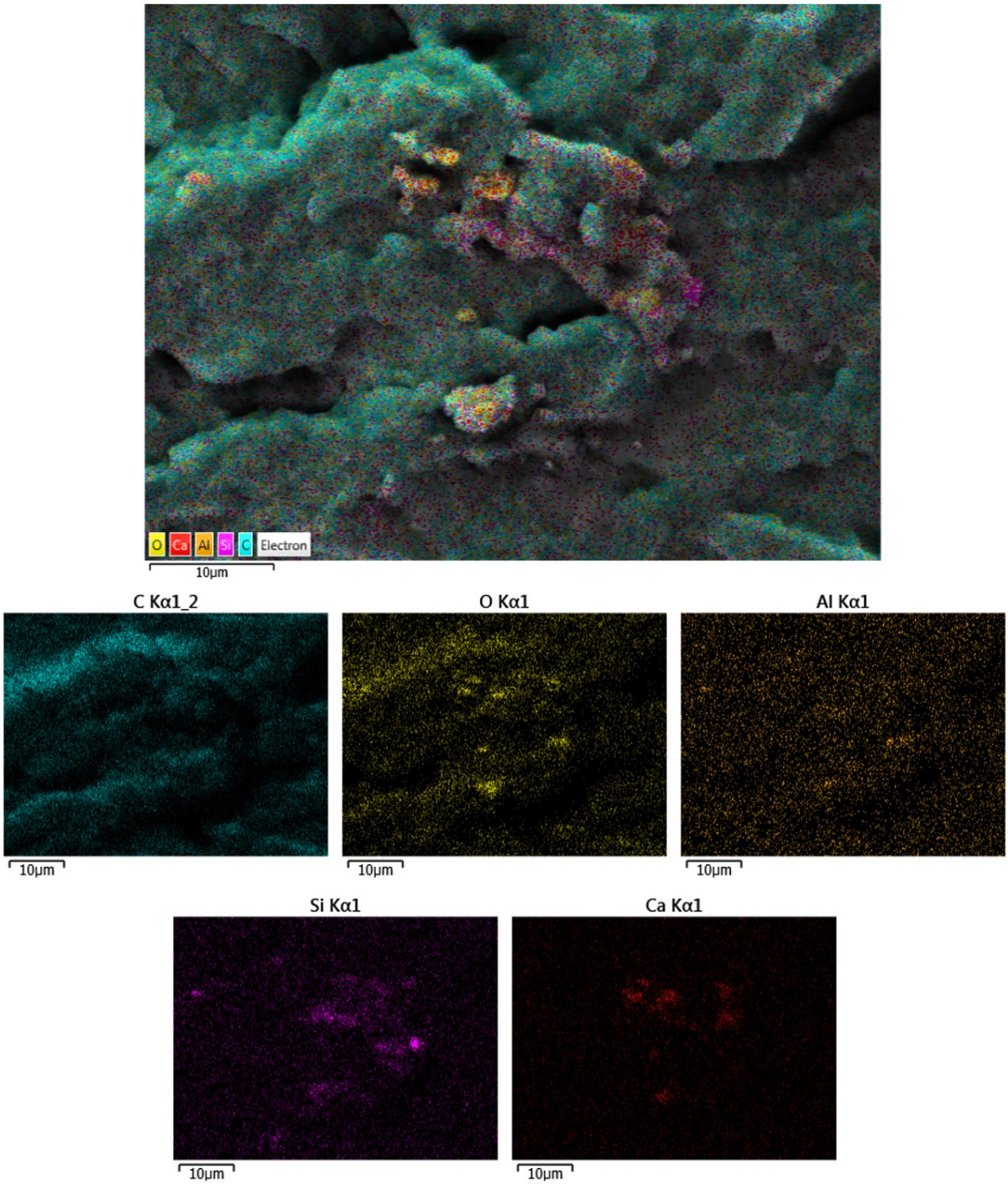
A análise por EDS nos corpos de prova do nanocompósito revelou não apenas regiões ricas em cálcio, elemento associado ao $CaCO_3$, mas também regiões com certo teor de alumínio, silício e sódio, como visto na Figura 43 e na Figura 44 para as formulações PA6NPCC 25-20 e PA6NPCC 85-20, respectivamente. O silício também foi encontrado no NPCC de Eiras e Pessan (2009), que atribuíram esta presença aos resíduos do processo de produção da carga. É possível que o sódio seja resultado do tratamento superficial de estearato de sódio, tal como aplicado no nanoparticulado utilizado por Buasri et al. (2012). Como notaram Lindawati, Mursal e Afdhal (2019), o alumínio e o silício são impurezas comumente detectadas em calcário. A contaminação das amostras e a presença de aditivos na PA6 também são possíveis justificativas.

Figura 43 – Mapeamento de EDS para a formulação PA6NPCC 25-20



Fonte: Autor.

Figura 44 – Mapeamento de EDS para a formulação PA6NPCC 85-20



Fonte: Autor.

4.13 COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 30 e a Tabela 31 apresentam uma compilação dos resultados, mostrando como cada um dos parâmetros e interações influenciaram cada uma das propriedades estudadas. Setas apontadas para cima e para baixo indicam aumento e redução percentuais nos valores médios,

respectivamente. Campos em branco indicam efeito estatisticamente desprezível. As observações na parte inferior da Tabela 30 destacam as diferenças entre os resultados obtidos pelo planejamento fatorial completo e pelo ANOVA considerando apenas um fator. A injeção em molde aquecido colabora para a formação de uma microestrutura mais compactada, isotrópica e com menor nível de tensões residuais. Porém, ocorre aumento do MFI, possivelmente por causa da maior degradação da PA6NPCC. Já a incorporação de carga contribui para menor mobilidade das cadeias poliméricas. Por ser relativamente rígido e apresentar efeito lubrificante na PA6, o $CaCO_3$ eleva os módulos elásticos de tração e flexão, além de tornar o material mais fluido. O nanoparticulado recebe parte dos carregamentos impostos ao polímero sem que haja grande aumento de densidade.

Tabela 30 – Efeitos dos fatores estudados nos valores médios das propriedades

Propriedade	**Efeito ao elevar a**		
	Tmolde de 25 para 85 °C	**Vinj de 20 para 100 °C**	**Inc de 0 para 3%**
Temperatura de fusão			
Grau de cristalinidade	2-17% ↑[1]		
Densidade	0,2-1,2% ↑[2]	0,1-1,2% ↓[1]	0,3-1,5% ↑
Resistência ao impacto	38-60% ↑	10% ↓[1]	12-44% ↓
Resistência à tração	3% ↑[3]		6-18% ↑
Módulo elástico de tração	3-7% ↑[1]		24-32% ↑
Deformação na ruptura			76-83% ↓
Resistência à flexão	2-11% ↑		18-25% ↑
Módulo elástico de flexão	4-17% ↑		26-34% ↑
HDT	6-10% ↑		2-6% ↑
MFI	4-14% ↑[1]	3-11% ↓[4]	10-33% ↑

[1] Efeito observado apenas para a PA6NPCC.
[2] Efeito observado apenas para a PA6 pura.
[3] Efeito observado apenas para a PA6NPCC injetada a 20 cm^3/s.
[4] Efeito observado apenas para a PA6NPCC injetada em molde a 85 °C.

Fonte: Autor.

Tabela 31 – Efeitos das interações entre os fatores nos valores médios das propriedades

Propriedade	**Interações**			
	Tmolde Vinj	**Tmolde Inc**	**Vinj Inc**	**Tmolde Vinj Inc**
Temperatura de fusão				
Grau de cristalinidade	significativo	significativo	significativo	
Densidade				
Resistência ao impacto		significativo	significativo	significativo
Resistência à tração	significativo	significativo	significativo	significativo
Módulo elástico de tração				
Deformação na ruptura				
Resistência à flexão	significativo	significativo	significativo	significativo
Módulo elástico de flexão	significativo	significativo		significativo
HDT				
MFI		significativo	significativo	significativo

Fonte: Autor.

Percebe-se que a presença de carga interage com a temperatura de molde, de forma que a variação em grau de cristalinidade média conforme a cavidade é aquecida é maior no caso do nanocompósito em relação à variação do polímero puro. Existem efeitos que só são significativos para a PA6NPCC, como o aumento de módulo elástico de tração e de MFI com a temperatura de molde. Um molde mais aquecido não gerou moldados com NPCC significativamente mais densos, sendo que essa tendência só foi percebida para a PA6 pura. A redução da resistência ao impacto do nanocompósito com o aumento da velocidade de injeção sugere que essa propriedade é influenciada por defeitos do processo de injeção ou pela degradação da matriz polimérica, que pode ser mais pronunciada por causa da presença de modificadores de superfície com relativamente baixa estabilidade térmica. A menor densidade dos corpos de prova injetados a 100 cm^3/s é um indício de aumento de vazios e volumes livres nos moldados.

Entre todas as propriedades, apenas a resistência ao impacto, o MFI e a densidade foram afetadas pela velocidade de injeção, sendo o comportamento notado significativamente apenas no caso do nanocompósito. O fato é possivelmente justificado pelo comportamento pouco pseudoplástico da PA6, que apresenta um valor n relativamente alto. Quando um material

apresenta valor n, por vezes chamado de fator de potências ou de índice de comportamento do escoamento, próximo de 1, considera-se que este material tem um comportamento reológico similar a um fluido newtoniano, ou seja, que é um material com pouca tendência de ter sua viscosidade alterada em função da variação de taxa de cisalhamento. A curva de um gráfico viscosidade versus taxa de cisalhamento do PVC, por exemplo, apresenta grande inclinação no intervalo de temperaturas de processamento, já que seu índice n é 0,26 a 180 °C. Em comparação, a PA66 tem valor n de 0,66 a 290 °C (OSSWALD; RUDOLPH, 2015). Usando um reômetro capilar, Aalaie et al. (2007) determinaram que o n de dois tipos de PA6 é 0,66 e 0,42 a 240 °C. Como notaram Russell e Beaumont (1980), a PA6 sofre pouca orientação molecular, já que sua baixa viscosidade resulta em baixas tensões de cisalhamento. Além disso, o curto tempo de relaxação do material desfaz qualquer anisotropia em sua microestrutura.

5 CONCLUSÕES

Foram injetados corpos de prova de PA6 pura e PA6 com 3% em massa de NPCC, variando a temperatura de molde em 25 °C e 85 °C e a velocidade de injeção em 20 cm^3/s e 100 cm^3/s, seguindo planejamento experimental 2^3, com o objetivo de investigar a influência dos parâmetros de processo nas propriedades destes materiais.

A incorporação de NPCC foi o fator com efeito mais significativo no desempenho das amostras, seguida da temperatura de molde e da velocidade de injeção. As interações entre os parâmetros também mostraram ser estatisticamente relevantes. Como visto nas micrografias de MEV, foram produzidos compósitos com aceitável grau de dispersão do nanoparticulado e compatibilidade entre fases.

Os resultados oriundos dos ensaios realizados indicam que a resistência ao impacto, a resistência à tração, o módulo elástico de tração, a resistência à flexão, o módulo elástico de flexão, a HDT, o MFI e a densidade aumentam com a temperatura de molde. A micrografia de MEV reforça a hipótese de que a microestrutura, nesta condição, é relativamente mais tenaz. Essa variável de entrada não teve efeito significativo na temperatura de fusão e na deformação na ruptura.

A velocidade de injeção não teve influência na maioria das propriedades estudadas, apesar de notar-se, por meio de MEV, melhor dispersão e menores aglomerados de NPCC na injeção a 100 cm^3/s. Houve redução do MFI com aumento da velocidade de injeção para os corpos de prova injetados em molde a 85 °C. O efeito não era esperado, já que a maior taxa de cisalhamento tende a degradar o material pelo mecanismo de cisão de cadeias. A injeção em condição mais severa também promoveu redução de densidade e de resistência ao impacto. Essas tendências foram observadas apenas para a PA6NPCC.

Comparado ao polímero puro, o nanocompósito apresentou maiores resistências e módulos elásticos de tração e flexão, além de maior HDT, indicando que o NPCC atua como carga reforçante, recebendo parte dos esforços impostos à matriz, além de colaborar no desempenho mecânico do material com sua alta rigidez. Por outro lado, a incorporação prejudica a mobilidade das cadeias poliméricas, justificando as quedas em resistência ao impacto e deformação na ruptura. As imagens de MEV mostram que a superfície de fratura tem comportamento mais frágil para a PA6NPCC em relação à PA6 pura. O NPCC também contribuiu para aumento de densidade e MFI.

Aplicada à área da moldagem por injeção, o planejamento experimental mostrou ser uma ferramenta que auxilia na análise das relações entre as variáveis de entrada e de saída, eliminando a dependência na experiência e intuição do operador para entender o efeito dos parâmetros de processo nas propriedades do moldado, além de reduzir o número de corpos de prova necessários para realizar investigações deste tipo. A ANOVA aplicada junto ao planejamento fatorial completo indicou a existência de algumas tendências que não foram observadas em todos os casos. Por exemplo, o aumento de MFI com a temperatura de molde só ocorreu no caso do nanocompósito.

A temperatura de molde é um parâmetro de injeção que tem efeito significativo nas propriedades do moldado. Transformadores de plástico podem obter produtos mais eficientes apenas ajustando a regulagem da injetora ou o resfriamento/aquecimento do ferramental. Além disso, uma baixa fração em massa de NPCC pode ser usada em aplicações nas quais peças de PA6 devem suportar carregamentos de flexão ou tração, já que a maior área superficial específica da carga em escala nanométrica tende a colaborar para uma grande interação entre as fases e uma alta capacidade de transferência de esforços. Esses acréscimos em propriedades mecânicas são obtidos sem grande aumento de densidade e ainda com um possível efeito lubrificante com potencial de melhorar a processabilidade.

REFERÊNCIAS

AALAIE, J. et al. Study on steady shear, morphology and mechanical behavior of nanocomposites based on polyamide 6. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 46, p. 305-316, Mar. 2007.

AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas com matriz de PA6. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 383-389, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6110. Standard test method for determining the Charpy impact resistance of notched specimens of plastics**. 2018. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D6110>. Acesso em: 6 dez. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638. Standard test method for tensile properties of plastics**. 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D638>. Acesso em: 5 dez. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. ASTM D648. Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position**. 2007. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D648>. Acesso em: 5 dez. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D790. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials**. 2010. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D790>. Acesso em: 5 dez. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. ASTM D3418. Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry**. 2015. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D3418>. Acesso em: 13 abr. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. ASTM D1238. Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer**. 2013. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D1238>. Acesso em: 26 jul. 2018.

ANDRADE, S. **Compósitos 1:** materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências. São Paulo: Associação Brasileira de Materiais Compósitos, 2000.

AVELLA, M. et al. Nylon based nanocomposites: influence of calcium carbonate nanoparticles on the thermal stability. **Macromolecular Symposia**, v. 234, p. 163-169, 2006.

BARTCZAK, Z. Deformation of semicrystalline polymers – the contribution of crystalline and amorphous phases. **Polimery**, v. 62, n. 11-12, p. 785-799, 2017.

BASF. **Ultramid B27 E 01:** polyamide 6. 2014. Disponível em: <http://www.polyrob.net/files/adminpolyrob/fichaTecnica/basf/ultramidNylon6/TDSB27E01.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2019.

BLAINE, R. L. **Thermal applications note**: polymer heats of fusion. 2002. Disponível em: <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf> Acesso em: 05 mar. 2019.

BONSE, B. C.; MOLINA, L. M. Effect of calcium carbonate particle size and content on polyamide 6 processing and properties. **AIP Conference Proceedings 1779**, 030019, 2016.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. 7. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

BUASRI, A. et al. Thermal and mechanical properties of modified $CaCO_3$/PP nanocomposites. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, v. 6, n. 8, p. 689-692, 2012.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CAO, Z. et al. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. **Applied Surface Science**, v. 378, p. 320-329, Ago. 2016.

CAYER-BARRIOZ, J. et al. Microstructure and mechanical behavior of polyamide 66-precipitated calcium carbonate composites: influence of the particle surface treatment. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 100, p. 989-999, Jan. 2006.

CHAWLA, K. K. Micromechanics of composites. In: _____. **Composite materials**. 3. ed. Nova Iorque: Springer Science+Business Media, 2013. cap. 10, p. 338-340.

CHEN, S. C.; CHEN, H. L.; HSU, P. M. Effect of molding condition on mechanical properties of injection molded nylon 6-clay nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 13, p. 1381-1395, 2008.

COSMA, L. Thin wall molding. In: HEIM, H.; POTENTE, H. **Specialized molding techniques**. Nova Iorque: Plastics Design Library, 2001. p. 89-142.

COX, H. W.; MENTZER, C. C. Injection molding: the effect of fill time on properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 26, n. 7, p. 488-498, Abr. 1986.

DEARMITT, C.; HANCOCK, M. Filled thermoplastics. In: ROTHON, R. N. **Particulate-filled polymer composites**. 2. ed. Shropshire: Rapra Technology Limited, 2003. p. 357-383.

DOAGOU-RAD, S.; ISLAM, A.; JENSEN, J. S. Influence of processing conditions on the mechanical behavior of MWCNT reinforced thermoplastic nanocomposites. **Procedia CIRP**, v. 66, p. 1-6, 2017.

DURAKOVIC, B. Design of experiments application, concepts, examples: state of the art. **Periodicals of Engineering and Natural Sciences**, v. 5, n. 3, p. 421-439, Dez. 2017.

EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Research**, v. 12, n. 4, p. 517-522, Nov. 2009.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**. Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FAROTTI, E.; NATALINI, M. Injection molding. Influence of process parameters on mechanical properties of polypropylene polymer. A first study. **Procedia Structural Integrity**, v. 8, p. 256-264, Set. 2017.

FEI, N. C.; MEHAT, N. M.; KAMARUDDIN, S. Practical applications of Taguchi method for optimization of processing parameters for plastic injection moulding: a retrospective review. **ISRN Industrial Engineering**, v. 2013, p. 1-3, Jul. 2013.

FOCUS QUÍMICA. **Produto: Shengke-532**. Disponível em: < http://www.focusquimica.com.br/scripts/produto/produto.asp?idProduto=75&idLinhaProduto=22&stTituloAux=SHENGKE-532>. Acesso em: 04 nov. 2014.

FRITZSCHE, A. K.; PRICE, F. P. Crystallization of polyethylene oxide under shear. **Polymer Engineering and Science**, v. 14, 6, p. 401-412, Jun. 1974.

GEBRANDE, H. Elasticity and inelasticity. In: BEBLO, M. et al. **Physical properties of rocks**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982. p. 33.

GHADAMI, A.; GHADAM, J. Influence of $CaCO_3$ micro- and nano-particles on the structure and properties of Nylon-66. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 47, p. 19-34, Set. 2015.

GNATOWSKI, A. Influence of injection moulding condition and annealing on thermal properties, structure, color and gloss of composite polyamide 6 with glass beads. **Composites Theory and Practice**, 12:2, p. 115-120, Fev. 2012.

GREER, M. R.; REAUME, A.; KOWALSKI, G. The importance of mold temperature on the properties of PPS parts. **Solvay Specialty Polymers Technical Bulletin**, 2015. Disponível em: <https://www.solvay.us/en/binaries/Ryton-PPS-Mold-Temperature-205305.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2019.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing** – materials, processes, and systems. 4. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. p. 287.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos**: projetos e princípios básicos. São Paulo: Artliber, 2004.

HANCOCK, M.; ROTHON, R. N. Principal types of particulate fillers. In: ROTHON, R. N. **Particulate-filled polymer composites**. 2. ed. Shropshire: Rapra Technology Limited, 2003. p. 53-61.

HASTENBERG, C. H. V. et al. The measurement of thermal stress distributions along the flow path in injection-molded flat plates. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, 7, p. 506-515, Abr. 1992.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **01-085-0849 (Calcium carbonate)**. 2019.

JIANG, K. et al. High speed injection molding of high density polyethylene - effects of injection speed on structure and properties. **Chinese Journal of Polymer Science,** v. 29, 4, p. 456-464, 2011.

KAMAL, M. R. Injection molding: introduction and general background. In: KAMAL, M. R.; ISAYEV, A.; LIU, S. **Injection molding**: technology and fundamentals. Cincinnati: Hanser Publications, 2009. p. 3-6.

KEMBLOWSKI, Z.; TORZECKI, J. Determination of the weight-average molecular weight of polyamide-6 on the basis of melt viscosity. **Rheologica Acta**, 22, p. 186-196, 1983.

KOJIMA, Y. et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. **Journal of Materials Research**, 8, 5, p. 1185-1189, Mai. 1993.

LEYVA-PORRAS, C. et al. Effect of molding parameters on Young's modulus of an injection molded low-density polyethylene (LDPE). **Industrial & Engineering Chemistry Research,** 52, 16, p. 5666-5671, Mar. 2013.

LIN, Y; CHAN, C. M. Calcium carbonate nanocomposites. In: GAO, F. **Advances in polymer nanocomposites**: types and applications. Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 55-60.

LINDAWATI, L.; MURSAL, M.; AFDHAL, A. Determination of mineral contents in Meukek marble using XRD and SEM-EDS analysis. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, 506, p. 1-5, 2019.

LU, X.; LIU, T. Polymer/calcium carbonate nanocomposites. In: MAI, Y.; YU, Z. **Polymer nanocomposites**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006. p. 412-439.

LIU, Z. Q. et al. Key properties to understand the performance of polycarbonate reprocessed by injection molding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1393-1400, 2000.

MANRICH, S. Injeção de termoplásticos. In: _____. **Processamento de termoplásticos**: rosca única, extrusão & matrizes, injeção & moldes. São Paulo: Artliber, 2005. cap. 6, p. 277-358.

MICHAELI, W. et al. The injection molding process. In: _____. **Training in injection molding** – a text- and workbook. 2. ed. Munique: Hanser Publishers, 2001. cap. 7, p. 69-86.

MITTAL, V. Polymer nanocomposites technology: an overview. In: _____. **Advances in polymer nanocomposite technology**. Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2010. cap. 1, p. 1-26.

MOLINA, L. M. **Efeito do tamanho de partícula de carbonato de cálcio em poliamida 6:** processamento, propriedades mecânicas e térmicas. 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 17 set. 2015.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Design of experiments with several factors. In: _____. **Applied statistics and probability for engineers**. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2003. cap. 14, p. 505-570.

MORDAL, K.; DOBRAKOWSKI, K.; KWIATKOWSKI, D. Effect of selected injection conditions on the mechanical properties and structure of HDPE. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, 5 (131), p. 93-98, 2018.

MOURAD, A. I. et al. On the injection molding processing parameters of HDPE-TiO2 nanocomposites. **Materials**, 10, 85, p. 1-25, Jan. 2017.

MOUSSA, M. A. et al. Electrical and thermal properties of nylon 6/calcium carbonate composites. **Advances in Polymer Technology**, v. 28, 4, p. 256-266, Dez. 2009.

OSSWALD, T; RUDOLPH, N. Generalized newtonian fluid (GNF) models. In: _____. **Polymer rheology:** fundamentals and applications. Munique: Hanser Publishers, 2015. cap 3, p. 59-99.

PRITCHARD, G. **Plastics additives:** Rapra market report. Shropshire: Rapra Technology Limited, 2005.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RAJESH, J. J. et al. Effect of injection molding parameters on nanofillers dispersion in masterbatch based PP-clay nanocomposites. **Polymer Letters**, v. 6, 3, p. 237-248, 2012.

RIZVI, S. J. A. Effect of injection molding parameters on crystallinity and mechanical properties of isotactic polypropylene. **International Journal of Plastics Technology**, v. 21, 2, p. 404-426, Out. 2017.

ROSATO, Dominick V.; ROSATO, Donald V.; ROSATO, M. G. **Injection molding handbook**. 3. ed. Nova Iorque: Springer Science+Business Media, 2000.

ROUABAH, F.; DADACHE, D.; HADDAOUI, N. Thermophysical and mechanical properties of polystyrene: influence of free quenching. **ISRN Polymer Science**, 1-8, Jan. 2012.

RUSSELL, D. P.; BEAUMONT, P. W. R. Structure and properties of injection-moulded nylon-6. Part 1: Structure and morphology of nylon-6. **Journal of Materials Science**, 15, 197-207, 1980.

SAMBALE, A. K.; SCHÖNEICH, M.; STOMMEL, M. Influence of the processing parameters on the fiber-matrix-interphase in short glass fiber-reinforced thermoplastics. **Polymers**, 9, 221, Jun. 2017.

SEPE, M. **The importance of melt & mold temperature**. Plastics Technology. 2011. Disponível em <https://www.ptonline.com/columns/the-importance-of-melt-mold-temperature>. Acesso em: 18 set. 2017.

SIEGMANN, A.; BUCHMAN, A.; KENIG, S. Residual stresses in polymers I: the effect of thermal history. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, n. 1, p. 40-47, Jan. 1982a.

SIEGMANN, A.; BUCHMAN, A.; KENIG, S. Residual stresses in polymers II: their effect on mechanical behavior. **Polymer Engineering and Science**, v. 21, n. 15, p. 997-1002, Out. 1981.

SIEGMANN, A.; BUCHMAN, A.; KENIG, S. Residual stresses in polymers III: the influence of injection-molding process conditions. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, n. 9, p. 560-568, Jun. 1982b.

SIEGMANN, A.; NARKIS, M.; ROSENZWEIG, N. Softening temperature of glassy polymers as affected by residual stresses. **Polymer Engineering and Science**, v. 19, n. 3, p. 223-225, Fev. 2012.

SILVA, L. M. R. **Resíduo de polietileno reticulado (XLPE) como modificador de impacto em polipropileno.** 2018. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 26 fev. 2018.

SU, K.; LIN, J.; LIN, C. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. **Journal of Materials Processing Technology**, 192-193, p. 532-538, 2007.

TAHO, K. T. **Influência das temperaturas de injeção e de molde nas propriedades físicas e mecânicas de corpos de prova de ABS com a formação de linhas de solda.** 2017. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecatrônica) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Florianópolis, 15 dez. 2017.

VARGAS, C. et al. Analysis and modeling of simulated residual stress of mold injected plastic parts by using robust correlations. **Matéria**, v. 22, 4, Jun. 2017.

WARD, I. M.; SWEENEY, J. Yielding and instability in polymers. In: _____. **Mechanical properties of solid polymers**. 3. ed. Reino Unido: John Wiley & Sons, 2013. cap. 12, p. 319-378.

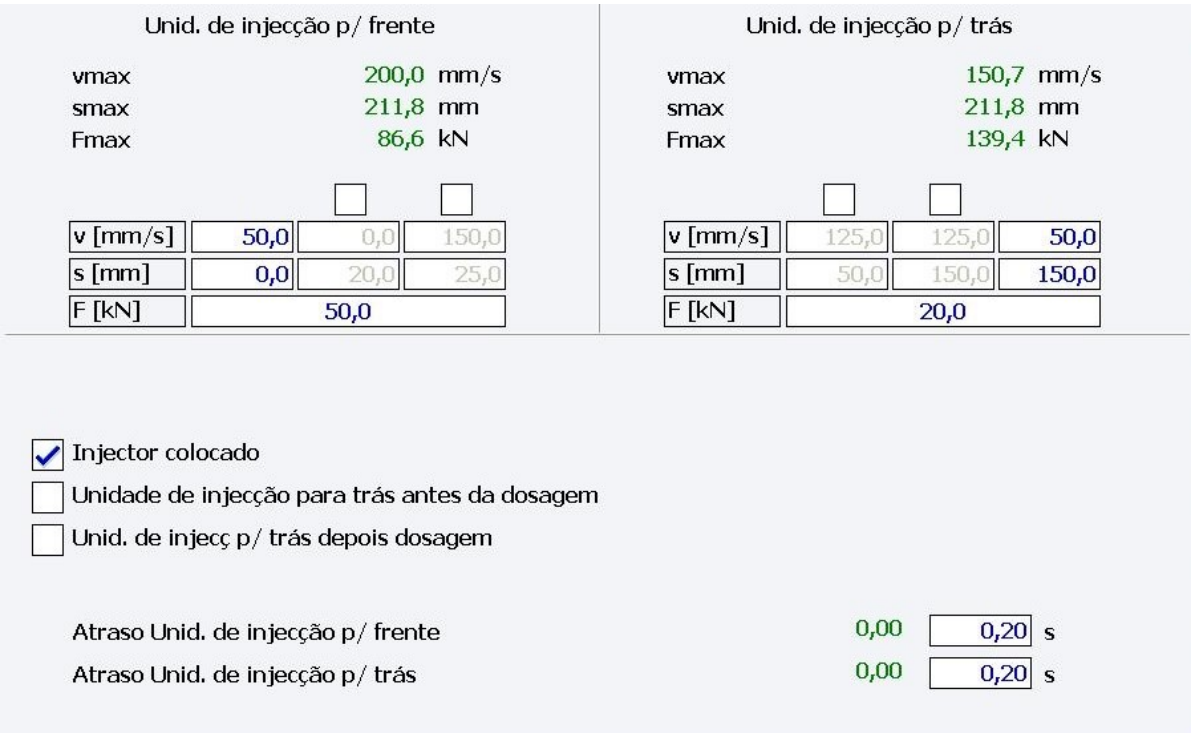
WANG, Q. et al. Effect of process parameters on repeatability precision of weight for microinjection molding products. **Advances in Polymer Technology**, p. 1-8, Jun. 2019.

WEGRZYN, M. et al. The influence of injection molding parameters on electrical properties of PC/ABS-MWCNT nanocomposites. **Journal of Applied Polymers**, v. 130, 3, p. 2152-2158, Mai. 2013.

ZHOU, Q. et al. Substrate effects on the surface properties of nylon 6. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 115-120, Mai. 2013.

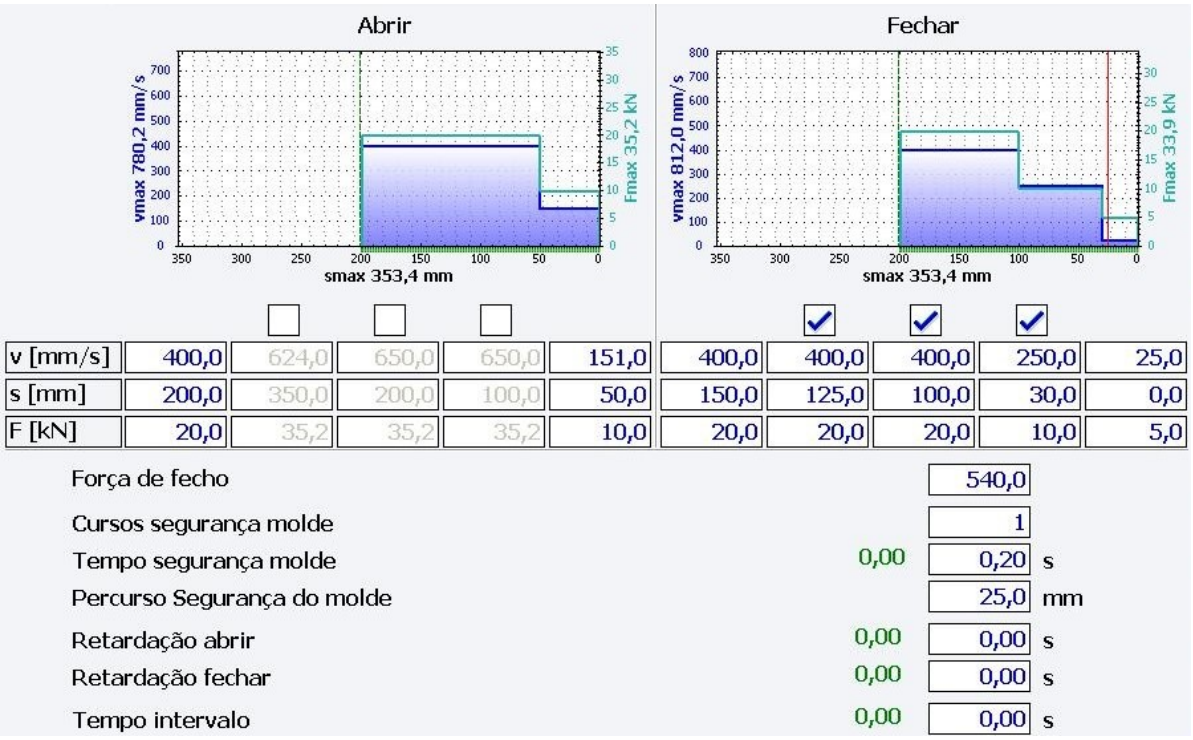
APÊNDICE A – CONFIGURAÇÃO DA INJETORA

Figura 45 – Configuração da injetora (avanço e recuo da unidade de injeção)



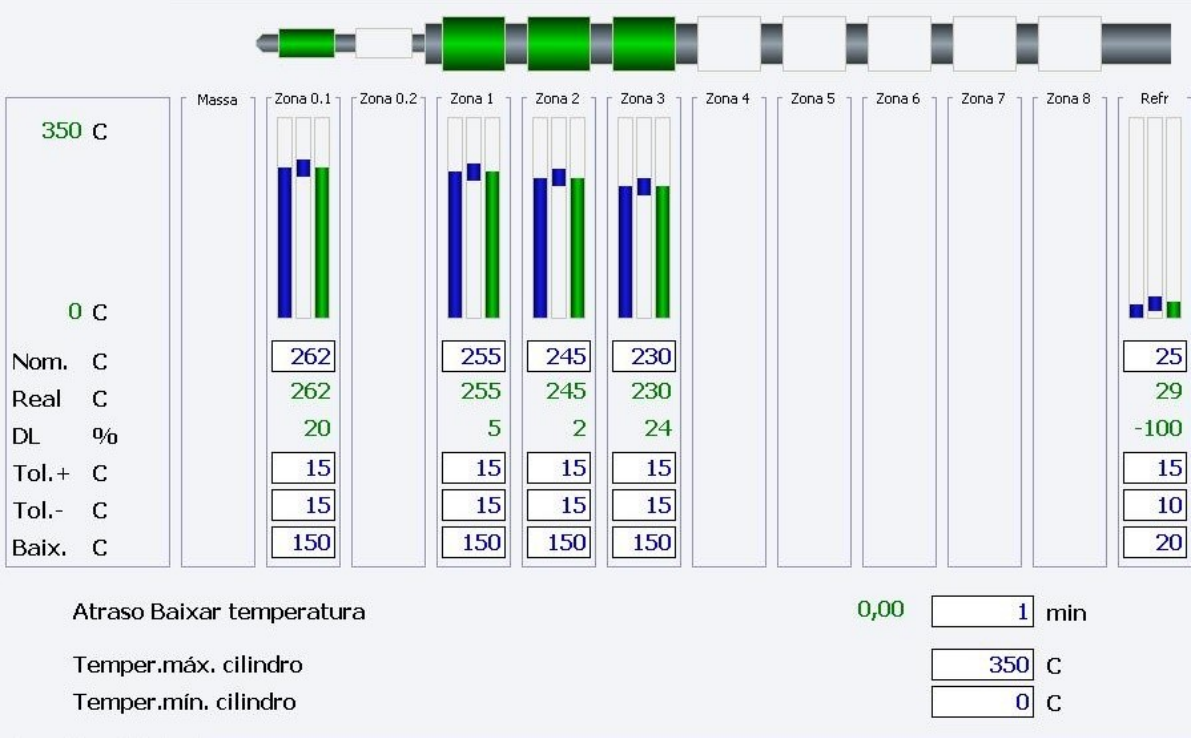
Fonte: Autor.

Figura 46 – Configuração da injetora (unidade de fechamento)



Fonte: Autor.

Figura 47 – Configuração da injetora (temperaturas)

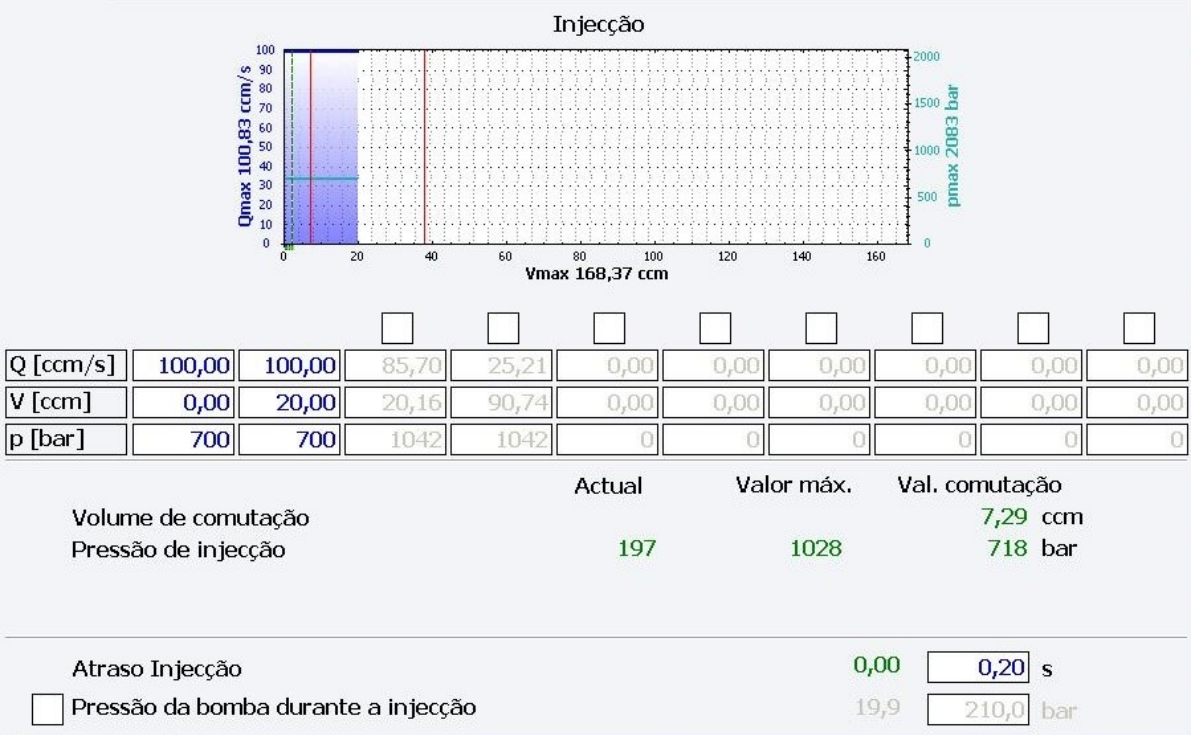


Fonte: Autor.

Figura 48 – Configuração da injetora (recalque)

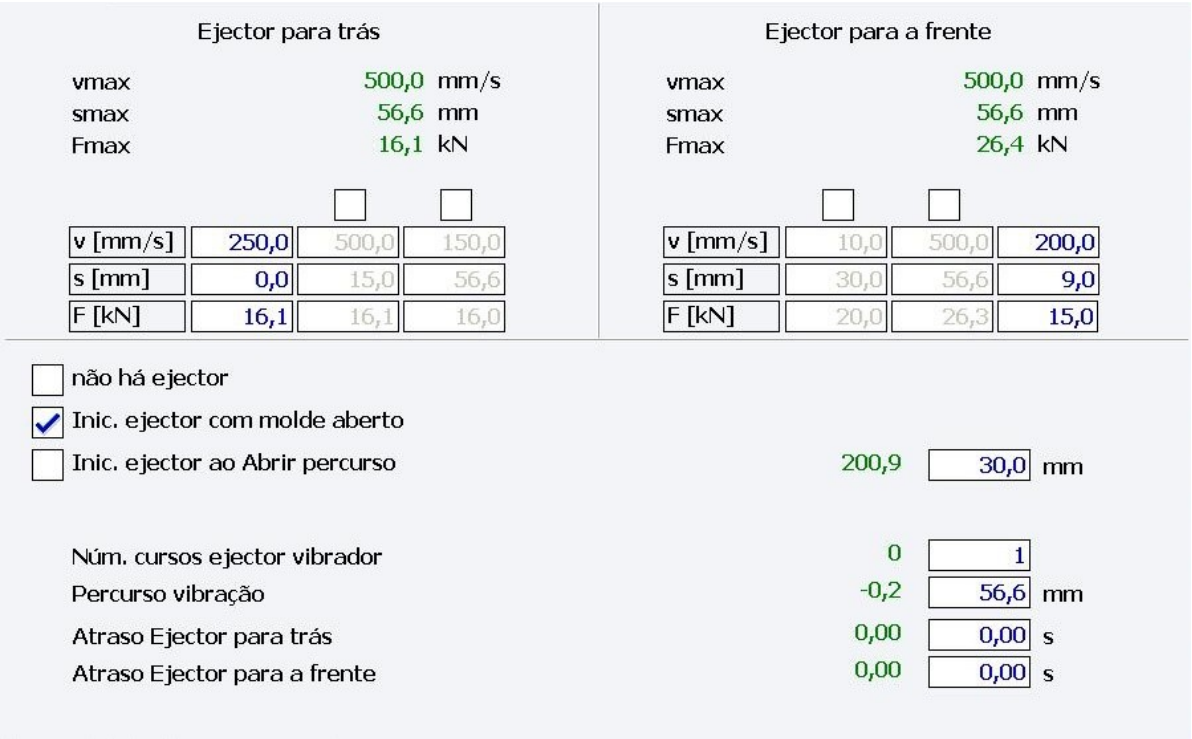
Fonte: Autor.

Figura 49 – Configuração da injetora (injeção)



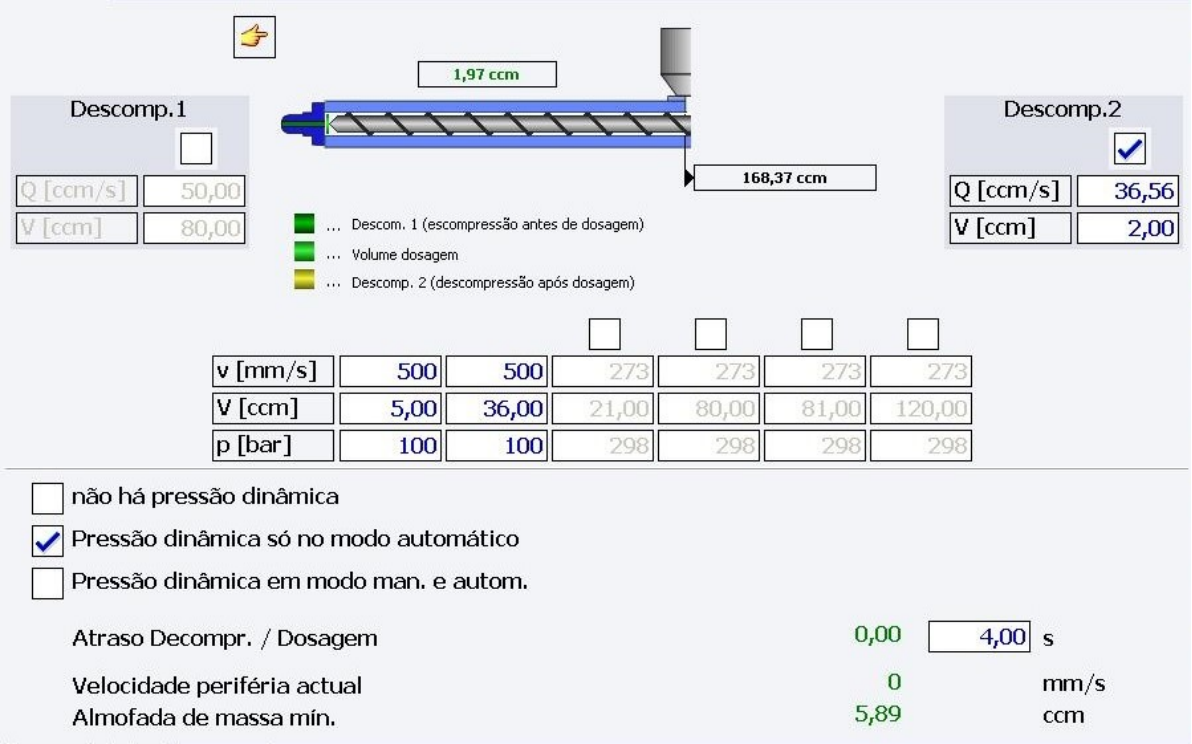
Fonte: Autor.

Figura 50 – Configuração da injetora (extração)



Fonte: Autor.

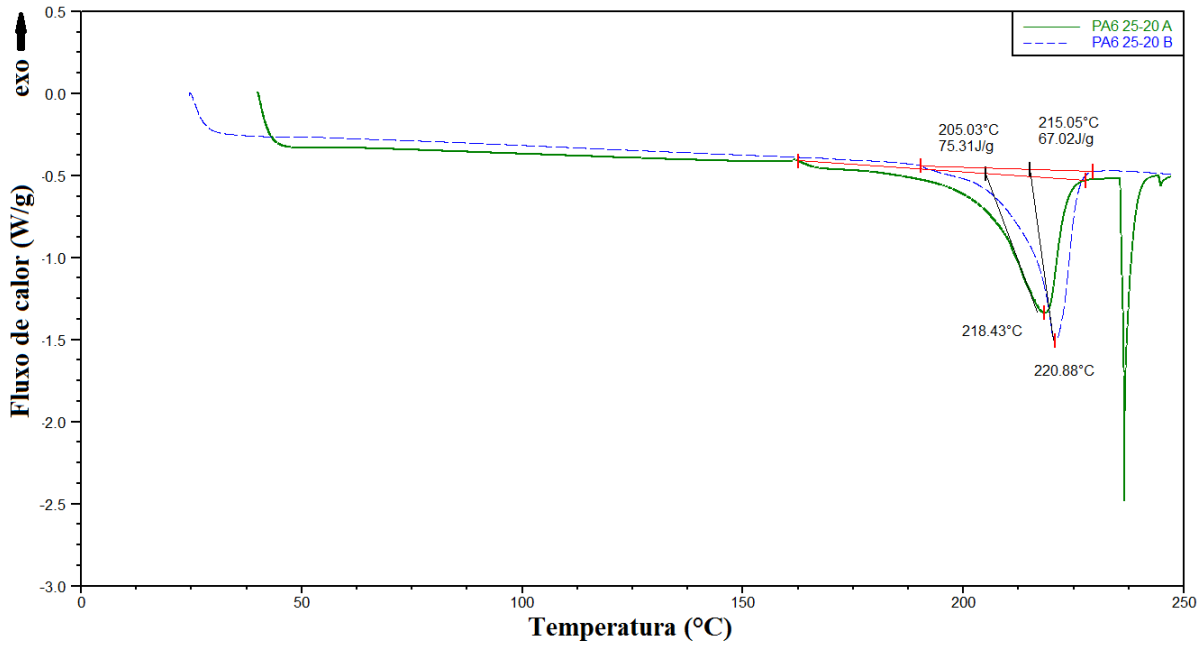
Figura 51 – Configuração da injetora (dosagem)



Fonte: Autor.

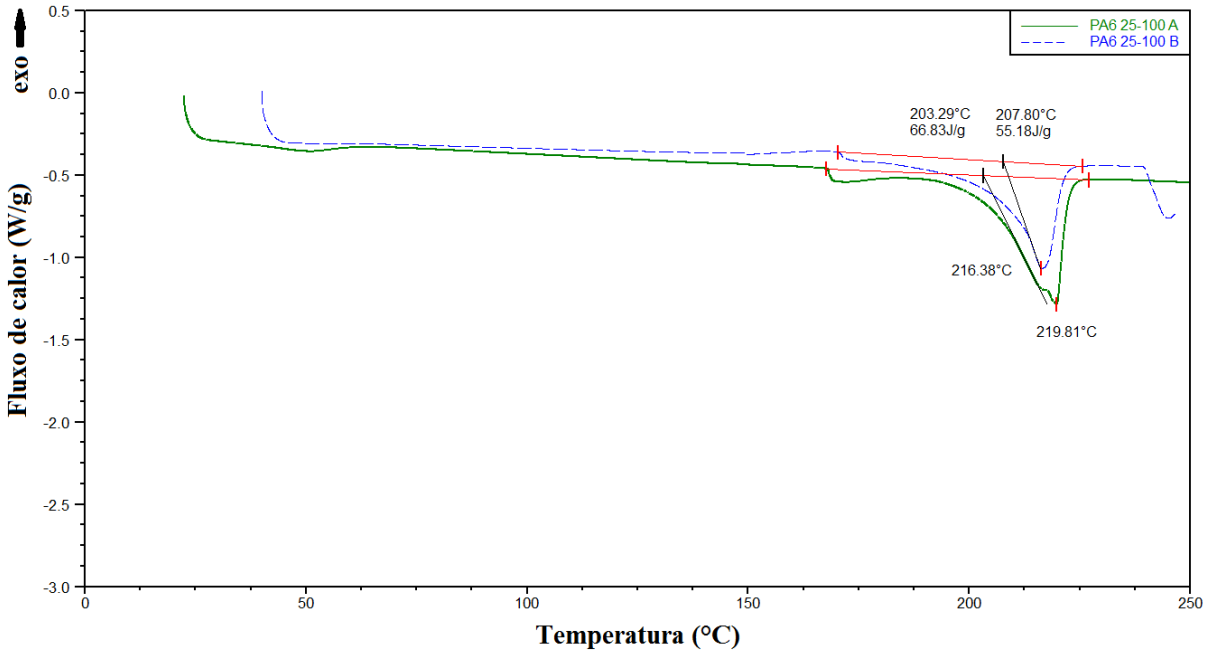
APÊNDICE B – TERMOGRAMAS DE DSC

Figura 52 – Termogramas de DSC da formulação PA6 25-20



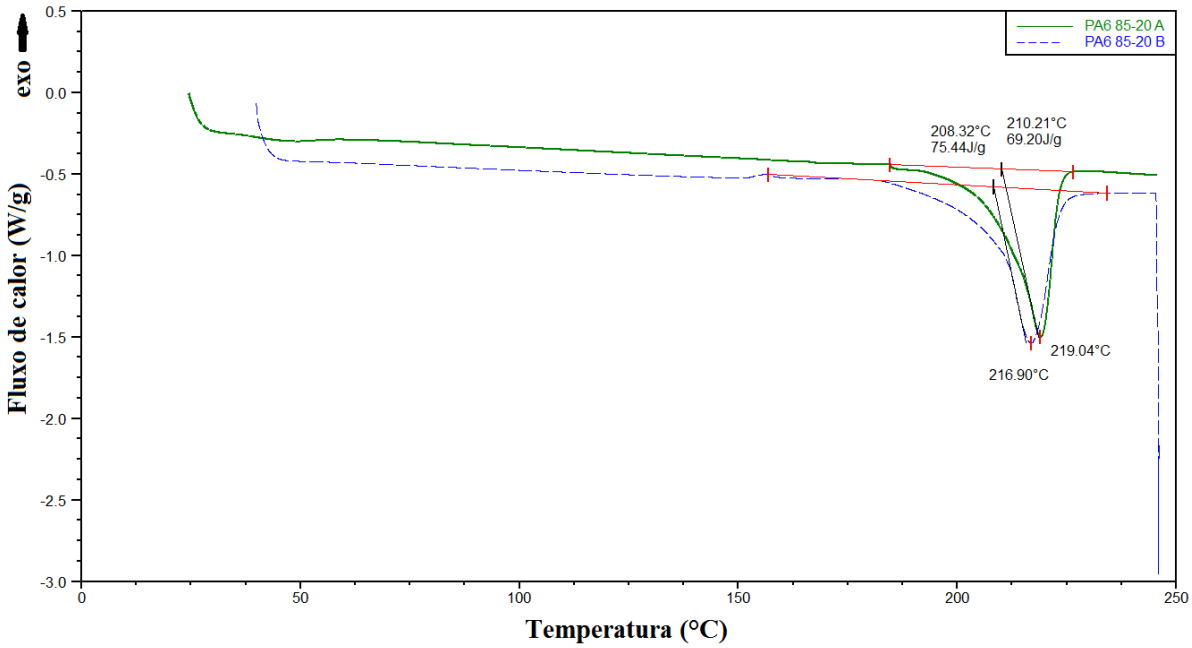
Fonte: Autor.

Figura 53 – Termogramas de DSC da formulação PA6 25-100



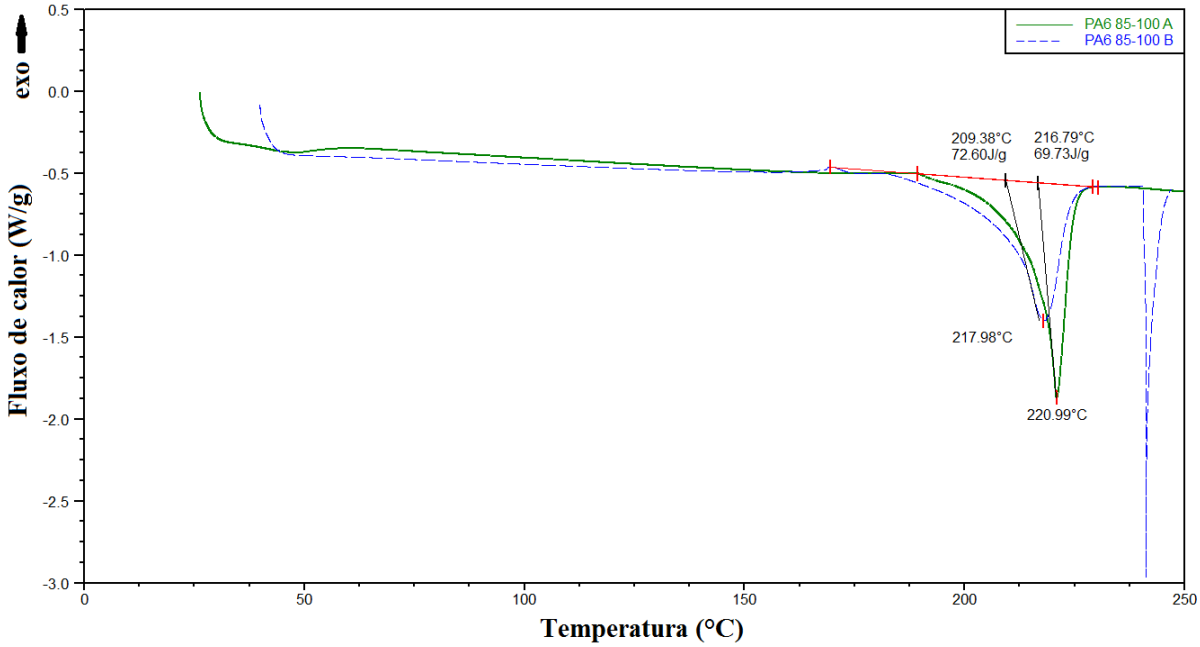
Fonte: Autor.

Figura 54 – Termogramas de DSC da formulação PA6 85-20



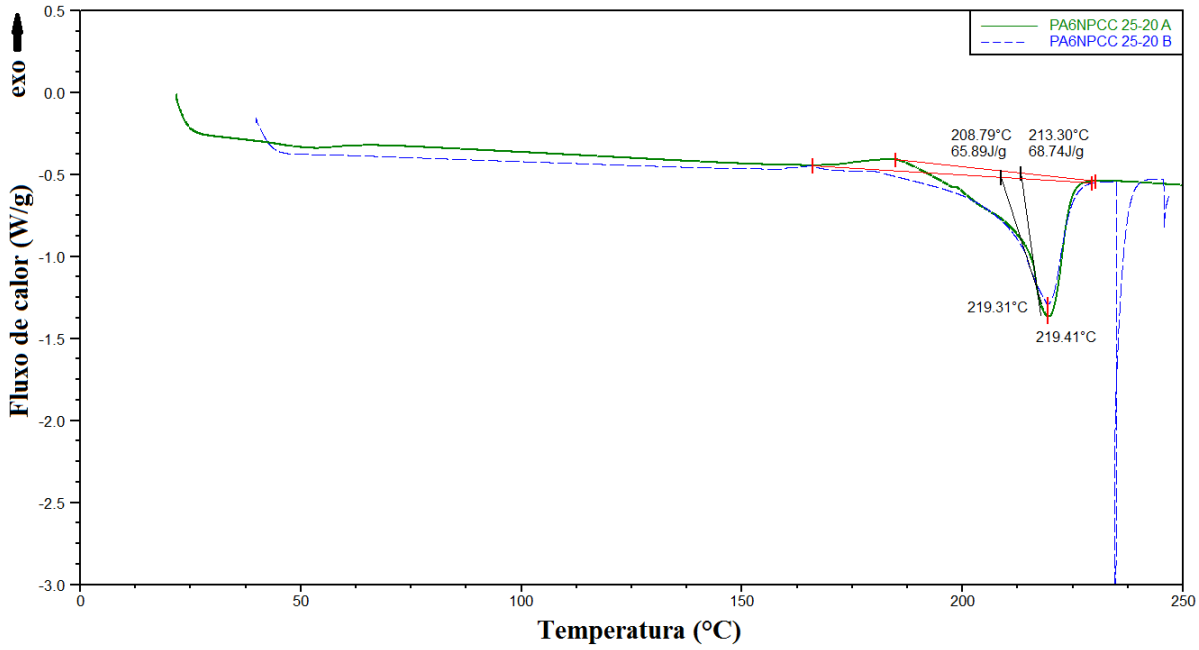
Fonte: Autor.

Figura 55 – Termogramas de DSC da formulação PA6 85-100



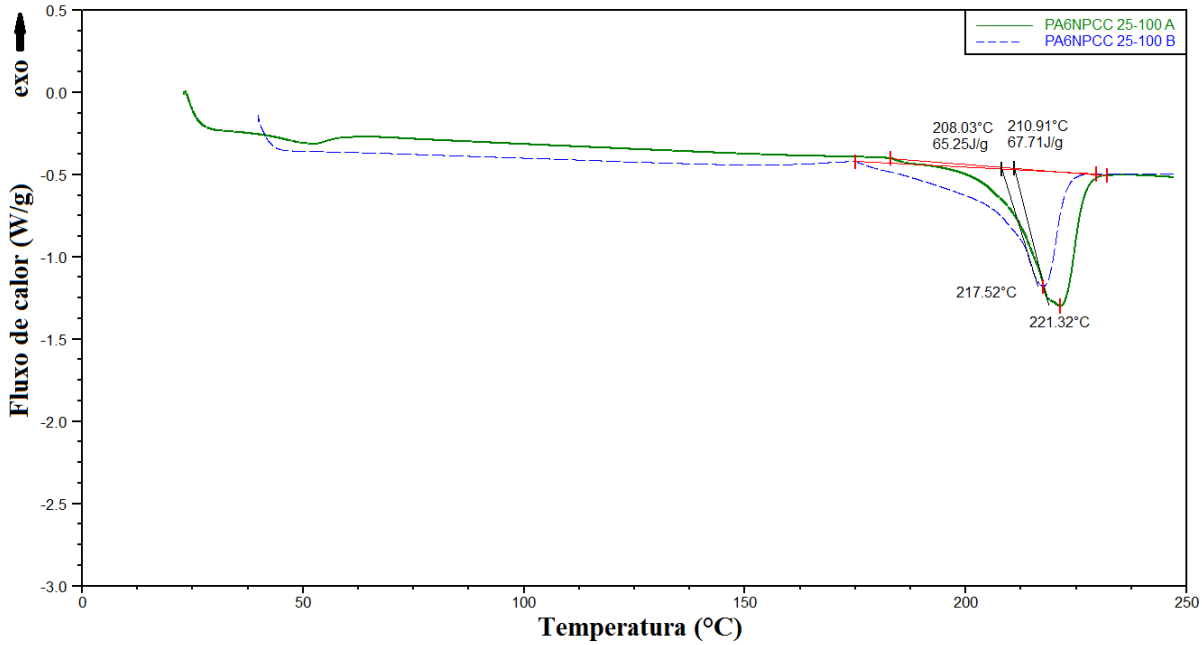
Fonte: Autor.

Figura 56 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 25-20



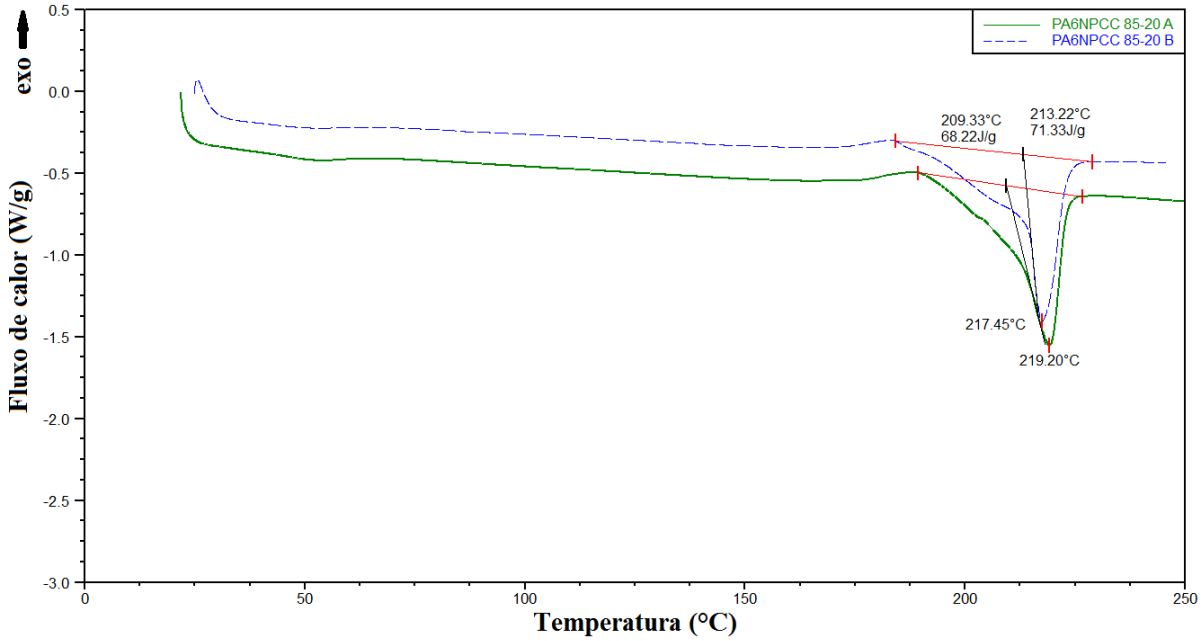
Fonte: Autor.

Figura 57 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 25-100



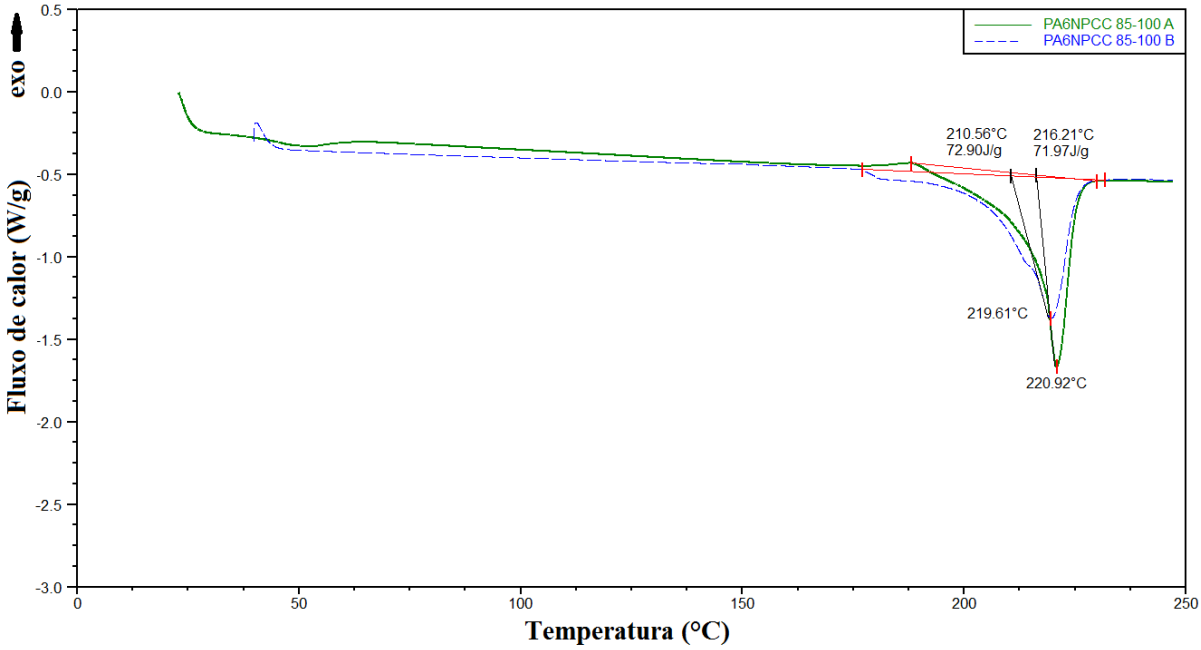
Fonte: Autor.

Figura 58 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 85-20



Fonte: Autor.

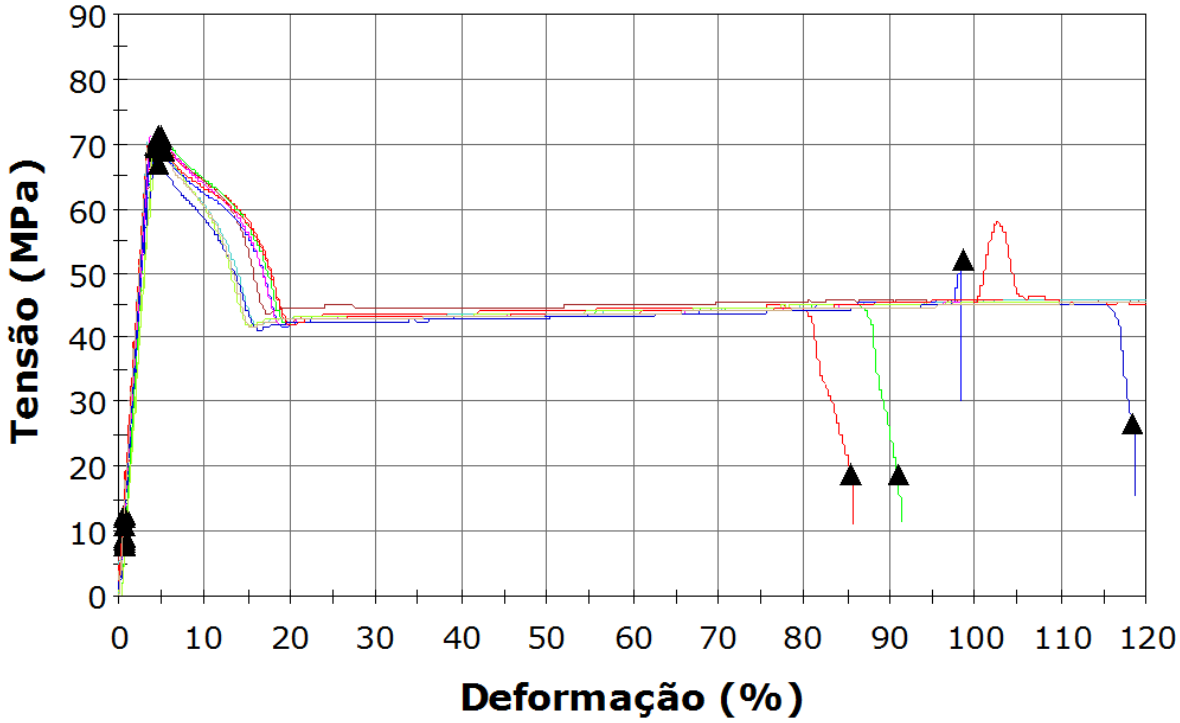
Figura 59 – Termogramas de DSC da formulação PA6NPCC 85-100



Fonte: Autor.

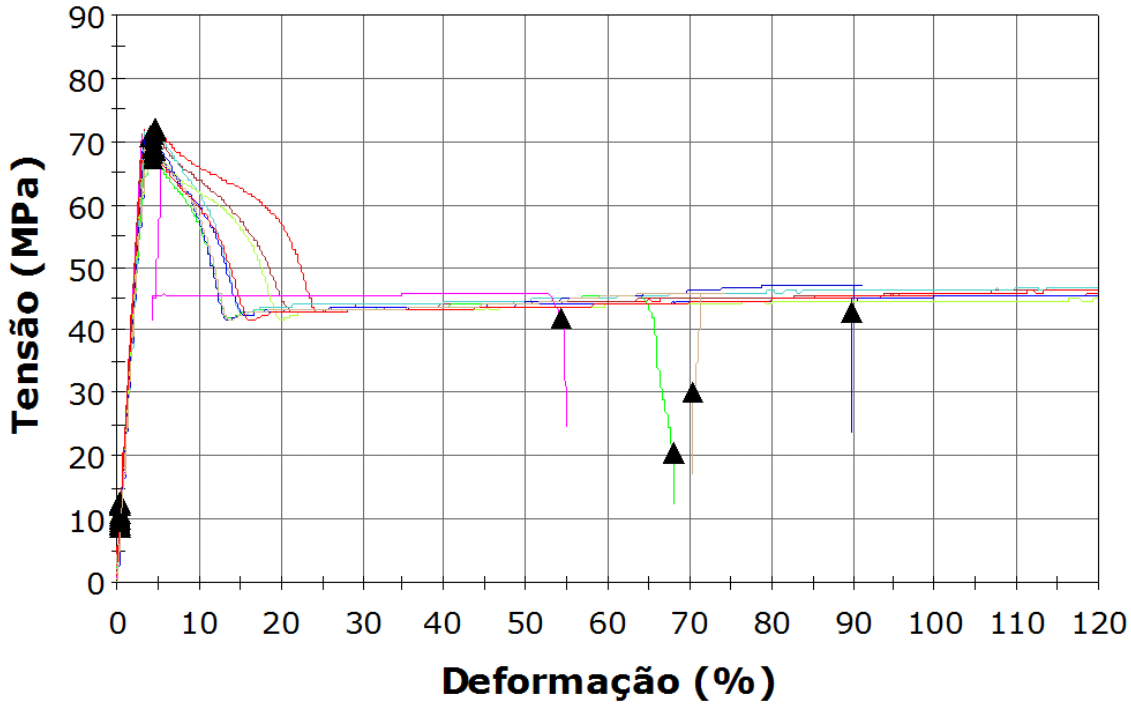
APÊNDICE C – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO CONVENCIONAL (500%)

Figura 60 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-20, extensômetro 500%)



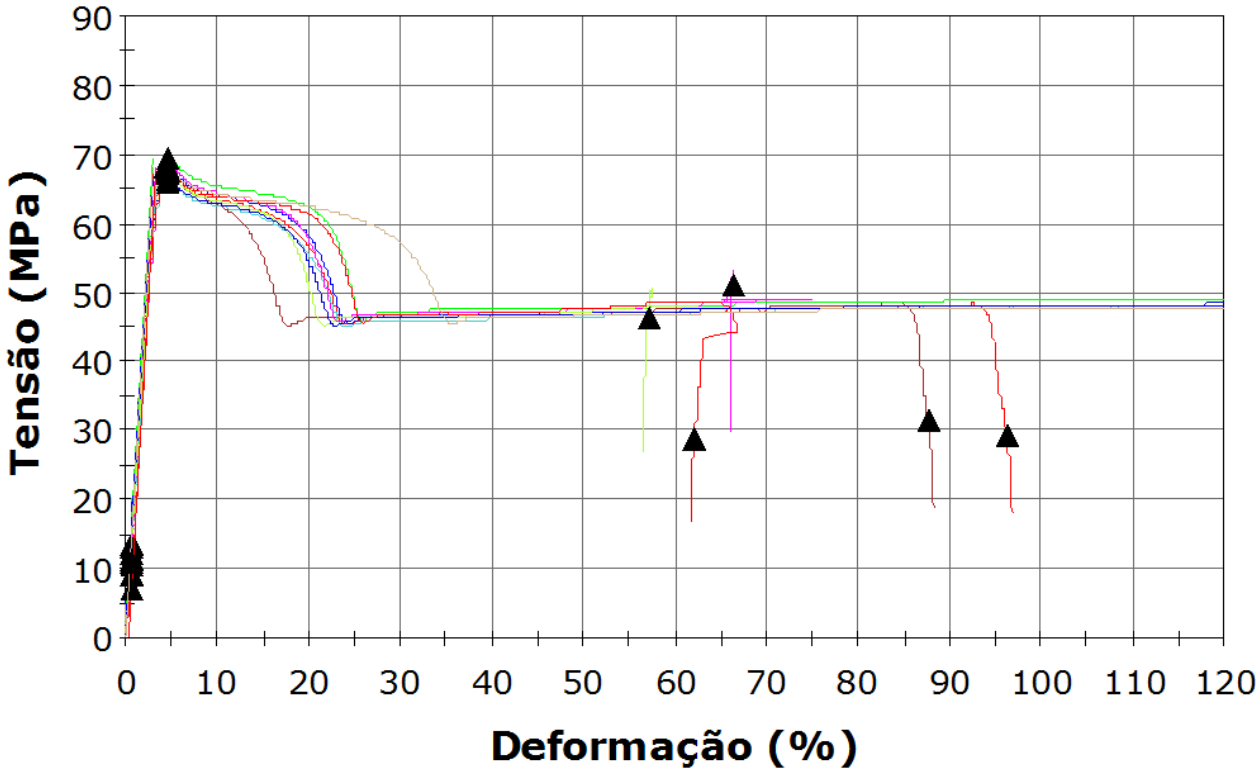
Fonte: Autor.

Figura 61 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-100, extensômetro 500%)



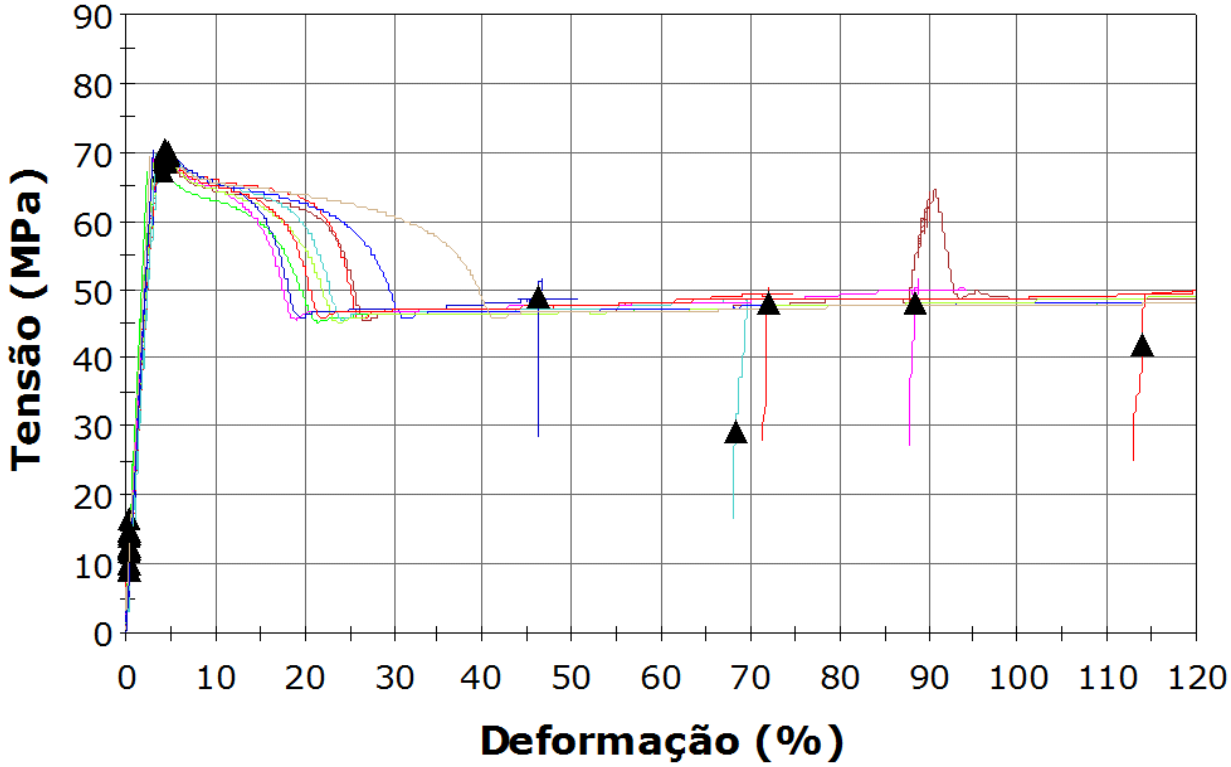
Fonte: Autor.

Figura 62 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-20, extensômetro 500%)



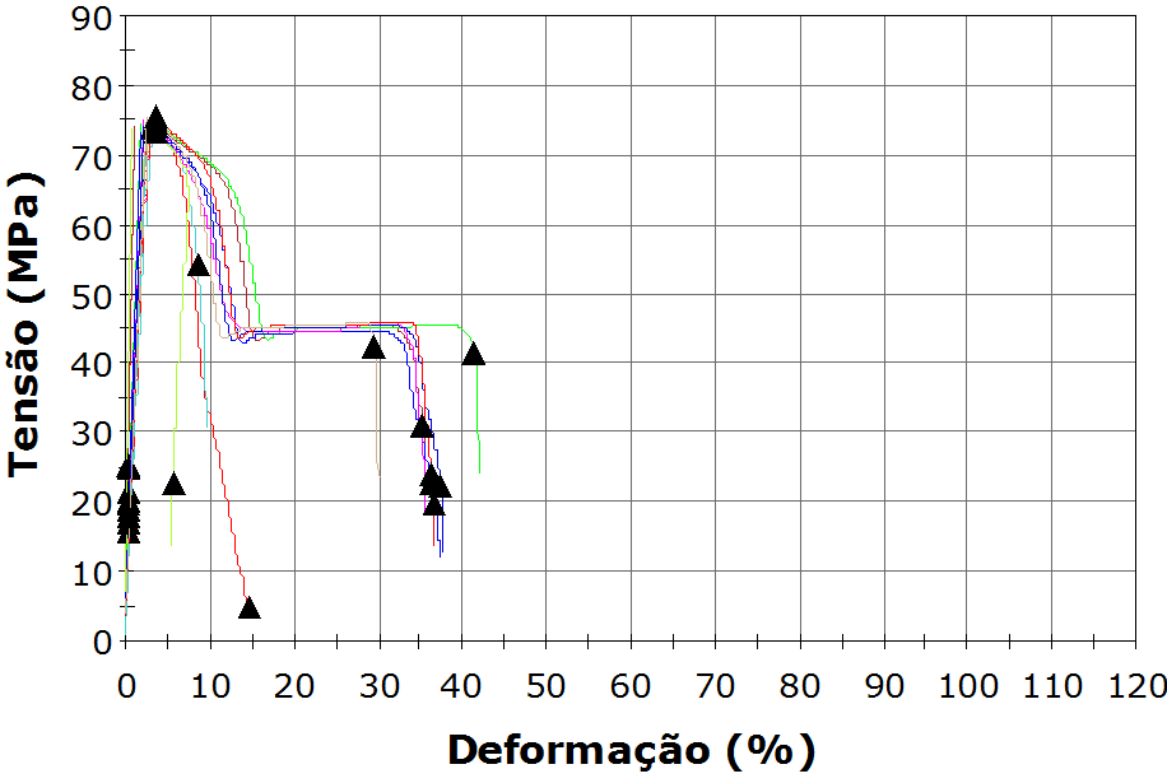
Fonte: Autor.

Figura 63 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-100, extensômetro 500%)



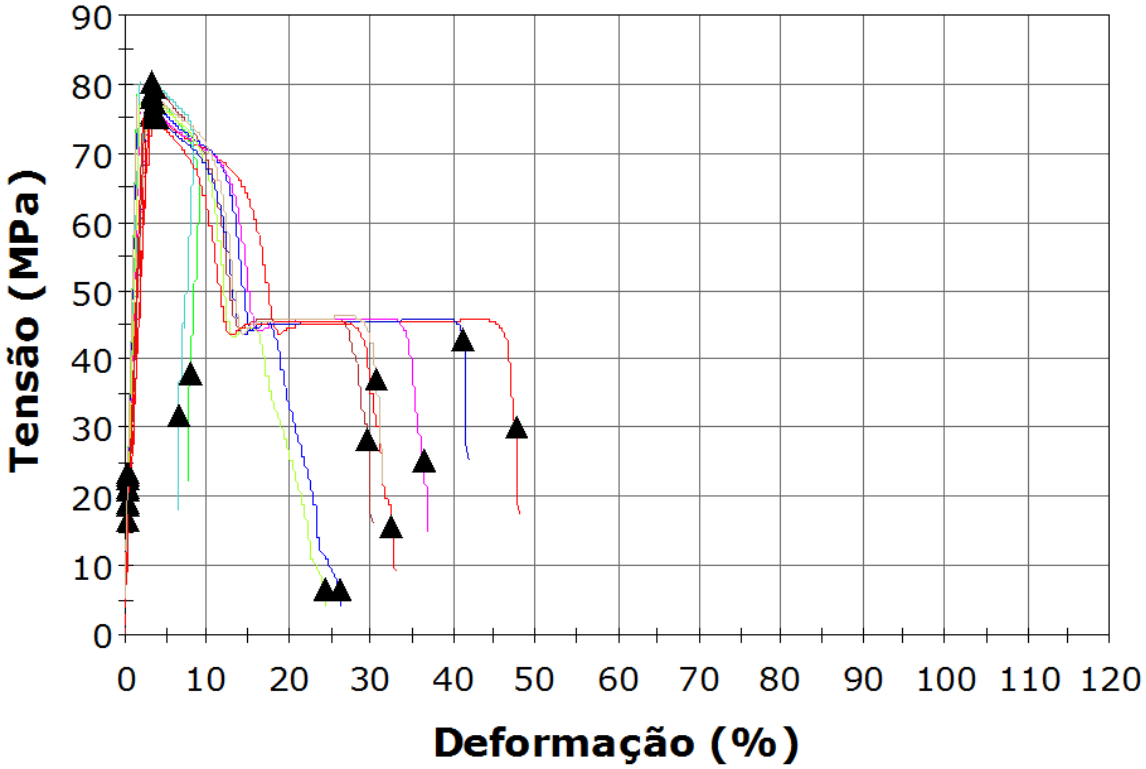
Fonte: Autor.

Figura 64 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-20, extensômetro 500%)



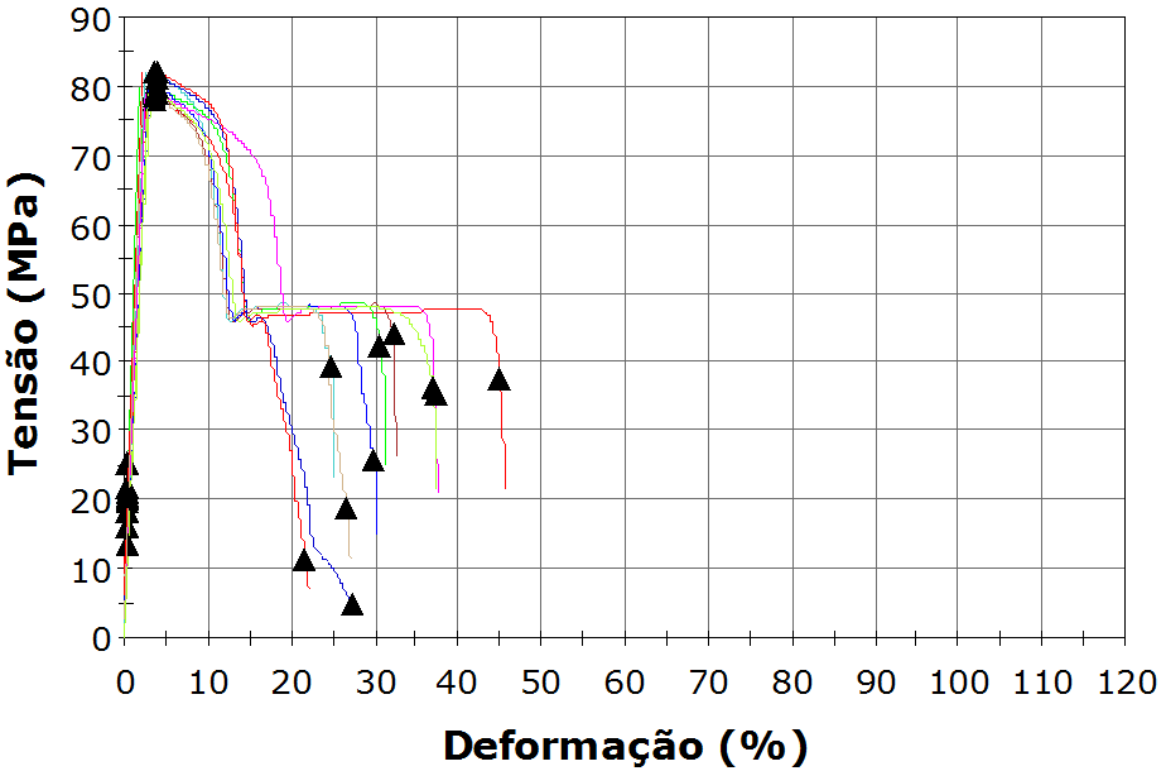
Fonte: Autor.

Figura 65 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-100, extensômetro 500%)



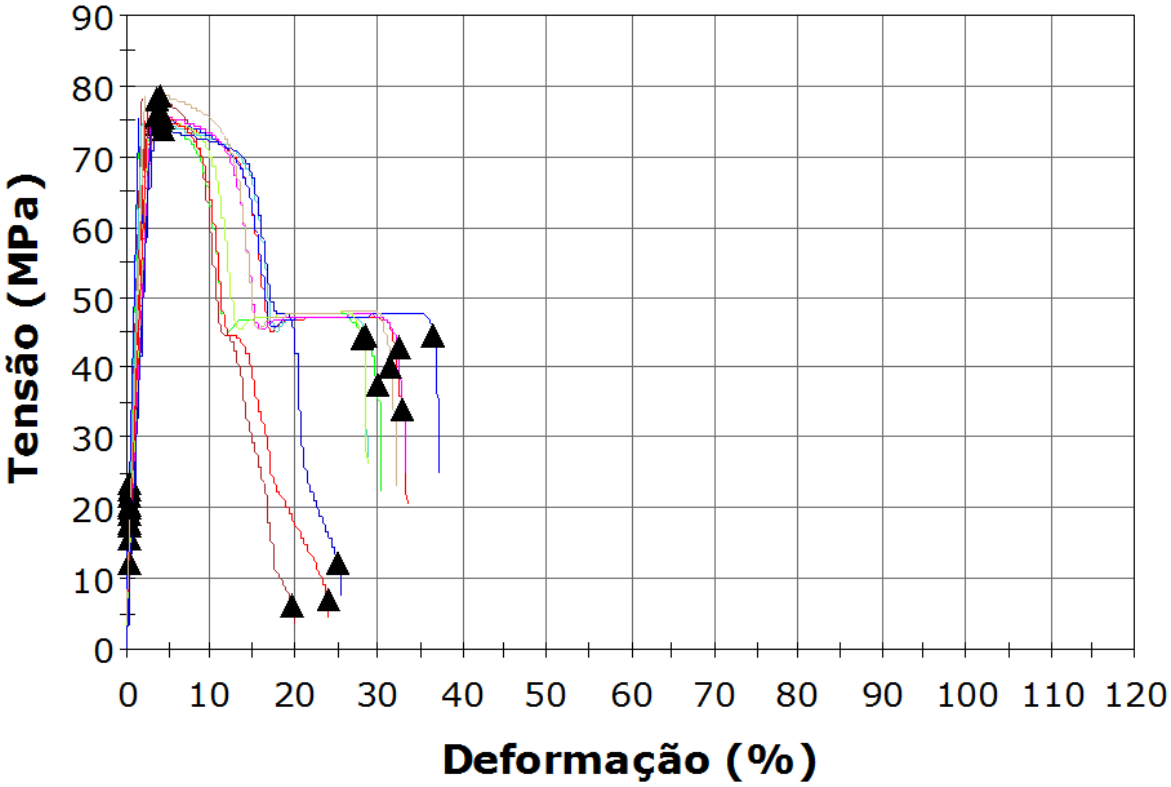
Fonte: Autor.

Figura 66 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-20, extensômetro 500%)



Fonte: Autor.

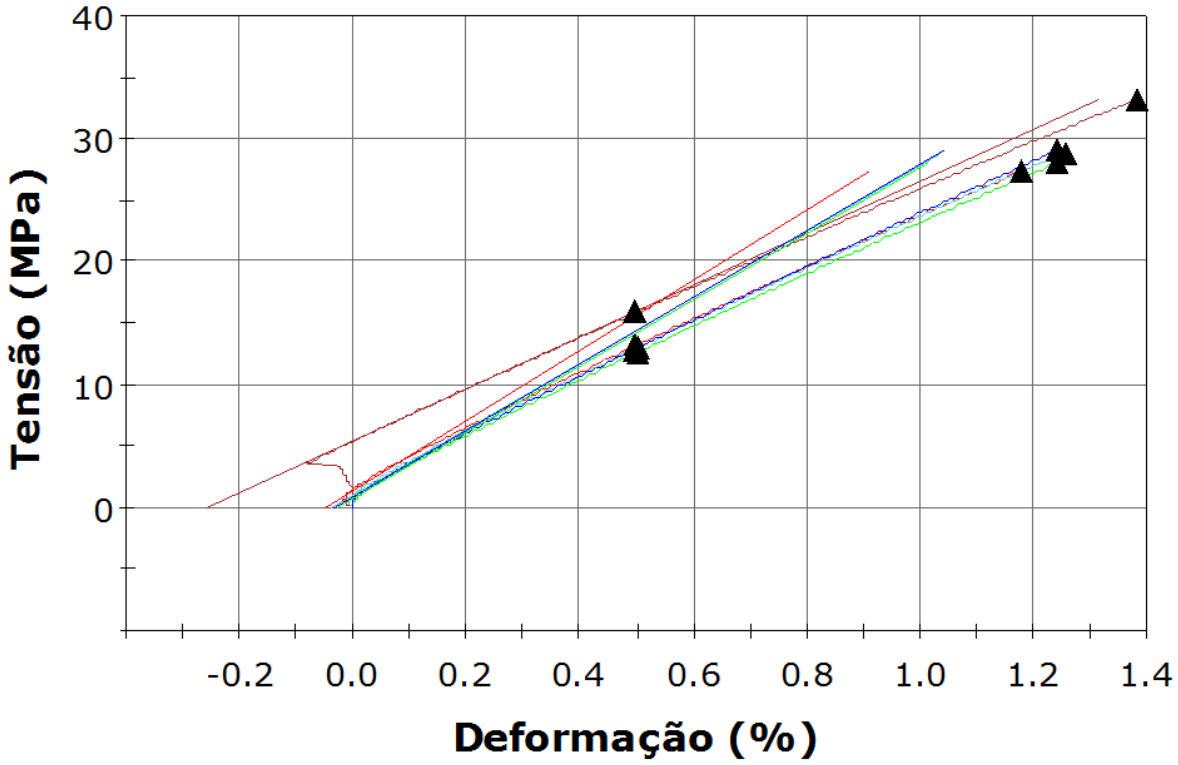
Figura 67 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-100, extensômetro 500%)



Fonte: Autor.

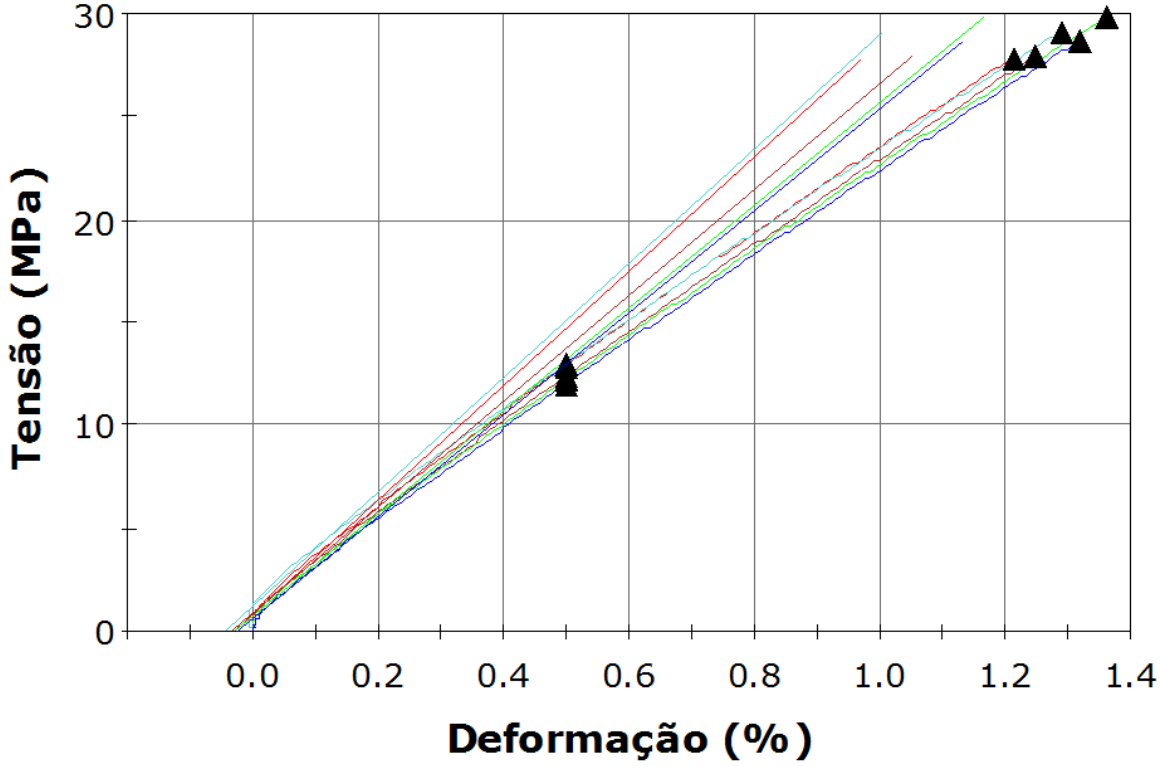
APÊNDICE D – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO CONVENCIONAL (10%)

Figura 68 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-20, extensômetro 10%)



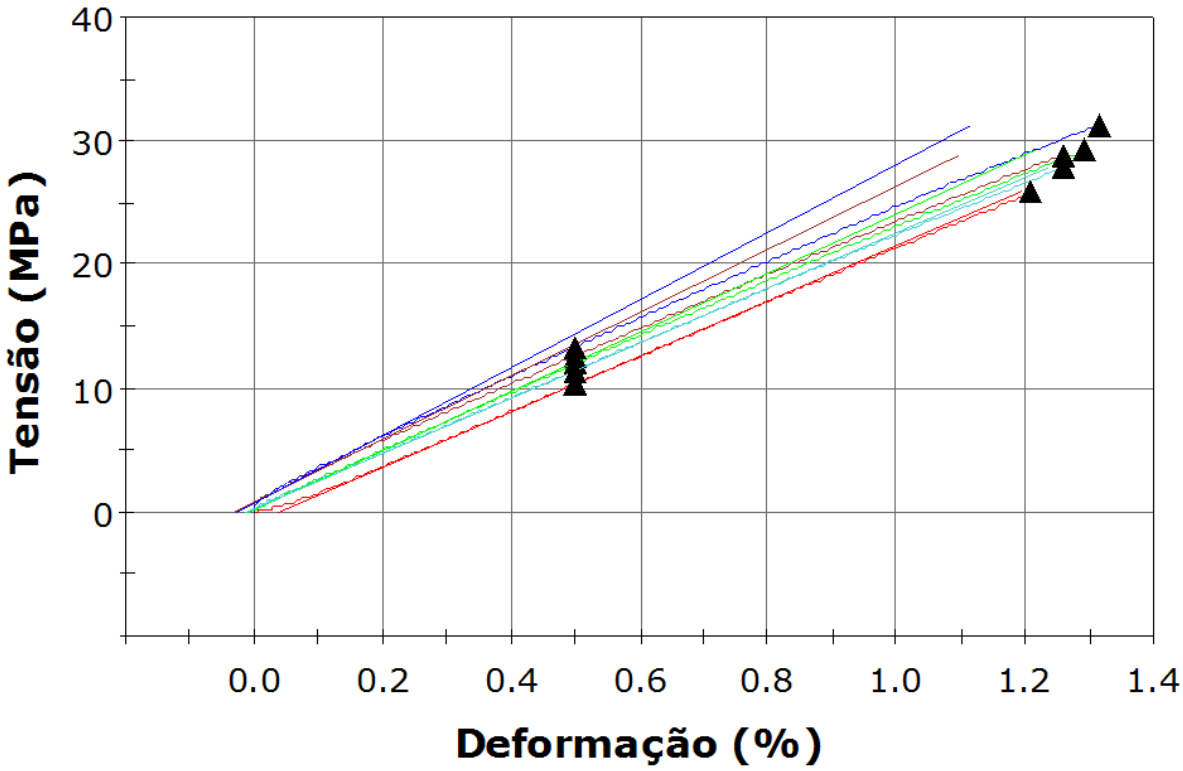
Fonte: Autor.

Figura 69 – Curvas tensão-deformação (PA6 25-100, extensômetro 10%)



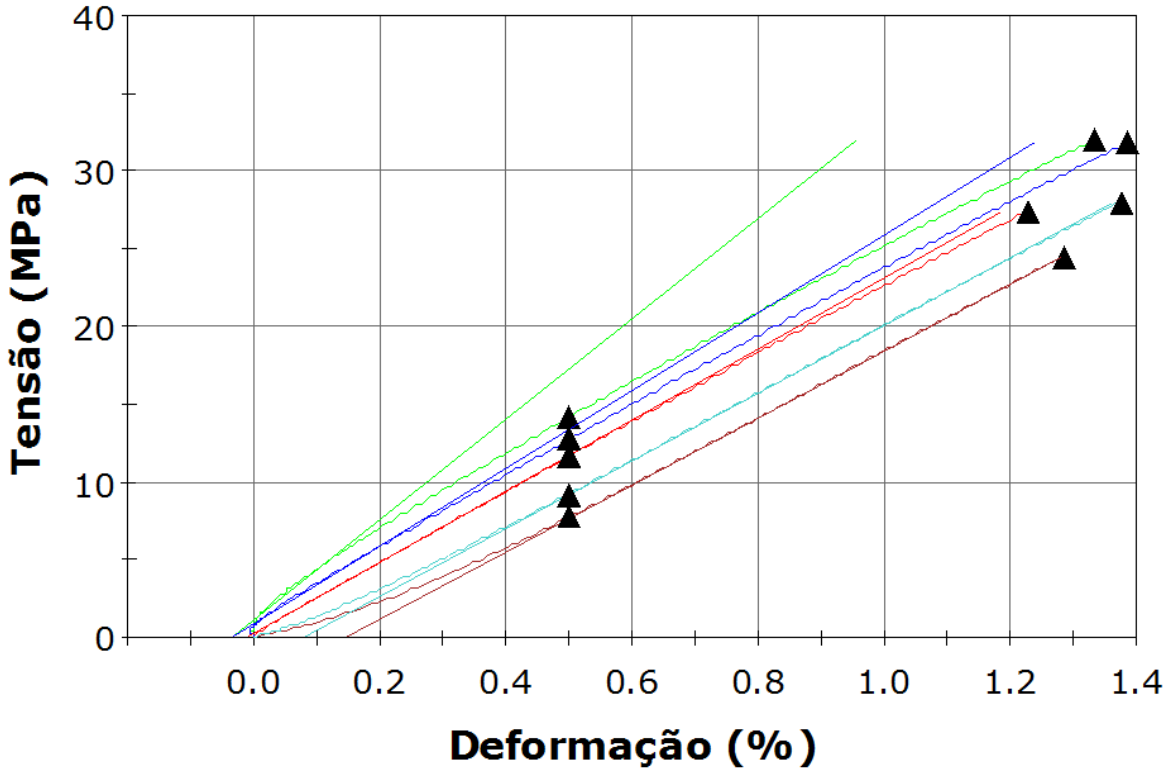
Fonte: Autor.

Figura 70 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-20, extensômetro 10%)



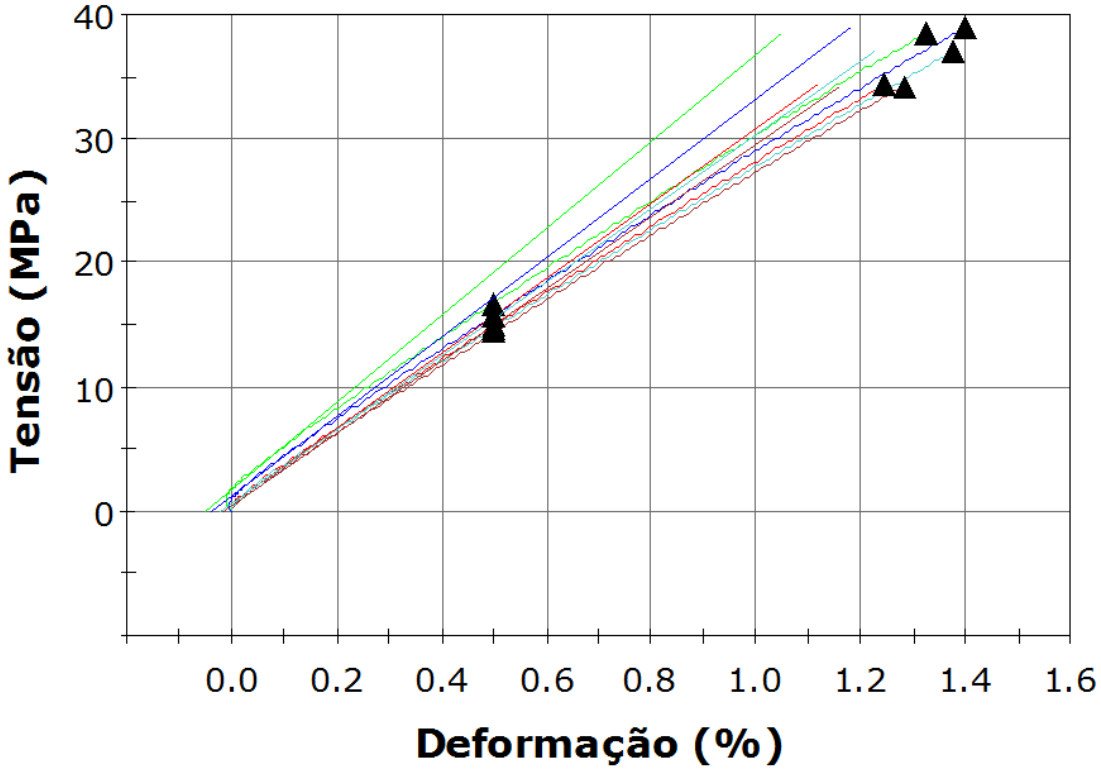
Fonte: Autor.

Figura 71 – Curvas tensão-deformação (PA6 85-100, extensômetro 10%)



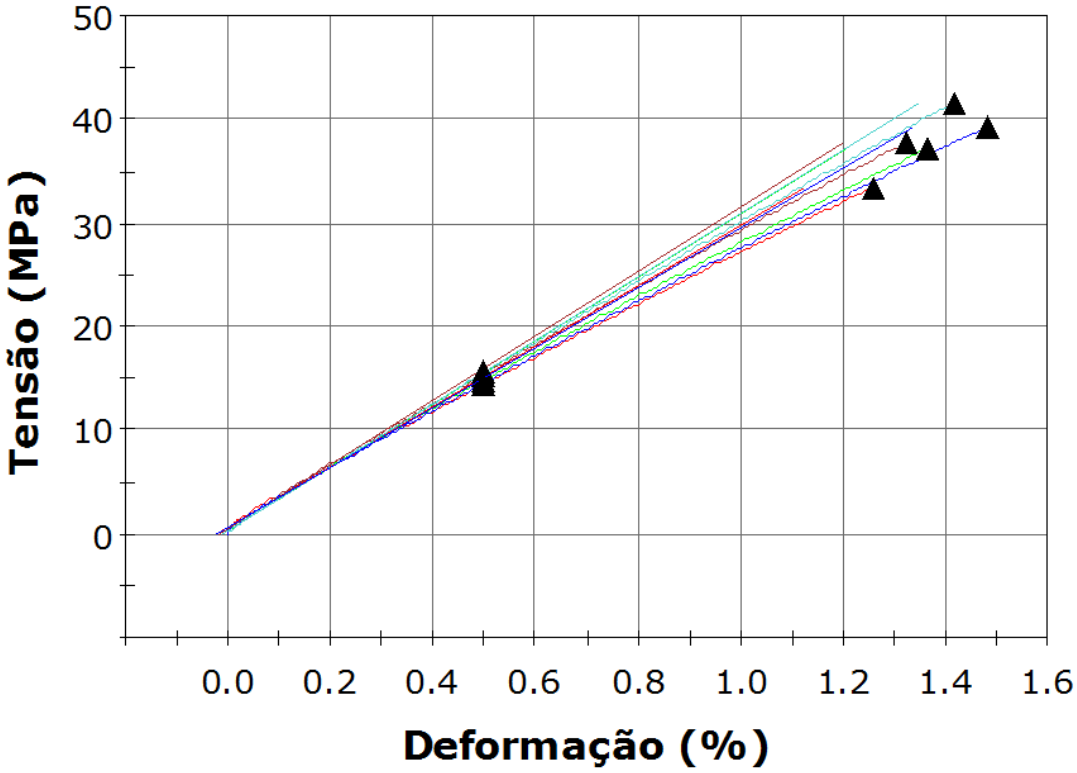
Fonte: Autor.

Figura 72 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-20, extensômetro 10%)



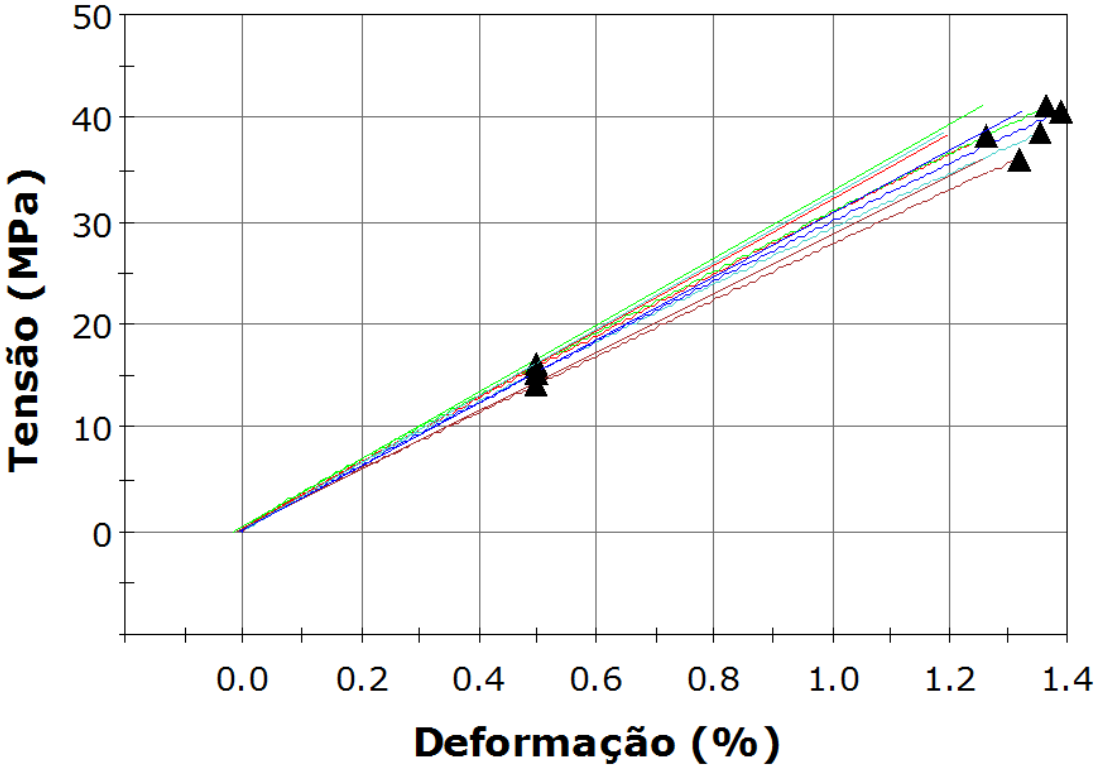
Fonte: Autor.

Figura 73 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 25-100, extensômetro 10%)



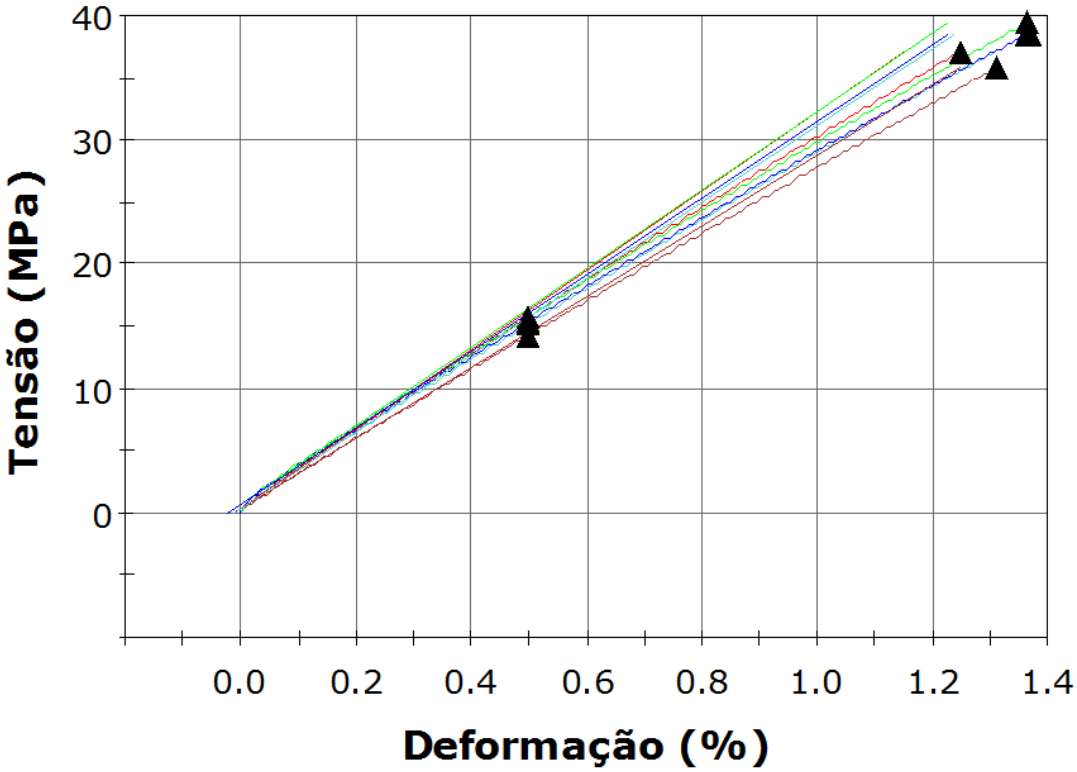
Fonte: Autor.

Figura 74 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-20, extensômetro 10%)



Fonte: Autor.

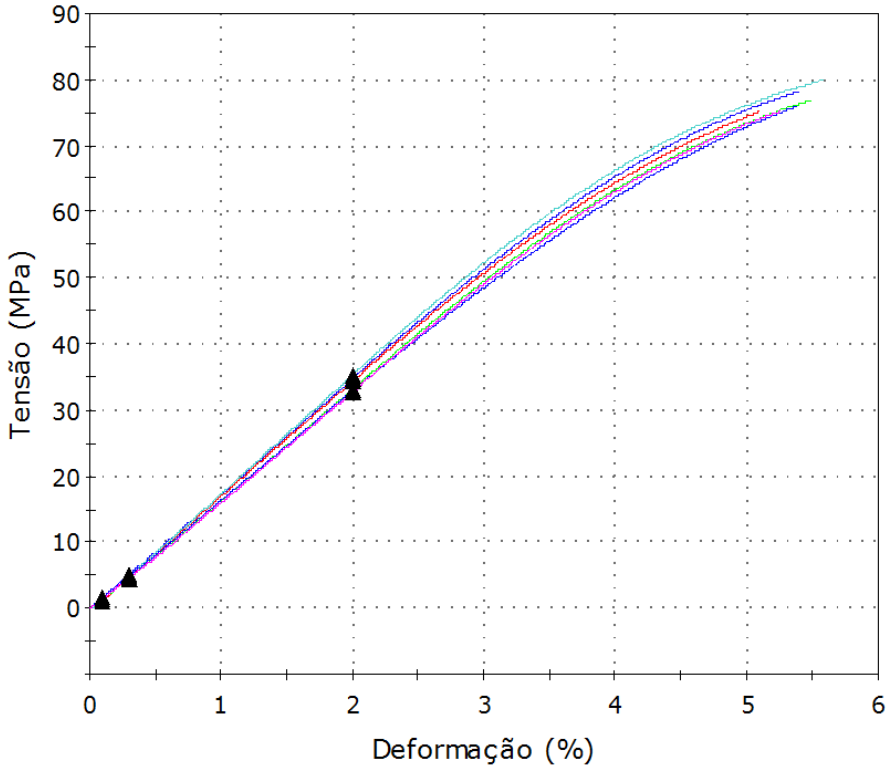
Figura 75 – Curvas tensão-deformação (PA6NPCC 85-100, extensômetro 10%)



Fonte: Autor.

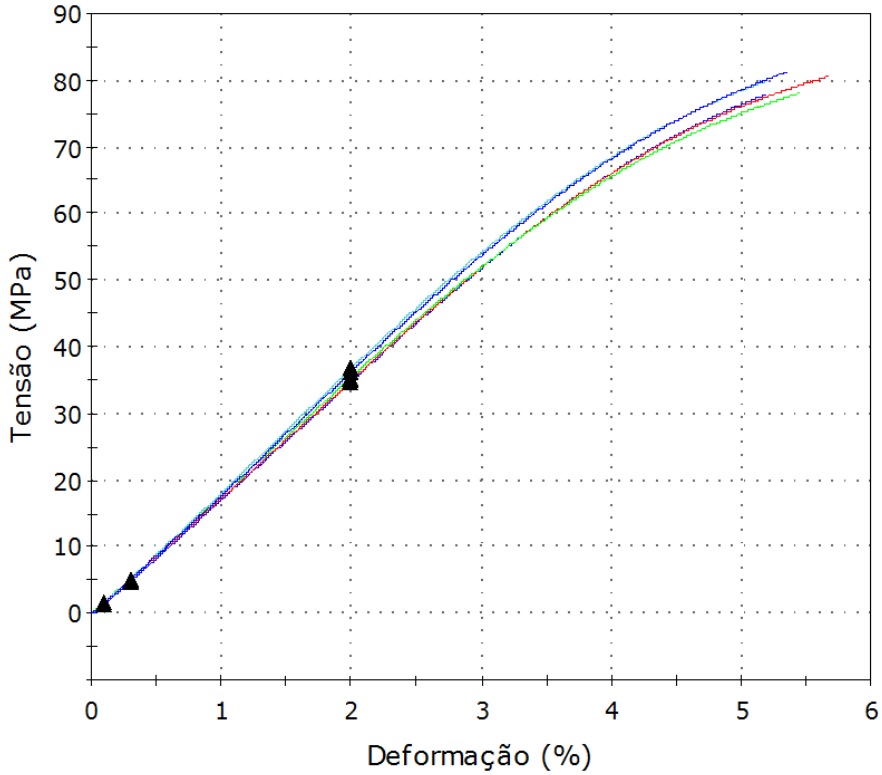
APÊNDICE E – CURVAS DOS ENSAIOS DE FLEXÃO

Figura 76 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 25-20



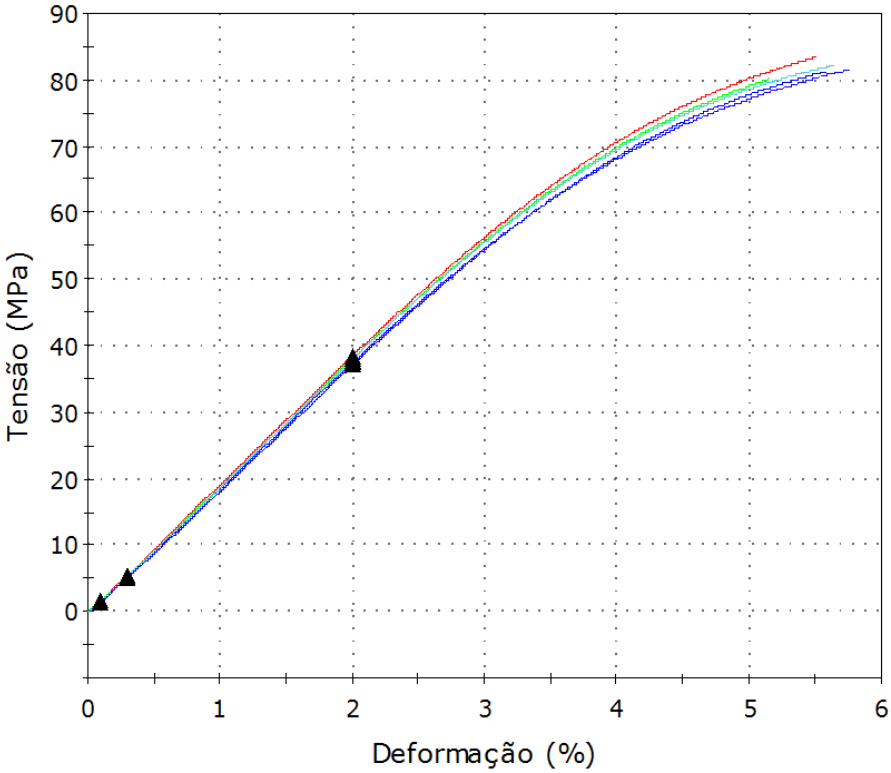
Fonte: Autor.

Figura 77 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 25-100



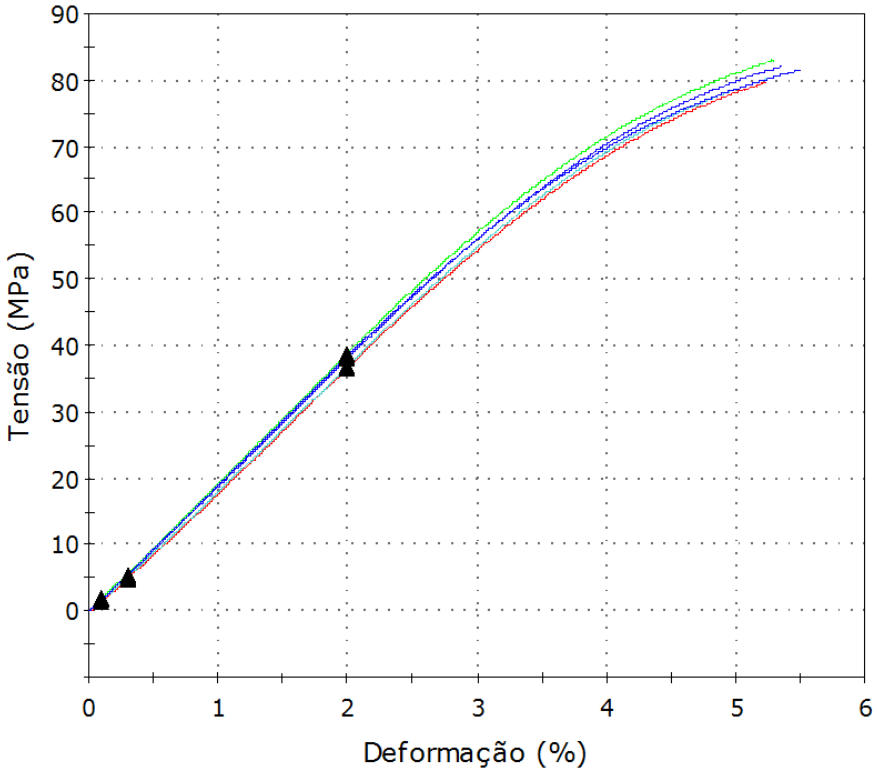
Fonte: Autor.

Figura 78 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 85-20



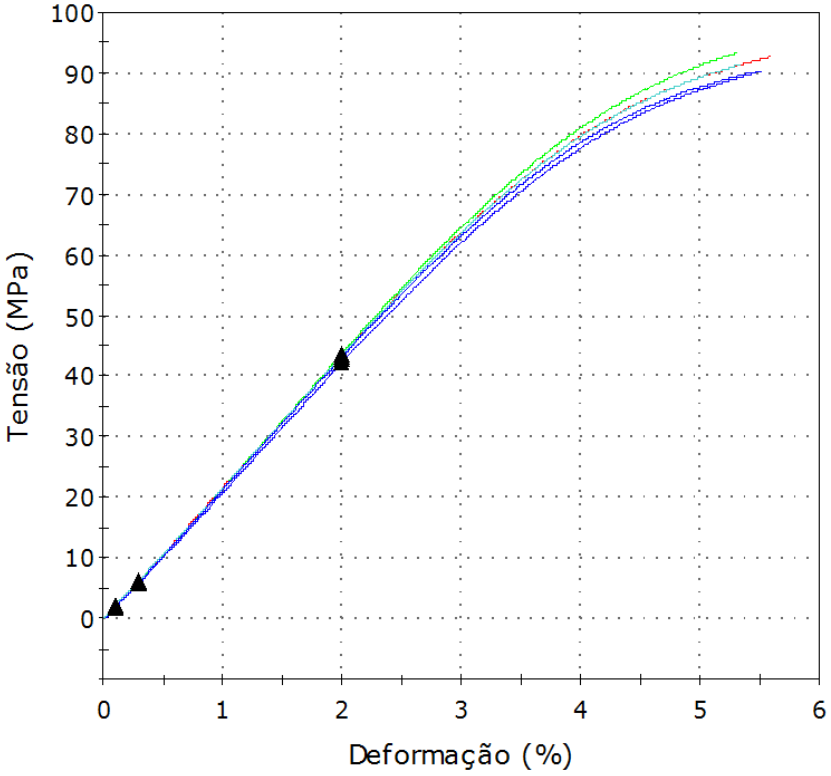
Fonte: Autor.

Figura 79 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6 85-100



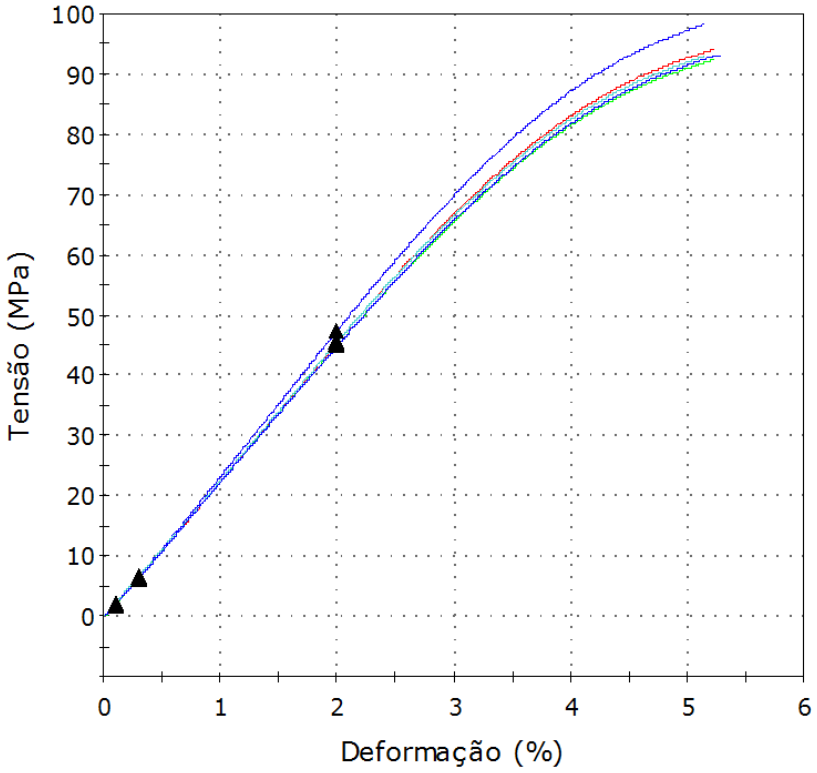
Fonte: Autor.

Figura 80 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 25-20



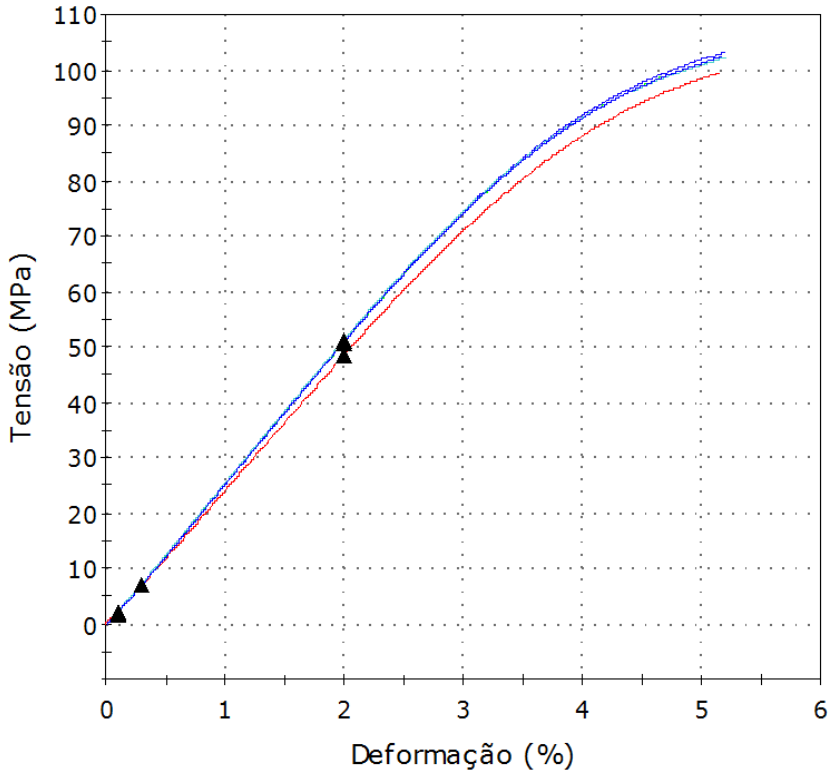
Fonte: Autor.

Figura 81 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 25-100



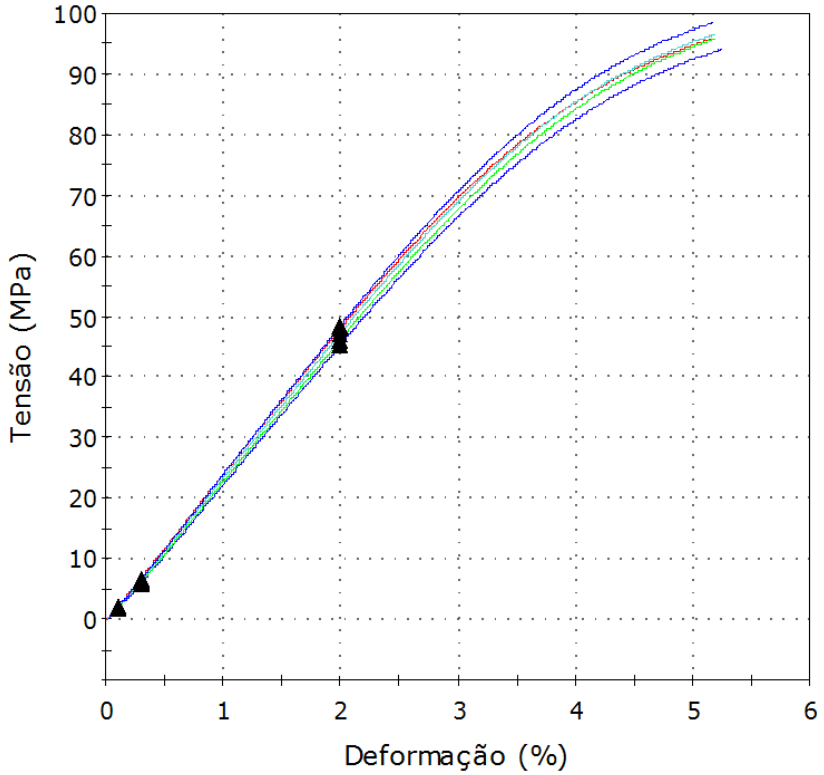
Fonte: Autor.

Figura 82 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 85-20



Fonte: Autor.

Figura 83 – Curvas dos ensaios de flexão da formulação PA6NPCC 85-100



Fonte: Autor.

ANEXO 1 – INFORMAÇÕES TÉCNICAS DA POLIAMIDA 6 UTILIZADA

Figura 84 – Informações técnicas da PA6 utilizada

Product Information

Jun 2014

Ultramid® B27 E 01
Polyamide 6

BASF
The Chemical Company

Product Description

Ultramid B27 E 01 is a low viscosity general-purpose, extrusion PA6 grade well suited for compounding. It conforms to FDA requirements including, 21 CFR 177.1500,EU Directive 2002/72/EC, the German BfR recommendation "X Polyamide", 1.6.1998 or legislations for other countries will be provided on request.

Applications

Typical applications include monofilaments.

PHYSICAL	ISO Test Method	Property Value	
Density, g/cm	1183	1.13	
Moisture, %	62		
(50% RH)		2.6	
(Saturation)		9.5	
RHEOLOGICAL	**ISO Test Method**	**Dry**	**Conditioned**
Melt Volume Rate (275 C/5 Kg), cc/10min.	1133	130	-
MECHANICAL	**ISO Test Method**	**Dry**	**Conditioned**
Tensile Modulus, MPa	527		
23C		3,000	1,000
Tensile stress at yield, MPa	527		
23C		90	45
Tensile strain at yield, %	527		
23C		4.5	20
Nominal strain at break, %	527		
23C		15	>50
IMPACT	**ISO Test Method**	**Dry**	**Conditioned**
Charpy Notched, kJ/m^2	179		
23C		8	60
Charpy Unnotched, kJ/m^2	179		
23C		N	N
-30C		N	-
THERMAL	**ISO Test Method**	**Dry**	**Conditioned**
Melting Point, C	3146	220	-
HDT A, C	75	65	-
Coef. of Linear Thermal Expansion, Parallel, mm/mm C		0.85 X10-4	-
ELECTRICAL	**ISO Test Method**	**Dry**	**Conditioned**
Comparative Tracking Index	IEC 60112	600	600
Volume Resistivity	IEC 60093	1E13	1E10
Dielectric Constant (100 Hz)	IEC 60250	4	-
Dielectric Constant (1 MHz)	IEC 60250	3.5	7
Dissipation Factor (100 Hz)	IEC 60250	100	-
Dissipation Factor (1 MHz)	IEC 60250	230	3,000

BASF Polyamides and Intermediates
602 Copper Road
Freeport, TX 77541

General Information: InfoPoint: 1-800-238-4075
eMail: basf_infopoint@basf.com
Web address: http://www.plasticsportal.com/usa

Fonte: BASF, 2014.

Figura 85 – Informações técnicas da PA6 utilizada (continuação)

Ultramid® B27 E 01

BASF
The Chemical Company

Processing Guidelines

Material Handling
Max. Water content: 0.15%
Product is supplied in sealed containers and drying prior to molding is not required. If drying becomes necessary, a dehumidifying or desiccant dryer operating at 80 degC (176 degF) is recommended. Drying time is dependent on moisture level, but 2-4 hours is generally sufficient. Further information concerning safe handling procedures can be obtained from the Material Safety Data Sheet. Alternatively, please contact your BASF representative.

Typical Profile
Melt Temperature 240-285 degC (464-545 degF)
Mold Temperature 65-80 degC (149-176 degF)
Injection and Packing Pressure 35-125 bar (500-1500 psi)

Mold Temperatures
A mold temperature of 65-80 degC (149-176 degF) is recommended, but temperatures of as low as 10 degC (50 degF) can be used where applicable.

Pressures
Injection pressure controls the filling of the part and should be applied for 90% of ram travel. Packing pressure affects the final part and can be used effectively in controlling sink marks and shrinkage. It should be applied and maintained until the gate area is completely frozen off.

Fill Rate
Fast fill rates are recommended to ensure uniform melt delivery to the cavity and prevent premature freezing.

Note

Although all statements and information in this publication are believed to be accurate and reliable, they are presented gratis and for guidance only, and risks and liability for results obtained by use of the products or application of the suggestions described are assumed by the user. NO WARRANTIES OF ANY KIND, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, ARE MADE REGARDING PRODUCTS DESCRIBED OR DESIGNS, DATA OR INFORMATION SET FORTH. Statements or suggestions concerning possible use of the products are made without representation or warranty that any such use is free of patent infringement and are not recommendations to infringe any patent. The user should not assume that toxicity data and safety measures are indicated or that other measures may not be required.

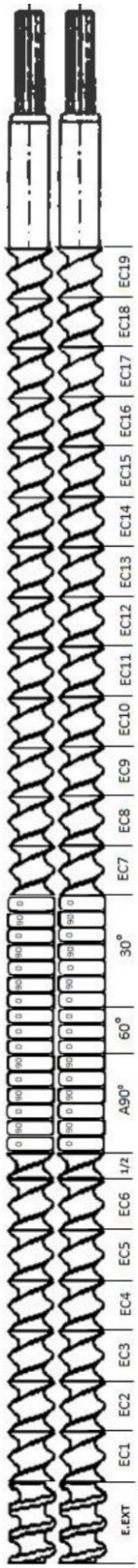
BASF Polyamides and Intermediates
602 Copper Road
Freeport, TX 77541

General Information: InfoPoint: 1-800-238-4075
eMail: basf_infopoint@basf.com
Web address: http://www.plasticsportal.com/usa

Fonte: BASF, 2014.

ANEXO 2 – PERFIL DA ROSCA DA EXTRUSORA

Figura 86 – Perfil da rosca da extrusora



Fonte: Silva, 2018.