



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

EFEITO DA ADIÇÃO DE BISSULFETO DE MOLIBDÊNIO NA RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO DA POLIAMIDA 66/6

EFFECT OF THE ADDITION OF MOLYBDENUM DISULFIDE ON THE SCRATCH RESISTANCE OF POLYAMIDE 66/6

José C. Trindade Filho^{1*}, Fernanda Kouketsu¹, Tiago Cousseau¹, Carlos H. da Silva¹

1 - Laboratório de Superfícies e Contato (LASC), Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAMEC), Universidade Tecnológica federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, Brasil.

jctrindadef@gmail.com

RESUMO

A utilização das poliamidas para fabricação de blendas poliméricas vem sendo estudada há cerca de 70 anos. A poliamida 6 e a poliamida 66 combinadas apresentam vantagens como maior resistência ao impacto, redução de absorção de água e estabilidade dimensional sob umidade. A blenda formada por estas poliamidas é aqui chamada de poliamida 66/6. O presente estudo buscou avaliar o efeito da adição de bissulfeto de molibdênio (MoS_2) na resistência à abrasão da poliamida 66/6 através do ensaio de riscamento. Foram analisados materiais sem a aditivação de MoS_2 e com a aditivação de 1,5% deste material. Para caracterizar os materiais utilizados, foram realizadas análises DSC e TGA e medição de dureza Shore D. Foram realizados dois tipos de ensaios de riscamento, denominados por Single Pass e Multi Pass. Ambos foram realizados utilizando penetrador Rockwell C, carga normal de 20 N, velocidade de deslizamento de 0,085 mm/s e comprimento do risco de 4,5 mm. Após os ensaios de riscamento foram feitas medições na largura e profundidade nos riscos. Após a realização do Ensaio Multi Pass, foi possível observar que a adição de MoS_2 não contribuiu para a variação do coeficiente de atrito aparente. No Ensaio Single Pass, a aditivação de MoS_2 resultou em valores mais altos para o coeficiente de atrito aparente e para a largura e profundidade dos riscos. Além disto, foi possível observar também a influência da direção dos riscos realizados nas amostras com MoS_2 , sendo significativa apenas nos Ensaio Single Pass.

Palavras-chave: Poliamida 66/6, bissulfeto de molibdênio, coeficiente de atrito, desgaste.

ABSTRACT

The use of polyamides for the production of polymeric blends has been studied for about 70 years. Polyamide 6 and polyamide 66 combined exhibit advantages such as increased impact resistance, reduced water absorption, and dimensional stability under moisture. The blend formed by these polyamides is referred to as polyamide 66/6. This study aimed to evaluate the effect of adding molybdenum disulfide (MoS_2) on the abrasion resistance of polyamide 66/6 through scratch testing. Materials without MoS_2 and those with 1.5% of this additive were analyzed. To characterize the materials used, DSC and TGA analyses were performed, along with Shore D hardness measurements. Two types of scratch tests, named Single Pass and Multi Pass, were conducted. Both tests utilized a Rockwell C penetrator, a normal load of 20 N, a sliding speed of 0.085 mm/s, and a scratch length of 4.5 mm. After the scratch tests, measurements were taken for the width and depth of the scratches. Following the Multi Pass

test, it was observed that the addition of MoS₂ did not contribute to the variation of the apparent coefficient of friction. In the Single Pass test, the addition of MoS₂ resulted in higher values for the apparent coefficient of friction, as well as for the width and depth of the scratches. Additionally, the influence of the direction of the scratches was observed in samples with molybdenum disulfide, being significant only in the Single Pass test.

Keywords: Polyamide 66/6, molybdenum disulfide, coefficient of friction, wear.

INTRODUÇÃO

As poliamidas são termoplásticos definidos pela ligação amida -NH-CO-, apresentando alta resistência mecânica. O emprego das poliamidas na fabricação de blendas poliméricas é estudado há cerca de 70 anos. Atualmente, poliamida 6 e poliamida 66 combinam-se (com ou sem funcionalização), proporcionando vantagens em relação aos homopolímeros. Entre estas vantagens estão maior resistência ao impacto, redução de absorção de água, estabilidade dimensional sob umidade. [1,2]

As blendas poliméricas podem se apresentar com ou sem aditivos. A aditivação de componentes à matriz formada pela blenda visa melhorar suas propriedades físico-químicas. Um dos materiais utilizados como aditivo é o bissulfeto de molibdênio (MoS₂), material polimorfo e anisotrópico, ocorrendo na natureza na forma do material molibdenita. É utilizado como aditivo na preparação de compósitos poliméricos funcionais, tanto em polímeros termorrígidos quanto nos termoplásticos, de origem natural e/ou sintética, hidrofílicos ou hidrofóbicos. Partículas de MoS₂ são empregadas como aditivos em matrizes poliméricas com o objetivo de aumentar a tenacidade, alterar o comportamento de cristalização, melhorar as propriedades tribológicas e térmicas. [1,3,4]

O desgaste é uma das principais causas da degradação dos componentes em engenharia. A ocorrência do desgaste pode ocorrer por impacto, erosão, abrasão, e outras condições de serviço. A abrasão é considerada um dos principais mecanismos de desgaste. A resistência à abrasão é a propriedade de um corpo em se opor ao desgaste de sua superfície pela ação de partículas ou protuberâncias sobre um outro corpo. [5,6]

O presente trabalho visa verificar a influência da adição de bissulfeto de molibdênio na resistência à abrasão de uma blenda polimérica formada pela poliamida 6 e pela poliamida 66, aqui denominada por poliamida 66/6. Para isto, foram realizados ensaios de riscamento. O ensaio de riscamento permite avaliar a superfície de um material através da simulação de um evento abrasivo, auxiliando na obtenção de informações sobre os mecanismos de remoção e/ou deformação de materiais durante o contato [7,8].

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram estudados dois materiais poliméricos:

- Poliamida 66/6 em estado de fornecimento - (PA66/6);
- Poliamida 66/6 com adição de 1,5% de bissulfeto de molibdênio (MoS₂) – (PA66/6-BM).

A partir de uma barra (26 mm x 26 mm x 500 mm) foram confeccionados corpos-de-prova de PA66/6 e a partir de uma placa (104 mm x 104 mm x 13 mm) os com adição de MoS₂.

Algumas propriedades dos materiais analisados são apresentadas na Tabela 1. Os valores das temperaturas foram obtidos por análises DSC, realizado no Laboratório de Análise de Materiais do Campus Londrina (LAML - UTFPR) e FTIR, realizado no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP - UTFPR). A dureza dos materiais foi obtida

utilizando Durômetro Portátil Digital Shore D MTK-104. Foram realizadas 15 medições em cada uma das faces da placa de PA66/6-BM. Para a PA66/6, foram utilizados três corpos-de-prova. Em cada um deles foram efetuadas 5 medições. Os valores médios para a dureza Shore D, assim como algumas propriedades térmicas dos polímeros estudados estão na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros estudados.

Materiais	Dureza (Shore D)	T_m (°C)	T_g (°C)	Temp. de degradação (°C)
PA66/6	79,6 ± 3,0	249,1	50,0	437,5
PA66/6-BM	72,1 ± 5,5	219,9	-	461,5

Para ensaio de riscamento os corpos-de-prova foram confeccionados com as seguintes dimensões:

- PA66/6: 26mm x 26mm x 5mm;
- PA66/6-BM: 16mm x 16mm x 11mm.

A Figura 1 ilustra os corpos-de-prova após usinagem.



Fig.1 – Corpos-de-prova: PA66/6 (claro) e PA66/6-BM (escuro).

O processo de fabricação da PA66/6-BM fez com que este material apresentasse camadas visíveis. O ensaio de riscamento neste material ocorreu abrangendo duas situações:

- Riscos paralelos às camadas. Os corpos-de-prova foram nomeados como PA66/6-BM-PARALELO;
- Riscos perpendiculares às camadas. Os corpos-de-prova foram nomeados como PA66/6-BM-PERPENDICULAR.

A Figura 2 ilustra os corpos de prova após ensaios *Single Pass*. As linhas azuis indicam a direção das camadas do material em relação aos riscos realizados.

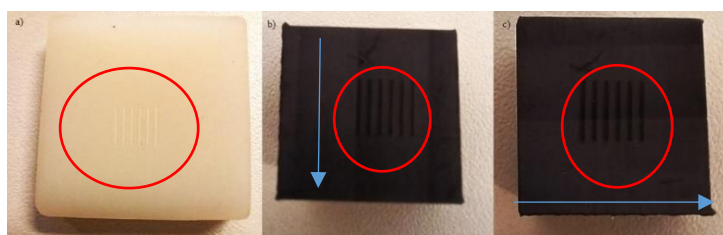


Fig.2 – Corpos-de-prova: a) PA66/6, b) PA66/6-BM-PERPENDICULAR e c) PA66/6-BM-PARALELO

Os ensaios de riscamento foram conduzidos em um tribômetro CETR UMT-2 da marca Bruker, disponível no Laboratório de Superfícies e Contato – LASC da UTFPR. Foram realizados dois tipos de ensaios:

- *Single Pass*: em cada corpo-de-prova são efetuados 6 riscos, com distância de 1,5 mm em relação ao outro. Na análise deste ensaio, o primeiro risco realizado em cada amostra foi desconsiderado, uma vez que, com a acomodação do corpo-de-prova no porta amostras, a captação dos valores de forças (tangencial e normal) pela célula de carga poderia não representar a realidade;

- *Multi Pass*: neste ensaio não são simulados eventos únicos de riscamento. Vários riscos são realizados na mesma posição. A Figura 3 é um exemplo de gráfico com os resultados para coeficiente de atrito aparente de todos os riscos realizados em uma amostra. Os valores vão diminuindo até a estabilização. Para as análises dos resultados, considera-se que a região de *steady-state* ocorre a partir do 6º risco.

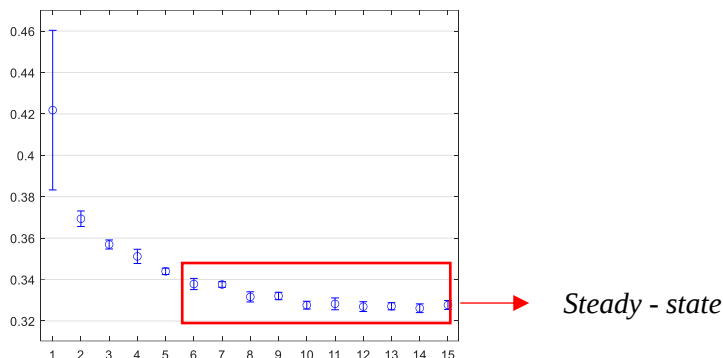


Fig.3 – Coeficientes de atrito aparente dos riscos realizados em amostra de PA66/6-BM-PERPENDICULAR – Ensaio *Multi Pass*

Os parâmetros dos ensaios estão na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de ensaio

	<i>Single Pass</i>	<i>Multi Pass</i>
Pré-carga (rampa)	5 a 20 N	
Carga (constante)	20 N	
Tempo do ensaio	60 s	
Velocidade linear	0,085 mm/s	
Comprimento do risco	4,5 mm	
Distância entre riscos	1,5 mm	----
Nº de riscos por amostra	6	15
Nº de amostras por material	5	2
Penetrador	Rockwell C	

Após a realização do Ensaio *Single Pass*, as superfícies foram analisadas utilizando rugosímetro 2D (Surtronic S100 Taylor-Hobson – AMETEK). As medições foram realizadas na região de *steady-state* (último milímetro do risco).

A Figura 4 apresenta um exemplo da medição da largura e da profundidade de risco de uma amostra de PA66/6-BM-PERPENDICULAR.

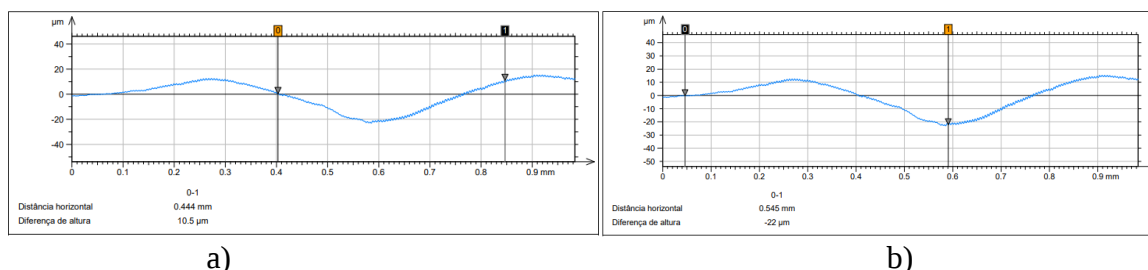


Fig.4 – a) Região da medição da largura de um risco de uma amostra de PA66/6-BM-PERPENDICULAR; b) Região da medição da profundidade de um risco em uma amostra de PA66/6-BM-PERPENDICULAR

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A geometria do contato entre um penetrador rígido e uma superfície viscoelástica, durante o riscamento, muda com a velocidade de deslizamento e com a temperatura. A razão entre a força tangencial necessária para gerar a força relativa contrária ao movimento e a carga normal aplicada é o chamado coeficiente de atrito aparente. [9]

A Figura 5 apresenta curvas geradas no Ensaio *Single Pass* para uma amostra PA66/6, assim como uma gerada no Ensaio *Multi Pass* para amostra do mesmo material. Curvas semelhantes foram geradas para todas as amostras ensaiadas. Os cálculos dos coeficientes de atrito aparente foram realizados com os dados obtidos na região de *steady-state*, correspondendo ao último milímetro dos riscos.

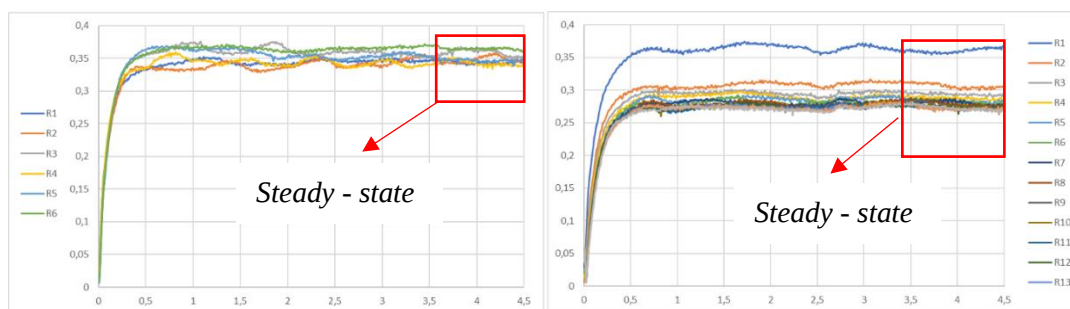


Fig.5 – Curvas de coeficiente de atrito aparente para amostras PA66/6: a) *Single Pass* 1; b) *Multi Pass*

A partir das curvas de coeficiente de atrito aparente de cada amostra, foram calculados os valores médios para cada material. A Figura 6 apresenta os valores calculados para PA66/6, PA66/6-BM-PARALELO e PA66/6-BM-PERPENDICULAR, tanto para os ensaios *Single Pass* quanto para os ensaios *Multi Pass*. No Ensaio *Single Pass*, os corpos-de-prova com adição de MoS_2 apresentaram valores maiores para o coeficiente de atrito aparente. Em relação ao Ensaio *Multi Pass*, houve uma queda nos valores para todos os materiais, sendo maior para PA66/6-BM-PARALELO.

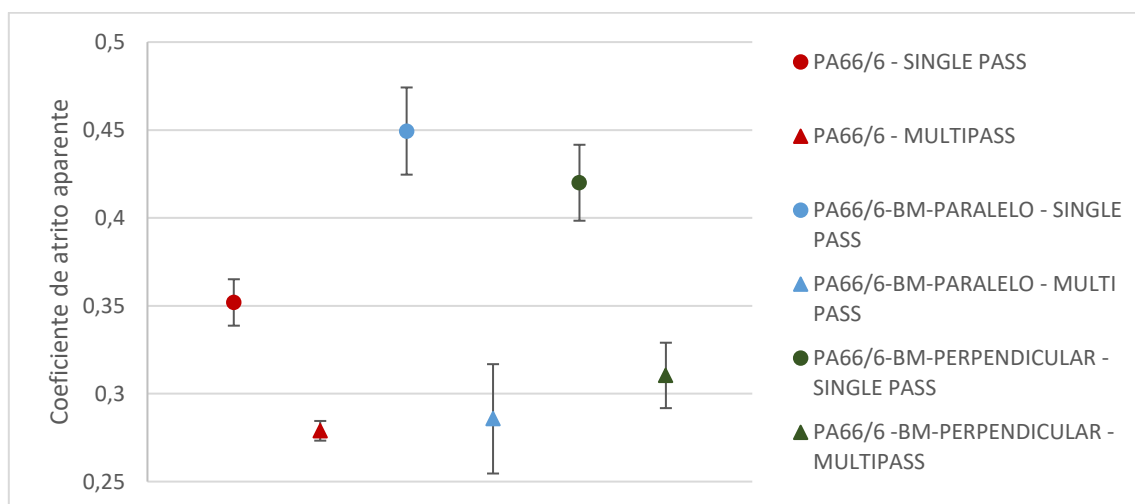


Fig.6 – Coeficiente de atrito aparente para os ensaios *Single Pass* e *Multi Pass*

Após os ensaios, foram medidas a largura e a profundidade dos riscos realizados. A Figura 7 apresenta os resultados.

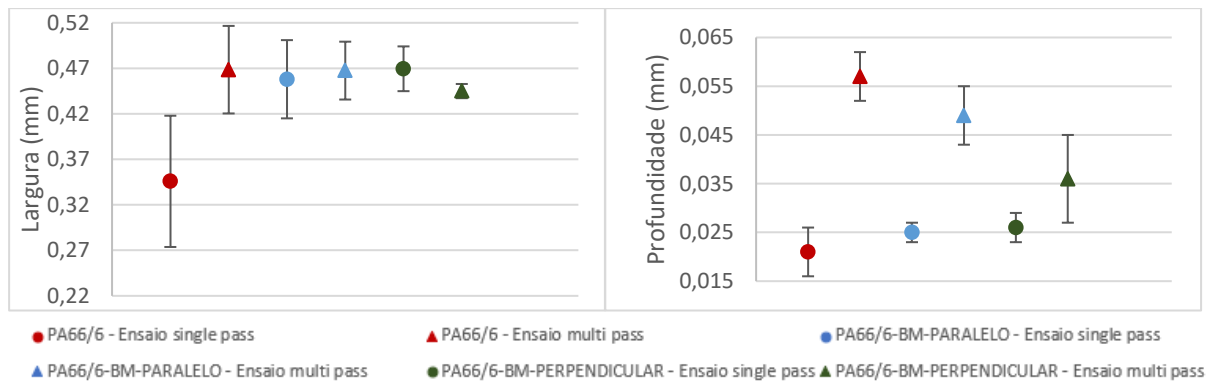


Fig.7 - Largura e profundidade dos riscos

A direção dos riscos durante o Ensaio *Single Pass* não influenciou nos valores da largura e profundidade das amostras com adição de MoS_2 . Estas amostras apresentaram valores maiores em relação às puras. As amostras riscadas no Ensaio *Multi Pass* apresentaram valores iguais para a largura, independentemente da direção e da adição de MoS_2 . Isto não aconteceu com a profundidade dos riscos. A adição de MoS_2 colaborou para que os riscos fossem menos profundos. E a direção também influenciou.

CONCLUSÕES

- A adição de MoS_2 na poliamida 66/6 fez com que a dureza do material diminuísse, além de colaborar para a obtenção de valores superiores para o coeficiente de atrito aparente durante o Ensaio *Single Pass*;
- A variação da direção dos riscos nas amostras com MoS_2 contribuiu para a variação do coeficiente de atrito aparente durante o ensaio *Single Pass*;
- No Ensaio *Multi Pass*, o coeficiente de atrito aparente do primeiro risco foi superior ao apresentado nos riscos seguintes. A cada risco realizado, o valor do coeficiente de atrito aparente diminuiu. O intervalo de variação entre o valor apresentado por um risco e o seguinte foi diminuindo, até acontecer a estabilização a partir do quarto risco. Isto mostra um efeito de acúmulo de deformação plástica, influenciando diretamente na resposta tribológica;
- No Ensaio *Single Pass*, a direção dos riscos realizados nas amostras aditivadas com o MoS_2 não influenciou nos seus valores da largura e profundidade;
- A adição de MoS_2 contribuiu para o aumento da largura e profundidade dos riscos realizados no Ensaio *Single Pass*. Então o MoS_2 atuou como lubrificante, elevando o volume de material deformado plasticamente;
- A largura dos riscos das amostras PA66/6-BM foram as mesmas, independentemente do tipo de ensaio. As amostras PA66/6 não apresentaram o mesmo comportamento. As suas larguras aumentaram no Ensaio *Multi Pass*, se igualando às amostras PA66/6-BM. Neste ensaio, pode-se afirmar que a adição de MoS_2 não contribuiu para variações de largura de risco;
- A adição de MoS_2 colaborou para que as amostras tivessem menores valores para a profundidade no Ensaio *Multi Pass*. E neste ensaio, a direção dos riscos influenciou nos resultados, fazendo com que as amostras PA66/6-BM-PERPENDICULAR apresentassem menor valor;
- Não houve remoção de material durante os ensaios. Variáveis como o nível de carga aplicada e geometria do penetrador podem ter influenciado neste comportamento;

i) A utilização de 1,5% de MoS_2 não contribuiu para efeitos tribológicos mais vantajosos. Isto demonstra a necessidade de estudar a influência de quantidades maiores de MoS_2 agregadas à poliamida 66/6.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP - UTFPR), ao Laboratório de Análise de Materiais do Campus Londrina (LAML - UTFPR), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR (PPGEM – CT) e à empresa FGM Plásticos.

REFERÊNCIAS

- [1] CANEVAROLO Jr, S.V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- [2] KRIVOGUZ, Y.; PESETSKII, S.; MAKARENKO, O. Polyamide 6 and polyamide 66 blends with functionalized polyethylenes: Effects of phenomela increase in viscosity and melt strength of polyamide 66-based material. Polymer Engineering and Science, vol.60, n.12, p.3095-3114, 2020.
- [3] WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifunctional e surpreendente: doze anos depois. Química Nova, vol.37, n.7, p.1220-1226, 2014.
- [4] RODRIGUEZ, C.L.C. Dissulfeto de molibdênio (MoS_2) bidimensional como carga para matrizes poliméricas. 2020. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2020.
- [5] BELÉM, M.J.X.; LIMA, C.R.C.; KUHLMANN, A.; CAMARGO, F. Avaliação da resistência ao desgaste erosivo de revestimentos WC 12Co aplicados por aspersão térmica HVOF. Revista Matéria, v.25, n.01, 2020.
- [6] ROSSINI, M.A.A. Resistência à abrasão de vidrados utilizados para revestimentos de pisos cerâmicos. 1992. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1992.
- [7] WU, W.; YAO, Z.; LIANG, X. Material removal of optical glass BK7 during single and double scratch test. Wear, vol 270, n.3-4, p.241-246, 2011.
- [8] KOUKETSU, F.; PACHOLOK, D.E.; TRINDADE FILHO, J.C.; COUSSEAU, T.; SILVA, C.H. Efeito da fotodegradação no riscamento de materiais poliméricos. In: I Congresso de Engenharia da Rede PDIMat (engBRASIL2020), Natal, RN, 2020. Anais do I Congresso da Rede de cooperação em pesquisa, desenvolvimento e inovação em materiais e equipamentos para setor industrial brasileiro – Rede PDIMat (engBRASIL2020). Natal, UFRN, 2020, p.403-414. Disponível em <<https://www.redepdimat.org/engbrasil2020>> Acesso em: 15 de setembro de 2023.
- [9] LAFAYE, S.; GAUTHIER, C.; SCHIRRE, R. Apparent and true friction coefficients in viscoelastic polymers. Applied Mechanics and Engineering, v. 7, n. 3, p. 847-858, 2002.