

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO E EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DAS
POLIAMIDAS 6 E 11 EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO

João Paulo Zílio Novaes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof^ª. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

Prof^ª. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof^ª. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Dr. Carlos Alberto Duarte de Lemos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2005

NOVAES, JOÃO PAULO ZÍLIO

Avaliação do Comportamento Dinâmico e
Evolução Estrutural das Poliamidas 6 e 11 em
Diferentes Estágios de Envelhecimento [Rio de
Janeiro] 2005

XVI, 100 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Materiais Poliméricos
2. Poliamida
3. Resistência ao Impacto

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais, Flávio e Maria Olívia, sempre ao meu lado, com gestos, carinhos e palavras. Sempre.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que apesar de todas as dificuldades e receios, me apoiaram sempre ao longo destes últimos dois anos, acreditaram em mim, e tiveram as palavras certas para cada momento.

A Carolina Marcello de Aguiar, pelo amor, confiança e compreensão.

Ao meu Orientador, Célio Albano da Costa Neto, que confiou e sempre me deu liberdade para desenvolver o presente trabalho.

A professora Marysilvia Ferreira, que me deu a oportunidade de desenvolver esta tese.

A professora Bluma Guenther Soares, pela co-orientação deste trabalho, pelas dicas certeiras.

Ao pessoal do Laboratório de Polímeros, Luíz Eduardo, Michele, Rodrigo Laje, Carlos Eduardo, e principalmente à Gabriela de Oliveira Maciel, pela parceria no decorrer deste trabalho.

A Beth, do Laboratório de Membranas do PEQ/COPPE/UFRJ, pelas análises de DSC.

Ao doutorando Jakson Araújo, do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do PEQ/COPPE/UFRJ, pelas tantas análises de cromatografia, sempre sorridente e prestativo.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/COPPE/UFRJ pelas microscopias de varredura.

Ao professor Fernando Bastian, do PEMM/COPPE/UFRJ, pelo empréstimo temporário dos banhos termostáticos, e pelas aulas de Mecânica da Fratura.

Aos responsáveis pelo Laboratório de Recobrimentos do PEMM/COPPE/UFRJ, onde pude usar diversos equipamentos essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

A Willman Roberto Terçariol, do Setor de Reologia do Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem S.A., pelas análises de DMA.

A Braskem S.A. e ao Grupo Mazzaferro, por informações e pelos materiais utilizados no trabalho.

Aos doutorandos Mauricio Alves e Ana Beatriz, do IMA/UFRJ, respectivamente pelo “tutorial” quanto ao uso do equipamento de impacto instrumentado, e pela ajuda no uso da injetora.

Aos coordenadores e professores Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, com quem e onde convivi por quase 8 anos de minha vida.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Agradeço, enfim, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO E EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DAS POLIAMIDAS 6 E 11 EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO

João Paulo Zílio Novaes

Dezembro/2005

Orientadores: Célio Albano da Costa Neto
Bluma Guenther Soares

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Foi realizado um estudo comparativo do comportamento da resistência ao impacto entre a poliamida 11 e poliamida 6 sob determinadas condições de envelhecimento. A poliamida 11 é um material termoplástico de custo elevado, com excelentes propriedades mecânicas e de barreira, usadas como camadas internas de revestimento em dutos flexíveis de transporte de petróleo entre os poços no fundo do mar e as plataformas flutuantes. O contato deste revestimento com o petróleo, associado a gradientes de temperatura, causa sua fragilização devido a processos de degradação. Buscando um material alternativo capaz de substituir a poliamida 11, a poliamida 6, conhecida por apresentar boas propriedades mecânicas e baixo custo, foi estudada. A evolução da resistência ao impacto foi avaliada pelo método de Izod. Também foram empregadas microscopias eletrônicas de varredura, cromatografias por exclusão de tamanho e análises dinâmico-mecânicas, como técnicas complementares para avaliação dos resultados de impacto.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF DYNAMIC BEHAVIOUR AND STRUCTURAL EVOLUTION OF
POLYAMIDE 6 AND POLYAMIDE 11 UNDER DIFFERENT AGEING STAGES

João Paulo Zílio Novaes

December/2005

Advisors: Célio Albano da Costa Neto
Bluma Guenther Soares

Department: Metallurgical and Materials Engineering

A comparative study of the impact resistance behavior of polyamide 11 and polyamide 6 under ageing conditions has been carried out. Polyamide 11 is a high cost thermoplastic material with excellent mechanical and barrier properties used as internal layers in flexible pipes for offshore oil transportation. Contact with oil associated to temperature gradients causes embrittlement due to degradation processes. Looking for an alternative material capable of substituting polyamide 11, polyamide 6, known to present good mechanical properties and low cost, was studied. Impact resistance was evaluated by the Izod method. Scanning electron microscopy, gel permeation chromatography and dynamic-mechanical analysis were also employed as complementary techniques for evaluation of impact results.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIACIONES	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvi
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Dutos Flexíveis	4
2.2 – Poliamidas	8
2.2.1 – Histórico	8
2.2.2 – Síntese e Estrutura	9
2.2.3 – Propriedades	11
2.2.4 – Modificadores de Propriedades	13
2.2.5 – Poliamida 6	15
2.2.6 – Poliamida 11	17
2.2.7 – Estudos de Hidrólise de Poliamidas	20
2.3 – Ensaios de Impacto	27
2.4 – Análise Dinâmico-Mecânica – DMA	32
2.5 – Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC	36
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 – MATERIAIS	40
3.2 – MÉTODOS	40
3.2.1 – Preparação dos Corpos de Prova	40
3.2.2 – Secagem	41
3.2.3 – Curvas de Absorção e Envelhecimento	41
3.2.4 – Entalhe	42
3.2.5 – Análise Dimensional	43
3.2.5.1 – Corpos de Prova	43
3.2.5.2 – Entalhes	43
3.2.6 – Ensaios de Impacto e Coleta de Dados	43
3.2.7 – Caracterização das Amostras	46
3.2.7.1 – Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	46
3.2.7.2 – Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	46
3.2.7.3 – Microscopia Ótica (MO)	46

3.2.7.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3;2;7;5 – Microscopia Estereoscópica (Lupa)	46
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 – Curvas de Envelhecimento	48
4.2 – Caracterização Superficial	52
4.3 – Massa Molecular – SEC	57
4.3.1 – Poliamida 6	58
4.3.2 – Poliamida 11	59
4.4 – Análise Dinâmico-Mecânica – DMA	61
4.4.1 – Resultados de T_g e T_β	61
4.4.1.1 – Poliamida 6	61
4.4.1.2 – Poliamida 11	63
4.4.2 – Módulo de Armazenamento a 1Hz	66
4.5 – Análise Dimensional dos Corpos de Prova e Entalhes	68
4.6 – Ensaio de Impacto	72
4.6.1 – Resistência ao Impacto	72
4.6.1.1 – Amostras Entalhadas Após o Envelhecimento (Pós-Entalhadas)	73
4.6.1.2 – Amostras Entalhadas Antes do Envelhecimento (Pré-Entalhadas)	74
4.6.2 – Poliamida 6	76
4.6.2.1 – Envelhecimento em Água	76
4.6.2.2 – Envelhecimento em Óleo	79
4.6.2.3 – Energias e Curvas Força vs. Deformação	80
4.6.3 – Poliamida 11	84
4.6.3.1 – Envelhecimento em Água	84
4.6.3.2 – Envelhecimento em Óleo	87
4.6.3.3 – Energias e Curvas Força vs. Deformação	89
5 – CONCLUSÕES	93
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE ABREVIÇÕES

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing Materials
PEMM – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PEQ – Programa de Engenharia Química
IMA – Instituto de Macromoléculas prof^a Eloísa Mano
COPPE –
DMA – Análise Dinâmico-Mecânica (Dynamic-Mechanical Analysis)
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry)
TGA – Análise Termo-Gravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
MO – Microscopia Ótica
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
SEC – Cromatografia por Exclusão de Tamanho (Size Exclusion Chromatography)
GPC – Cromatografia por Permeação em Gel (Gel Permeation Chromatography)
PA - Poliamida
PMMA – Poli metacrilato de metila
HFIP – Hexafluor-2-isopropanol
 T_f – Temperatura de fusão
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_b – Temperatura de transição dúctil-frágil
 T_β – Temperatura de relaxação secundária β
 M_w – Massa molecular média em peso
 M_n – Massa molecular média em número
 M_{max} – Massa molecular média máxima em peso
IP – Índice de polidispersividade
 M_i – Massa inicial
 M_f – Massa final
VP – Variação mássica percentual
E – Módulo de Elasticidade
E' - Módulo de Armazenamento
E'' - Módulo de Perda ou dissipação viscosa
E* - Módulo Dinâmico
 $\tan\delta$ – razão entre E' e E''

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução e perspectiva do volume mundial de petróleo extraído em águas profundas e ultra-profundas (TECHNIP, 2005).

Figura 1.2 – Esquema (a) de uma plataforma flutuante e sua conexão ao poço de petróleo no fundo do oceano através de dutos flexíveis e (b) um *riser*.

Figura 2.1 – Diagrama da ligação entre poço e plataforma por um duto flexível e as solicitações mecânicas envolvidas (SOUZA, 2002).

Figura 2.2 – Diagramas esquemáticos de um duto flexível e suas diversas camadas (COFLEXIP, 2002 e WELLSTREAM, 2005).

Figura 2.3 – Representações estruturais das cadeias de (a) poliamida 6 e (b) poliamida 6,6 e (c) poliamida 11.

Figura 2.4 – Absorção de umidade das principais poliamidas em função da umidade relativa do ambiente (MARGOLES, 1985).

Figura 2.5 – (a) difratograma da poliamida 6 a 77°C, mostrando a co-existência de uma fase α de alta (correspondente aos picos α_1' e α_2') e de baixa temperatura (α_1 e α_2), onde os pontos e a curva cheia representam o resultado observado; (b) evolução das intensidades dos picos das fases de alta e baixa temperatura, em função da temperatura (MURTHY *et al.*, 1991).

Figura 2.6 – Curva força vs. deslocamento da poliamida 6 sem e com teores distintos de adição de CaCO_3 (WILBRINK *et al.*, 2001).

Figura 2.7 – Evolução da resistência ao impacto em função da temperatura de misturas de poliamida 6 e EPR para o material sem fibra de vidro e com fração de 15% de fibra de vidro (LAURA *et al.*, 2000).

Figura 2.8 – Representação da estrutura α da poliamida 11 (JOLLY *et al.*, 2002).

Figura 2.9 – Diagrama relacionando a estrutura cristalina às condições de processamento da poliamida 11 (ZAHNG *et al.*, 2001).

Figura 2.10 – Rompimento das ligações de hidrogênio entre cadeias, causada pela interação da molécula de água com o grupamento terminal –CONH.

Figura 2.11 – Reação de hidrólise das poliamidas.

Figura 2.12 – Influência da massa molecular nas propriedades mecânicas da poliamida 11 (API, 2003).

Figura 2.13 – Evolução do percentual de alongação na ruptura em função da massa molecular média em peso para amostras de poliamida 11 envelhecidas em misturas de água e óleo a 105°C (MEYER *et al.*, 2002).

Figura 2.14 – Variação mássica percentual pela absorção de água em amostras de poliamida 11 (a) de diferentes espessuras em pH=2 a 90°C e (b) de uma mesma espessura a 90°C em diferentes valores de pH (SERPE *et al.*, 1997).

Figura 2.15 – Variação de massa molecular em função (a) do pH, a 90°C e (b) da temperatura, em pH=4 (CHAUPART *et al.*, 1998).

Figura 2.16 – Variação percentual de massa da poliamida 11 imersa em (a) pH=2 entre 80°C e 120°C e (b) pH=0 entre 80°C e 100°C (CHAUPART *et al.*, 1998).

Figura 2.17 – Variação de massa molecular de amostras de poliamida 11 imersas em misturas de água e óleo, a 140°C (JACQUES *et al.*, 2002).

Figura 2.18 – Evolução da massa molecular em função do envelhecimento para poliamidas 11 de diferentes massas moleculares iniciais a (a) 90°C e (b) 135°C (MEYER, 2002).

Figura 2.19 – Corpos de prova do tipo (a) Izod e (b) Charpy (CALLISTER, 2001).

Figura 2.20 – Equipamento de impacto instrumentado (CEAST, 2005).

Figura 2.21 – Exemplo de curva força vs. de formação para uma amostra de poliamida 11.

Figura 2.22 – Aspectos característicos de curvas força vs deformação de ensaios de impacto instrumentado.

Figura 2.23 – Efeito da temperatura na resistência à tração de uma amostra (LUCAS *et al*, 2001).

Figura 2.24 – Curva característica de uma análise DMA e as principais transições (PERKIN-ELMER, 2000).

Figura 2.25 – Comparativo das curvas de DMA para duas poliamidas de diferentes resistências ao impacto (MENARD, 1998).

Figura 2.26 – Diagrama esquemático dos elementos de um cromatógrafo SEC (LUCAS *et al*. 2001).

Figura 2.27 – Padrão de gráfico de massa molecular obtido numa SEC.

Figura 3.1 – Foto ilustrativa do processo de corte das amostras: (a) disco de corte, (b) cabeçote do jato de resfriamento, (c) porta-amostra, (d) amostra e (e) sistema micrométrico de posicionamento da amostra.

Figura 3.2 – (a) Banho termostático e (b) disposição das amostras dentro do banho.

Figura 3.3 – Entalhador Notchvis: (a) micrômetro para controle do avanço, (b) local de fixação do corpo de prova e (c) manivela do movimento vertical do cunho de corte.

Figura 3.4 – Equipamento de ensaio de impacto e sistema de fixação dos corpos de prova.

Figura 3.5 – Tela de configuração do método usado nos ensaios de impacto.

Figura 3.6 – Padrão de curva força vs. deformação obtida no ensaio de impacto.

Figura 4.1 – Curvas de variação de massa em (a) água e (b) óleo, para as poliamidas 6 e 11.

Figura 4.2 – Modelo de hidrólise sugerido por PUFFR *et al.*, 1967. Os números 1, 2 e 3 referem-se aos sítios de absorção, respectivamente à água fortemente ligada, fracamente ligada e água capilar. Linhas pontilhadas representam ligações de hidrogênio.

Figura 4.3 – Variação mássica percentual pela absorção de água em amostras de 2mm de espessura de poliamida 11 (a) entre 53°C e 80°C e (b) entre 90°C e 120°C (SERPE *et al.*, 1997).

Figura 4.4 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 6 não envelhecida (a) e envelhecida em água por 1 (b), 4 (c) e 14 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

Figura 4.5 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 6 envelhecida em óleo por 1 (a), 4 (b) e 14 (c) e 24 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

Figura 4.6 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 11 não envelhecida (a) e envelhecida em água por 1 (b), 4 (c) e 14 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

Figura 4.7 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 11 envelhecida em óleo por 1 (a), 4 (b) e 14 (c) e 24 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

Figura 4.8 – Superfície da poliamida 6 não envelhecida (a) e envelhecida em água por 14 dias (b). Microscopia eletrônica de varredura, aumento de 50 vezes.

Figura 4.9 – Aumentos de 300 vezes (a) e 1000 vezes (b) da trinca superficial da poliamida 6 envelhecida em água por 14 dias. Microscopia eletrônica de varredura.

Figura 4.10 – Imagens das trincas superficiais presentes nos corpos de prova de impacto das amostras de poliamida 6 envelhecidas por 14 dias em água.

Figura 4.11 – Imagens de MEV de trincas no revestimento de poliamida 11 de um riser após longo período de operação (CHANG et al., 2001).

Figura 4.12 – Corpos de prova da poliamida 6 envelhecida em: (a) água e (b) em óleo.

Figura 4.13 – Curvas da evolução de distribuição de massa molecular da poliamida 6 (a) envelhecida em água e (b) em óleo.

Figura 4.14 – Evolução da massa molecular e da polidispersividade na poliamida 6 envelhecida em água.

Figura 4.15 – Distribuição de massa molecular da poliamida 6 envelhecida 14 dias em água: frações de alto e baixo peso molecular.

Figura 4.16 – Curvas da evolução de distribuição de massa molecular da poliamida 11 (a) envelhecida em água e (b) em óleo.

Figura 4.17 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 6 (a) não envelhecida, (b) envelhecida 1 dia em água, (c) 4 dias em água e (d) 14 dias em água.

Figura 4.18 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 6 (a) envelhecida 1 dia em óleo, (b) 4 dias em óleo, (c) 14 dias em óleo e (d) 24 dias em óleo.

Figura 4.19 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 11 (a) não envelhecida, (b) envelhecida 1 dia em água, (c) 4 dias em água e (d) 14 dias em água.

Figura 4.20 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 11 (a) envelhecida 1 dia em óleo, (b) 4 dias em óleo, (c) 14 dias em óleo e (d) 24 dias em óleo.

Figura 4.21 – Efeito da adição de plastificante sobre a Tg e o módulo da poliamida 11. (WERTH et al., 2002)

Figura 4.22 – Análise da $\tan\delta$ (DMA) (a) de amostras de poliamida 11 envelhecidas em meio ácido a 90°C (SERPE *et al.*, 1997) e (b) das amostras de poliamida 6 envelhecidas em água a 80°C.

Figura 4.23 – Curvas do módulo de armazenamento obtido no DMA para as poliamidas 6 e 11, não degradadas e envelhecidas nas condições mais críticas para cada meio.

Figura 4.24 – Curvas do módulo de armazenamento obtido no DMA para as poliamidas 6 envelhecidas (a) em água e (b) óleo, e poliamidas 11 (c) em água e (d) em óleo.

Figura 4.25 – Evolução do módulo de armazenamento, obtido por DMA, das poliamidas (a) 6 e (b) 11, envelhecidas em água e óleo.

Figura 4.26 – Esquema de um corpo de prova e suas principais medidas.

Figura 4.27 – (a) Largura e (b) espessura dos corpos de prova nas diversas condições de ensaio (1-16).

Figura 4.28 – Variação da temperatura de transição dúctil-frágil para uma amostra de policarbonato, em função do raio de curvatura do entalhe (LOCATI *et al.*, 2004).

Figura 4.29 – Perfil do entalhe da (a) poliamida 6 e (b) poliamida 11. Microscópio ótico, aumento de 25 vezes; Imagens dos entalhes da (c) poliamida 6 e (d) poliamida 11 em lupa

Figura 4.30 – Processo de flexão do corpo de prova de poliamida 6 em impacto: (a) choque inicial do pêndulo com a amostra, que (b) o induzem à flexão. O Pêndulo então retorna e (c) atinge o corpo de prova que sofre nova flexão, mas não suficiente para a passagem do pêndulo (d) fazendo com que ele pare.

Figura 4.31 – Evolução da resistência ao impacto da (a) poliamida 6 e (b) da poliamida 11 ao longo do envelhecimento em água e em óleo. Amostras entalhadas após o envelhecimento.

Figura 4.32 – Evolução da resistência ao impacto da (a) poliamida 6 e (b) da poliamida 11 ao longo do envelhecimento em água e em óleo. Amostras entalhadas antes do envelhecimento.

Figura 4.33 – Diferença da resistência ao impacto das poliamidas em função da presença do entalhe na fase de envelhecimento dos corpos de prova: (a) em água e (b) em óleo

Figura 4.34 – Evolução da resistência ao impacto da poliamida 6 em água.

Figura 4.35 – Difractogramas da poliamida 6 envelhecida em água (MACIEL, 2005).

Figura 4.36 – MEV da superfície de fratura da poliamida 6 envelhecida 14 dias em água: região de iniciação da fratura (a) (aumento de 35 vezes) e porção lateral da seção de fratura (b). (aumento de 50 vezes).

Figura 4.37 – MEV da superfície de fratura da poliamida 6 envelhecida 14 dias em água: porção média da seção de fratura. Aumento de 35 vezes (a) e 100 vezes (b).

Figura 4.38 – Evolução da resistência ao impacto da poliamida 6 envelhecida em óleo.

Figura 4.39 - Difratoformas da poliamida 6 envelhecida em óleo. (MACIEL, 2005)

Figura 4.40 – Aspecto característico das curvas força vs. deformação para a Poliamida 6 envelhecida em água.

Figura 4.41 – Aspecto característico das curvas força vs. deformação para a Poliamida 6 envelhecida em óleo.

Figura 4.42 – (a) Evolução da resistência ao impacto da poliamida 11 envelhecida em água; (b) Difratoformas da poliamida 11 envelhecida em água (MACIEL, 2005).

Figura 4.43 – Imagens feitas em lupa da superfície de fratura da poliamida 11. Da esquerda para a direita, amostra não envelhecida, envelhecida 1 dia, 4 dias, 14 dias em água e 1 dia, 4 dias, 14 dias e 24 dias em óleo.

Figura 4.44 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 não envelhecida: região de iniciação da fratura, aumentos de 50 vezes (a) e 200 vezes (b).

Figura 4.45 MEV da superfície de fratura da poliamida 11 não envelhecida: porção lateral da região de iniciação de fratura, aumento de 200 vezes (a) e porção média da seção de fratura, aumento de 50 vezes (b).

Figura 4.46 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 envelhecida 1 dia em água: porção lateral da região de iniciação de fratura, aumento de 200 vezes (a) e porção média da seção de fratura, aumento de 50 vezes (b).

Figura 4.47 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 envelhecida 14 dias em água: região de iniciação de fratura, aumentos de 35 vezes (a) e 50 vezes (b).

Figura 4.48 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 envelhecida 14 dias em água: interface do entalhe com a região de iniciação de fratura, aumento de 200 vezes (a) e porção média da seção de fratura, aumento de 30 vezes (b).

Figura 4.49 – (a) Evolução da resistência ao impacto da poliamida 11 envelhecida em óleo. (b) Difratoformas da poliamida 11 envelhecida em óleo (MACIEL, 2005).

Figura 4.50 – Aspecto característico das curvas força vs. deformação para a Poliamida 11 envelhecida em água.

Figura 4.51 – Aspecto característico das curvas força vs. deformação para a Poliamida 11 envelhecida em óleo.

Figura 4.52 – Forças máximas no ensaio de impacto, para as poliamidas 6 e 11 envelhecidas (a) em água e (b) em óleo.

Figura 4.53 – Percentual de (a) energia de iniciação e (b) resistência ao impacto das poliamidas 6 e 11.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais tipos de dutos flexíveis.

Tabela 2.2 – Camadas dos dutos flexíveis e suas funções.

Tabela 2.3 – Resistência química do revestimento de poliamida 11 frente a agentes químicos.

Tabela 2.4 – Fórmula estrutural, densidade, razão CH₂:CONH e composto de partida para fabricação das diversas poliamidas.

Tabela 2.5 – Parâmetros de rede e densidade teórica de algumas poliamidas

Tabela 2.6 – Principais propriedades das poliamidas 6 e 11.

Tabela 2.7 – Principais fatores que influenciam o desempenho de um material em impacto.

Tabela 4.1 – Pontos experimentais da variação mássica percentual das poliamidas durante o envelhecimento em água e em óleo.

Tabela 4.2 – Resultados de SEC.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos através da análise DMA

Tabela 4.4 – Dimensões dos corpos de prova ensaiados (medidas em milímetros)

Tabela 4.5 – Dimensões dos entalhes

Tabela 4.6 – Resultados de resistência ao impacto – corpos de prova entalhados após o envelhecimento.

Tabela 4.7 – Resultados de resistência ao impacto – corpos de prova entalhados antes do envelhecimento.

Tabela 4.8 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 6 entalhada após o envelhecimento

Tabela 4.9 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 6 entalhada antes do envelhecimento

Tabela 4.10 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 11 entalhada após o envelhecimento.

Tabela 4.11 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 11 entalhada antes do envelhecimento

1 - INTRODUÇÃO

A consequência direta da crescente industrialização mundial é um aumento na demanda por energia, criando a necessidade de se buscar novas fontes ou levando à exploração de recursos tradicionais como o petróleo em novas bacias, muitas vezes no fundo do mar, a mil ou dois mil metros abaixo da superfície d'água. Hoje em dia, 67% da produção nacional de petróleo é obtida em poços situados em águas profundas ou ultra-profundas (PETROBRAS, 2005) onde são utilizadas plantas de processo baseadas em sistemas flutuantes de produção (MACIEL *et al.*, 2005). A figura 1 mostra a evolução e uma estimativa do volume de barris de petróleo extraídos, mundialmente, em águas profundas e ultra-profundas.

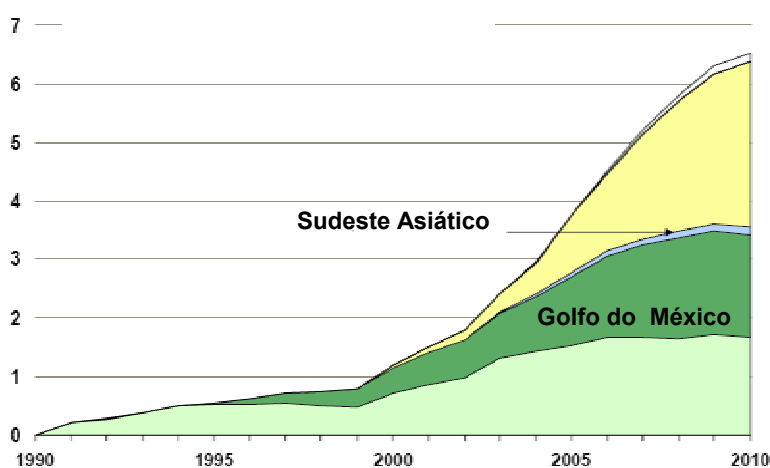


Figura 1.1 – Evolução e perspectiva do volume mundial de petróleo extraído em águas profundas e ultra-profundas (TECHNIP, 2005).

Para a prospecção de petróleo nos oceanos, novas tecnologias surgiram, dentre elas a dos dutos flexíveis, figura 2, criados na França em 1960, compostos de camadas metálicas sobrepostas, cada uma delas com funções específicas, formando uma estrutura extremamente resistente. Além das camadas metálicas, neles também estão presentes camadas poliméricas de materiais termoplásticos extremamente resistentes e de excelentes propriedades. No Brasil temos, instalados e em operação, mais de 2.500 quilômetros desses dutos (SOUZA, 2002). Grande parte deles são responsáveis pelo transporte de fluido entre os poços do fundo do mar e as plataformas flutuantes e são conhecidos como “risers”.

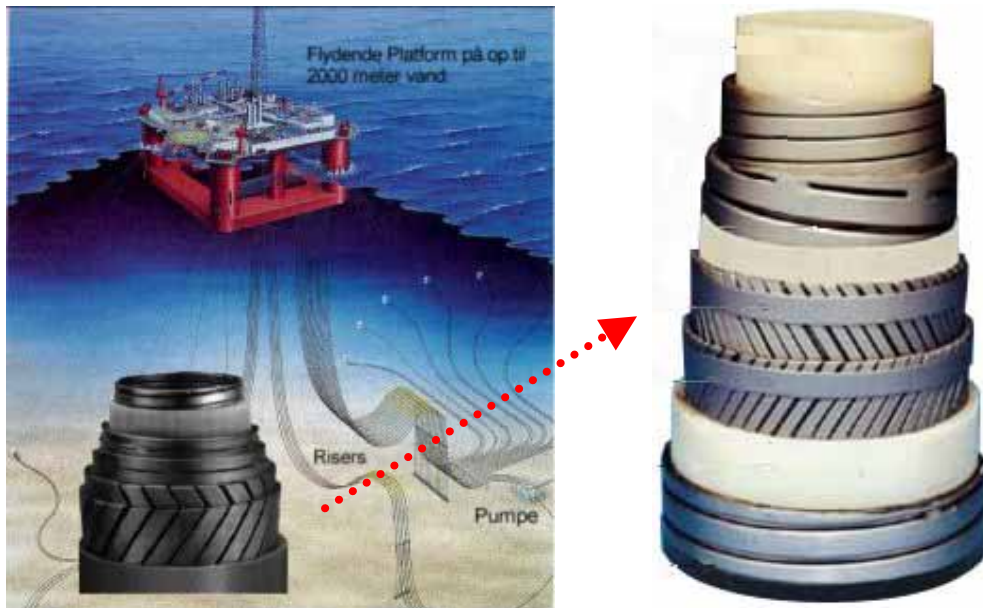


Figura 1.2 – Esquema (a) de uma plataforma flutuante e sua conexão ao poço de petróleo no fundo do oceano através de dutos flexíveis e (b) um *riser*.

A poliamida 11 é um material chave para a fabricação de dutos flexíveis. Devido ao seu caráter termoplástico, é facilmente processada via extrusão em tubos de diversos diâmetros, espessuras e comprimentos, num processo contínuo. Apresenta as características desejáveis em aplicações *offshore*, como flexibilidade, alta resistência à fadiga flexural, alta resistência ao impacto, baixa fluência, baixa permeação a fluidos e gases e uma considerável resistência ao envelhecimento e degradação (WERTH *et al.*, 2002). Ela surge como uma camada interna de revestimento, ficando em contato direto com os fluidos correntes, conferindo estanqueidade à linha. Pode ainda estar presente como camada intermediária, reduzindo atrito entre camadas metálicas, ou externa, conferindo resistência à entrada de água e à corrosão marinha. O conhecimento das propriedades da poliamida 11 é fundamental para o projeto de dutos e para a determinação dos limites de operação do material.

Como material polimérico, a poliamida apresenta variações de propriedades em virtude de processos que se tornam ativos com seu envelhecimento, principalmente na presença de água, de alta temperatura e meio ácido. Estes efeitos, individualmente ou combinados, levam a um processo de redução de massa molecular, ocasionando perda de propriedades mecânicas, tornando o material frágil e incapaz de suportar as solicitações normais de serviço.

Atualmente, por todas as suas características, a poliamida 11 é considerada um termoplástico nobre, um polímero de engenharia. Porém, quase toda a sua produção

mundial é concentrada pelo grupo francês Arkema, e isso leva à falta de alternativas para os consumidores, e, conseqüentemente, ao elevado custo do material.

Não menos nobre, com uma tecnologia de produção bastante difundida e com um custo relativamente mais baixo, encontra-se a poliamida 6, descoberta no final da década de 1920, e hoje utilizada em aplicações das mais variadas, processada por injeção, extrusão e, muitas vezes, na forma de fibras. Nos dutos, a substituição, mesmo que parcial, da poliamida 11 pela poliamida 6, pode ser uma alternativa economicamente vantajosa.

Assim, para avaliar a possibilidade desta substituição, foi desenvolvido na presente tese, como parte de um projeto mais amplo, um estudo comparativo da resistência ao impacto (através de ensaio Izod instrumentado) das poliamidas 6 e 11, em diferentes estágios de envelhecimento, combinando a ação dos meios (água ou óleo) com alta temperatura, condições similares às condições normais de operação das linhas flexíveis. Técnicas como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia ótica (MO) e de varredura (MEV) também foram utilizadas na tentativa de caracterizar a evolução da microestrutura e das propriedades dos dois materiais.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De forma a situar melhor o leitor, neste capítulo os tópicos principais relativos ao presente trabalho são um pouco mais explorados, tentando expor o estado da arte.

2.1 – Dutos Flexíveis

Os dutos flexíveis são estruturas fundamentais para o transporte de petróleo entre o poço situado ao fundo do oceano e as plataformas flutuantes de produção, já que são capazes de acompanhar os grandes deslocamentos deste sistema. São vantajosos em relação aos dutos rígidos de aço, pois são pré-fabricados em longos comprimentos e armazenados em carretéis, facilitando transporte e instalação (SOUZA, 2002). Os recordes de profundidade de transporte de petróleo são Brasileiros, dos campos da Petrobrás na Bacia de Campos, Rio de Janeiro, como por exemplo o campo de Marlim Sul, onde dutos flexíveis alcançam 1.390 metros de profundidade. A figura 2.1 ilustra a ligação entre poço e plataforma por um duto flexível e algumas das solicitações mecânicas presentes.

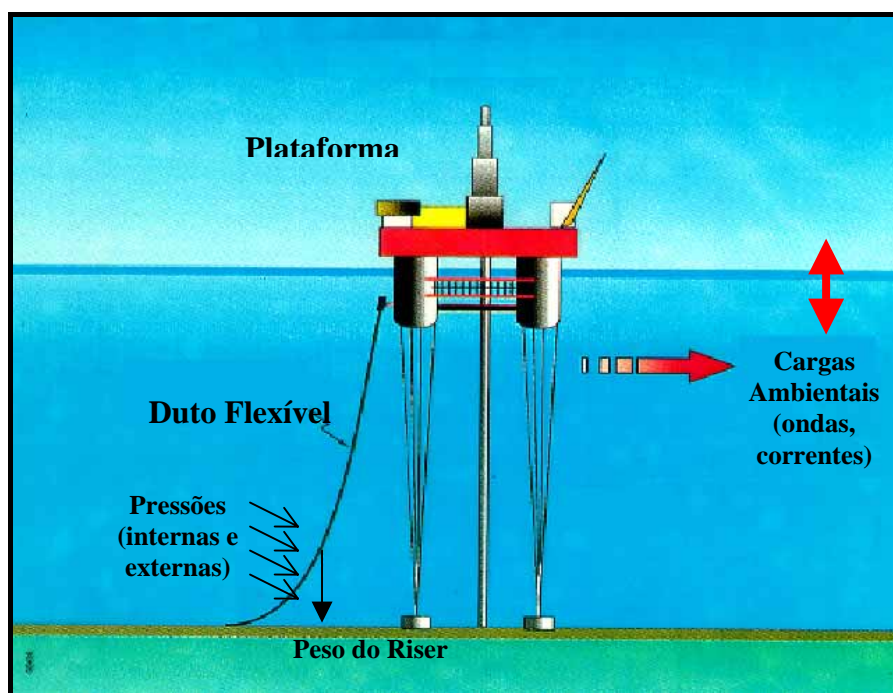


Figura 2.1 – Diagrama da ligação entre poço e plataforma por um duto flexível e as solicitações mecânicas envolvidas (SOUZA, 2002).

Os dutos flexíveis podem estar presentes em diversas aplicações no processo de exportação de petróleo a partir dos poços submarinos. Para o presente trabalho o tipo de duto mais importante é o de transporte de petróleo do fundo do mar à plataforma, denominado “riser”. A tabela 2.1 esclarece os principais tipos de dutos flexíveis.

Tabela 2.1 – Principais tipos de dutos flexíveis.

1	Linhas de captação de fluxo - "FLOWLINES"	São linhas estáticas assentadas no fundo do mar, conectando as cabeças de poços. Possuem dimensões de até 5 quilômetros por 200 milímetros de diâmetro. Os requisitos de flexibilidade limitam-se às operações de transporte e instalação.
2	Linhas de produção - "RISERS"	Linhas dinâmicas que conectam as instalações submarinas aos sistemas flutuantes acima da lâmina d'água. Devem ser flexíveis a ponto de resistir às correntes marinhas e movimentos do sistema flutuante.
3	Linhas de transferência - "JUMPER LINES"	Linhas que conectam plataformas acima da lâmina d'água
4	Mangueiras de carga	Usadas para conexões entre embarcações ou plataformas
5	Linhas de serviço	Linhas auxiliares, de pequeno diâmetro
6	"RISERS" de perfuração	Atuam na perfuração de poços, através de motores adaptados na sua estrutura.

Dutos flexíveis são compostos principalmente de arames de aço, num arranjo helicoidal em camadas, que confere à estrutura resistência à pressão externa, excelente flexibilidade e comportamento dinâmico de uma maneira geral, e de barreiras termoplásticas que garantem a estanqueidade da linha. Como cada camada é uma estrutura independente, para cada novo projeto o duto flexível pode ser cuidadosamente otimizado. Para aplicações em águas rasas, encontram-se dutos flexíveis com apenas quatro camadas estruturais. Existem estruturas mais complexas compostas de até dezenove camadas (TECHNIP, 2005). A figura 2.2 abaixo mostra um diagrama de um duto flexível, e a tabela 2.2 um descritivo de algumas camadas apresentadas, sendo que algumas delas são opcionais, e outras mais podem estar presentes.

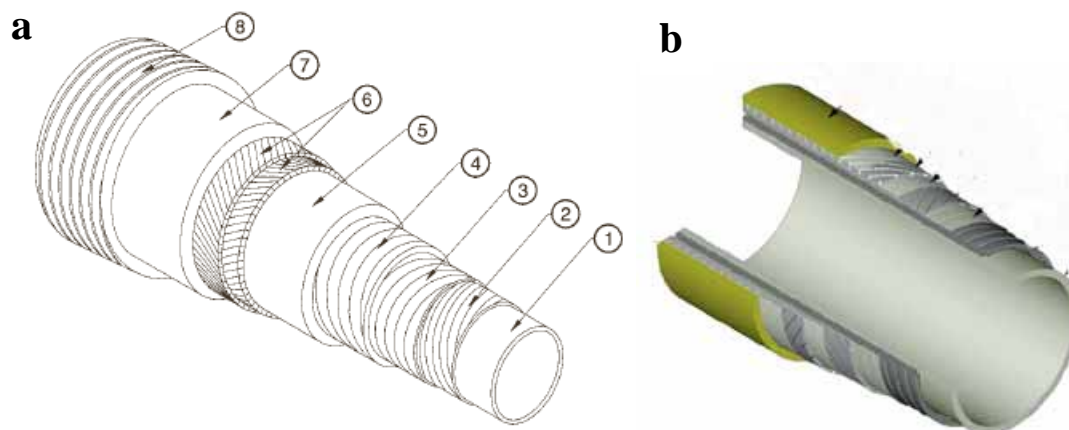


Figura 2.2 – Diagramas esquemáticos de um duto flexível e suas diversas camadas (COFLEXIP, 2002 e WELLSTREAM, 2005).

Tabela 2.2 – Camadas dos dutos flexíveis de camada lisa, e suas funções.

1	Camada de pressão	Garante a estanqueidade e limita as temperaturas de serviço e a natureza dos fluídos transportados. A escolha do termoplástico depende da temperatura de serviço.
2	Reforço de compósito de aramida	Para aumento de resistência ao colapso.
3	Armadura de pressão, ou Camada "Zeta"	Composta de arames trefilados num arranjo tal que garantem alta flexibilidade. É a uma das camadas que limitam o raio de curvatura do duto.
4	Camada metálica não intertravada	Serve de reforço e proteção à camada "Zeta".
5	Camada termoplástica intermediária, ou reforço de pressão	Garantia da integridade do tubo no caso de falha da capa externa.
6	Armadura dupla de tração	Confere resistência a cargas axiais e à torção. Usualmente feitas em aço, hoje em dia para aplicações em águas profundas estuda-se a utilização de armaduras de compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas, com a vantagem de alta resistência e menor peso.
7	Camada termoplástica externa	A prova d'água, confere proteção contra corrosão e abrasão.
8	Carcaça externa de aço inoxidável	Não contribui para a resistência mecânica do duto, mas protege a camada termoplástica externa. No entanto, danos nesta camada podem acelerar a degradação da camada termoplástica externa, e contribuir para a falha do duto.

Os dutos podem ser classificados como “aderentes”, onde suas camadas são aderidas por um processo de vulcanização de um elastômero presente na estrutura, entre camadas, ou “não aderentes”, como o descrito na figura e na tabela 2.2. Neste último caso há possibilidade de movimento por escorregamento entre camadas. Sendo “não aderente”, cabe ainda uma outra classificação: de parede “lisa” quando há o revestimento termoplástico interno ou “rugosa” quando ele não está presente e em seu lugar surge uma camada metálica intertravada. Quando “liso”, a camada termoplástica interna deve apresentar boa estabilidade dimensional, baixa permeabilidade a gases e fluidos e boa resistência ao ataque químico da combinação de hidrocarbonetos, temperatura e pressão (SOUZA, 2002). Os dutos flexíveis de parede rugosa são recomendados para a exportação de gases ou fluidos contendo gases, pois o desenho estrutural da parede rugosa garante resistência ao colapso da linha em casos de queda de pressão súbita (SOUZA, 1999).

Segundo um estudo estatístico sobre integridade estrutural de *risers* flexíveis, feito em 2001 pela consultoria *MCS International*, constatou-se que da amostragem estudada 61% deles operavam com a camada interna de pressão de poliamida 11. A maioria deles utilizava um recurso denominado “cupom”, onde em intervalos semestrais

corpos de prova de poliamida 11 colocados dentro do *riser*, em contato com o fluxo, eram retirados e analisados como forma de monitorar a evolução das propriedades do material. Segundo o mesmo estudo, a degradação do revestimento de poliamida 11 é a segunda maior causa de falhas nos *risers*, e estas ocorrem principalmente nos quatro primeiros anos de operação da linha. Da amostragem total, 25% dos *risers* operavam entre 80 e 110 graus Celsius, faixa de temperatura que aumenta a produtividade da linha pela diminuição da viscosidade do fluido, no entanto como veremos, acelera o processo de degradação do material. Um outro fator importante no desempenho do duto refere-se à velocidade de bombeamento do fluido transportado, onde o uso de taxa muito elevada causa um maior efeito abrasivo sobre a camada interna de revestimento.

A tabela 2.3, retirada do “Guia do Usuário de Risers Flexíveis - 2002” da empresa fabricante de dutos Coflexip, mostra a capacidade de resistência do revestimento de poliamida 11 dos dutos flexíveis frente a diversos agentes químicos.

Tabela 2.3 – Resistência química da camada interna de pressão de poliamida 11 frente a agentes químicos.

Agente	Condição ou Tempo de Exposição	-18°C	24°C	66°C	93°C	121°C
Água	Presença	S*	S*	S*	L	P
Óleo Cru	100%	S	S	S	S	L
Ácido Clorídrico - HCl	30%	P	P	P	P	P
Ácido Fluorídrico - HF	7,50%	P	P	P	P	P
Xileno - C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	100%	S	S	S	S	NR
Metanol – CH ₃ OH	100%	S	S	L	NR	NR
Brometo de Zinco - ZnBr ₂	saturado	P	P	P	P	P
Brometo de Cálcio - CaBr ₂	saturado	L	L	L	L	L
Cloreto de Cálcio - CaCl ₂	saturado	S	S	L	L	L
Metano – CH ₄	100%	S	S	S	S	L
Diesel	100%	S	S	S	S	L
Hidróxido de Sódio - NaOH	50%	S	L	NR	NR	NR
Sulfeto de Hidrogênio H ₂ S (gás)	<20%	S	S	S	S	L
Sulfeto de Hidrogênio H ₂ S (condensado)	<20%	L*	L*	L*	L*	L*

Legenda: S – satisfatória, NR – não recomendado, L – condição limite, P – proibido, e o asterisco (*) refere-se à grande influência do pH do meio sobre a resistência.

Como pôde ser observado na tabela anterior, o contato da poliamida 11 com a água, especialmente em condições de alta temperatura, ou então de meio ácido, é extremamente danoso ao material, pois como será visto mais adiante, a água é o principal agente causador de um processo de degradação das poliamidas denominado

hidrólise, onde há redução de massa molecular e conseqüente perda de resistência mecânica. Este e outros aspectos voltados à integridade da poliamida 11 levaram à criação do chamado “Rilsan User Group”, formado por empresas usuárias e pela Arkema, fabricante do material, com o objetivo de melhor conhecer o comportamento da poliamida, elaborar modelos de previsão da sua vida em serviço e métodos de evitar a falha prematura do material (GROVES, 2001). Foi desenvolvido um protocolo que prevê um ensaio viscosimétrico, ou seja, a análise da viscosidade (propriedade dependente da massa molecular) da poliamida 11, que determina o valor de viscosidade igual a $1,2 \text{ dl.g}^{-1}$ como o limite inferior para o uso do material em aplicações dinâmicas, como em *risers*.

Para que as operações relacionadas à extração de petróleo em águas do mar sejam cada vez mais eficientes e economicamente viáveis faz-se necessário intensos investimentos em desenvolvimentos de novas soluções tecnológicas, novos materiais e a viabilização do uso de materiais já existentes como alternativas de projeto. Para uma empresa que utilize dezenas de quilômetros de dutos flexíveis, a possibilidade da eliminação de uma das camadas, ou a substituição, por exemplo, da poliamida 11 por um outro termoplástico mais barato, significa uma positiva redução de custo.

2.2 – Poliamidas

2.2.1 - Histórico

As Poliamidas (PAs), comumente chamadas de nylons, são importantes termoplásticos de engenharia. Primeiramente introduzidas em 1938, na forma de fibras, sua gama de aplicação se expandiu consideravelmente desde então, e hoje são encontradas na forma de filmes, fibras, estrusados, injetados, moldados e outros, numa ampla gama de aplicações. Facilidade de processamento, resistência ao desgaste e à abrasão, redução de custo e peso, são algumas das vantagens que as poliamidas oferecem nas aplicações de engenharia. Suas limitações primeiramente se encontram em suas propriedades mecânicas, em particular na sua sensibilidade a triaxialidade de tensões e fragilidade ao entalhe (TZIKA *et al.*, 2000). Limitações nas propriedades mecânicas, baixa temperatura de deflexão, alta absorção de água e instabilidade dimensional têm frustrado os engenheiros quanto ao uso das poliamidas como componentes estruturais (UNAL *et al.*, 2004). Estas claras limitações têm levado a muitas pesquisas acadêmicas e industriais realizadas no estudo e desenvolvimento de materiais resistentes a estas condições limites.

As poliamidas mais comuns são a 6 e 6,6, e assim são as mais estudadas. O caso da poliamida 11 (geralmente usada na indústria automobilística e principalmente em

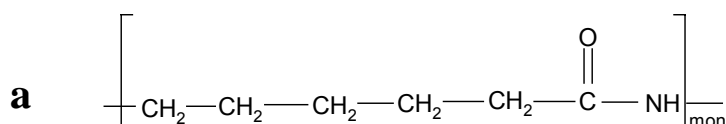
aplicações *offshore*) no entanto ainda não é bem documentado. As poliamidas podem ser obtidas com sensíveis diferenças estruturais e de propriedades físicas e químicas através da variação de seu processo de polimerização ou através de tratamentos termomecânicos (JOLLY *et al.*, 2002).

Após estudos iniciais em 1929, Carothers e seu grupo de pesquisa, atuando nos laboratórios da Du Pont de Nemours, vislumbraram nas poliamidas um material útil, que poderia substituir os poliésteres, principalmente devido ao maior ponto de fusão. Assim, em 1937 foi patenteado o Nylon, ou poliamida 6,6. Em 1938 o alemão Schlack polimerizou o monômero caprolactama, obtendo a poliamida 6, patenteando o material com o nome de Perlon (OLABISI, 1997). A partir da descoberta dos dois materiais a indústria de poliamidas teve um rápido crescimento, com empresas sendo licenciadas a produzi-las por toda a Europa e Estados Unidos. Outras poliamidas foram descobertas e então usadas principalmente como matéria prima para tecer fibras, como por exemplo, poliamida 7 (patenteada como Enanth), 9 (Pelargone), ambas obtidas na União Soviética. As poliamidas 11, 12, 6,9, 6,10, e a co-poliamida 6,6/6,10/6, alcançaram em pouco tempo importância como matrizes poliméricas. Ao fim da segunda guerra, a produção de poliamida se ampliou e o material foi ganhando importância no mercado e se tornou fundamental como resina de engenharia (OLABISI, 1997). O termo *nylon* ou poliamida é usado de forma análoga em publicações comerciais e científicas (NELSON, 1976).

2.2.2 - Síntese e Estrutura

As poliamidas são identificadas por um sistema numérico simples. Quando apenas um número está presente, indica que o produto foi preparado a partir de um único monômero, e ele representa o número de carbonos da cadeia linear formada. Se dois números se fazem presentes, separados por vírgula (embora muitos autores não efetuem a separação pela vírgula), dois reagentes foram utilizados na sua produção. O primeiro número se refere ao número de carbonos na diamina e o segundo o número de carbonos no ácido dicarboxílico. A figura 2.3 ilustra os dois casos citados. Assim, temos dois grupos:

- Cadeias moleculares consistindo de uma unidade básica: poliamida 6, 11, 12;
- Cadeias moleculares consistindo de duas unidades básicas: poliamida 6,6, 6,9, 6,10;



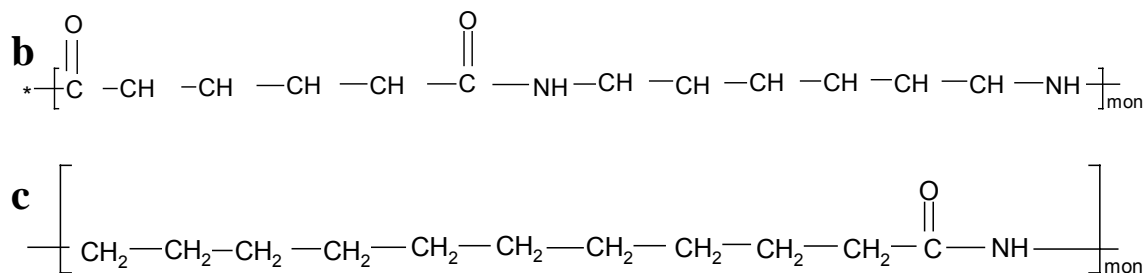


Figura 2.3 – Representações estruturais das cadeias de (a) poliamida 6 e (b) poliamida 6,6 e (c) poliamida 11.

As características das poliamidas são determinadas principalmente pelos grupamentos amida (-CONH-) presentes, sua quantidade e distribuição (DOMININGHAUS, 1988). Quimicamente as poliamidas podem ser divididas em dois tipos: aquelas produzidas a partir de diaminas e ácidos dibásicos e aqueles produzidos à base de aminoácidos, ou lactamas. São sintetizadas por policondensação, o que requer completa remoção de subprodutos de reação de baixa massa molecular, especialmente a água, que pode agir no sentido oposto à reação, impedindo o aumento de massa molecular e com isso gerando um material final de pobres propriedades (CHANG *et al.*, 2001). A síntese é possível somente a partir de monômeros estáveis que não participem de reações laterais (OLABISI, 1997). A tabela 2.4 a seguir associa as poliamidas à sua fórmula estrutural, densidade, razão CH₂:CONH e os reagentes de partida.

Tabela 2.4 – Fórmula estrutural, densidade, razão CH₂:CONH e composto de partida para fabricação das diversas poliamidas.

Poliamida	Fórmula Estrutural	Densidade (g/cm ³)	Razão CH ₂ :CONH	Reagentes de Partida
6	[-NH(CH ₂) ₅ CO-]	1,12-1,15	5	□-caprolactama
6,6	[-NH(CH ₂) ₅ NH-CO(CH ₂) ₄ CO-]	1,13-1,16	5	Ácido adípico hexametileno diamina
6,12	[-NH(CH ₂) ₆ NH-CO(CH ₂) ₁₀ CO-]	1,06-1,07	6	Hexametileno diamina e ácido dodecandicarboxílico
11	[NH(CH ₂) ₁₀ CO-]	1,03-1,05	10	Ácido aminoundecanóico
12	[-NH(CH ₂) ₁₁ CO-]	1,01-1,04	11	Laurinlactama

Fonte: DOMININGHAUS, 1988.

As poliamidas consistem de áreas cristalinas empacotadas, sólidas e rígidas, de alto ponto de fusão, que são unidas por regiões amorfas, menos empacotadas, consistindo de ligações de hidrogênio (MARGOLES, 1985). Estruturas simétricas e lineares como as das poliamidas 6,6, 6,10 e 6 permitem um bom alinhamento de cadeias e possuem um alto grau de ligações de hidrogênio, contribuindo para uma maior cristalinidade,

normalmente em torno de 40 a 60%. A cristalização das poliamidas resulta em formação de esferulitos (OLABISI, 1997). A separação do grupo amida afeta as forças intermoleculares, e com isso age no sentido de dificultar a cristalização do material. Esta separação é bem maior, por exemplo, na poliamida 11 em relação à poliamida 6, e desta forma as forças coesivas são consideravelmente superiores neste último, que é mais rígido e possui temperatura de fusão maior (DOMININGHAUS, 1988).

Diferentemente da maioria dos polímeros parcialmente cristalinos, onde a cristalinidade é discretamente afetada pelas condições de processamento, nas poliamidas o processamento pode afetar a cristalinidade em índices superiores a 40%. A poliamida 6 resfriada bruscamente pode exibir cristalinidade de 10%, ao passo que lentamente resfriada este índice chega a 60%. A absorção de umidade cai com o aumento da cristalinidade, as propriedades elétricas e mecânicas melhoram, juntamente com a resistência à abrasão. Os parâmetros de rede cristalina de algumas das estruturas mais comuns das poliamidas 6 e 11 podem ser vistos na tabela 2.5 abaixo.

Tabela 2.5 – Parâmetros de rede e densidade teórica de algumas poliamidas

	Estrutura Cristalina	Parâmetros de Rede (Å)			Ângulos			Densidade Teórica (g/cm ³)
		a	b	c	α	β	γ	
Poliamida 6	□-Monoclínica	4,9	5,4	17,2	48,5	77,0	63,5	1,240
	□-Monoclínica	4,9	8,0	17,2	90,0	77,0	67,5	1,248
	□-Monoclínica	9,1	4,8	16,7	-	-	121,0	1,188
Poliamida 11	□-Triclínica	4,9	5,4	14,9	49,0	77,0	63,0	-
	□-Monoclínica	9,8	15,0	8,0	-	65,0	-	-
	□-Hexagonal	9,5	29,4	4,5	-	118,5	-	-

Fonte: OLABISI, 1997 e ZAHNG *et al*, 2001

2.2.3 - Propriedades

A temperatura de fusão (T_f) e a de transição vítrea (T_g) dependem do grau de cristalinidade, da perfeição da estrutura, do tamanho da célula unitária, do esferulito e de sua espessura de lamela. No geral, a temperatura de fusão aumenta com o aumento relativo da presença de ligações com grupamentos amida. Uma das diferenças entre as poliamidas à base de diaminas e ácidos dibásicos em relação às baseados em aminoácidos é a orientação dos grupamentos amida, alternada nos primeiros e unidirecional nos últimos. Assim, com a alternância, há melhor alinhamento das pontes de hidrogênio, e conseqüentemente maior número destas ligações. Isto

contribui para o maior ponto de fusão por exemplo, da poliamida 6,6 com relação à poliamida 6 (MARGOLES, 1985). Quanto menor a concentração de grupamentos amida na cadeia, menor o ponto de fusão da poliamida. Assim, a poliamida 11 funde cerca de 45°C abaixo da poliamida 6.

Através do estiramento do material, tornando-o anisotrópico, há aumento de T_g na medida que se reduz a mobilidade das cadeias da região amorfa. A presença de umidade, que age como plastificante, quebrando pontes de hidrogênio entre as cadeias e criando uma ligação com o hidrogênio da molécula de água, reduz a T_g , aumentando a mobilidade do material numa dada temperatura. O efeito da água depende da concentração de grupamentos amida e da rigidez da cadeia. Segundo DOMININGHAUS (1988), para a poliamida 6 seca, a T_g é 55°C; com 3,5% de H₂O, cai para 5°C; com 10% de H₂O, para aproximadamente -15°C. Uma vez que a temperatura de fusão do material depende da mesma forma dos fatores citados, são feitas tentativas de se relacionar T_g e T_f , mas no entanto, o valor da T_g para uma dada poliamida pode variar muito, como no caso da poliamida 6,6, cuja T_g encontra-se ao redor de 55°C, e quando estirado, ao redor dos 105°C (OLABISI, 1997).

A designação da poliamida como polímero de engenharia é o reconhecimento da superioridade das propriedades do material, especialmente em temperaturas elevadas. Parte desta superioridade se dá pela porção cristalina presente na estrutura, por razões já citadas. Sendo semicristalino apresenta uma T_g , que está pouco acima da temperatura ambiente, o que garante para muitas aplicações, senão as mais usuais, a retenção da maioria de suas propriedades físicas. Individualmente, as poliamidas apresentam particularidades, como as citadas a seguir:

- 6,6 – possui dentre as poliamidas a maior dureza, rigidez, resistência à abrasão e temperatura de deflexão;
- 6 – bastante dura e tenaz, mesmo em baixas temperaturas. Pode ser usada para fabricação de filmes;
- 6,10 e 6,12 – baixa absorção de umidade, aplicáveis onde estabilidade dimensional é pré-requisito;
- 11 – absorção de água muito baixa, estabilidade dimensional excelente, perdendo apenas para a 12. Menor dureza e rigidez que a 6;

A maioria dos materiais plásticos de engenharia semicristalinos são pseudo-dúcteis, ou seja, possuem resistência à iniciação de trinca muito maior que a resistência à propagação destas trincas, que levam a uma alta resistência ao impacto em amostras sem entalhe e uma baixa resistência em amostras entalhadas (HUANG *et al.*, 2004).

As poliamidas, em relação aos outros plásticos, absorvem grande quantidade de água, o que pode afetar bastante as propriedades dimensionais do componente. Este comportamento relaciona-se com a afinidade de grupamentos amida com a água. A poliamida 6, por exemplo, contém 38% de amida em sua estrutura, absorvendo até 5 vezes mais água (ensaio ASTM D570) que a poliamida 12, que contém 22% de amida em sua estrutura (MARGOLES, 1985). O condicionamento é um processo em que, através de temperatura, acelera-se esta absorção de água (atmosfera úmida ou vapor saturado) até um valor de equilíbrio, onde as propriedades, inclusive dimensionais, do componente se estabilizam. Este processo aumenta tenacidade em função da queda na dureza e rigidez. A figura 2.4 a seguir mostra a absorção de água de poliamidas em função da umidade relativa atmosférica. Nota-se que a poliamida 11 absorve menos água em relação à maioria das poliamidas, sendo, dimensionalmente, mais estável. Já a poliamida 6 tem o pior comportamento neste quesito.

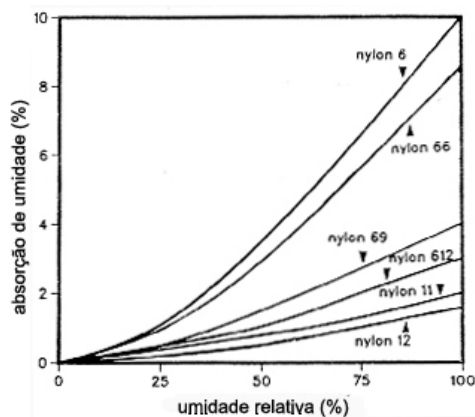


Figura 2.4 – Absorção de umidade das principais poliamidas em função da umidade relativa do ambiente (MARGOLES, 1985).

2.2.4 - Modificadores de Propriedades

Sendo o principal grupo de plásticos de engenharia, o estudo e a utilização de modificadores de propriedades torna-se necessário para a otimização das poliamidas (DOMININGHAUS, 1988). Estes, podem ser classificados como aditivos (estabilizantes térmicos, lubrificantes, nucleantes), plastificantes, reforços e modificadores para aumento de resistência ao impacto.

As poliamidas são suscetíveis à oxidação superficial em temperaturas elevadas, o que leva à perda de propriedades, mecânicas principalmente. Tempos longos de exposição em temperaturas ao redor dos 80°C são prejudiciais. Usa-se para evitar esta degradação, sais de cobre juntamente com haletos, que tornam o material apto a trabalhar ao redor dos 105°C (MARGOLES, 1985). Fosfitos, sais de cobre, aminas aromáticas e fenóis, são empregados para evitar degradação sob efeito da luz. Esta

degradação é acelerada geralmente na presença de umidade, ozônio e dióxido de nitrogênio, presentes na atmosfera.

Nucleantes são empregados com o objetivo de promover um melhor controle do processo de cristalização da poliamida, contribuindo assim para a otimização de suas propriedades, que são dependentes tanto da fração cristalina quanto do tamanho do esferulito formado. Maior cristalinidade contribui para a maior estabilidade dimensional e menor ductilidade; já menores esferulitos, ou maior número de esferulitos, promovem maior resistência e menor alongamento. Estes agentes nucleantes podem ser sais inorgânicos, minerais, sais metálicos de ácidos orgânicos, grafite, partículas dispersas de elastômeros, poeira, e as próprias partículas não fundidas da poliamida (MARGOLES, 1985 e DOMININGHAUS, 1988). Com maior cristalinidade, o material torna-se menos flexível. A presença de monômero residual pode agir como um plastificante, melhorando esta característica de flexibilidade. A caprolactama tem este efeito na poliamida 6. Já nas poliamidas menos cristalinas (11, 12 e copoliamidas), glicóis alifáticos ou sulfonamidas aromáticas agem como excelentes plastificantes. A resistência ao impacto pode ser aumentada em até 20 vezes com a adição de plastificantes (MARGOLES, 1985).

Partículas e fibras são comumente adicionadas às resinas termoplásticas comerciais por razões de economia e também como forma de manipular propriedades diversas como rigidez, resistência à tração, maleabilidade e propriedades térmicas. Entretanto, ao mesmo tempo em que otimizam determinados aspectos do material, outros são prejudicados, como a resistência ao impacto (UNAL *et al.*, 2004). As fibras mais utilizadas como reforço de poliamida são fibras de vidro e de carbono. Estas últimas promovem um significativo aumento no módulo de elasticidade do material, nas propriedades térmicas e, assim como os pós-metálicos, na condutividade elétrica.

2.2.5 - Poliamida 6

A poliamida 6 pode ser produzida de duas maneiras distintas: polimerização hidrolítica a partir do monômero chamado caprolactama, em temperaturas ao redor dos 250°C na presença baixos teores de água, ou então por polimerização aniônica da ϵ -caprolactama, entre 160°C e 220°C, numa solução com adições de Na, K ou Li como catalisadores. Do ponto de vista de produto final, não há diferença entre os processos, no entanto a polimerização aniônica pode ser mais rápida na presença de ativadores (OLABISI, 1997). O primeiro processo é mais usado para a produção de fibras, enquanto que este último, para plásticos de engenharia. Propriedades mecânicas das poliamidas 6 e 11 podem ser vistas na tabela 2.6. Suas temperaturas de transição

vítrea e de fusão podem variar conforme o processamento do material, mas encontram-se ao redor dos 55°C e 225°C respectivamente.

A poliamida 6 pode cristalizar em estruturas de diferentes graus de ordenamento, densidades e perfeição cristalina, dependendo de condições como taxa de resfriamento, presença de agentes nucleantes, plastificantes, deformação e outros fatores. As estruturas δ ou γ' podem ser formadas a partir do resfriamento rápido a partir da massa fundida, dependendo da taxa de resfriamento. A γ' é tida como metaestável (PESETSKII *et al.*, 2005). As formas cristalinas principais encontradas na poliamida 6 são: monoclinica α , com picos principais em $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, e monoclinica ou pseudo-hexagonal γ , com picos em $2\theta=22^\circ$ e $2\theta=23^\circ$. A principal diferença entre as duas formas é o empacotamento da estrutura, sendo a forma γ menos densa, tendo uma maior distância entre os grupamentos amida onde as ligações de hidrogênio são formadas. Assim, a ductilidade da fase γ é maior que a da fase α , e isto se relaciona à maior resistência ao cisalhamento apresentado pela estrutura α , com maiores interações entre cadeias (KONISHI *et al.*, 2004, MASAYOSHI *et al.*, 1997 e RAMESH *et al.*, 2001).

MURTHY *et al.* (1991), estudaram as transições cristalinas de filmes de poliamida 6 aquecidos em várias temperaturas distintas e observaram que os picos, $2\theta=20,7^\circ$ e $2\theta=24,3^\circ$, de uma estrutura inicial α em temperatura ambiente, vão progressivamente perdendo intensidade, e a 80°C surgem dois novos picos, em $2\theta=22^\circ$ e $2\theta=23^\circ$, cuja intensidade progressivamente aumenta. Estes picos permanecem presentes nos difratogramas do material até temperaturas próximas à fusão, sem alteração nas suas intensidades, porém em temperaturas a partir de 170°C, sofrem um deslocamento para $2\theta=21,5^\circ$ e $2\theta=22,7^\circ$. Os gráficos da figura 2.5 mostram o difratograma desta amostra e a evolução da intensidade dos picos cristalinos.

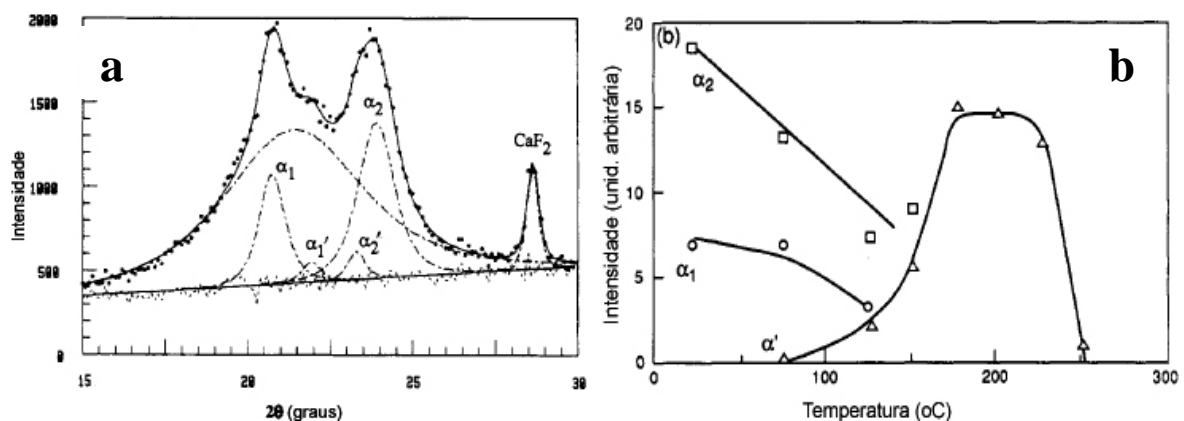


Figura 2.5 – (a) difratograma da poliamida 6 a 77°C, mostrando a co-existência de uma fase α de alta (correspondente aos picos α_1' e α_2') e de baixa temperatura (α_1 e α_2), onde os pontos e a curva cheia representam o resultado observado; (b) evolução das intensidades dos picos das fases de alta e baixa temperatura, em função da temperatura (MURTHY *et al.*, 1991).

Do ponto de vista de resistência ao impacto, atualmente estudam-se maneiras de tenacificar a poliamida 6 através da adição de partículas elastoméricas, como os trabalhos de KAYANO *et al.* (1996) e de HUANG *et al.* (2004). Há ainda a possibilidade de adição de partículas de carbonato de cálcio, CaCO_3 , como mostrou WILBRINK *et al.* (2001). A figura 2.6 ilustra curvas força vs. deslocamento obtidas em ensaios de impacto da poliamida 6 sem adição e com teores distintos de adição de CaCO_3 . LAURA *et al.* (2000), estudaram misturas de poliamida 6 com borracha de estileno-propileno (EPR), reforçadas por fibras de vidro. A figura 2.7 mostra alguns dos resultados.

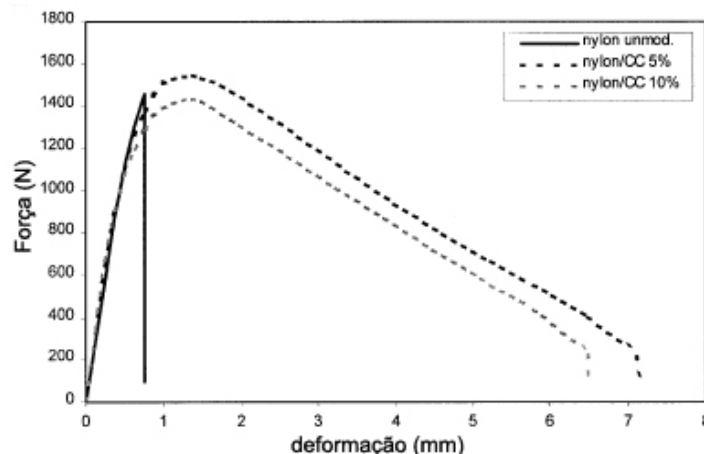


Figura 2.6 – Curva força vs. deslocamento da poliamida 6 sem e com teores distintos de adição de CaCO_3 (WILBRINK *et al.*, 2001).

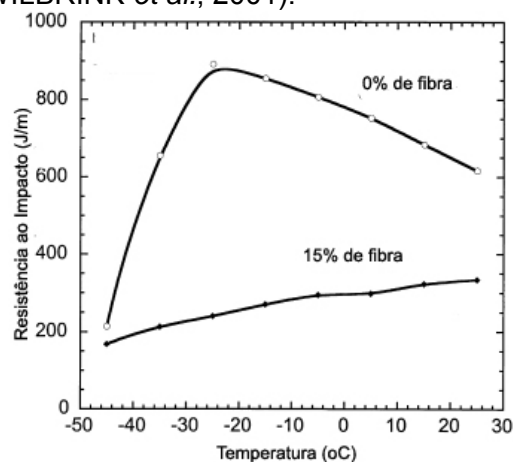



Figura 2.7 – Evolução da resistência ao impacto em função da temperatura de misturas de poliamida 6 e EPR para o material sem fibra de vidro e com fração de 15% de fibra de vidro (LAURA *et al.*, 2000).

Uma discussão pertinente a estes trabalhos é a questão da orientação e formato das partículas adicionadas à poliamida, que em virtude do processo de injeção sofrem mudanças e adquirem direções preferenciais, o que dá ao material um caráter anisotrópico.

2.2.6 - Poliamida 11

A poliamida 11 foi primeiramente preparada por Carothers em 1935 (NELSON, 1976). O monômero da poliamida 11 é preparado a partir de óleos vegetais tratados com metanol ou ricinolato de metila. Processos de pirólise, hidrólise e adição de HBr originam o ácido 11-aminoundecanóico. A poliamida 11 de alto peso é feita a partir da polimerização deste aminoácido em 200°C com nitrogênio, sendo a água formada no processo continuamente removida. Ácidos fosfóricos e hidrofosfóricos aceleram a reação, que caminha até seu final, sem produtos residuais.

Conforme citado na introdução deste trabalho, a poliamida 11 hoje é produzida em larga escala por apenas um grupo industrial em todo o mundo, o grupo francês Arkema. Possui o nome comercial “Rilsan” e é encontrada em graus rígidos, semi-flexíveis e flexíveis, cada um deles com propriedades e aplicações específicas. A temperatura de transição vítrea da poliamida 11 pode variar bastante com o teor de plastificante empregado, porém o material não plastificado apresenta a T_g ao redor dos 45°C e sua temperatura de fusão, T_f , 180°C.

Na sua fase cristalina a poliamida 11 forma grupamentos ordenados de cadeia mantidos em conformação por ligações de hidrogênio entre os grupamentos CO e NH de cadeias distintas, formando $C=O \cdots H-N$. (LADIK, 2001) Numa amostra macromolecular de poliamida 11 há uma grande fração de material amorfo, principalmente devido a polidispersividade do material, que dificulta o ordenamento e cristalização. Diversos arranjos cristalinos e parâmetros de rede da poliamida 11 já foram mostrados na tabela 2.5. JOLLY *et al.* (2002), apresentou em seu trabalho um esquema representativo da estrutura  ilustrada na figura 2.8.

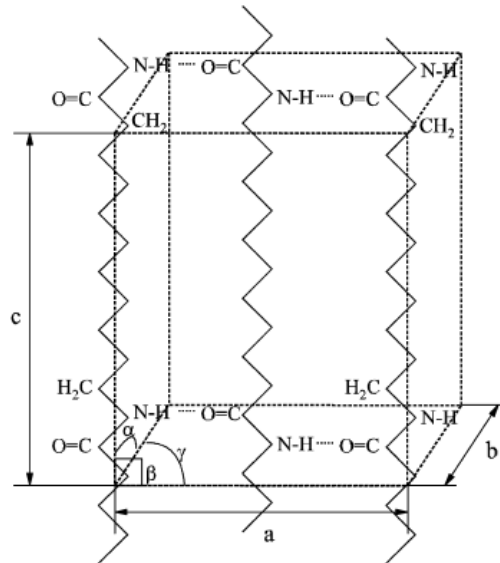


Figura 2.8 – Representação da estrutura \square da poliamida 11 (JOLLY *et al.*, 2002).

ZHANG *et al.* (2001), reportam em seu trabalho os parâmetros de rede da estrutura monoclínica \square e da pseudo-hexagonal γ , também apresentados na tabela 2.5. No mesmo trabalho chegaram ao diagrama da figura 2.9 relacionando as condições de processamento da amostra com a sua estrutura cristalina. Pelo diagrama observam-se os diferentes caminhos (a-i), onde em:

- a) em têmpera, a fase δ passa a δ' , e;
- b) o inverso ocorre com aquecimento superior a 95°C ;
- c) aquecendo acima de 95°C a fase α vira δ ;
- d) com cristalização isotérmica a partir de 95°C , δ vira α ;
- e) com estiramento abaixo de 95°C , α vira δ' , e;
- f) o inverso ocorre com recozimento acima de 95°C ;
- g) resfriamento a partir da massa fundida produz fase δ ;
- h) tempera da massa fundida em gelo fornece fase δ' ;
- i) por cristalização isotérmica da massa fundida acima de 95°C chega-se à fase α .

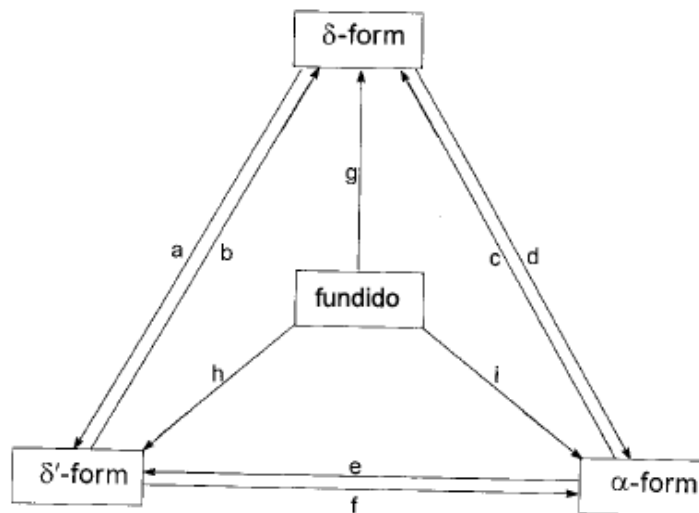


Figura 2.9 – Diagrama relacionando a estrutura cristalina às condições de processamento da poliamida 11 (ZAHNG *et al.*, 2001).

A poliamida 11 foi um dos primeiros materiais escolhidos para aplicações *offshore* como dutos devido à sua resistência à fadiga flexural, excelente resistência à fluência, alta resistência ao envelhecimento e por ser uma excelente barreira ao óleo e ao gás natural. Apresenta ainda boa resistência à tração. Devido à alta concentração de hidrocarbonetos, absorve bem menos água que as poliamidas 6 ou 6,6. Em dutos flexíveis a variante plastificada do polímero é usada devido a sua alta flexibilidade que o faz um material parecido com borracha (JACQUES *et al.*, 2002). O elevado teor de plastificante do material desloca sua temperatura de transição vítrea para valores próximos a 0°C, aumentando desta forma sua tenacidade, sua resistência ao impacto.

Tabela 2.6 – Principais propriedades das poliamidas 6 e 11.

Propriedade	Poliamida 6	Poliamida 11
-------------	-------------	--------------

Densidade	g/cm ³	1,13	1,04
Absorção de Água (equilíbrio)	%	7-10	0,9-1,3
Limite de Resistência	MPa	40	62
Elongação no Limite de Resistência	%	18	18,5
Tensão de Ruptura	MPa	60	72,6
Elongação de Ruptura	%	200	100
Módulo de Elasticidade	GPa	1,2	1,9
Resistência ao Impacto			
<i>Izod, 23°C, entalhado</i>	J/m	40-800	370-NQ*
<i>Izod, 23°C, não entalhado</i>		640	-
Temperatura de serviço ao ar, sem carga			
ensaio de longa-duração	°C	80-100	70-80
ensaio de curta-duração		140-180	140-150
Condutividade Térmica	W/m-K	0,29	0,29
Temperatura de Fusão	°C	225	185
Temperatura de Transição Vítre		55	45

*NQ = não quebra

Fonte: DOMININGHAUS, 1988 e MATWEB, 2005

2.2.7 – Estudos de Hidrólise de Poliamidas

Em função de suas aplicações, o conhecimento preciso do mecanismo de degradação da poliamida é fundamental para garantir uma operação segura tanto ao meio ambiente quanto às pessoas envolvidas. Em meio aos diferentes fenômenos que ocorrem na estrutura do material em serviço, a hidrólise tem sido identificada como principal forma de ataque da poliamida, levando à sua perda de desempenho (JACQUES *et al.*, 2002).

Devido à afinidade com o hidrogênio presente na água, as poliamidas absorvem mais água que alguns materiais alternativos utilizados em minoria no revestimento de dutos, como o PVDF - poli (fluoreto de vinilideno) - e o PE (polietileno). Desde 1950 o processo de absorção é estudado e modelado, e sabe-se que nas condições de operação dos dutos, alta temperatura e por vezes meios ácidos, ele é acelerado (CHANG, 2001).

Em dutos flexíveis, a taxa de envelhecimento da poliamida 11 atualmente utilizada é dependente de fatores como o teor de água contido no fluido, temperatura, acidez do meio (devido ao dióxido de carbono – CO₂ -, sulfeto de hidrogênio – H₂S -, ácidos orgânicos e inorgânicos), composição do óleo transportado e agentes químicos usados no tratamento do óleo (GROVES, 2001). A água leva à quebra de ligações da

cadeia polimérica principal, processo denominado hidrólise, que gera duas cadeias com grupamentos terminais ativos, que em condições apropriadas podem recombinar-se e dar origem novamente a uma única cadeia. Existe portanto dois processos concorrentes, hidrólise e recombinação. O CO_2 e o H_2S agem no sentido de diminuir o pH do meio, o que acelera o processo de hidrólise. Os tratamentos químicos utilizados, como o uso de metanol, causam eliminação de plastificante e provocam inchamento da poliamida, especialmente quando empregados em alta concentração.

A quebra de cadeias por hidrólise, ilustrada nas figuras 2.10 e 2.11, leva a uma massa molecular crítica onde as cadeias não mais interconectam eficientemente as lamelas cristalinas. Como pode ser visto na figura 2.10, a molécula de água além de quebrar a cadeia faz com que haja perda na força de interligação entre duas cadeias distintas, antes interagindo por ligações de hidrogênio. Um modelo alternativo diz que esta queda na massa causa a diminuição do número de entrelaçamentos presentes na estrutura do polímero, e com isso reduz a resistência mecânica do material (WERTH *et al.*, 2002). Este comportamento é ilustrado nas figura 2.12 e 2.13.

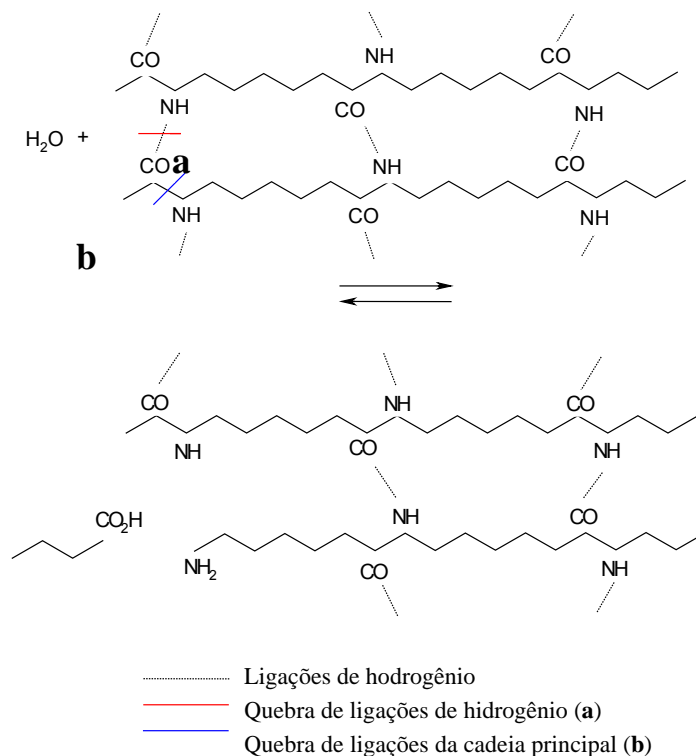


Figura 2.10 – Rompimento das ligações de hidrogênio entre cadeias, causada pela interação da molécula de água com o grupamento terminal $-\text{CONH}_2$.

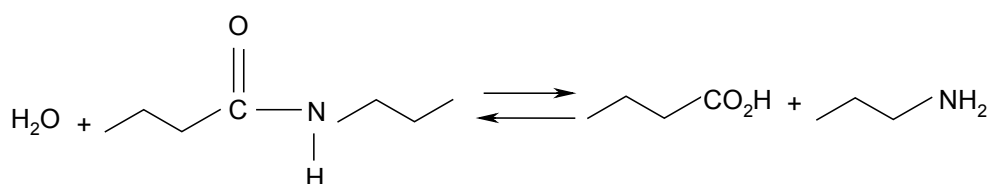


Figura 2.11 – Reação de hidrólise das poliamidas.

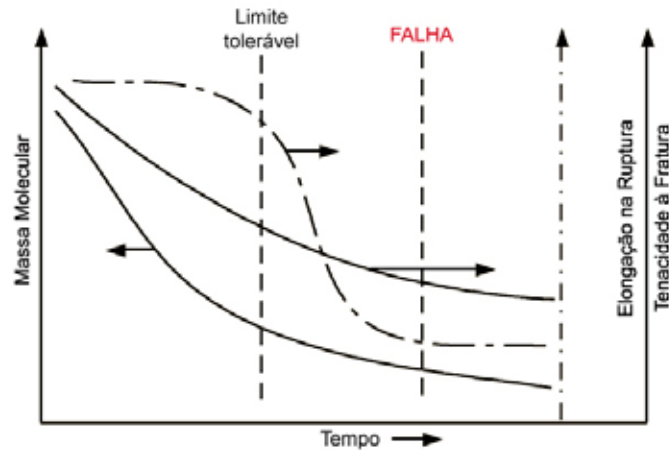


Figura 2.12 – Influência da massa molecular nas propriedades mecânicas da poliamida 11 (API, 2003).

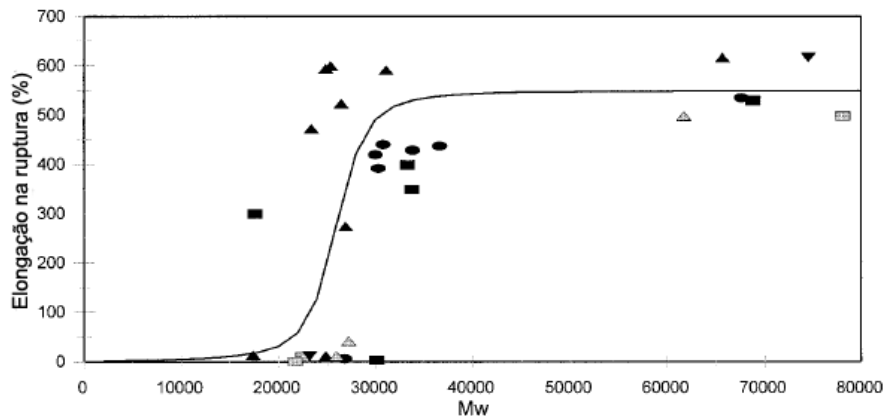


Figura 2.13 – Evolução do percentual de alongação na ruptura em função da massa molecular média em peso para amostras de poliamida 11 envelhecidas em misturas de água e óleo a 105°C (MEYER *et al.*, 2002).

Diversos obstáculos dificultam a modelagem do processo cinético da hidrólise de poliamidas. Um deles é o próprio controle do processo. Outros, relacionam-se à presença de heterogeneidades em escala macromolecular no material. Ensaio relacionando temperatura, tempo e acidez do meio vêm sendo realizados na tentativa de se entender o fenômeno e chegar a uma modelagem cinética efetiva.

Devido à importância da poliamida 11 nas aplicações *offshore*, foi publicado recentemente uma dezena de artigos estudando o comportamento deste material em condições de envelhecimento. Um destes trabalhos foram os ensaios de imersão de poliamida 11 por períodos curtos de tempo em solução neutra, e em temperaturas variando entre 53°C e 120°C efetuados por SERPE *et al.* (1997). Concluiu-se que para

temperaturas inferiores a 90°C as cinéticas de absorção e desorção de água são iguais, sendo o processo difusional, governado pela lei de Fick. Já para temperaturas superiores a 90°C, a perda de massa é superimposta à absorção de água, o que se atribui à eliminação de compostos de baixa massa molecular, por hidrólise. O mesmo autor estudou ainda a variação de massa da poliamida 11 em função da acidez do meio e em função da espessura da amostra, nos mesmos ensaios de curta duração, e viu não haver influência do pH. Creditou isto à maior difusividade da água na poliamida do que as espécies iônicas presentes na solução. Os gráficos da figura 2.14 ilustram este comportamento.

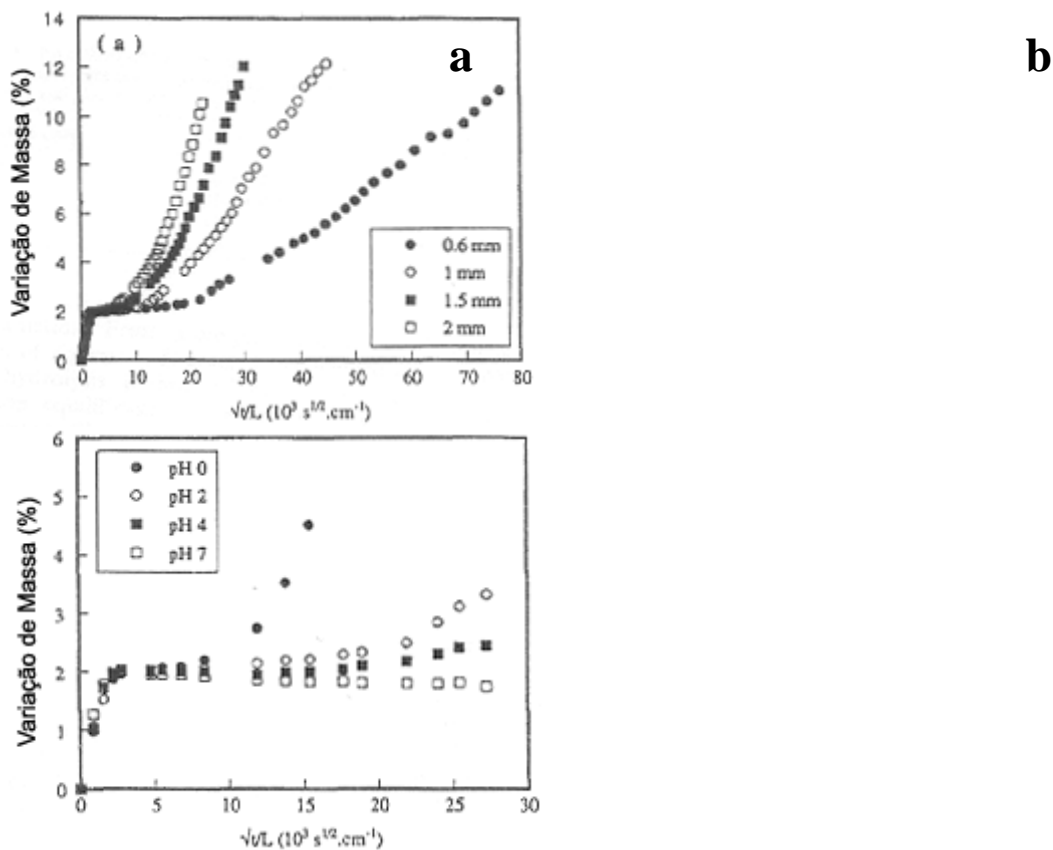


Figura 2.14 – Variação mássica percentual pela absorção de água em amostras de poliamida 11 (a) de diferentes espessuras em pH=2 a 90°C e (b) de uma mesma espessura a 90°C em diferentes valores de pH (SERPE *et al.*, 1997).

SERPE *et al.* (1997), efetuaram também ensaios de longa duração (envelhecimento superior a 45 dias) e verificaram que nestes, outro processo se impõe, deixando de haver correspondência com a lei de Fick. A absorção de água se acelera com redução de pH, aumento de temperatura, e com o decréscimo da espessura da amostra. Abaixo de uma espessura crítica o processo não seria difusional. A presença de acidez no meio acelera a hidrólise da poliamida 11 e desloca ou simplesmente retira o equilíbrio da reação levando a produtos de menor massa molecular (MERDAS *et al.*, 2003).

Ainda referente ao estudo anterior, ensaios e cálculos a partir de cromatografia e gravimetria forneceram resultados discrepantes com relação ao número de quebra de cadeias no processo de hidrólise, sendo o resultado de gravimetria quinze vezes maior. Tal fato poderia ser explicado já que a hidrólise ocorreria nas extremidades de cadeias formando monômeros e oligômeros não detectáveis pela técnica de cromatografia. No entanto isto é uma contradição com a hipótese de que a hidrólise da poliamida 11 seria um processo aleatório (SERPE *et al.*, 1997), mas poderia ser explicado considerando-se a recombinação de cadeias longas, possível quando as terminações permanecem próximas umas às outras (MEYER *et al.*, 2002).

Da mesma forma, CHAUPART *et al.* (1998), mostraram que o processo de hidrólise da poliamida 11 é altamente influenciado pela temperatura e acidez do meio, e é caracterizada especialmente pela alta formação de monômeros. Os gráficos da figura 2.15 mostram a influência da acidez e da temperatura na variação da massa molecular média em número de amostras de poliamida 11. Observa-se nas condições consideradas menos críticas (meio mais neutro e/ou temperaturas moderadas) uma queda hiperbólica da curva com subsequente surgimento de um patamar entre 10 kg.mol^{-1} e 5 kg.mol^{-1} .

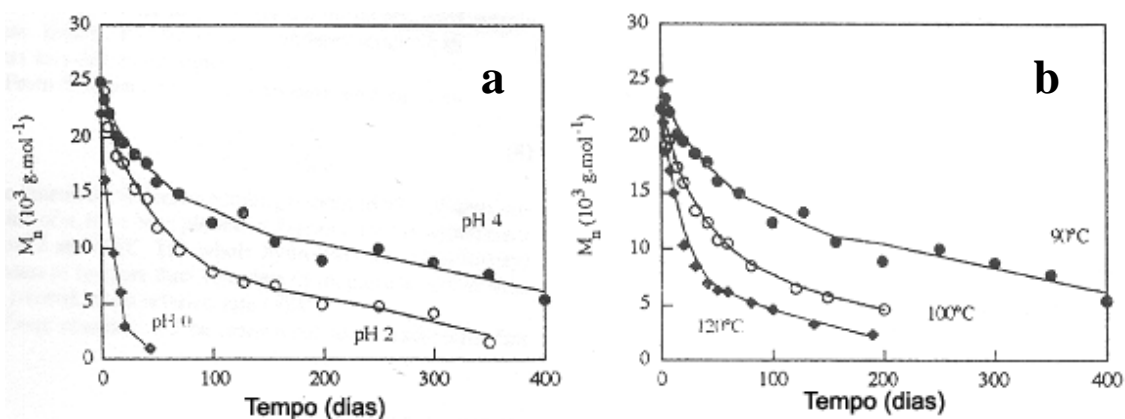


Figura 2.15 – Variação de massa molecular em função (a) do pH, a 90°C e (b) da temperatura, em $\text{pH}=4$ (CHAUPART *et al.*, 1998).

CHAUPART *et al.* (1998), mostraram ainda curvas cinéticas de ganho percentual de massa com o tempo para as temperaturas e meios ácidos estudados, figuras 2.16, e foi visto que a perda de massa se torna predominante cada vez mais cedo conforme a severidade do meio (maior acidez e maior temperatura).

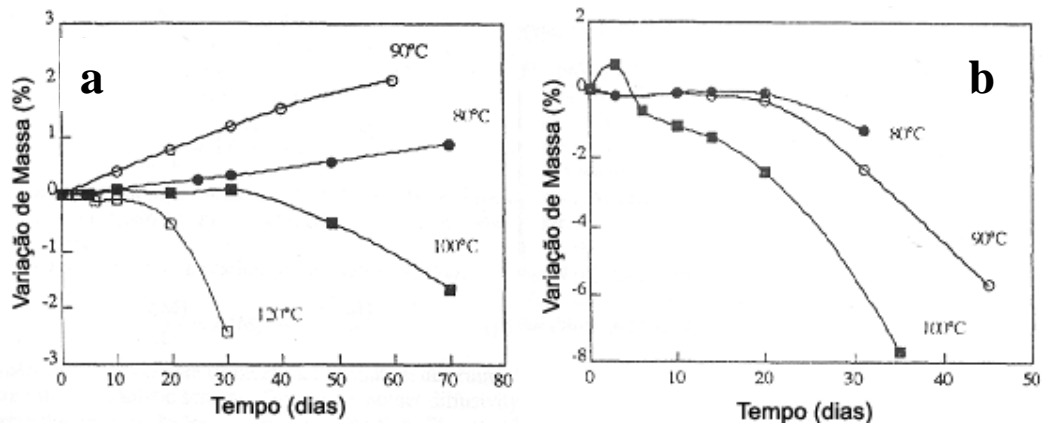


Figura 2.16 – Variação percentual de massa da poliamida 11 imersa em (a) pH=2 entre 80°C e 120°C e (b) pH=0 entre 80°C e 100°C (CHAUPART *et al.*, 1998).

JACQUES *et al.* (2002), evidenciaram em seu estudo de envelhecimento de poliamida 11 em água e óleo um ganho de massa em amostras de baixo peso molecular quando expostas à água em 80°C por longos períodos de tempo, caracterizando reação de recombinação ou policondensação, o caminho inverso da hidrólise. Nas amostras de maior peso molecular, e em temperaturas mais elevadas, a hidrólise predominou. Neste mesmo estudo ele mostrou a influência do teor de água presente no óleo usado no envelhecimento sobre a variação de massa molecular, figura 2.17, e concluiu que a mínima quantidade relativa de água já seria suficiente para a ocorrência de um processo de hidrólise equivalente à imersão em água pura. Uma outra observação importante foi o ganho de massa observado nas amostras imersas em óleo puro, sem água, fato que se explicaria pela predominância de reação de policondensação. A dispersão nos pontos referentes a este experimento se explicaria pela presença de quantidade mínima de água residual nos recipientes usados para o envelhecimento.

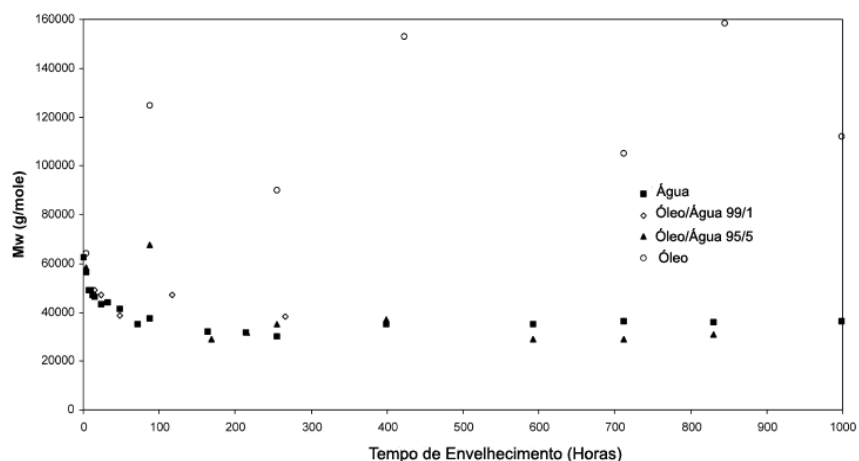


Figura 2.17 – Variação de massa molecular de amostras de poliamida 11 imersas em misturas de água e óleo, a 140°C (JACQUES *et al.*, 2002).

MEYER *et al.* (2002), desenvolveram um modelo cinético para a hidrólise de poliamida 11. Neste estudo foram sintetizadas poliamidas de massas moleculares médias em peso entre $15 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $78 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, e estas foram hidrolisadas em temperaturas entre 90°C a 130°C . As curvas de evolução de massa molecular em função do envelhecimento em água, pH 7, são mostradas nas figuras 2.18(a) e 2.18(b). Segundo os autores, nas poliamidas de elevada massa molecular inicial, a concentração de grupamentos livres $-\text{NH}_2$ - e $-\text{CO}_2\text{H}$ - é baixa em relação à concentração inicial de amida $-\text{CONH}-$, e desta forma a hidrólise predomina, e na medida que ela vai ocorrendo, a concentração destes grupamentos se torna maior, e a recombinação de cadeias começa a ter efeito significativo, levando o material a uma massa molecular de equilíbrio, que varia conforme a temperatura de envelhecimento. Nas poliamidas de baixa massa molecular inicial, o inverso ocorre, a concentração de grupamentos livres $-\text{NH}_2$ - e $-\text{CO}_2\text{H}$ - é elevada, e desta forma a recombinação toma partido desde o início do envelhecimento, e na medida que a reação ocorre, atinge-se o equilíbrio com a hidrólise.

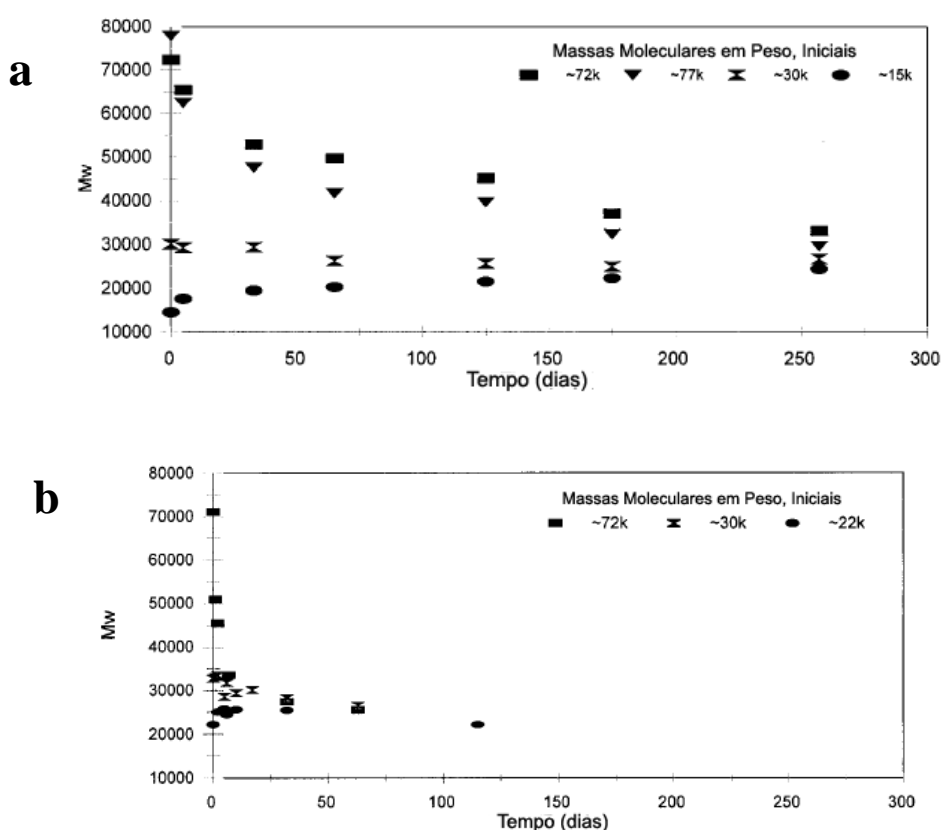


Figura 2.18 – Evolução da massa molecular em função do envelhecimento para poliamidas 11 de diferentes massas moleculares iniciais a (a) 90°C e (b) 135°C (MEYER, 2002).

Ainda segundo o mesmo estudo, o efeito do pH da solução seria o de inibir a recombinação através da protonação dos grupamentos terminais aminas não reagidos, inibindo o ataque nucleofílico da amina sobre o grupamento ácido carboxílico, levando a uma massa molecular de equilíbrio mais baixa.

Fica claro pelo exposto acima, que o comportamento dúctil-frágil da poliamida 11 é dependente do seu processo de hidrólise uma vez que esta provoca queda da massa molecular, quebrando cadeias em segmentos menores, tornando o material incapaz de sofrer deformação plástica. Por sua vez, a hidrólise é dependente da acidez e temperatura do meio, e da espessura da amostra estudada. A porção cristalina do material limita a degradação por hidrólise (MERDAS *et al.*, 2003), é impermeável a água (SERPE *et al.*, 1997). As mesmas conclusões sobre envelhecimento e variação no comportamento mecânico podem ser estendidas para a poliamida 6, cujos estudos de hidrólise concentram-se mais no efeito da água durante a síntese e processamento do material. No entanto, este material por possuir maior concentração de grupamentos amida, estria mais sujeito à degradação.

2.3 – Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto representam tentativas de simular a solicitação mecânica mais severa que um determinado material pode se sujeitar, combinando altas taxas de carregamento com um concentrador de tensões. Basicamente pode-se dizer que existem dois modos distintos de classificarmos uma falha do material: dúctil, precedida de considerável deformação plástica, e frágil, onde a falha se dá de maneira catastrófica, sem aviso prévio. Estes ensaios de impacto fornecem uma maneira eficiente de caracterizar o modo de fratura do material, medindo sua tendência à fratura frágil. Conforme SEIDLER *et al.* (1995), a tenacidade dos materiais poliméricos impõe limitações no desenho e na segurança de componentes de engenharia e estruturas. A resistência ao impacto é uma das mais relevantes especificações dos polímeros, no entanto é uma das propriedades menos entendidas, sendo a teoria a respeito de tenacidade e fragilidade destes materiais muito complexa.

A primeira correlação entre ensaio de impacto e desempenho em serviço se deu na década de 40, com o advento da perda de centenas de navios americanos durante a 2ª Guerra Mundial, por fratura de seus cascos. Criada em 1926 e posteriormente normalizada pela ASTM em 1933, usou-se a metodologia de ensaio de impacto nas chapas destes navios na tentativa de se descobrir os motivos das falhas ocorridas. Antes disso, o método era usado como uma simples ferramenta de controle de

qualidade. A partir de então, o método passou a ser amplamente utilizado para materiais metálicos. Com a evolução da ciência dos materiais e o desenvolvimento e crescimento da importância dos polímeros no mercado mundial, normas foram também desenvolvidas para a análise do comportamento destes materiais em impacto. Muito se estudou e se estuda a respeito do tema, uma vez que os polímeros apresentam uma série de particularidades e correlações entre eles e os materiais metálicos, quando não muito discutíveis, são muitas vezes apenas simplificações de modelos pré-existentes.

Os testes mais comuns para avaliação da resistência ao impacto são os de pêndulo, usando corpos de prova do tipo Charpy ou corpos de prova Izod. No ensaio do tipo Izod, usado neste trabalho, o corpo de prova é posto na posição vertical, preso próximo ao entalhe (com este voltado para o lado de contato com o pêndulo) em sua extremidade inferior. A localização do entalhe em relação ao pêndulo visa gerar uma condição de tração na ponta do entalhe. A figura 2.19 mostra os corpos de prova dos tipos Charpy e Izod.

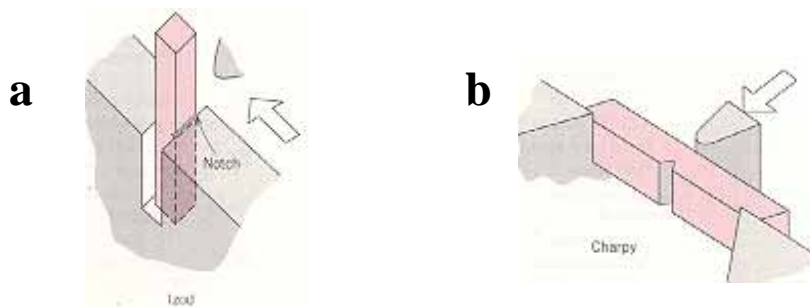


Figura 2.19 – Corpos de prova do tipo (a) Izod e (b) Charpy (CALLISTER, 2001).

O equipamento de ensaio de impacto, figura 2.20, consiste num pêndulo, que é erguido a um determinado ângulo para então ser colocado em movimento, de uma base localizada na posição mais baixa da trajetória do pêndulo, onde é colocado o corpo de prova, e de um registrador de perda de energia. Ao ser colocado em movimento, o pêndulo inicia sua trajetória e toca o corpo de prova com uma energia total correspondente à sua massa e ao ângulo inicial do ensaio. Esta energia é transferida totalmente ou em parte para o corpo de prova. No primeiro caso, o pêndulo pára, e como resultado do ensaio temos que o corpo de prova “não rompeu”. No segundo caso, a porção de energia transferida ao corpo de prova, que leva à sua quebra, tem sua leitura feita diretamente na escala presente no equipamento. Assim temos como resultado que o corpo de prova fraturou, e sua resistência ao impacto em função das suas dimensões é dada em unidades de Joule por metro (J/m) ou kilojoule por metro quadrado (kJ/m^2).



Figura 2.20 – Equipamento de impacto instrumentado (CEAST, 2005).

Além das variáveis e parâmetros intrínsecos ao corpo de prova, outras fontes de erros e incertezas de medição podem surgir com fatores como a pressão de fixação do corpo de prova no equipamento, a precisão do entalhe e ainda, vibrações no equipamento e a energia transferida para os fragmentos do corpo de prova que podem reduzir a energia residual do pêndulo, aumentando assim a leitura da resistência ao impacto do corpo de prova. Se estes efeitos forem eliminados, quatro parâmetros principais podem ser ditos como fundamentais ao comportamento do material no ensaio: microestrutura, temperatura, taxa de carregamento e entalhe. A influência de cada fator é discutida na tabela 2.7. Fatores que dificultam a deformação plástica do material são fragilizantes, reduzindo a sua resistência ao impacto. Existe ainda a questão da espessura do corpo de prova, que pode aumentar a probabilidade de se encontrar variações estruturais ou defeitos na estrutura, fazendo com que seu comportamento seja distinto em relação a um corpo mais fino, ou seja, se torne mais frágil.

Tabela 2.7 – Principais fatores que influenciam o desempenho de um material em impacto.

Fator	Influência
-------	------------

Microestrutura	Variações no grau de cristalinidade ou na forma cristalina afetam diretamente a resistência ao impacto na medida que mudam o formato do empacotamento da estrutura. Além disso, excesso de calor durante o processamento pode levar à degradação prematura do material, que causa fragilização.
Temperatura	Dependendo da temperatura de ensaio, o material pode estar trabalhando acima ou abaixo de duas temperaturas chave para seu comportamento, a temperatura de transição dúctil-frágil, ou T_b , e a temperatura de transição vítrea, T_g . Tem-se que a T_b é inferior à T_g . Trabalhando acima da T_b , o material apresenta um comportamento dúctil. Abaixo dela, frágil.
Taxa de Carregamento	Taxas elevadas não permitem rápidas acomodações no material, que permitiriam absorção de energia e contribuiriam para um comportamento dúctil. Nas condições usuais de impacto trabalha-se com elevadas taxas de carregamento.
Concentradores de Tensão	Criam um estado triaxial de tensões na ponta do concentrador, amplificando as tensões decorrentes do carregamento, inibindo deformação plástica. O raio de curvatura do concentrador, ou entalhe, é fundamental para o desempenho do material no ensaio. Quanto menor o raio de curvatura, ou seja, quanto mais pontiagudo o entalhe, mais severa a condição de impacto.

A flexibilidade molecular desempenha um importante papel na determinação da fragilidade ou tenacidade relativa do material. Por exemplo, em polímeros rígidos como poliestireno e acrílicos, os segmentos moleculares são incapazes de se desemaranhar e responderem rapidamente à aplicação de carregamento mecânico, e o impacto produz fratura frágil. Em contraste, polímeros flexíveis como os vinílicos plastificados possuem alta resistência ao impacto devido à habilidade dos segmentos de cadeia se desemaranharem e responder rapidamente ao carregamento mecânico (SHAH, 1984).

Um dos principais problemas relacionados aos ensaios de impacto tradicionais é que fornecem apenas um resultado – a energia total de impacto – e nada mais. Estes testes não fornecem informações adicionais relacionadas ao processo de fratura (SHAH, 1984). No entanto, a maioria dos equipamentos comercializados na última década são equipamentos instrumentados, ou seja, empregam uma eletrônica capaz coletar dados como aceleração do pêndulo, deflexão sofrida pelo corpo de prova, curvas de energia absorvida em função do tempo de ensaio e outros. Parâmetros de resistência à propagação estável e instável de trincas podem ser obtidos. A curva carga vs. deslocamento, a partir da qual podemos estudar diversos aspectos do fenômeno ocorrido no impacto, pode ser construída automaticamente com auxílio de extensômetros e dispositivos óticos conectados ao pêndulo. A energia de impacto pode ser dividida em porções elástica (relacionada à iniciação de uma trinca na ponta

do entalhe) e plástica (relacionada à propagação desta trinca criada), e se requisitos de geometria do corpo de prova e entalhe (garantia de estado plano de deformação) forem satisfeitos, além da presença de uma pré-trinca na ponta do entalhe, obtêm-se parâmetros tenacidade à fratura do material, como K_{IC} e G_{IC} . Os ensaios instrumentados simplificam o processo de análise do processo de fratura, fornecendo informações mais precisas e em maior quantidade.

O gráfico da figura 2.21 mostra uma curva obtida a partir de um ensaio instrumentado de uma amostra de poliamida 11. No gráfico podem ser vistas as curvas força vs. deformação e a evolução da velocidade do pêndulo e da energia consumida no processo de fratura da amostra. A área hachurada sob a curva corresponde à energia gasta na iniciação da trinca, e o complementar desta área, a energia de propagação da trinca por toda a seção do corpo de prova. Também são mostrados a força máxima alcançada no ensaio, correspondente ao início do colapso do corpo de prova, o deslocamento, a velocidade do pêndulo e energia correspondente a este ponto, e a resistência ao impacto da amostra (exibida em J/m ou kJ/m^2). Esta mesma curva pode ser apresentada com o eixo das ordenadas como tempo de ensaio. A figura 2.22 mostra alguns dos possíveis aspectos para as curvas força vs. deformação dos ensaios instrumentados.

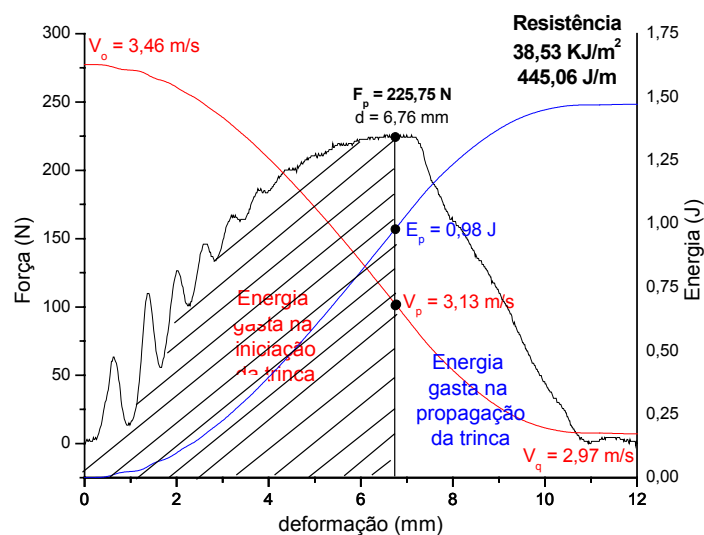


Figura 2.21 – Exemplo de curva força vs. de formação para uma amostra de poliamida 11.

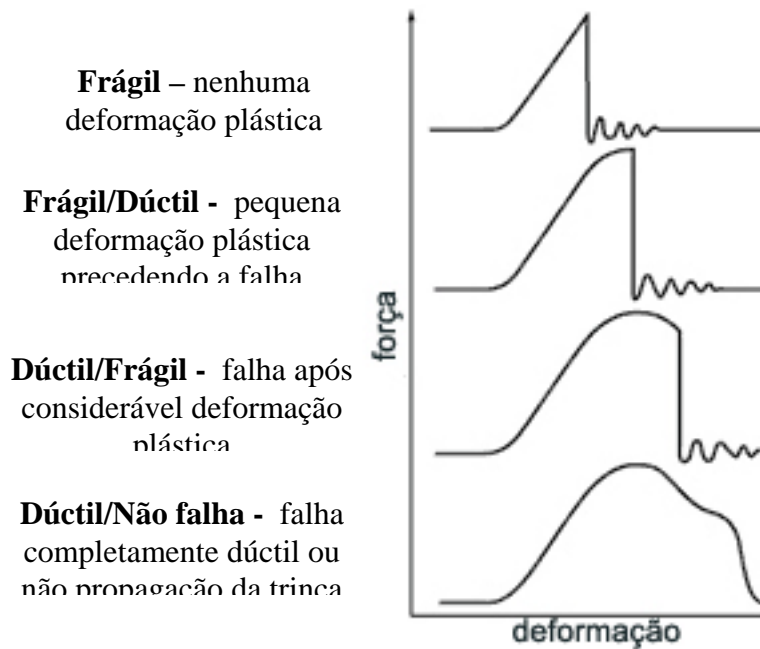


Figura 2.22 – Aspectos característicos de curvas força vs deformação de ensaios de impacto instrumentado.

Na figura 2.21, as oscilações observadas na porção inicial da curva são decorrentes de fenômenos dinâmicos de interação que se evidenciam no instante inicial do contato do pêndulo com a amostra. Para a minimização deste efeito pode-se lançar mão de um recurso onde lubrifica-se com uma graxa ou com um óleo de alta viscosidade a seção de contato do pêndulo com a amostra. Esta camada de óleo ou graxa fica responsável por absorver estas perturbações energéticas decorrente do contato inicial do pêndulo com a amostra, reduzindo assim a interferência observada. Além disso este recurso pode minimizar a energia dissipada por atrito entre corpo de prova e amostra, aumentando a porção energética que contribuiria para um processo mais efetivo de iniciação e propagação da trinca de fratura no material.

2.4 - Análise Dinâmico-Mecânica – DMA

A relação entre tensão aplicada e deformação sofrida por um corpo está relacionada por grandezas denominadas módulos, que variam conforme a natureza desta tensão exercida sobre o corpo. Desta forma podemos encontrar o módulo de tração, denominado módulo de elasticidade ou módulo de Young, módulo de cisalhamento e ainda um módulo de compressão. Estes módulos podem ser relacionados através da chamada razão de Poisson (ν) que relaciona a variação de largura do corpo de prova pela sua variação de comprimento. Num ensaio de tração, por exemplo, o corpo de prova tende a diminuir sua seção horizontal e esticar em comprimento, sendo assim a

razão de Poisson é sempre inferior à unidade. Na realidade a razão de Poisson dos materiais é geralmente inferior a 0,5.

Exemplificando em um ensaio de tração, verificamos um comportamento inicial linear de um material polimérico, que está associado a seu módulo de elasticidade. Se a amostra for aquecida, observa-se queda neste módulo e conseqüente queda em sua resistência, como na figura 2.23.

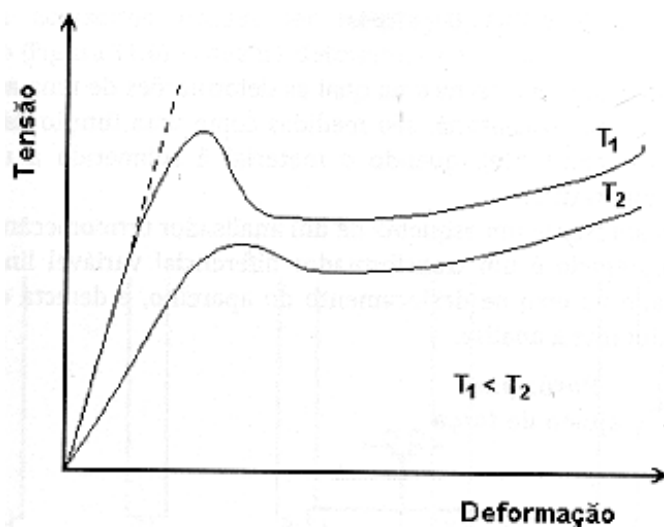


Figura 2.23 – Efeito da temperatura na resistência à tração de uma amostra (LUCAS *et al*, 2001)

O comportamento mecânico das poliamidas pode ser estudado por análise dinâmico-mecânica de forma a se detectar a temperatura de transição vítrea e a evolução do módulo de armazenamento em função da temperatura (MANO *et al*, 2001). A DMA é uma técnica bastante usual, especialmente utilizada na observação da natureza viscoelástica dos polímeros. Durante a análise, uma força oscilatória é aplicada à amostra e a sua resposta à este carregamento é medida. A força oscilatória pode ser representada por:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

onde σ_0 é a amplitude de tensão máxima, ω a freqüência de oscilação num dado tempo t , e a tensão está adiantada de um ângulo δ em relação à deformação, dada por:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

onde γ_0 é a amplitude máxima de deformação. Estas quantidades são relacionadas por:

$$\sigma(t) = E^*(\omega)\gamma(t)$$

onde $E^*(\omega)$ é o módulo dinâmico e

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

$E'(\omega)$ e $E''(\omega)$ são o módulo dinâmico de armazenamento e módulo dinâmico de perda, respectivamente. Para um polímero viscoelástico, E' caracteriza a habilidade do polímero em estocar energia (comportamento elástico), enquanto E'' revela a tendência do material em dissipar energia (comportamento viscoelástico), no caso, em forma de calor (HATAKEYAMA, 1995). O ângulo de fase é calculado por:

$$\tan \delta = E' / E''$$

Normalmente, são feitos gráficos de E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura ou do tempo. O ponto de máximo da curva $\tan \delta$ em função da temperatura fornece a temperatura de transição vítrea da amostra. Materiais mais rígidos apresentam valores de $\tan \delta$ menores, e materiais mais flexíveis, maiores.

A DMA pode ser aplicada em uma larga variedade de materiais utilizando-se diferentes arquiteturas de equipamento e diferentes modos de deformação e aplicação de carga. Os equipamentos disponíveis no mercado trabalham entre -150°C e 500°C , com programações de aquecimento e/ou resfriamento variando de 1°C a 15°C por minuto.

Caracteriza-se o material polimérico a partir de discontinuidades e picos nas curvas obtidas de E' , E'' e $\tan \delta$. É importante ainda deixar claro nos resultados obtidos as informações relativas às condições de ensaio como frequência, temperatura, tipo de análise e a partir de qual curva (E' , E'' ou $\tan \delta$) o resultado foi obtido.

A grande vantagem das análises dinâmico-mecânicas é a capacidade de detectar as chamadas relaxações secundárias do material, que ocorrem abaixo de sua T_g , como movimentos de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia. Cada movimentação torna-se responsável pela alteração de alguma característica física do material,

influenciando em seu comportamento mecânico. Estas movimentações são chamadas de α , β , γ , δ e assim sucessivamente, conforme a ocorrência. No entanto a movimentação α do polímero A não é necessariamente a mesma movimentação α de um polímero B.

A curva da figura 2.24 mostra o formato característico de uma curva ideal do módulo de armazenamento em função da temperatura numa varredura à frequência constante, e as principais transições que podem ser vistas a partir dela. Em (1) temos T_m , a fusão do material, onde ele perde sua resistência elástica pelo escorregamento completo entre cadeias. Em (2) temos o patamar borrachoso, região onde há grande escorregamento entre cadeias decorrente do maior volume livre da estrutura em função da temperatura. Na região (3), relativa à T_g , temos uma grande variação de módulo, que decresce até o chamado patamar borrachoso. As cadeias das porções amorfas do material adquirem mobilidade em larga escala, há uma espécie de amolecimento da porção amorfa. A queda observada na região (4) refere-se a movimentações rotacionais de grupos laterais de cadeia, e de grupamentos de até 8 átomos das cadeias principais. Estas movimentações geralmente são associadas à tenacidade do material. Em (5) temos o estiramento e movimentações restritas destes mesmos grupos, e em (6) mínimos movimentos localizados. Para um material 100% cristalino não se observa a T_g . Para um material termofixo não se observa a fusão.

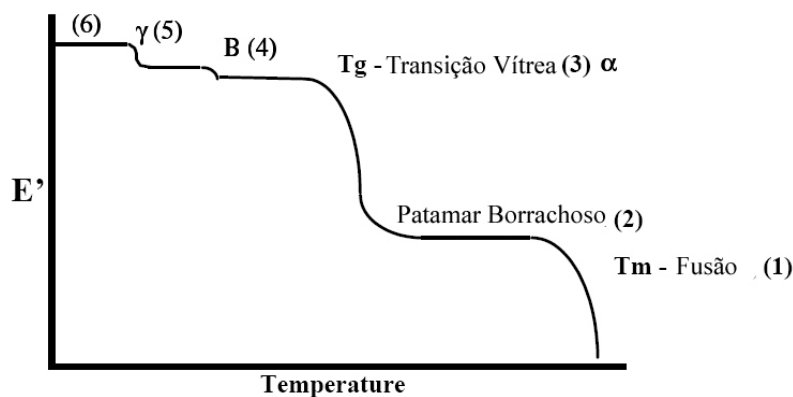


Figura 2.24 – Curva característica de uma análise DMA e as principais transições (LE, 2000).

Como citado no parágrafo anterior, as movimentações de grupos laterais de cadeia, caracterizadas pela T_β , estão associadas à tenacidade do material, ou à sua capacidade de absorver energia e/ou deformar-se sob a ação de uma força aplicada, especialmente em condições de impacto. O gráfico da figura 2.25 representa uma análise DMA para duas amostras distintas de poliamida 6,6, uma delas mais resistente

ao impacto que a outra. Esta maior resistência pode ser vista a partir da evidência de que as áreas sobre os picos das transições T_{α} observadas nas curvas de $\tan \delta$ são bastantes distintas. Maior a área, maior a tenacidade. Outra forma de observar este fato é a maior semelhança entre as alturas das transições T_g (ou T_{α}) e T_{β} . No material de baixa resistência ao impacto nota-se uma grande diferença entre alturas de pico e uma pequena área relativa à esta transição.

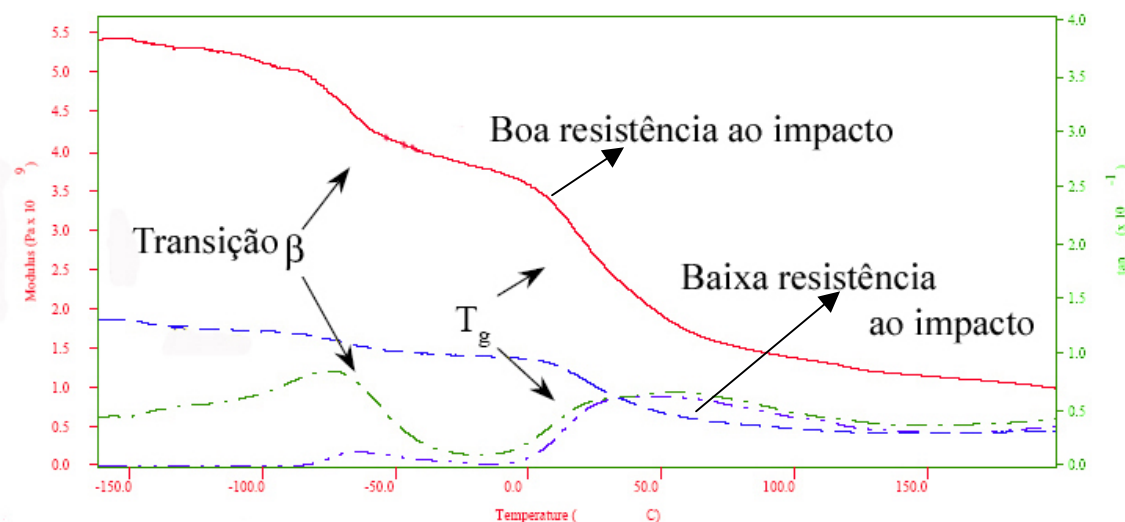


Figura 2.25 – Comparativo das curvas de DMA para duas poliamidas de diferentes resistências ao impacto (MENARD, 1998).

2.5 - Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC

Quando a determinação de massa molecular é o desejado, não há outra técnica que se compare em precisão e confiabilidade à cromatografia por permeação em gel (*gel permeation chromatography*), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (*size exclusion chromatography*) (PASCH *et. al.*, 1999). Pelo processo de separação se dá por tamanhos de cadeia polimérica e não por massa propriamente dita, para polímeros mais complexos, misturas e copolímeros, a interpretação dos resultados de SEC deve ser cuidadosa. Mas no caso dos homopolímeros, como o seu volume hidrodinâmico é diretamente relacionado à sua massa, a técnica se torna a ideal na investigação da massa molecular. A cromatografia relaciona o tempo ou volume em que a macromolécula dissolvida num solvente elui do cromatógrafo em função do seu tamanho molecular (LUCAS *et al.*, 2001).

Todos os polímeros sintéticos são polidispersos ou heterogêneos em termos de massa molecular. Assim, sua distribuição de massa é oriunda da aleatoriedade dos processos de polimerização. A polidispersividade é tida como a razão entre a massa molecular média em peso (M_w) e a massa molecular média em número (M_n).

O funcionamento do sistema consiste basicamente na diluição de uma amostra de polímero que é bombeada junto com um eluente e forçada a passar por colunas de porosidades específicas. As cadeias cujos volumes hidrodinâmicos são menores que a porosidade de uma dada coluna, penetram nos poros e levam um tempo maior para atravessá-la, possuem um tempo maior de retenção. As cadeias maiores, fluem mais rapidamente, por fora da coluna porosa. Desta forma ocorre a separação por tamanhos de cadeia (SPERLING, 1999). Cada coluna tem um limite superior de separação por tamanho. Desta forma, utiliza-se conjuntos em série de colunas de limite de separação diferentes. Por fim, um detector que funciona por espalhamento de luz, medindo a variação do índice de refração da solução em função da concentração de polímero nela presente, consegue fazer a separação dos tamanhos de cadeias em função do volume de fluido que deixa as colunas. Na SEC não existe interação entre polímero e coluna, e sim somente uma mudança conformacional das cadeias. Um esquema dos elementos e funcionamento de um cromatógrafo SEC é mostrado na figura 2.26

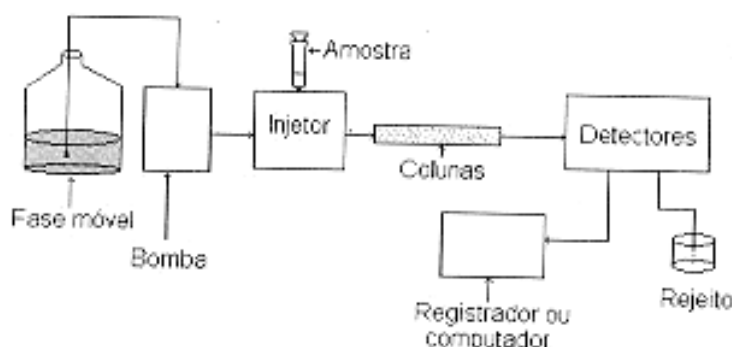


Figura 2.26 – Diagrama esquemático dos elementos de um cromatógrafo SEC (LUCAS *et al.* 2001).

As colunas, ou fases estacionárias, são em geral de sílica ou géis orgânicos semi-rígidos, de alta porosidade específica e cada uma delas costuma cobrir a separação de duas ordens de grandeza de massa molecular. A fase móvel é um solvente que deve ser termodinamicamente compatível com o polímero, deve molhar a fase estacionária, deve ser inerte ao sistema e à amostra, facilmente purificável e reaproveitável via destilação, deve possuir baixa viscosidade, índice de refração apropriado e baixa toxicidade (PASCH *et al.*, 1999).

É necessária uma calibração do equipamento através do levantamento de curvas de calibração usando padrões específicos. Preferencialmente ela deve ser feita com um

padrão próximo do material que se deseja analisar. Se isto não for possível, teremos uma medição relativa de massa molecular, e então se faz necessário o uso de equações específicas para a obtenção da massa nominal do polímero. Apesar disso, para estudos da evolução do comportamento da massa molecular do material, a técnica torna-se perfeitamente empregável, e as massas moleculares obtidas são relativas à massa do padrão, e este dado e as demais condições de ensaio devem ser explicitadas.

A figura 2.27 mostra um gráfico de massa molecular vs. contagem percentual de cadeias, para dois homopolímeros, “Amostra 1” e “Amostra 2”. Este é o gráfico padrão de saída de uma análise de SEC. A leitura direta que se faz num gráfico deste tipo é a da distribuição de massa molecular. Supondo que as amostras “1” e “2” da figura 2.25 sejam respectivamente uma amostra virgem e envelhecida, conclui-se que o envelhecimento, neste caso, provocou uma redução da massa molecular média da amostra (deslocamento do pico na direção de menor massa molecular) e um aumento de sua polidispersividade (alargamento da curva), que corresponde à maior dispersão de tamanhos de cadeia. A distribuição de massa molecular pode se apresentar de maneira bi-modal, no caso de uma mistura bi-fásica ou copolímero.

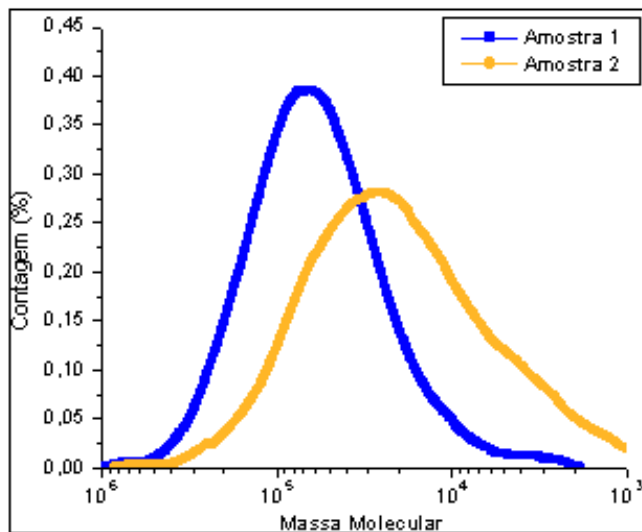


Figura 2.27 – Padrão de gráfico de massa molecular obtido numa SEC.

A análise da variação de massa molecular da poliamida 11 em função de seu envelhecimento é bastante utilizada no campo da engenharia de dutos para o acompanhamento do processo de degradação do termoplástico. Conforme já visto anteriormente, há uma massa molecular média crítica na qual há uma transição de propriedades mecânicas, onde acima deste valor o material se comporta de uma

maneira predominantemente dúctil, e abaixo, muito mais frágil (GROVES, 2001). Segundo WERTH *et al.* (2002), este valor de massa molecular média em número seria 10 Kg.mol^{-1} . As questões da degradação da poliamida e a aplicação da SEC nesta análise serão mais exploradas adiante. Diferentemente do comportamento observado pelas propriedades mecânicas do material, que apresentam uma súbita queda quando a transição dúctil-frágil é alcançada, a massa molecular apresenta uma queda uniforme com o envelhecimento do material, sendo assim preferível no acompanhamento da evolução das propriedades da poliamida.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais adotados para o desenvolvimento do trabalho, bem como os materiais utilizados.

3.1 - MATERIAIS

A poliamida 11 foi fornecida pela empresa Braskem S.A., adquirida junto ao representante regional do grupo francês Arkema, maior fabricante mundial do material. Não sabemos qual a especificação desta poliamida, porém acreditamos, pelos resultados mecânicos e análises térmicas, que é um grau específico para extrusão, rígido e talvez com mínimo teor de plastificante. A poliamida 6, MAZMID B 300, foi fornecida pela Mazzaferro Ind. e Com. de Polímeros e Fibras Ltda.

Os dois materiais foram injetados pela Mazzaferro em corpos de prova de tração padrão ASTM D638, em barras de seção quadrada de 12,7mm x 12,7mm e 127mm de comprimento, e em placas de 80mm x 25mm x 3,3mm de espessura. Estes últimos foram os utilizados no presente trabalho, após processo de usinagem para obtenção de corpos de prova de impacto.

No envelhecimento, utilizou-se água comum de torneira, pH aproximadamente 7 e um óleo mineral comercial Lubrax MG1 monograu, especificação API SE/CC, da Petrobras.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Preparação dos Corpos de Prova

As placas citadas na seção anterior foram cortadas transversalmente ao seu comprimento de forma a originar um corpo de 63,5mm x 25mm x 3,3mm. Após esta operação, fez-se um corte longitudinal de forma a originar dois corpos de prova de 63,5mm x 12,5mm x 3,3mm, dimensões dentro da tolerância para corpos de prova de impacto padrão Izod segundo a norma ASTM D256-03. Sendo assim, cada placa inicial deu origem a dois corpos de prova. O corte foi feito numa máquina de corte Bühler, modelo Isomet 4000 (Laboratório de Cerâmicos/PEMM/UFRJ), com controle micrométrico de posicionamento da amostra, controle de velocidade de avanço e da velocidade do disco de corte e resfriamento da amostra através de jato de água. Após uma série de testes, ajustou-se os parâmetros de corte da seguinte forma:

- Poliamida 6 – avanço de 6,5 mm.min⁻¹ a 3000 rpm;
- Poliamida 11 – avanço de 3,0 mm.min⁻¹ a 3000 rpm;

A figura 3.1 mostra o sistema de corte e seus principais componentes.

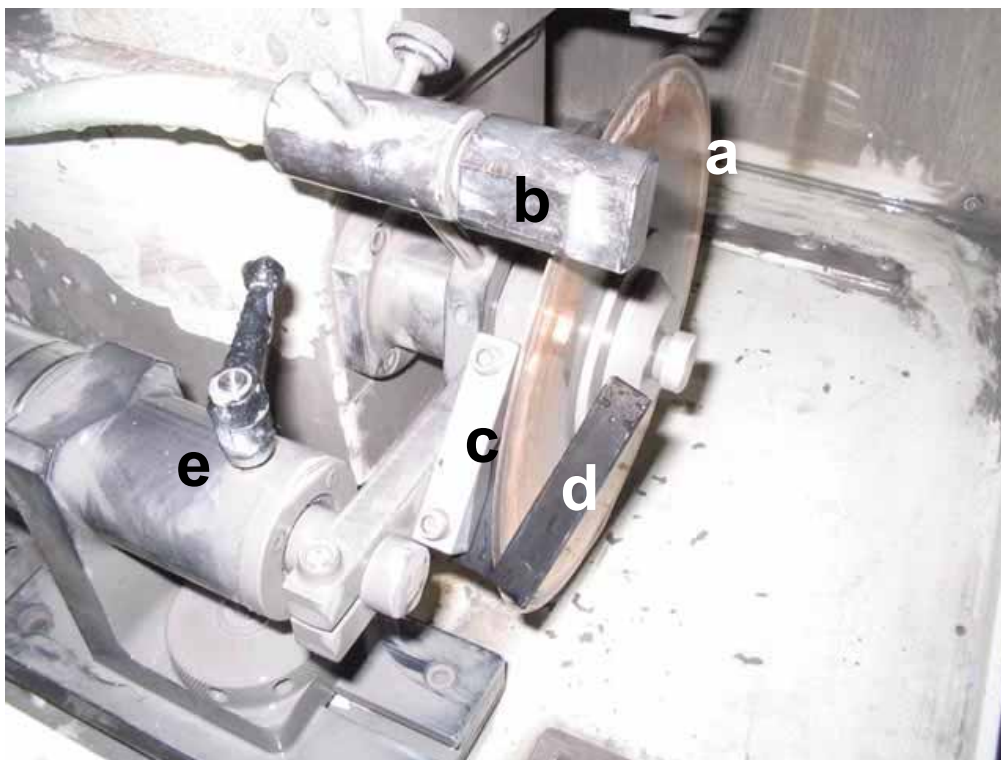


Figura 3.1 – Foto ilustrativa do processo de corte das amostras: (a) disco de corte, (b) cabeçote do jato de resfriamento, (c) porta-amostra, (d) amostra e (e) sistema micrométrico de posicionamento da amostra.

3.2.2 - Secagem

Antes de qualquer ensaio, os corpos de prova foram condicionados em estufa a 50°C por quatro horas com o objetivo de homogeneizar o estado inicial das amostras bem como eliminar qualquer excesso de água presente. Esta operação deu-se numa estufa de esterilização e secagem Icamo, modelo 1 (Laboratório de Recobrimentos/ PEMM/ UFRJ).

3.2.3 - Curvas de Absorção e Envelhecimento

Após a secagem, um conjunto de amostras previamente pesados (massa inicial = m_i) numa balança eletrônica Mettler Toledo, modelo AB204-S (Laboratório de Recobrimentos - PEMM – UFRJ), com capacidade de leitura de 10^{-4} g, foi colocado num banho termostático Quimis, modelo Q-334-18, em água a 80°C, e outro conjunto de amostras em outro banho do mesmo modelo, em óleo a 80°C. Cuidado foi tomado para que todas as faces do corpo de prova se mantivessem em contato com os fluidos. Em intervalos quase diários, estas amostras (duas por intervalo e por fluido) foram retiradas dos banhos, secas no caso da água e limpas com o auxílio de papel toalha no caso do óleo, deixadas em repouso por uma hora, e então pesadas (massa final = m_f). Teve-se desta forma como mensurar a variação percentual (VP) de massa

de cada amostra, equação 3.1, e levantar curvas da evolução de massa do tipo variação percentual de massa vs. tempo de imersão ou envelhecimento.

$$VP = [(m_i / m_f) - 1] * 100 \quad (3.1)$$

Com base nos resultados obtidos a partir da curva de variação de massa, que são apresentados no capítulo 4, partiu-se para o envelhecimento dos corpos de prova de impacto. Repetiu-se o procedimento de colocar as amostras no banho, atentando para que todas as faces mantivessem contato com o fluido, mas desta vez elas foram retiradas somente nos intervalos de tempo de interesse, descritos no capítulo 4. O banho termostático e a disposição das amostras utilizadas no levantamento da curva de envelhecimento são mostrados na figura 3.2.

Foram envelhecidos, para cada condição de ensaio, oito corpos de prova não entalhados e três previamente entalhados. O objetivo deste procedimento foi avaliar a influência da presença prévia do entalhe durante envelhecimento sobre as propriedades mecânicas do material.



Figura 3.2 – (a) Banho termostático e (b) disposição das amostras dentro do banho.

3.2.4 - Entalhe

Foi utilizado um entalhador manual modelo Notchvis da Ceast (IMA – UFRJ), seguindo a metodologia da norma ASTM D256-03

A ferramenta de entalhe atua num movimento vertical, atingindo o corpo de prova devidamente fixado na posição horizontal. Isto provoca certo grau de flexão na amostra, além de influenciar nas dimensões do entalhe. Desta forma, foi utilizado um corpo de prova de sacrifício posicionado abaixo do corpo de prova de interesse, de forma a aumentar a rigidez do conjunto. Notou-se, comparando os entalhes nas duas

condições citadas, que este procedimento foi bastante eficiente. A velocidade de avanço da ferramenta de entalhe foi menor para a poliamida 11, uma vez que este material apresentou maior resistência ao processo. A figura 3.3 mostra o entalhador. Não foram feitas pré-trincas na ponta dos entalhes.

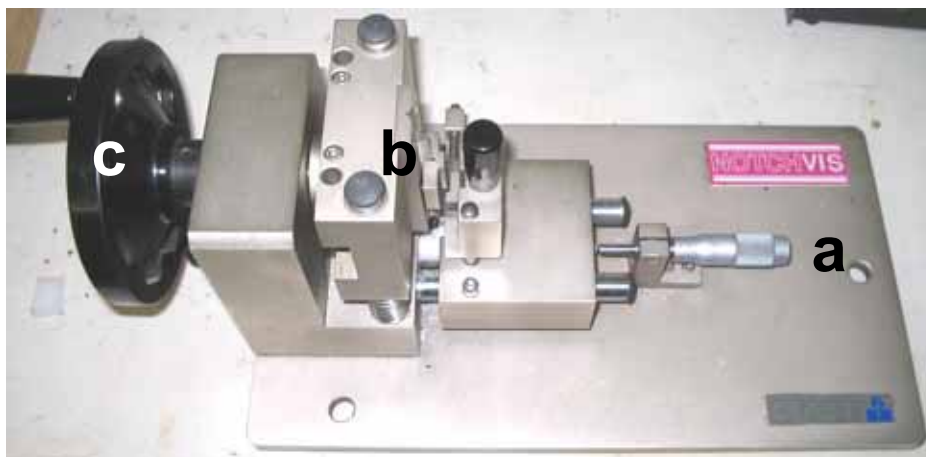


Figura 3.3 – Entalhador Notchvis: (a) micrômetro para controle do avanço, (b) local de fixação do corpo de prova e (c) manivela do movimento vertical do cunho de corte.

3.2.5 – Análise Dimensional

3.2.5.1 – Corpos de Prova

Após o envelhecimento, todos os corpos de prova foram limpos e, após uma hora de repouso, medidos com auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo com precisão de 10^{-2} mm em seus comprimentos, larguras das extremidades, largura na porção central onde seria entalhado e espessura. As operações de entalhe e ensaio de impacto foram realizadas na seqüência da medição dos corpos de prova.

3.2.5.2 – Entalhes

Alguns entalhes foram observados num projetor de perfis para a análise dimensional. Foram medidos o ângulo de abertura do entalhe e a profundidade. O raio de curvatura do entalhe foi analisado a partir de imagens de microscopia ótica.

3.2.6 - Ensaio de Impacto e Coleta de Dados

Estes foram realizados em um equipamento instrumentado CEAST, modelo Resil Impactor (IMA – UFRJ), utilizando um pêndulo de 5,5 J. Os dados foram coletados através de uma interface DAS4000 WIN e do software D4EXTWIN. A figura 3.4 mostra o equipamento de ensaio de impacto, e no detalhe, o sistema de fixação do corpo de prova.

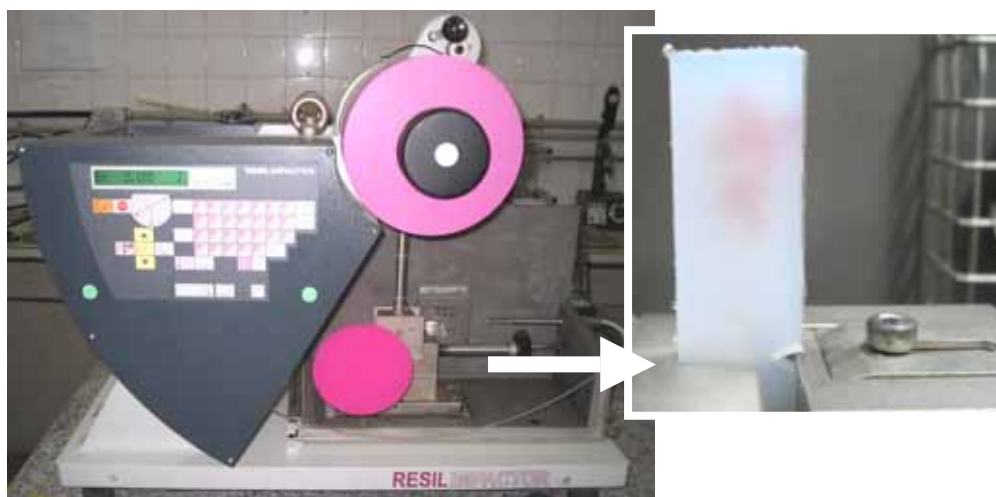


Figura 3.4 – Equipamento de ensaio de impacto e sistema de fixação dos corpos de prova.

Procedeu-se com uma rotina automática de calibração do equipamento antes de cada seção de ensaios. Além disso, de forma a minimizar as perdas de energia por atrito das partes móveis do pêndulo e também devido ao fio de transmissão de dados do martelo instrumentado, foi feito um ajuste, de tal forma que a perda fosse igual ou inferior à perda nominal tolerável, declarada no certificado de calibração do conjunto equipamento/pêndulo.

Testes prévios de ajustes das condições de ensaio foram realizados para criação de um método, utilizado em todas as análises. Este consistia de informações como dimensões, massa e ângulo inicial do pêndulo (150° em nossos ensaios), energia e velocidade de impacto, números de pontos de dados, frequência de coleta destes pontos e do intervalo total de aquisição de pontos e etc. A figura 3.5 mostra a tela de configuração do método. No entanto, a cada ensaio alteraram-se os campos largura (considerado como a largura medida anteriormente menos o comprimento nominal do entalhe, 2.5mm) e espessura da seção do entalhe do corpo de prova de forma a termos resultados mais precisos. Foram necessárias também correções no intervalo total de coleta de pontos de dados, uma vez que os corpos de prova de poliamida 6 apresentaram maior flexibilidade, deslocamentos maiores durante os ensaios, sendo assim um ensaio de maior duração em comparação à poliamida 11.

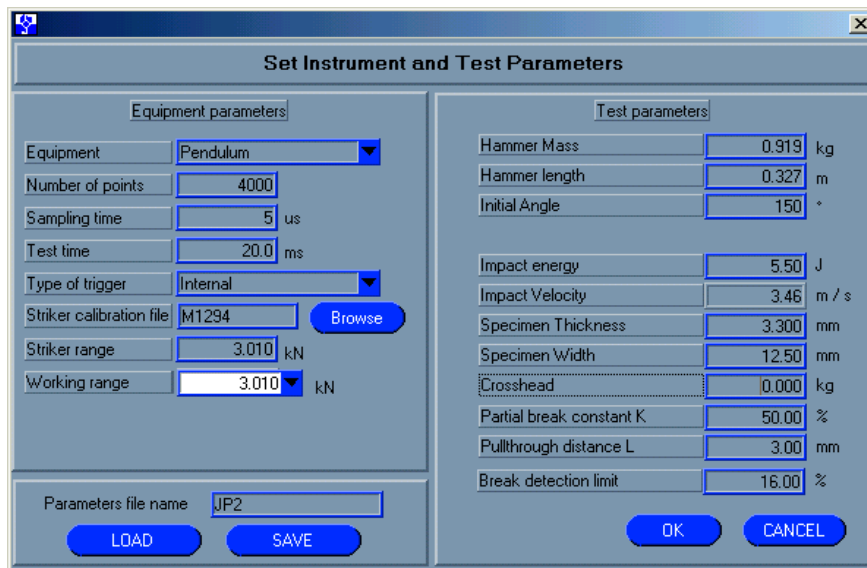


Figura 3.5 – Tela de configuração do método usado nos ensaios de impacto.

O padrão de curva fornecido pelo software do equipamento de impacto é ilustrado na figura 3.6. Nela observa-se a curva força vs. deformação, com os pontos de pico de força (P), de quebra (B) e de final de ensaio (T), a curva de energia envolvida no ensaio, e a de variação de velocidade do pêndulo.

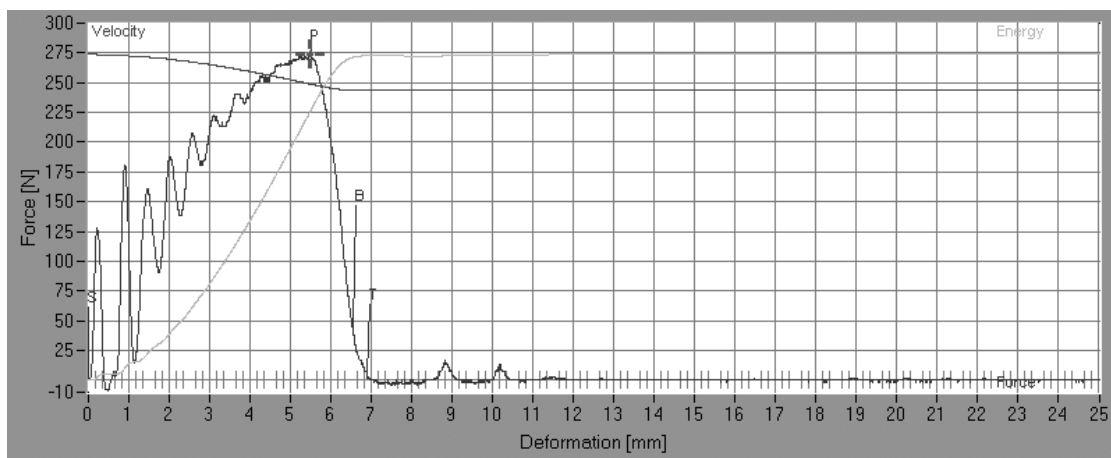


Figura 3.6 – Padrão de curva força vs. deformação obtida no ensaio de impacto.

Além da curva acima, o software do equipamento fornece a resistência ao impacto da amostra, valores totais e no pico de força de energia, deformação, tempo e velocidade do pêndulo, força máxima, e percentuais energéticos gastos na iniciação e na propagação da fratura pelo material.

3.2.7 – Caracterização das Amostras

3.2.7.1 - Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

As análises foram realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos - PEQ – UFRJ, utilizando um equipamento com conjunto de quatro colunas de separação Phenogel, de tamanho de partícula 5 μ e porosidade 5x10², 10⁴, 10⁵ e 10⁶Å. A fase utilizada foi o hexafluor-2-isopropanol (HFIP) com sal trifluoracetato de sódio numa concentração de 0,01M. Utilizou-se vazão de 1,0 mL.min⁻¹, a 35°C, e um detector modelo RI 2000F. Uma curva de calibração foi construída baseada em padrões de poli metacrilato de metila (PMMA) com pesos moleculares na faixa de 8,2x10² a 2,2x10⁶.

3.2.7.2 - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Análises de flexão em três pontos foram realizadas no Setor de Reologia do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S.A., em Triunfo, Rio Grande do Sul, num equipamento modelo Q800 da TA Instruments, em amostras de, aproximadamente, 17mm x 12mm x 3,3mm, numa varredura entre -120°C a 110°C, com aquecimento de 2°C.min⁻¹, em frequência de 1 Hz.

3.2.7.3 - Microscopia Ótica (MO)

As superfícies das amostras envelhecidas para o levantamento da curva de absorção de massa foram observadas em um microscópio ótico Olympus, modelo BX60M em aumentos de 50 e 100 vezes (Laboratório de Microscopia Ótica e Metalografia – PEMM – UFRJ). As imagens foram capturadas através de uma câmera SONY modelo DXC-107A e do software Snappy Vídeo Snapshot 4.0. Os entalhes também foram observados neste microscópio.

3.2.7.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies de fratura foram observadas num microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM6460-LV, a 20kV, com aumentos entre 35 e 1000 vezes (Laboratório de Microscopia Eletrônica – PEMM – UFRJ). Estas superfícies foram previamente recobertas com ouro. Por limitações do equipamento, não foi possível a obtenção de imagens dos corpos de prova envelhecidos em óleo.

3.2.7.5 – Microscopia Estereoscópica (Lupa)

Utilizou-se um equipamento Nikon modelo CP-S/SMZ 800 (Laboratório de Recobrimentos - PEMM – UFRJ) trabalhando em conjunto com uma câmera fotográfica digital Nikon Coolpix 900 para obtermos imagens com aumentos, de até 60

vezes, das superfícies de fratura. O equipamento foi bastante útil, numa análise qualitativa e comparativa das superfícies de fratura das poliamidas, nas diversas condições de envelhecimento estudadas.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos nas análises térmicas, físicas e mecânicas.

4.1 - Curvas de Envelhecimento

A tabela 4.1 refere-se à variação mássica percentual obtida a partir dos corpos de prova envelhecidos. Desses pontos, foram construídas as curvas de envelhecimento mostradas nas figuras 4.1(a) e 4.1(b).

Tabela 4.1 – Pontos experimentais da variação mássica percentual das poliamidas durante o envelhecimento em água e em óleo.

tempo de envelhecimento (dias)	Variação mássica percentual			
	Poliamida 6		Poliamida 11	
	Água	Óleo	Água	Óleo
1	3,428	0,361	0,320	0,101
2	4,772	0,918	0,577	0,250
3	5,792	-	0,694	-
4	6,061	1,896	0,752	0,422
5	6,656	-	1,087	-
6	-	3,222	-	0,482
7	7,139	2,967	0,902	0,549
8	7,243	3,617	0,942	0,631
9	7,310	4,510	0,964	0,653
10	7,661	-	1,099	-
11	7,529	4,328	1,043	0,735
12	8,297	5,384	1,244	1,059
13	-	5,402	-	1,012
14	7,151	5,743	1,060	1,143
15	-	5,952	-	1,037
16	-	-	-	-
17	-	-	-	-
18	7,126	5,261	1,069	1,087
19		5,371		0,955
20	ensaio encerrado	7,400	ensaio encerrado	0,984
21		-		-
22		-		-
23		-		-
24		7,889		1,053

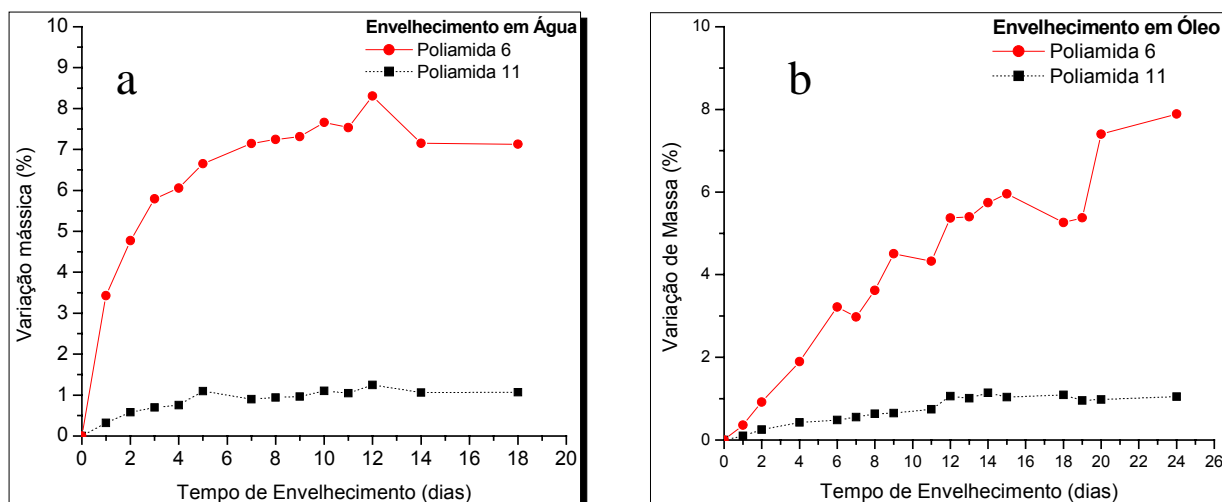


Figura 4.1 – Curvas de variação de massa em (a) água e (b) óleo, para as poliamidas 6 e 11.

De acordo com a figura 4.1, observa-se, como esperado, uma cinética de absorção de óleo mais lenta em relação à de absorção de água, principalmente pela diferença de tamanhos entre as moléculas de água e óleo. Por possuir uma molécula menor, a água penetra mais fácil e rapidamente nas duas poliamidas. Além disso, foi observado um maior ganho percentual de massa em água e em óleo pela poliamida 6 envelhecida, conforme pode ser visto nas figuras 4.1(a) e (b). Neste material, em água, houve saturação do ganho de massa ao redor dos 7,1%. Optou-se então por avaliar o comportamento mecânico dos dois materiais nos dois meios de envelhecimento neste período de tempo, 14 dias. Em óleo, pela observação de que a cinética de ganho de massa era mais lenta, optou-se por levar o envelhecimento até que a variação mássica observada fosse próxima à do envelhecimento em água, e este foi o motivo pelo qual as poliamidas foram ensaiadas também após 24 dias de envelhecimento em óleo, que correspondeu a quase 7,9% variação mássica. Acredita-se que este valor de variação mássica corresponda a duas frações distintas: uma de óleo propriamente dita, e outra de água, que penetrou nos recipientes utilizados para o envelhecimento. Apesar dos recipientes contendo o óleo e as amostras terem sido vedados com papel alumínio, eles eram aquecidos num banho térmico de água, onde provavelmente alguma fração de água evaporada tenha penetrado nos recipientes e condensado. Além disso, no processo periódico de retirada das amostras, o recipiente ficava sujeito à entrada de água. A soma destas frações pôde ser observada por uma pequena separação de fases nos recipientes do envelhecimento, e num clareamento do óleo utilizado.

As poliamidas foram ainda avaliadas mecanicamente nas condições não envelhecidas (para suas caracterizações iniciais), após 1 dia de envelhecimento (onde a poliamida 6 já absorvera metade da quantidade absorvida na sua saturação) e após 4 dias de envelhecimento (onde a poliamida 11 já absorvera metade da quantidade de sua saturação, e onde houve desaceleração do processo de absorção de água na poliamida 6).

Devido à maior presença de grupamentos amida (-CONH-) e de ligações de hidrogênio na estrutura da poliamida 6, já era de se esperar uma maior absorção de água para este material do que para a poliamida 11. PUFFR *et al.* (1967), desenvolveu um modelo para a absorção de água de poliamidas, no qual citou a existência de três sítios preferenciais onde a água poderia agir. No primeiro deles, a molécula de água formaria duas ligações de hidrogênio com os grupamentos carbonila de cadeias adjacentes, aproveitando os pares de elétrons livres do elemento oxigênio. Ele chamou este tipo de interação de “água fortemente ligada”. No segundo, chamado de “água fracamente ligada”, duas moléculas de água se colocariam numa posição intermediária entre as ligações de hidrogênio previamente existentes entre os grupamentos CO e NH de cadeias adjacentes. Um terceiro sítio seria os interstícios entre as cadeias, onde a água penetraria por ação capilar, não estando diretamente ligada a nenhum elemento. Tendo clara a idéia que os centros ativos para a ação da água sobre o material são os grupamentos amida, explica-se o fato da maior absorção por parte da poliamida 6, assim como o que foi observado nos envelhecimentos aqui realizados. A modelagem cinética da hidrólise na poliamida 6 é dificultada devido às três possíveis formas de ligação da água com o material. A figura 4.2 abaixo representa o modelo de PUFFR *et al.* (1967). Autores como DOMININGHAUS (1988), e MARGOLES (1985), apontam em tabelas de propriedades de poliamidas, para a poliamida 6, uma saturação de ganho de massa em água que varia entre 7 e 10%, condizente com a quantidade obtida neste trabalho.

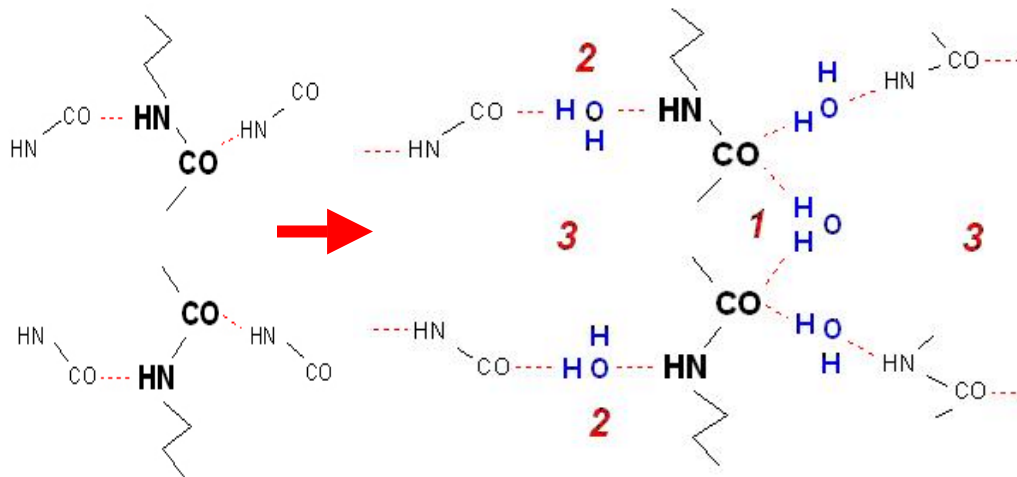


Figura 4.2 – Modelo de hidrólise sugerido por PUFFR *et al.*, 1967. Os números 1, 2 e 3 referem-se aos sítios de absorção, respectivamente à água fortemente ligada, fracamente ligada e água capilar. Linhas pontilhadas representam ligações de hidrogênio.

Na poliamida 11 a saturação alcançada correspondeu a 1,0% de variação mássica, chegando-se a este patamar após 10 dias de envelhecimento em água, e 12 dias em óleo. O fabricante do material aponta numa condição de temperatura ambiente e 50% de umidade relativa, uma saturação de 0,9%. Já SERPE *et al.* (1997), em estudos de envelhecimento por imersão em água a 80°C, observou uma saturação com aproximadamente 2% de ganho de massa, alcançada em apenas dois dias de envelhecimento, e um comportamento de ganho de massa Fickiano. Entretanto, as amostras estudadas pelo autor tinham espessura máxima de 2mm, o que contribuiria para uma maior absorção. Os gráficos da figura 4.3 ilustram a variação de massa em função do tempo normalizado pela espessura da amostra estudada.

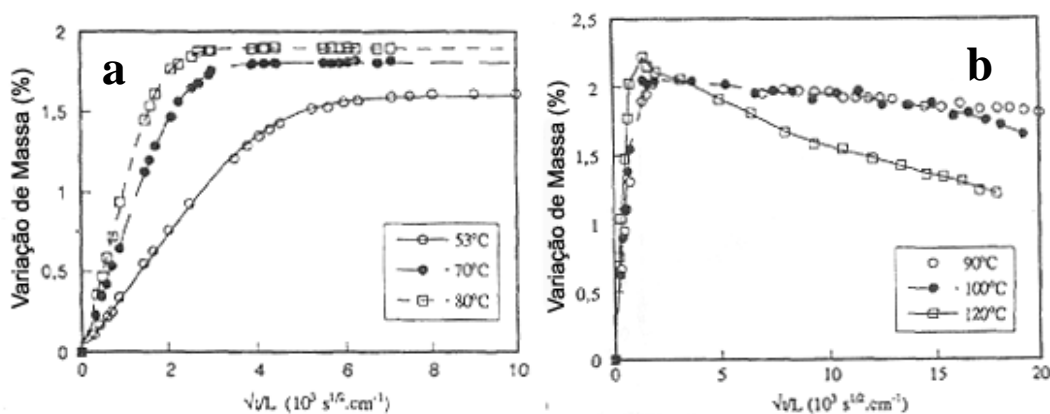


Figura 4.3 – Variação mássica percentual pela absorção de água em amostras de 2mm de espessura de poliamida 11 (a) entre 53°C e 80°C e (b) entre 90°C e 120°C (SERPE *et al.*, 1997).

Comparando as figuras 4.1 com a figura 4.3(a), pode-se afirmar aqui que o comportamento de absorção de água nos dois materiais, nas condições analisadas, também foi Fickiano (embora o valor de saturação da poliamida 6 em óleo não ter sido alcançado), com o ganho de massa das amostras tendendo a um valor constante, resultante de uma cinética de absorção e desorção equilibrada.

4.2 - Caracterização Superficial

Durante o envelhecimento em água, notou-se que a poliamida 6 apresentou a formação de microfissuras superficiais. Isto se deu aproximadamente na metade do período de envelhecimento, e, com o decorrer do ensaio, o número das trincas se tornou mais pronunciado. Em óleo, nenhuma alteração foi notada. A poliamida 11 não apresentou nenhuma considerável alteração morfológica.

As trincas, visíveis a olho nú, foram analisadas no microscópio ótico com aumentos de 50 e 100 vezes, e em microscópio eletrônico de varredura com aumentos de 50, 300 e 1000 vezes. As figuras de 4.4 a 4.9 referem-se às imagens obtidas.

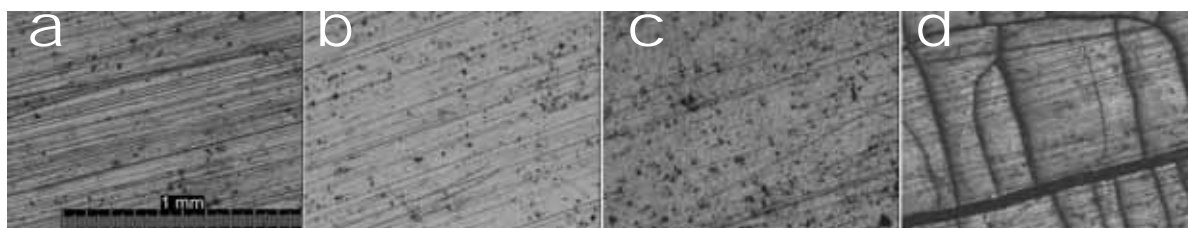


Figura 4.4 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 6 não envelhecida (a) e envelhecida em água por 1 (b), 4 (c) e 14 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

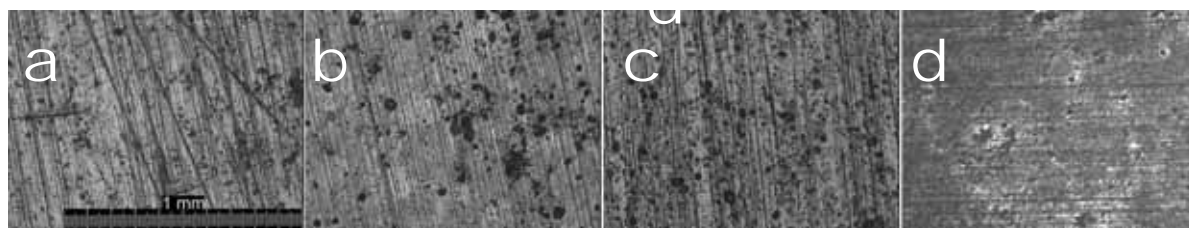


Figura 4.5 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 6 envelhecida em óleo por 1 (a), 4 (b) e 14 (c) e 24 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

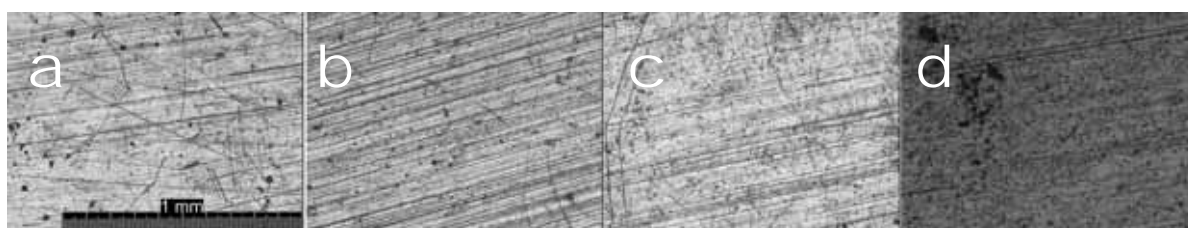


Figura 4.6 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 11 não envelhecida (a) e envelhecida em água por 1 (b), 4 (c) e 14 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

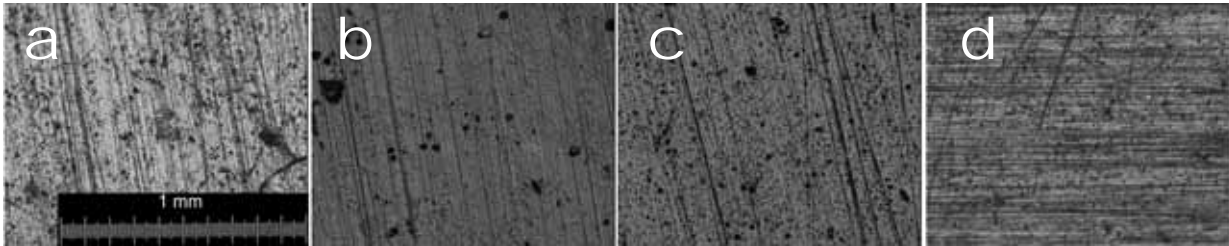


Figura 4.7 – Evolução superficial da morfologia da poliamida 11 envelhecida em óleo por 1 (a), 4 (b) e 14 (c) e 24 dias (d). Microscopia ótica, aumento de 50 vezes.

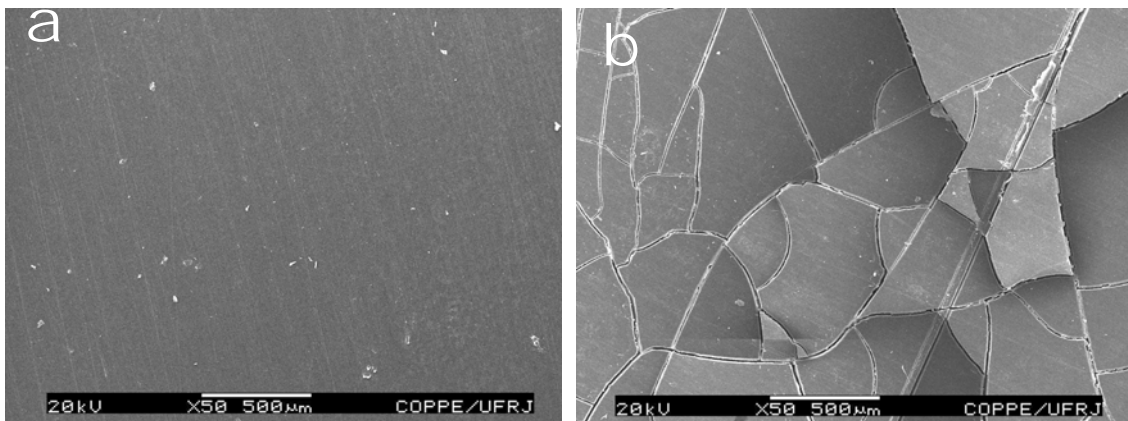


Figura 4.8 – Superfície da poliamida 6 não envelhecida (a) e envelhecida em água por 14 dias (b). Microscopia eletrônica de varredura, aumento de 50 vezes.

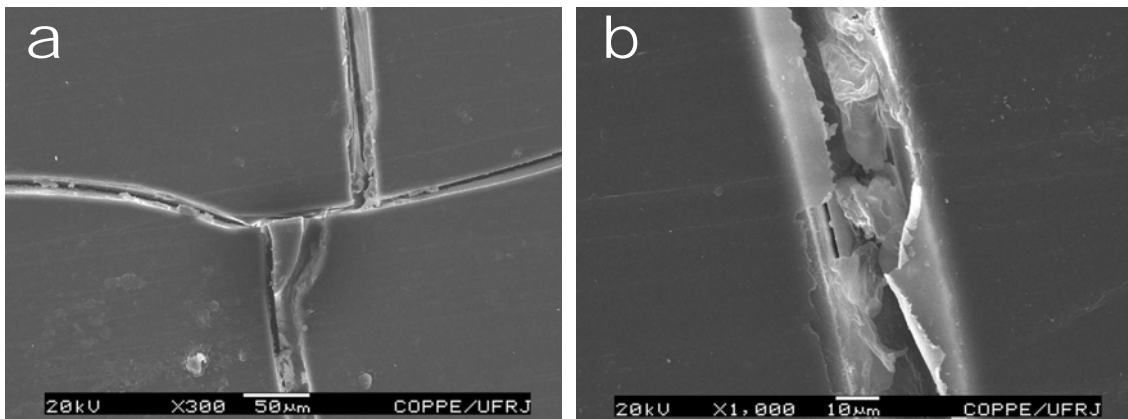


Figura 4.9 – Aumentos de 300 vezes (a) e 1000 vezes (b) da trinca superficial da poliamida 6 envelhecida em água por 14 dias. Microscopia eletrônica de varredura.

As amostras envelhecidas por 14 dias utilizadas nos ensaios de impacto também apresentaram as mesmas trincas, como pode ser visto nas imagens da figura 4.10.



Figura 4.10 – Imagens das trincas superficiais presentes nos corpos de prova de impacto das amostras de poliamida 6 envelhecidas por 14 dias em água.

CHANG *et al.* (2001) apresentaram uma imagem de microscopia eletrônica de varredura com um aumento de 750 vezes mostrando a superfície de um revestimento de poliamida 11 de um riser após longo período em operação. Nela é possível observar-se grande quantidade de microfissuras, de tamanho bastante inferior às observadas na poliamida 6 do presente trabalho, onde as trincas são perfeitamente visíveis em aumentos muito inferiores ao usado pelo autor. Esta microscopia é mostrada na figura 4.11.



Figura 4.11 – Imagens de MEV de trincas no revestimento de poliamida 11 de um riser após longo período de operação (CHANG *et al.*, 2001).

SERPE *et al.* (1997), evidenciaram o surgimento de microfissuras superficiais nas amostras de poliamida 11 envelhecidas em água, acima de 100°C. Segundo os autores, existiriam três tipos de mecanismos operando para o surgimento destas trincas em ensaios de envelhecimento em meio úmido:

- 1 – Tensões decorrentes de processo de inchamento por absorção de água, que surgiriam principalmente em materiais rígidos como compósitos. Pelo fato da poliamida ser muito mais dúctil que um compósito, nela este mecanismo estaria descartado;
- 2 – O segundo mecanismo seria decorrente do processo de quebras aleatórias de cadeias, reduzindo assim o número de entrelaçamentos no material, diminuindo sua plasticidade. Este efeito se tornaria mais pronunciado abaixo da massa molar crítica já citada no capítulo 2, 10 kg.mol^{-1} , onde a tenacidade do material cairia rapidamente uma ou duas ordens de grandeza. Assim, devido a gradientes térmicos e ao inchamento diferencial na superfície do material, as trincas nucleariam espontaneamente.
- 3 – O terceiro mecanismo, ainda não muito bem entendido, ocorre devido a variações de pressão osmótica devido à dissolução, na água presa à estrutura do material, de compostos orgânicos resultantes da hidrólise, que leva ao surgimento e aceleração na propagação de trincas superficiais concêntricas. Este tipo de mecanismo fora observado principalmente em poliésteres.

Foi visto que o principal mecanismo observado nos presentes ensaios foi o segundo. A poliamida 6, por apresentar maior facilidade à penetração de água, fica mais sujeita às tensões superficiais induzidas pela sua presença. Como pode ser visto na tabela 4.2, houve um decréscimo gradual de massa molecular da poliamida 6, chegando ao patamar de 10 kg.mol^{-1} no final do ensaio, citado por SERPE *et al.* (1997) como sendo o limítrofe para a fragilização no caso da poliamida 11. Como o surgimento de trincas na poliamida 6 se deu entre o 4^o e o 14^o dia de envelhecimento, é muito provável que o valor de massa molecular limítrofe deste material para a sua fragilização, seja um pouco abaixo de 17 kg.mol^{-1} .

Notou-se também mudança na tonalidade de cor da poliamida 6, passando de branco e reflexivo a amarelado e opaco no envelhecimento em água (figura 4.12(a)). Em óleo houve apenas variação de tonalidade, com o material tendendo ao marrom (figura 4.12(b)). Na poliamida 11 não se observou nenhuma alteração significativa.

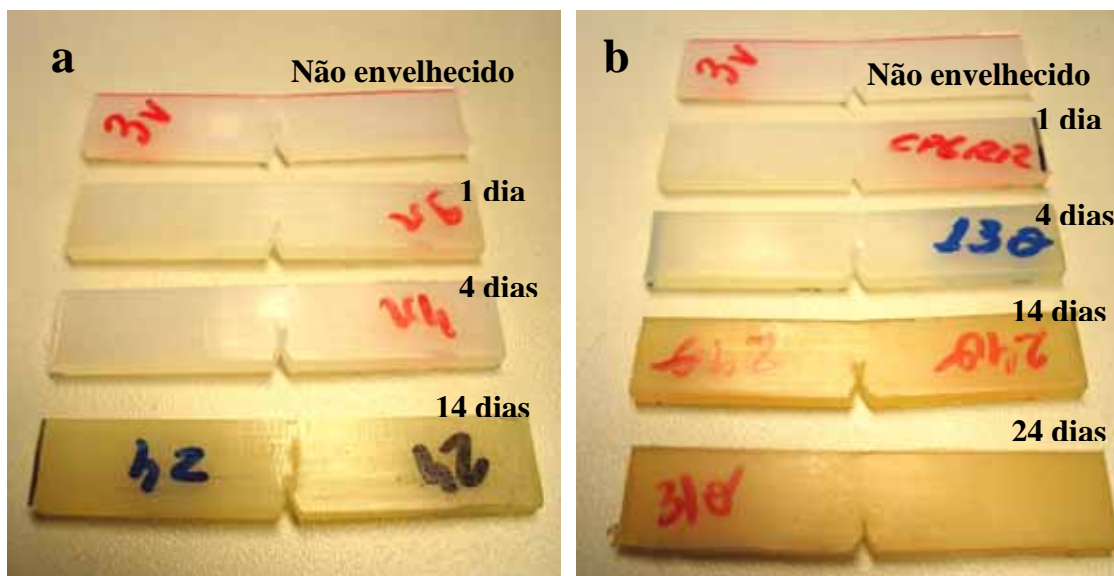


Figura 4.12 – Corpos de prova da poliamida 6 envelhecida em: (a) água e (b) em óleo.

A mudança de tonalidade da poliamida é discutida no Boletim Técnico 17RT2, que trata do envelhecimento da poliamida 11, do Instituto Americano de Petróleo. Segundo o documento, a presença residual de oxigênio durante os ensaios de envelhecimento realizados em laboratório é danosa às propriedades do material, somando à hidrólise um processo de degradação oxidativa, reduzindo drasticamente a elongação de ruptura do material, e, nos ensaios em óleo, promovendo o surgimento de ácidos orgânicos prejudiciais às propriedades mecânicas para longos tempos de exposição e altas temperaturas. A oxidação se caracteriza pela mudança de coloração do material, mesmo quando imerso apenas em água, passando de branco a marrom-amarelado, e pela queda acentuada da massa molecular para longos períodos de envelhecimento.

O mesmo boletim técnico atenta para o fato de se utilizar um sistema fechado de envelhecimento, sem renovação e/ou circulação dos meios de envelhecimento. Nestes casos, as espécies ativas do meio, responsáveis por reações com a poliamida poderiam saturar, contribuindo para a paralisação da cinética de degradação. Ou então, por exemplo, uma poliamida plastificada poderia parar de perder plastificante para o meio devido à sua saturação, o que ao final do período pré-determinado de envelhecimento, refletiria um resultado falso do seu comportamento. Um exemplo de sistema fechado foi o usado por MERDAS *et al.* (2003), onde utilizaram reatores com controle de pressão e temperatura, e houve purga com gás nitrogênio.

Pelo intervalo de envelhecimento utilizado neste trabalho, em comparação com estudos como os de JACQUES *et al.* (2002) (40 dias), CHAUPART *et al.* (1998) (70

dias) e MEYER *et al.*(2002) (300 dias), acredita-se que o efeito da oxidação sobre as propriedades mecânicas finais dos materiais, tenha sido negligível, sendo notada somente pela mudança de cor da amostra.

4.3 - Massa Molecular - SEC

Inicialmente optou-se por fazer as análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) nas amostras de poliamida 6 e 11 virgens e envelhecidas em água e em óleo por 14 dias. Desta forma já teríamos um bom indicativo da evolução do comportamento da massa molecular nos dois meios. No entanto, devido ao comportamento mecânico observado pelos dois materiais após 24 dias de envelhecimento em óleo, e como foi observada uma grande redução de massa molecular na poliamida 6 envelhecida em água, fez-se também análises nas poliamidas 6 e 11 envelhecidas 24 dias em óleo, e na poliamida 6 após 1 e 4 dias de envelhecimento em água.

Na tabela 4.2 abaixo são mostrados os resultados obtidos das análises de SEC: massa molecular média em peso (M_w), massa molecular média em número (M_n), massa molecular máxima ($M_{m\acute{a}x}$) e índice de polidispersividade (IP). Nota-se claramente um maior efeito do envelhecimento sobre a poliamida 6, com sensível redução na massa molecular e aumento de polidispersividade, especialmente do envelhecimento em água. Em óleo, para os tempos mais longos de exposição, observou-se uma tendência de redução de massa molecular para as duas poliamidas.

Tabela 4.2 – Resultados de SEC.

		Poliamida 6				Poliamida 11			
		M_w	M_n	$M_{m\acute{a}x}$	IP	M_w	M_n	$M_{m\acute{a}x}$	IP
Água	Não envelhecido	78.966	36.850	73.826	2,143	52.160	21.396	43.773	2,438
	1 dia	58.564	22.479	49.110	2,605	-	-	-	-
	4 dias	51.592	17.969	46.006	2,871	-	-	-	-
	14 dias	37.896	10.864	26.051	3,488	51.806	19.313	41.497	2,682
Óleo	1 dia	-	-	-	-	-	-	-	-
	4 dias	-	-	-	-	-	-	-	-
	14 dias	80.467	38.788	65.265	2,075	49.156	18.836	40.405	2,610
	24 dias	62.990	29.555	49.832	2,131	45.297	17.988	36.855	2,518

4.3.1 - Poliamida 6

Os gráficos das figuras 4.13(a) e 4.13(b) mostram a evolução da massa molecular da poliamida 6 envelhecida em água e óleo respectivamente.

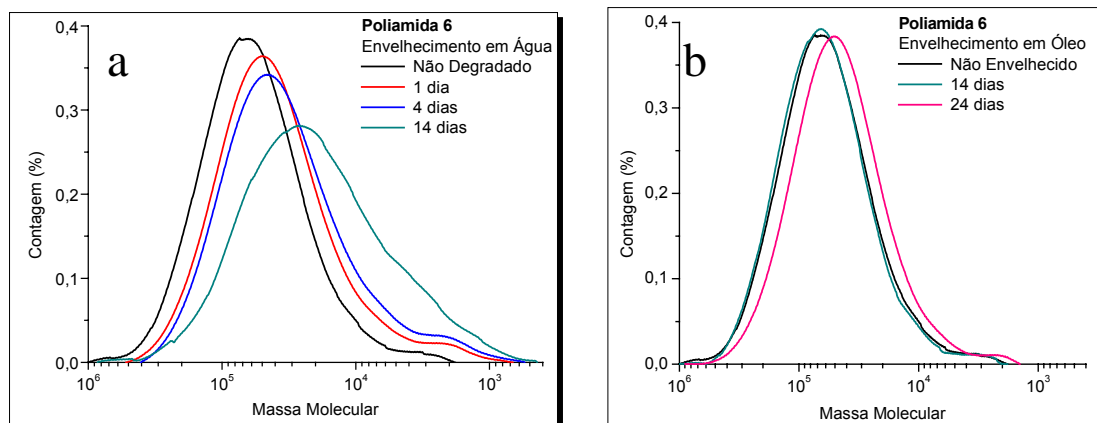


Figura 4.13 – Curvas da evolução de distribuição de massa molecular da poliamida 6 (a) envelhecida em água e (b) em óleo.

Observou-se uma grande queda na massa molecular da poliamida 6 envelhecida em água, passando de uma massa molecular média em número, M_n , de aproximadamente $36,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ para $22,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ após 1 dia de envelhecimento, $17,9 \text{ kg.mol}^{-1}$ após 4 dias e atingindo $10,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ ao final do envelhecimento, 14 dias. Esta queda de massa é atribuída à hidrólise ocorrida no material, conforme discutido na seção 4.1 deste capítulo, estudada e observada por autores como PUFFR *et al.* (1967), SERPE *et al.* (1997), JACQUES *et al.* (2002), CHAUPART *et al.* (1998) e MEYER *et al.* (2002). Houve também um aumento linear da polidispersividade, saindo de 2,14 para 3,48, o que evidencia a maior distribuição final de tamanhos de cadeia. A figura 4.14 mostra a evolução da massa molecular e da polidispersividade da poliamida 6 envelhecida em água.

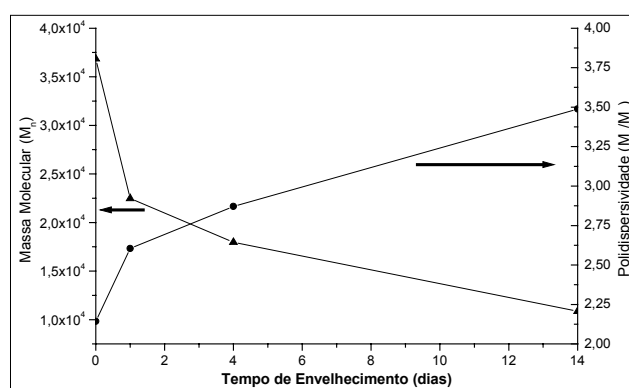


Figura 4.14 – Evolução da massa molecular e da polidispersividade na poliamida 6 envelhecida em água.

Nesta distribuição, a maior fração da contagem corresponde a cadeias de menor massa molecular, ou à soma das porções B' e B'' da figura 4.15. A porção B'' evidencia uma abertura no pico de distribuição, devido ao surgimento de cadeias de massa molecular inferior a 10 kg.mol^{-1} , mais um indício forte do processo de hidrólise.

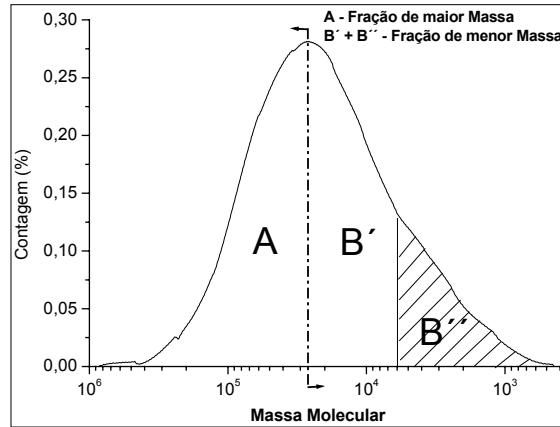


Figura 4.15 – Distribuição de massa molecular da poliamida 6 envelhecida 14 dias em água: frações de alto e baixo peso molecular.

Em óleo, foi observada uma variação positiva da massa molecular do material envelhecido por 14 dias, o que pode ser explicado por variações e erros intrínsecos ao tipo de análise, não sendo decorrente de recombinação de cadeias, conforme observado por MEYER *et al.* (2002). Entre o intervalo de 14 e 24 dias, parece ter havido o início de um processo de degradação molecular, provavelmente hidrólise, devido à água presente nos recipientes conforme já citado anteriormente, pois observou-se uma redução da massa molecular para $29,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. O observado está de acordo com JACQUES *et al.* (2002), onde afirma que mínimas quantidades de água presentes no meio já são suficientes para uma considerável degradação molecular por hidrólise. Pode-se dizer que não houve variação de polidispersividade.

4.3.2 – Poliamida 11

A poliamida 11 mostrou-se menos sujeita à degradação nas condições estudadas. As curvas de distribuição de massa molecular para o material são mostradas nas figuras 4.16(a) e 4.16(b). Em água observou-se uma redução de aproximadamente 10% no valor inicial de massa molecular, $21,3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, variação esta pouco superior ao erro da análise. Pode-se afirmar portanto que o volume de hidrólise ocorrida ao longo deste envelhecimento é bastante pequeno. Em óleo parece iniciar-se um processo de degradação para os longos tempos observados. Em ambas as condições nota-se uma diminuição na fração de maior massa molecular da distribuição, com aumento da fração correspondente às cadeias de menor massa, como mostra o destaque nas figuras 4.16. Observou-se mínima variação nos valores de polidispersividade.

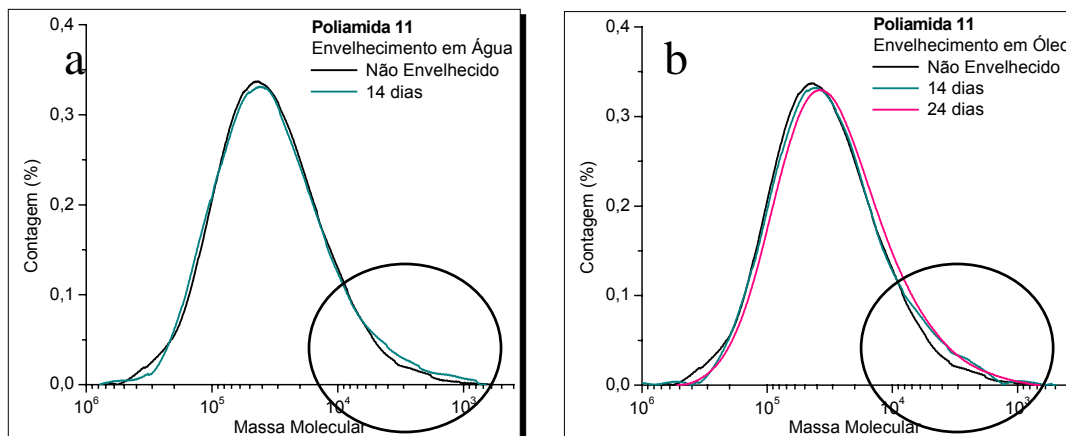


Figura 4.16 – Curvas da evolução de distribuição de massa molecular da poliamida 11 (a) envelhecida em água e (b) em óleo.

Vale ressaltar que nas presentes análises, a distribuição de massa molecular foi obtida a partir de amostras superficiais (aproximadamente 0,2mg) dos corpos de prova envelhecidos, e, portanto, reflete com maior intensidade o comportamento superficial do material. Todavia, este fato não deixa de corresponder a um comportamento médio do material como um todo, e desta forma, os resultados de SEC serão utilizados na análise e interpretação do comportamento dinâmico do material. MEYER *et al.* (2002), por exemplo, optou por retirar a camada superficial das amostras e analisar uma porção mais interna, com o intuito de remover qualquer efeito oxidativo que pudesse ter ocorrido no material, cabendo informar que seus ensaios foram de longa duração.

Segundo Boletim 17TR2, existe uma correlação entre valores obtidos por viscosimetria (CIV) e por SEC. O valor limite de viscosidade para uso da poliamida 11 em dutos flexíveis, em aplicações dinâmicas é de $1,20 \text{ dl.g}^{-1}$, que corresponde a uma massa molecular média em peso, M_w , entre 35 kg.mol^{-1} e 25 kg.mol^{-1} , ou a uma massa molecular média em número, M_n , entre 10 kg.mol^{-1} e 15 kg.mol^{-1} . Ainda segundo o boletim, esta correlação entre valores de viscosimetria e SEC vem das relações de Kramer e Mark-Houwink, onde são usadas constantes específicas para cada polímero. Pode-se afirmar então que a poliamida 11 se manteve num nível aceitável no decorrer do envelhecimento. No entanto, aplicando diretamente o mesmo critério à poliamida 6, sem alterar as constantes, em água ela estaria próxima do valor limite. Nos ensaios realizados em óleo, o material estaria em condição de uso. E a poliamida 11 se manteve em condições de uso no envelhecimento nos dois meios.

4.4 - Análise Dinâmico-Mecânica – DMA

Através dos ensaios de DMA obteve-se para cada condição de ensaio as curvas de evolução dos módulos de armazenamento e de perda, bem como os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura beta (T_β), associada à tenacidade do material, relacionada à movimentação de grupos laterais da cadeia principal, e o valor do módulo de armazenamento do material a 23°C. Os resultados são apresentados na tabela 4.3.

Observa-se nos resultados de T_g , tabela 4.3, uma maior influência do meio sobre a poliamida 6, principalmente nas amostras envelhecidas em água. Esta influência se manifestou logo no início do envelhecimento, reiterando o fato da cinética de absorção da água ser mais rápida que a de óleo. A T_β da poliamida 6 também foi mais influenciada pelo meio que a poliamida 11. Percebe-se ainda um maior módulo de elasticidade na poliamida 11. Os resultados são mais explorados nas seções 4.4.1 e 4.4.2

Tabela 4.3 – Resultados obtidos através da análise DMA.

			T_g (°C)	T_β (°C)	E' (GPa) _{23oC}
Poliamida 6	Não Envelhecido		19,08	-69,87	0,944
	Água	1 dia	9,02	-77,85	0,960
		4 dias	8,78	-75,12	0,972
		14 dias	9,60	-73,81	1,001
	Óleo	1 dia	12,51	-74,20	0,989
		4 dias	12,23	-74,92	1,072
		14 dias	20,63	-73,03	1,164
24 dias		18,06	-71,98	1,139	
Poliamida 11	Não Envelhecido		51,99	-67,35	1,245
	Água	1 dia	50,83	-70,89	1,146
		4 dias	49,67	-68,31	1,203
		14 dias	53,16	-69,72	1,326
	Óleo	1 dia	51,10	-66,43	1,136
		4 dias	49,56	-71,24	1,207
		14 dias	51,89	-67,73	1,308
24 dias		45,49	-68,80	1,232	

4.4.1 – Resultados de T_g e T_β

4.4.1.1 – Poliamida 6

Os gráficos da figura 4.17 mostram a evolução do padrão da análise DMA para a poliamida 6 envelhecida em água.

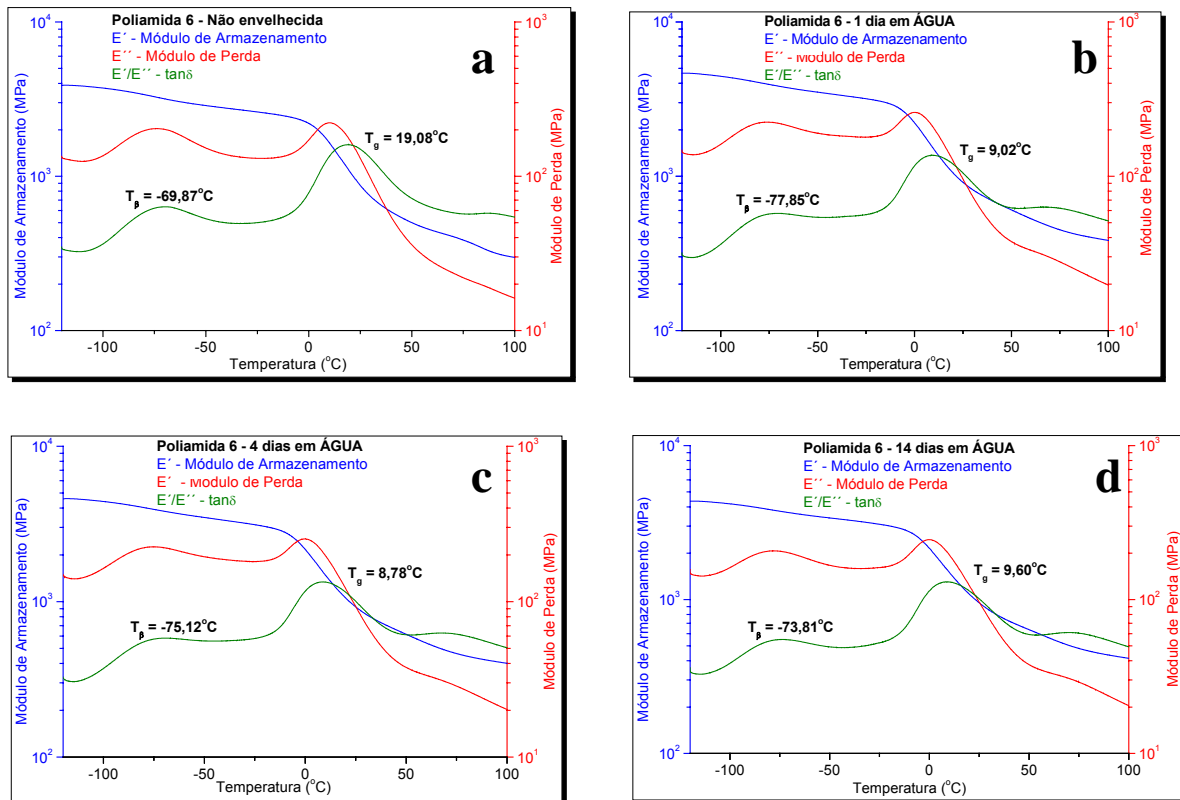


Figura 4.17 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 6 (a) não envelhecida, (b) envelhecida 1 dia em água, (c) 4 dias em água e (d) 14 dias em água.

As curvas dos módulos e da $\tan \delta$ das amostras envelhecidas em água são muito semelhantes, e diferem levemente do padrão da amostra não envelhecida. As principais variações observadas são uma queda de aproximadamente 10°C na T_g das amostras envelhecidas, e uma queda de aproximadamente 5°C na T_β .

Nas curvas de DMA das amostras envelhecidas em óleo, figura 4.18, observa-se inicialmente uma queda na T_g , passando de aproximados 19°C para 12°C, para 1 e 4 dias de envelhecimento, uma redução menor que a observada em água, o que faz sentido considerando a menor cinética de absorção de óleo. No entanto, com 14 dias, observa-se uma recuperação da T_g , atingindo 20°C, ficando próxima ao valor inicial também em 24 dias de envelhecimento. O mesmo comportamento foi apresentado pela T_β do material.

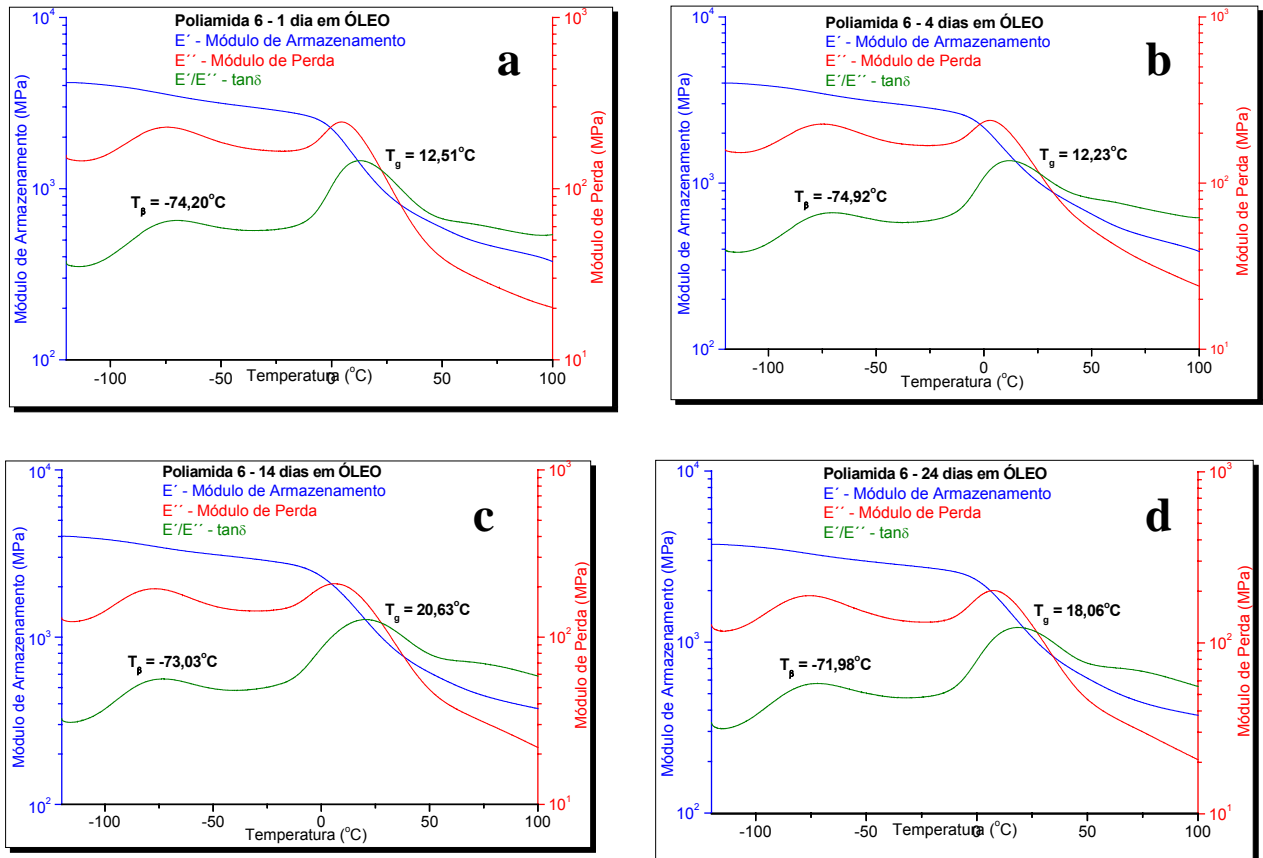


Figura 4.18 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 6 (a) envelhecida 1 dia em óleo, (b) 4 dias em óleo, (c) 14 dias em óleo e (d) 24 dias em óleo.

Para o material não envelhecido e envelhecido, tanto em água quanto em óleo, fica claro a existência de uma temperatura de transição vítrea, T_g , menor que a temperatura ambiente. Isto implica que nos ensaios mecânicos de impacto, o material foi testado em uma condição de mobilidade molecular, o que pode ser traduzido num comportamento mais dúctil.

4.4.1.2 - Poliamida 11

Os padrões de DMA da poliamida 11 não envelhecida e envelhecida em água são mostrados na figura 4.19, e em óleo na figura 4.20. Não se nota nenhuma grande variação ou tendência de variação nos valores de T_g , que ficaram ao redor dos 50°C, e T_β , ao redor dos 69°C. No envelhecimento de 24 dias em óleo houve a maior variação de T_g , caindo 7°C em relação ao valor inicial. Entretanto em todos os ensaios mecânicos realizados, o material foi testado abaixo de sua T_g , diferentemente da poliamida 6, o que caracterizaria uma menor mobilidade de cadeias e conseqüente maior fragilidade.

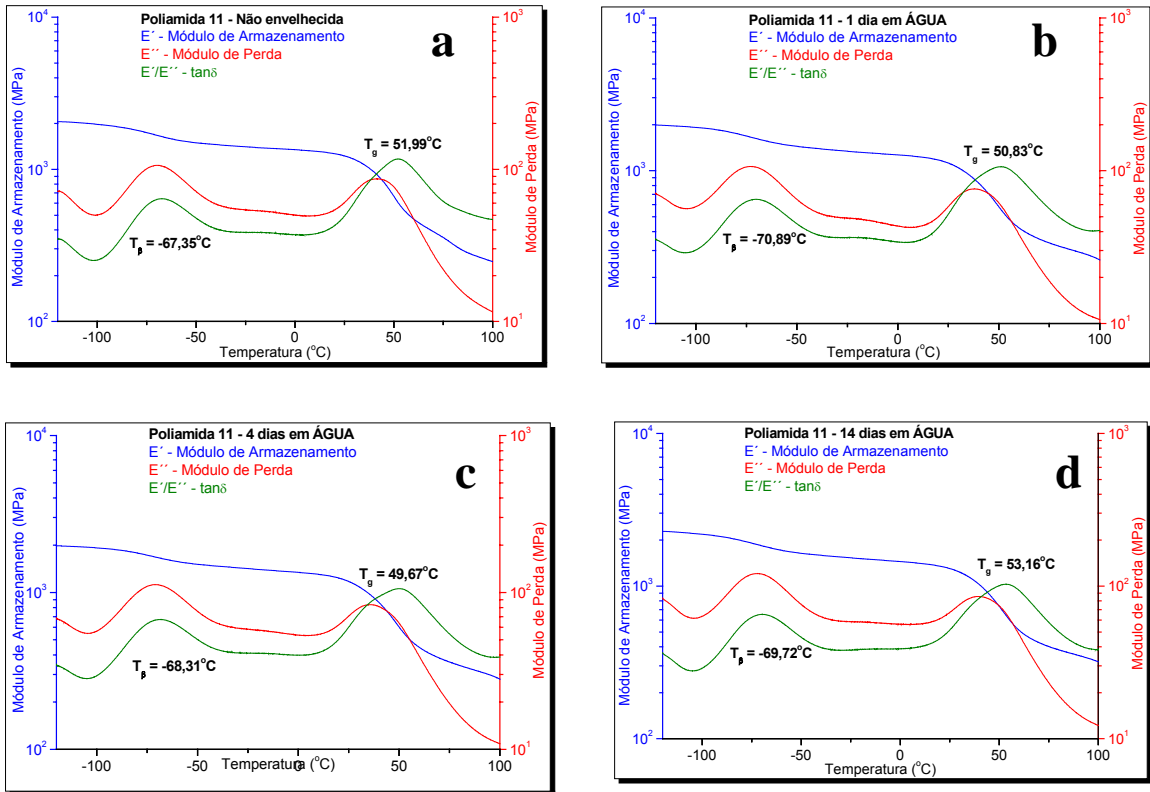


Figura 4.19 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 11 (a) não envelhecida, (b) envelhecida 1 dia em água, (c) 4 dias em água e (d) 14 dias em água.

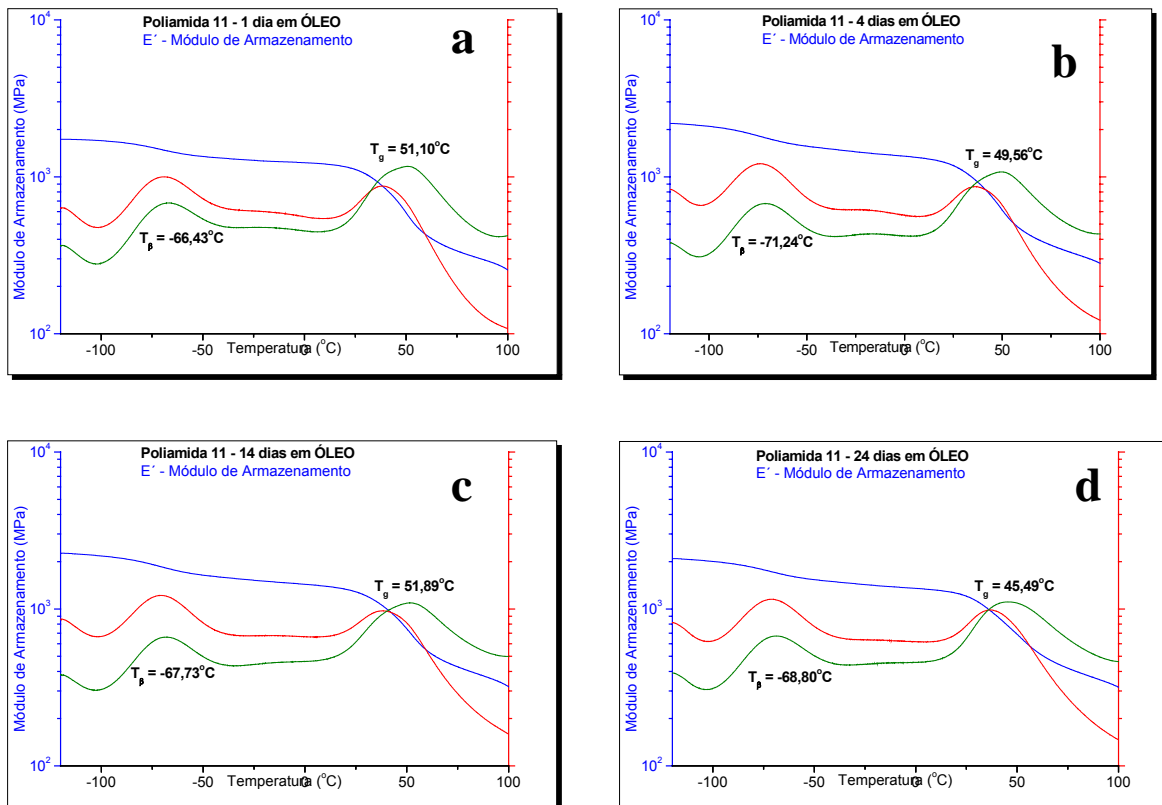


Figura 4.20 – Curvas de DMA das amostras de poliamida 11 (a) envelhecida 1 dia em óleo, (b) 4 dias em óleo, (c) 14 dias em óleo e (d) 24 dias em óleo.

A curva da figura 4.21 foi apresentada por WERTH *et al.* (2002), com o intuito de comparar o efeito da presença de plastificante na poliamida 11 sobre seu módulo elástico e sua T_g . Vê-se claramente que o plastificante desloca a T_g para temperaturas próximas a zero grau, tornando o material apto a trabalhar em baixas temperaturas. Segundo o autor, pelo fato da poliamida 11 possuir baixa cristalinidade (sem tratamentos especiais), ela possui um baixo módulo. Conseqüentemente, a grande fração amorfa e a balanceada polaridade intrínseca do material, contribuem para que adições de plastificante tenham um bom efeito sobre o material. Como o plastificante dissolve na fase amorfa, acima da T_g o material mantém suas propriedades mecânicas bastante estáveis. Pela ausência de plastificante em nossas amostras, vimos uma elevada T_g .

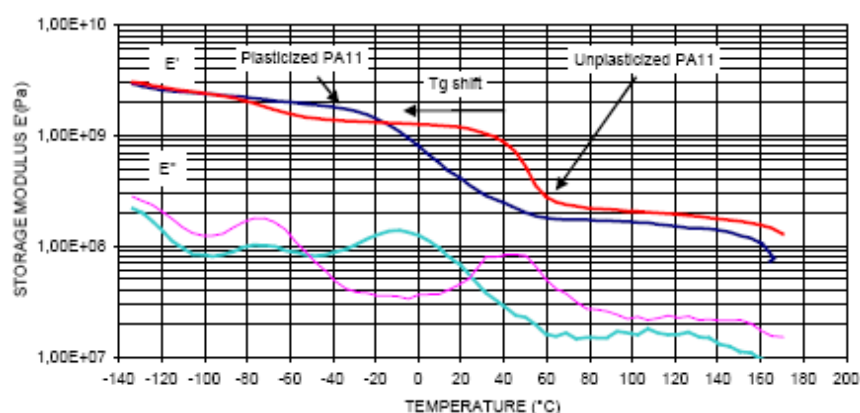


Figura 4.21 – Efeito da adição de plastificante sobre a T_g e o módulo da poliamida 11. (WERTH *et al.*, 2002)

SERPE *et al.* (1997), apresentaram as curvas de $\tan\delta$ para poliamida 11 envelhecida em água de pH ácido, a 90°C, figura 4.22(a). O mesmo comportamento foi observado nos presentes ensaios da poliamida 6 em água, figura 4.22(b), mas não foi observado na poliamida 11. De acordo com a figura 4.22(a), Nota-se uma queda na T_g logo no início do envelhecimento, segundo SERPE *et al.* (1997) devido ao efeito plastificante da água. Com o decorrer do envelhecimento, apesar da degradação considerável do material, o valor de T_g não se altera, permanece constante. A primeira maneira de interpretar este resultado seria a de que a hidrólise não alteraria significativamente a hidrofiliabilidade da poliamida, ou seja, o surgimento de ácidos e aminas seria compensado pelo desaparecimento de grupos amida, de mesma contribuição à solubilidade da água. Além disso, compostos de baixo peso molecular (oligômeros e monômeros) decorrentes da degradação não teriam efeito plastificante significativo, uma vez que o efeito do aumento de volume livre seria contrabalanceado pela importância destes elementos de baixa massa na coesividade do material. Outro fator é a presença de ligações de hidrogênio, relacionada à T_g , mesmo nos materiais em

estágio de degradação avançado. Com relação à T_{β} , observou-se o mesmo comportamento, explicado segundo o autor pelo efeito plastificante da água.

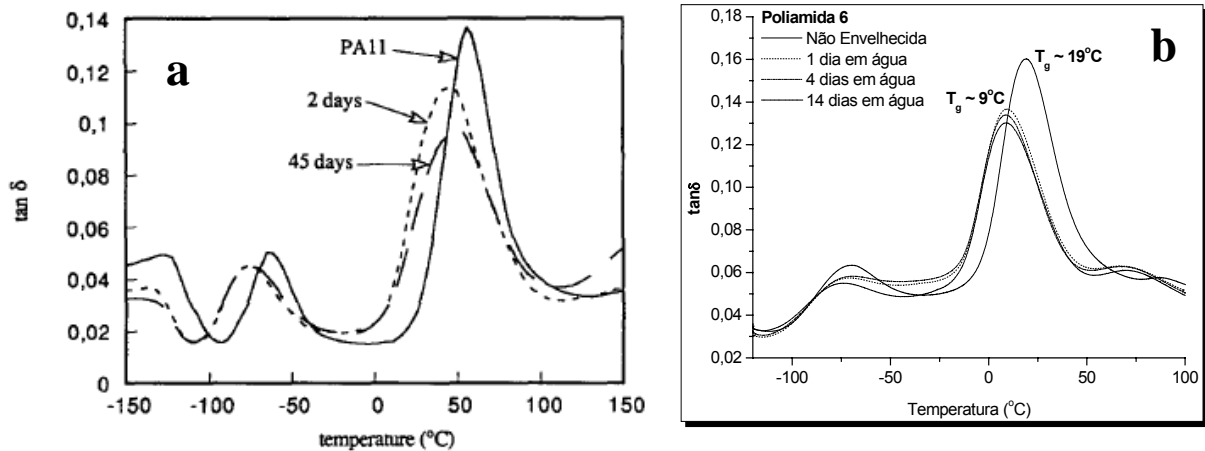


Figura 4.22 – Análise da $\tan \delta$ (DMA) (a) de amostras de poliamida 11 envelhecidas em meio ácido a 90 $^{\circ}\text{C}$ (SERPE *et al.*, 1997) e (b) das amostras de poliamida 6 envelhecidas em água a 80 $^{\circ}\text{C}$.

Para a poliamida 11 não se observou o comportamento descrito acima, porém as condições de envelhecimento usadas neste trabalho são menos agressivas que as de SERPE *et al.* (1997), tanto que nenhuma significativa alteração de massa molecular fora aqui observada. Talvez com o uso de maior temperatura e meio ácido isto ficasse evidente. Porém, para a poliamida 6, que possui uma maior concentração de grupamentos CONH, e onde se observou um estágio mais avançado de degradação, o comportamento foi similar ao obtido por SERPE *et al.* (1997), indo de encontro às suas proposições, e justificando a comparação feita acima.

4.4.2 – Módulo de Armazenamento a 1Hz

O módulo de armazenamento (relacionado à porção elástica do polímero) da poliamida 11, na temperatura de 23 $^{\circ}\text{C}$ (temperatura de ensaio de impacto), obtido numa frequência de 1Hz, mostrou-se superior ao da poliamida 6 em todas as condições analisadas. Na figura 4.23, é mostrada a porção específica da curva de DMA referente ao módulo de armazenamento para as poliamidas 6 e 11 não degradadas, e degradadas pelo tempo mais longo em cada meio, e fica claro o maior valor de módulo na temperatura ambiente para a poliamida 11. Os gráficos da figura 4.24 mostram especificamente para cada poliamida e cada meio, a evolução das curvas do módulo de armazenamento ao longo do envelhecimento.

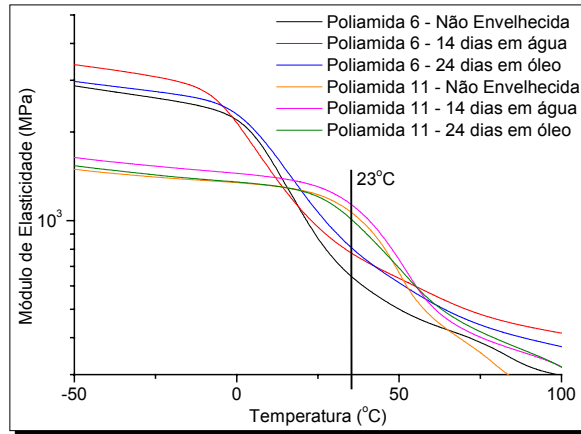


Figura 4.23 – Curvas do módulo de armazenamento obtido no DMA para as poliamidas 6 e 11, não degradadas e envelhecidas nas condições mais críticas para cada meio.

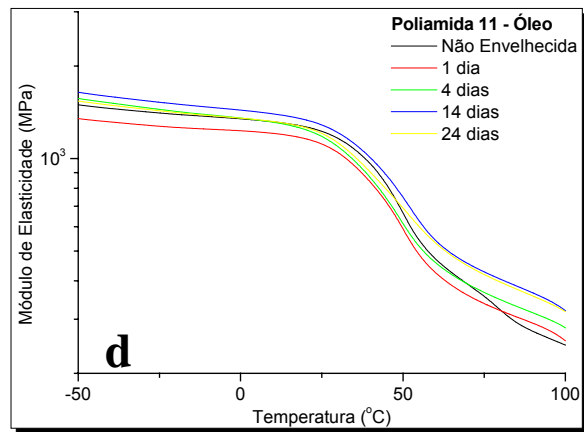
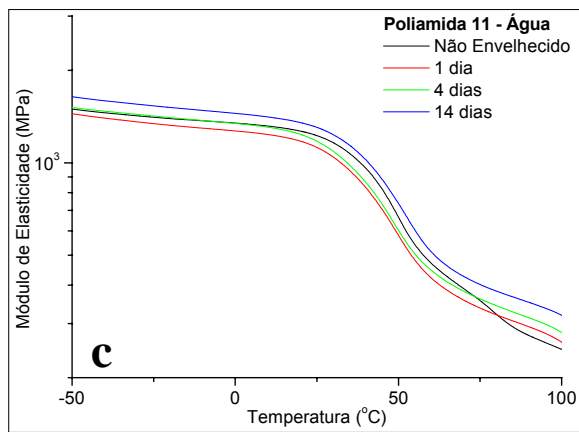
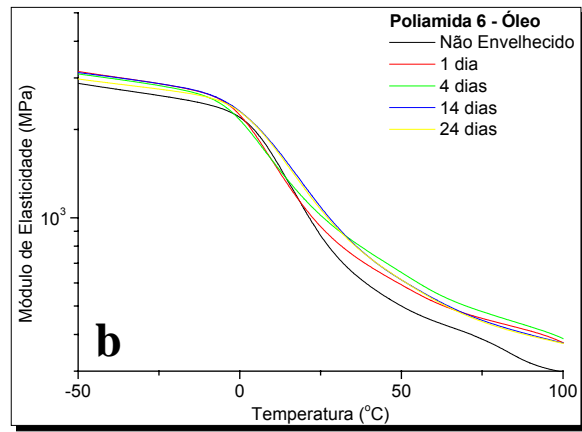
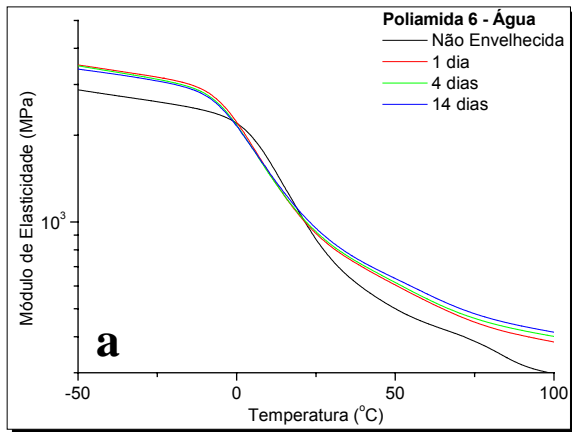


Figura 4.24 – Curvas do módulo de armazenamento obtido no DMA para as poliamidas 6 envelhecidas (a) em água e (b) óleo, e poliamidas 11 (c) em água e (d) em óleo.

Os gráficos da figura 4.25(a e b) mostram em barras, o valor do módulo de armazenamento a 23°C de cada material ao longo do envelhecimento. Pode se afirmar

que a mínima variação positiva deste módulo para a poliamida 6 com o envelhecimento em água (6%) encontra-se dentro do erro experimental. Em óleo, houve esta mesma tendência, no entanto com uma aparente estabilização de seu valor após 24 dias, ficando aproximadamente 20,6% maior que o valor inicial. As variações de módulo para a poliamida 11 também foram bem pequenas, dentro do erro experimental, não sendo possível estabelecer uma tendência de comportamento.

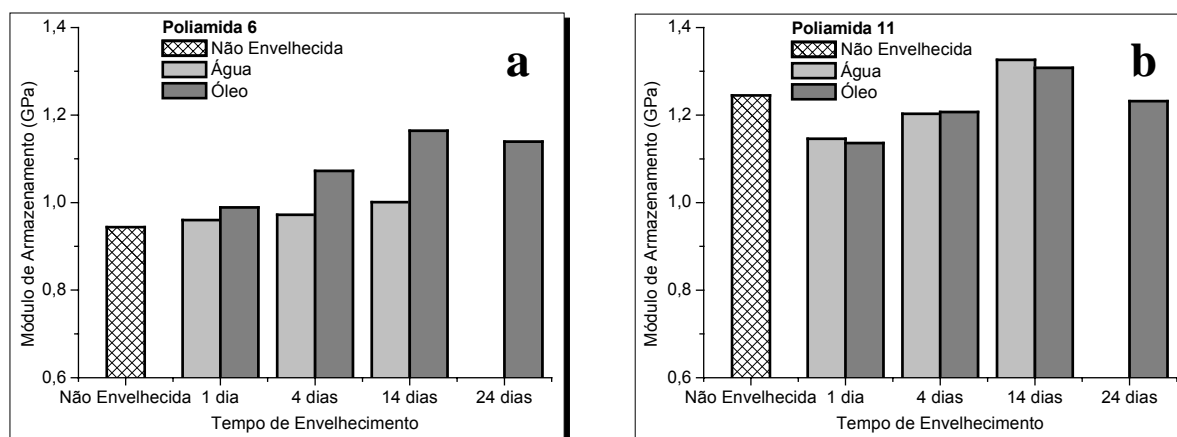


Figura 4.25 – Evolução do módulo de armazenamento, obtido por DMA, das poliamidas (a) 6 e (b) 11, envelhecidas em água e óleo.

Importante ressaltar no entanto, que para temperaturas mais baixas, o módulo de armazenamento da poliamida 6 é consideravelmente superior ao da poliamida 11, figura 4.23, resultado este esperado se considerarmos a estrutura das duas poliamidas, já que a 6 apresenta uma maior regularidade estrutural, que leva à maior T_g . Deslocando as curvas referentes à poliamida 6 de forma que a T_g do material ficasse ao redor de 55°C, valor inicialmente esperado, teríamos a poliamida 6 com seu módulo de armazenamento superior ao da poliamida 11 em toda a faixa de temperatura analisada. Assim, explica-se o aumento de módulo de armazenamento observado no gráfico 4.25(a) para a poliamida 6, e fica claro que este comportamento é conseqüência da baixa T_g inicial apresentada pelo material, pela presença de umidade residual. Talvez se tivéssemos trabalhado com variação de frequência de varredura da análise de DMA, o comportamento obtido fosse outro.

4.5 - Análise Dimensional dos Corpos de Prova e Entalhes

Devido à sensibilidade do resultado de ensaio de impacto em virtude das dimensões dos corpos de prova e de seus entalhes, faz-se necessário o controle destas variáveis. A figura 4.26 mostra as principais medidas que servem de parâmetros para o controle do corpo de prova e servem de parâmetros para o ensaio de impacto. A tabela 4.4

apresenta as médias e desvios padrões (σ^2) do comprimento e da largura e espessura na seção do entalhe dos corpos de prova ensaiados. A tabela 4.5 mostra a profundidade média, o ângulo total médio dos entalhes e o raio de curvatura calculado para determinada amostra corpos de prova de cada material .

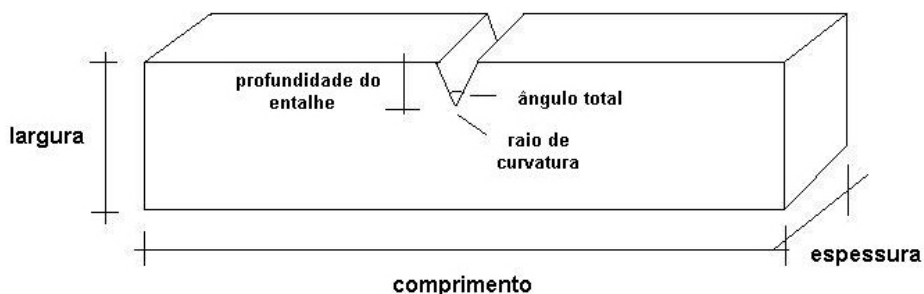


Figura 4.26 – Esquema de um corpo de prova e suas principais medidas.

Tabela 4.4 – Dimensões dos corpos de prova ensaiados (medidas em milímetros)

			Comprimento	σ^2 comprimento	Largura	σ^2 largura	Espessura	σ^2 espessura
Poliamida 6	não degradado		63,15	0,32	12,33	0,11	3,35	0,03
	Água	1 dia	64,12	0,61	12,50	0,14	3,42	0,02
		4 dias	63,99	0,29	12,51	0,16	3,39	0,05
		14 dias	64,47	0,69	12,39	0,17	3,37	0,03
	Óleo	1 dia	63,28	0,63	12,30	0,13	3,31	0,05
		4 dias	63,43	0,31	12,25	0,12	3,33	0,03
		14 dias	64,88	0,41	12,34	0,25	3,43	0,02
		24 dias	65,06	0,45	12,44	0,13	3,40	0,05
Poliamida 11	não degradado		62,96	0,50	12,43	0,22	3,35	0,02
	Água	1 dia	63,19	0,48	12,39	0,17	3,31	0,07
		4 dias	63,29	0,73	12,30	0,28	3,30	0,02
		14 dias	64,19	0,50	12,31	0,21	3,30	0,06
	Óleo	1 dia	63,64	0,75	12,31	0,29	3,38	0,03
		4 dias	63,65	0,73	12,34	0,26	3,34	0,06
		14 dias	63,75	0,45	12,48	0,20	3,37	0,02
		24 dias	63,57	0,59	12,33	0,20	3,34	0,05

Tabela 4.5 – Dimensões dos entalhes

dimensões dos entalhes	Poliamida 6		Poliamida 11	
	Média	σ^2	média	σ^2
profundidade (mm)	2,419	0,04	2,427	0,12
ângulo total (°)	44,18	0,53	44,3	1,1
raio de curvatura (mm)	0,48	0,03	1,18	0,12

Vale lembrar que a espessura do corpo de prova na seção de entalhe e a largura do corpo de prova nesta mesma seção são parâmetros de entrada do *software* que controla o equipamento de impacto instrumentado. Esta última foi estimada como sendo a largura medida (coluna Largura da tabela 4.4) menos a profundidade nominal do entalhe normalizado pela ASTM D256, 2,5mm. Os gráficos da figura 4.26 abaixo mostram a dispersão das medidas dos corpos de provas nas diversas condições de ensaio utilizadas. No gráfico 4.27(a) é mostrada a faixa de valores toleráveis de largura de corpos de prova Izod pela norma ASTM, $12,7\text{mm} \pm 0,2\text{mm}$, e a faixa correspondente aos valores medidos, $12,37\text{mm} \pm 0,08\text{mm}$. No gráfico 4.27(b) é mostrada ainda a faixa correspondente aos valores de espessura observados, $3,36\text{mm} \pm 0,04\text{mm}$. Os corpos de prova foram obtidos a partir do corte de placas de 25mm de espessura, o que justifica os valores inferiores aos normalizados. No entanto, para o efeito comparativo de resultados, esta questão não anula os valores de resistência encontrados.

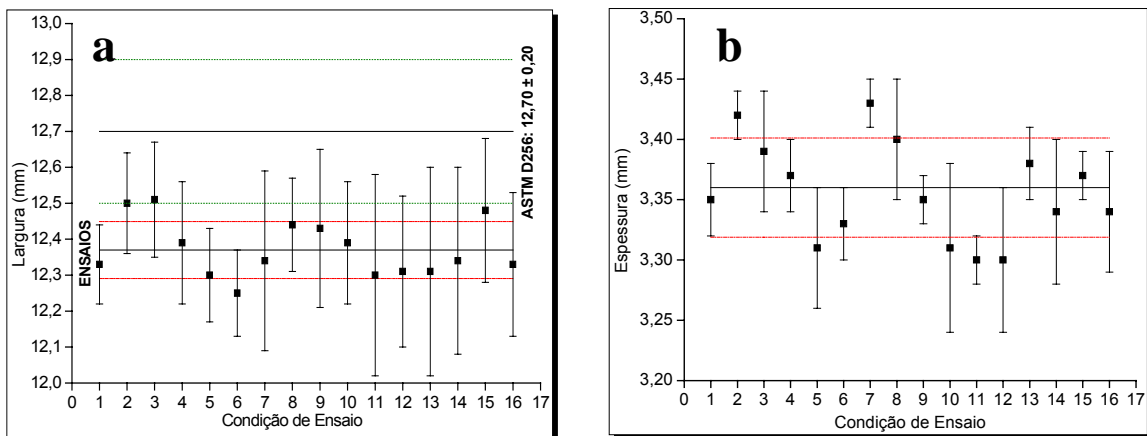


Figura 4.27 – (a) Largura e (b) espessura dos corpos de prova nas diversas condições de ensaio (não envelhecido, envelhecido por um dia em água, e assim por diante).

As poliamidas são materiais extremamente sensíveis ao entalhe, e mesmo pequenas discrepâncias do seu raio de curvatura podem resultar em valores de resistência bem diferentes. A figura 4.28 mostra este efeito sobre uma amostra de policarbonato, material também considerável bastante sensível ao entalhe. Quanto maior a massa molecular de um termoplástico, para um dado raio de curvatura de entalhe, maior a sua temperatura de transição dúctil-frágil (LOCATI *et al.*, 2004).

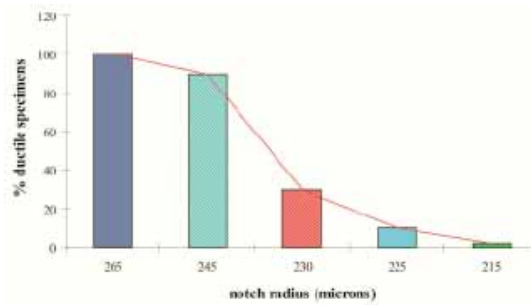


Figura 4.28 – Variação da temperatura de transição dúctil-frágil para uma amostra de policarbonato, em função do raio de curvatura do entalhe (LOCATI *et al.*, 2004).

A norma ASTM D256, sobre ensaios de impacto, não especifica as velocidades da ferramenta de corte e do avanço das amostras para o processo de entalhe, uma vez que estes parâmetros devem ser melhor ajustados para cada tipo de material. Tais parâmetros foram obtidos neste trabalho por comparação de entalhes realizados em diferentes condições. As imagens da figura 4.29(a e b) mostram o perfil do entalhe da poliamida 6 e 11 respectivamente, observados com aumento de 25 vezes em microscópio ótico, e imagens de lupa, figuras 4.29(c e d). Nota-se, confirmando os valores apresentados na tabela 4.5, um maior raio de curvatura dos entalhes realizados na poliamida 11, e ainda, em ambos os materiais este raio de curvatura mostrou-se acima do valor normalizado, $0,25\text{mm} \pm 0,05\text{mm}$.

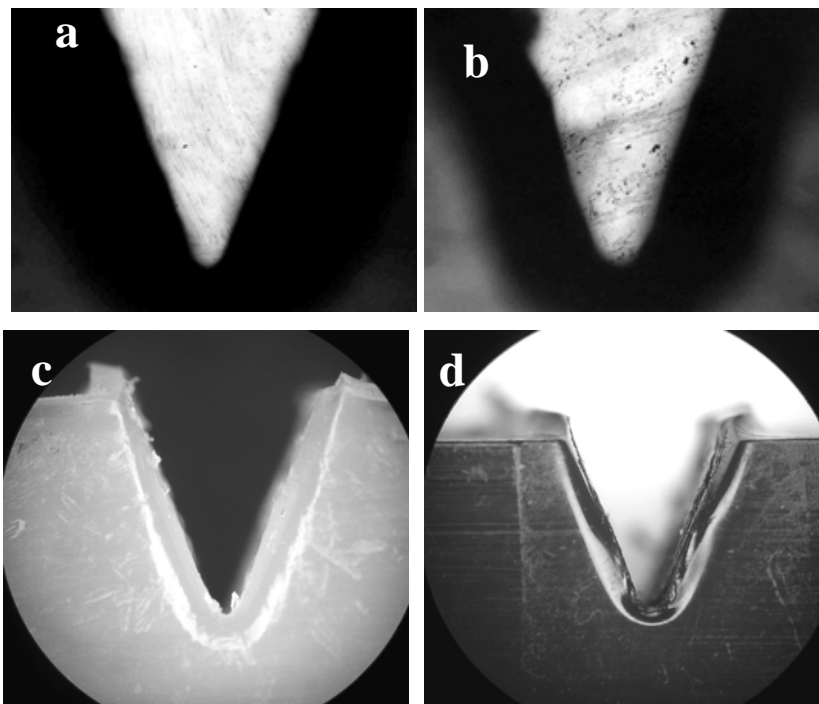


Figura 4.29 – Perfil do entalhe da (a) poliamida 6 e (b) poliamida 11. Microscópio ótico, aumento de 25 vezes; Imagens dos entalhes da (c) poliamida 6 e (d) poliamida 11 em lupa

4.6 - Ensaios de Impacto

4.6.1 – Resistência ao Impacto

As tabelas 4.6 e 4.7 a seguir mostram os valores numéricos da resistência média ao impacto e seu desvio padrão, número de corpos de prova utilizados no cálculo da média (CP_c) em relação ao número de ensaios válidos realizados (CP_v) e número de corpos de prova totalmente rompidos considerados (Q_c) em relação ao total de corpos de prova rompidos válidos (Q_{CPc}) no ensaio de cada série, para corpos de prova entalhados após o envelhecimento e antes do envelhecimento respectivamente. A desconsideração de determinados ensaios se deu, por exemplo, por um resultado ou tipo de fratura discrepante em relação às demais amostras na mesma condição.

Tabela 4.6 – Resultados de resistência ao impacto – corpos de prova entalhados após o envelhecimento.

Resultados de Ensaio de Impacto – Entalhe Após o Envelhecimento									
		Poliamida 6				Poliamida 11			
		J/m	σ	CP_c/CP_v	Q_c/Q_{CPc}	J/m	σ	CP_c/CP_v	Q_c/Q_{CPc}
	Não Degradado	1290,51	85,18	8 de 8	0	147,09	19,51	5 de 8	5 de 5
Água	1 dia	651,19	42,56	6 de 8	0	380,94	10,46	5 de 7	5 de 5
	4 dias	731,55	54,50	8 de 8	0	296,49	73,18	7 de 8	7 de 7
	14 dias	745,78	49,28	5 de 5	2 de 5	450,47	43,57	5 de 7	5 de 5
Óleo	1 dia	1358,76	66,31	8 de 8	0	117,40	13,04	7 de 8	7 de 7
	4 dias	1418,06	55,90	5 de 7	0	346,42	71,03	5 de 8	5 de 5
	14 dias	934,69	101,88	6 de 8	0	401,14	13,22	6 de 8	6 de 6
	24 dias	684,03	112,14	7 de 8	0	156,66	14,61	6 de 8	6 de 6

Tabela 4.7 – Resultados de resistência ao impacto – corpos de prova entalhados antes do envelhecimento.

Resultados de Ensaio de Impacto – Entalhe Antes do Envelhecimento									
		Poliamida 6				Poliamida 11			
		J/m	σ	CP_c/CP_v	Q_c/Q_{CPc}	J/m	σ	CP_c/CP_v	Q_c/Q_{CPc}
	Não Degradado	1290,51	85,18	8 de 8	0	147,09	19,51	5 de 8	5 de 5
Água	1 dia	719,30	98,47	3 de 3	0	297,65	3,10	2 de 3	2 de 2
	4 dias	712,08	48,54	3 de 3	0	264,06	50,30	3 de 3	3 de 3
	14 dias	753,77	23,61	3 de 3	0	201,65	42,97	3 de 3	3 de 3
Óleo	1 dia	403,51	49,10	3 de 3	3 de 3	117,83	7,47	3 de 3	3 de 3
	4 dias	1234,73	38,83	3 de 3	0	178,56	2,00	2 de 3	2 de 2
	14 dias	745,84	100,36	3 de 2	0	266,95	50,12	3 de 3	3 de 3
	24 dias	750,86	9,07	3 de 3	0	202,45	5,59	2 de 3	2 de 2

Em virtude do não rompimento da maioria dos corpos de prova de poliamida 6, a energia reportada nas tabelas 4.7 e 4.8 refere-se a uma energia de flexão do corpo de prova (a exceção é o caso da poliamida 6 pré-entalhada envelhecida por um dia em óleo). Os corpos de prova sofreram uma flexão induzida pelo movimento do pêndulo até um ponto tal que permitiram a sua passagem e a continuação de seu movimento oscilatório. A seqüência de figuras 4.30 ilustra este movimento de flexão dos corpos de prova de poliamida 6.

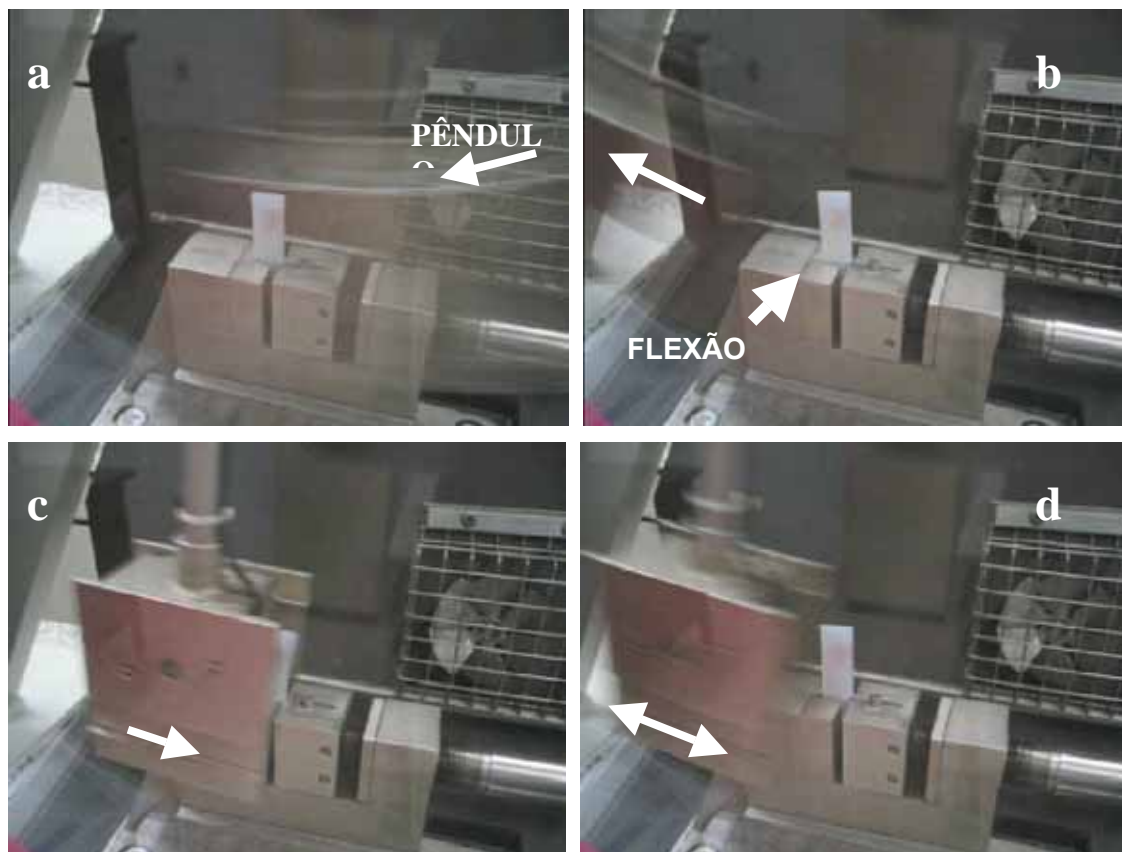


Figura 4.30 – Processo de flexão do corpo de prova de poliamida 6 em impacto: (a) choque inicial do pêndulo com a amostra, que (b) o induz à flexão. O Pêndulo então retorna e (c) atinge o corpo de prova que sofre nova flexão, mas não suficiente para a passagem do pêndulo (d) fazendo com que ele pare.

4.6.1.1 - Amostras Entalhadas Após o Envelhecimento (Pós-entalhadas)

A figura 4.31 mostra a evolução da resistência ao impacto da (a) poliamida 6 e da (b) poliamida 11, envelhecidas em água e em óleo, entalhadas após o envelhecimento. Observa-se claramente o efeito da cinética de absorção mais acelerada da água em relação ao óleo. Enquanto as amostras imersas em água apresentam uma abrupta variação de resistência já com um dia de envelhecimento, as imersas em óleo levam mais tempo para sentir a influência do meio.

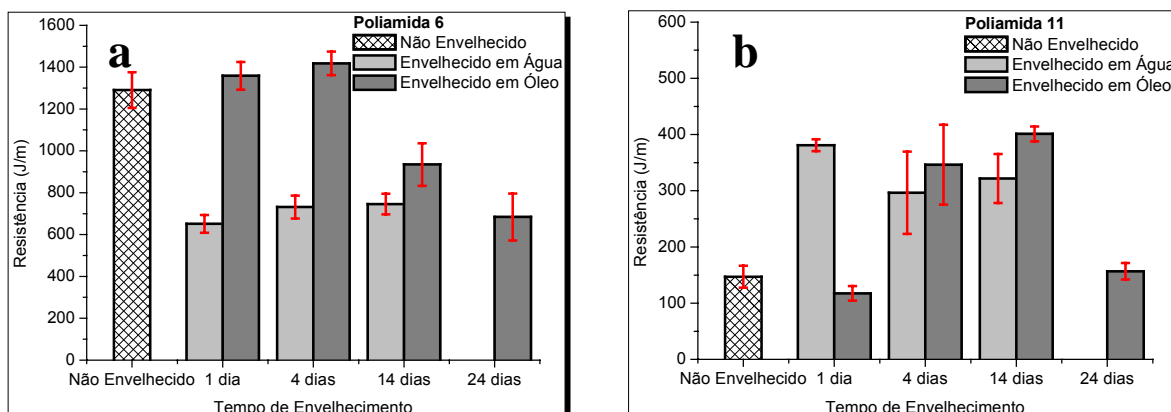


Figura 4.31 – Evolução da resistência ao impacto da (a) poliamida 6 e (b) da poliamida 11 ao longo do envelhecimento em água e em óleo. Amostras entalhadas após o envelhecimento.

A maior resistência ao impacto da poliamida 6 em relação a 11, observada comparando as figuras 4.31(a) e (b), pode ser atribuída ao fato de sua T_g ser inferior, em todas as condições de ensaio, como pode ser visto pelas análises de DMA (tabela 4.3), à temperatura ambiente na qual foram realizados os testes de impacto. Desta forma, a poliamida 6 apresentou com uma maior mobilidade molecular na temperatura de ensaio. De acordo com os dados de DOMININGHAUS (1988), apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho, que afirmam uma T_g de 55°C para a poliamida 6 seca e mostram que teores de 3,5% de água presente no material são suficientes para reduzir sua T_g para 5°C , conclui-se que, apesar da operação de secagem em estufa realizada nos corpos de prova não envelhecidos antes dos ensaios mecânicos, algum teor de água ainda ficou presente na amostra a ponto de reduzir sua T_g , contribuindo assim para uma elevada ductilidade. Esta afirmação se embasa ainda mais no fato de MACIEL (2005), em análises de TGA desta mesma poliamida, não ter observado a presença de plastificante no material, usado para redução de T_g .

4.6.1.2 – Amostras Entalhadas Antes do Envelhecimento (Pré-entalhadas)

A figura 4.32 mostra a evolução da resistência ao impacto da (a) poliamida 6 e da (b) poliamida 11, envelhecidas em água e em óleo, entalhadas antes do envelhecimento.

Nos ensaios das amostras previamente entalhadas notou-se uma tendência de comportamento das duas poliamidas muito parecida a tendência das amostras entalhadas após o envelhecimento, porém com um aumento de fragilidade, como pode ser visto nas figuras 4.33.

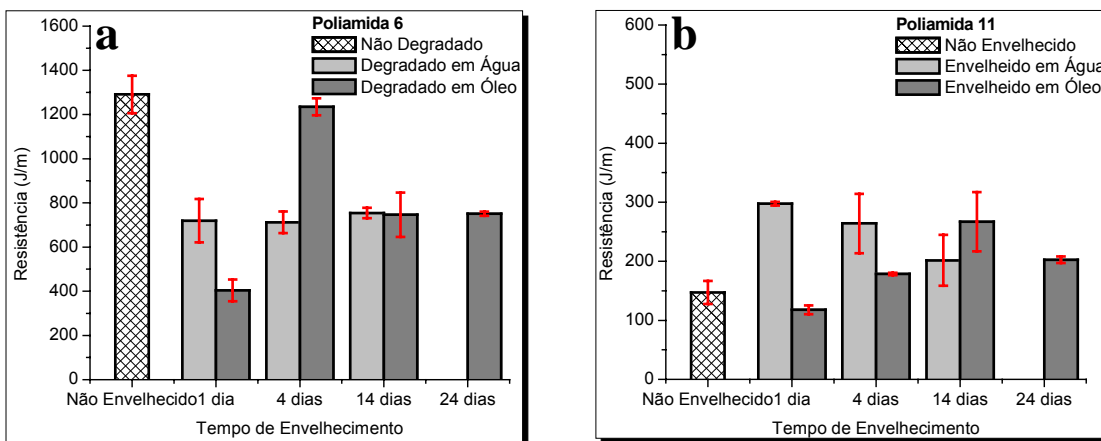


Figura 4.32 – Evolução da resistência ao impacto da (a) poliamida 6 e (b) da poliamida 11 ao longo do envelhecimento em água e em óleo. Amostras entalhadas antes do envelhecimento.

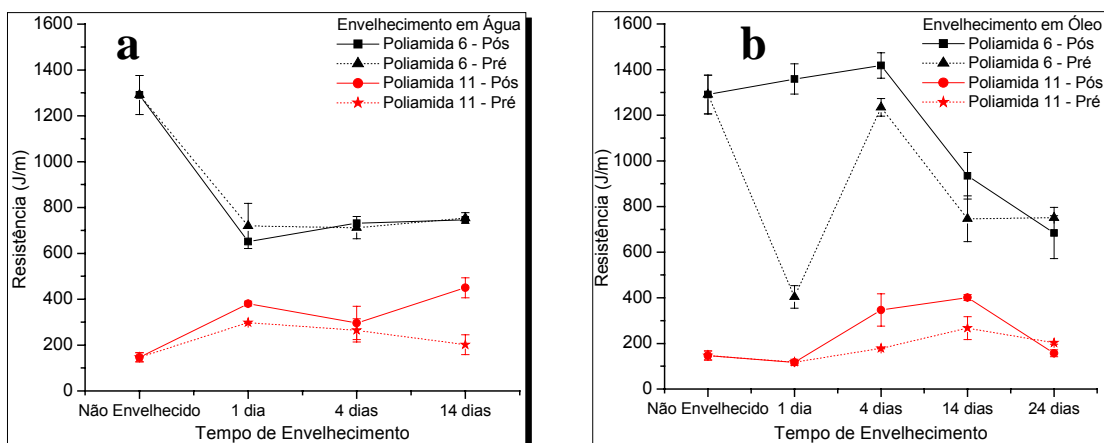


Figura 4.33 – Diferença da resistência ao impacto das poliamidas em função da presença do entalhe na fase de envelhecimento dos corpos de prova: (a) em água e (b) em óleo

Observa-se que, considerando os desvios padrões, a presença de entalhe na fase de envelhecimento das amostras trouxe, para os tempos menores e intermediários, um efeito ligeiramente fragilizante aos corpos de prova, com a resistência ao impacto destas amostras sendo pouco inferior à das amostras pós-entalhadas. Além disso, à exceção da poliamida 11 envelhecida em água, nas outras três condições os valores de resistência obtidos para tempos mais longos de envelhecimento, tanto em água quanto em óleo, foram bastante semelhantes, o que faz sentido se considerarmos que para os tempos mais longos houve mais tempo para os meios difundirem pelos corpos de prova e atingirem profundidades maiores, o que minimizaria o efeito do entalhe pré-existente, já que este expõe uma camada mais interna do material ao envelhecimento. Uma importante observação a ser feita é a respeito dos ensaios da poliamida 6 em óleo, envelhecida por um dia. No primeiro ensaio, tanto nas amostras pós quanto pré-

envelhecidas, o material se mostrou frágil, com todos os corpos de prova se rompendo, comportamento bastante distinto da grande resistência apresentada por ele na condição não degradado ou degradado por 4 dias. A princípio estes resultados foram aceitos, porém avaliando as distribuições de massas moleculares, as propriedades viscoelásticas e os espectros de raios-x, optou-se pela repetição dos ensaios, já que nada parecia significativamente alterado neste período de envelhecimento. Na primeira repetição, as amostras pós-entalhadas apresentaram elevada ductilidade, compatível com o que era esperado, mas as pré-entalhadas se mantiveram frágeis. Uma nova repetição foi feita, e esta fragilidade observada nesta condição se confirmou.

4.6.2 - Poliamida 6

4.6.2.1 - Envelhecimento em Água

Observou-se uma redução de aproximadamente 50% no valor da resistência ao impacto da poliamida 6 envelhecida em água, logo após um dia de imersão. Viu-se também que o valor obtido após um dia manteve-se parecido aos valores obtidos após 4 e 14 dias. Pelas análises de DMA, de acordo com a tabela 4.3 e a figura 4.22(b), observa-se uma queda na T_g da poliamida 6 envelhecida em água, de 19°C para 9°C, valor este que permanece constante até o fim do envelhecimento. No entanto esta redução de T_g não se traduziu em aumento de resistência ao impacto do material, como pode ser observado na figura 4.34.

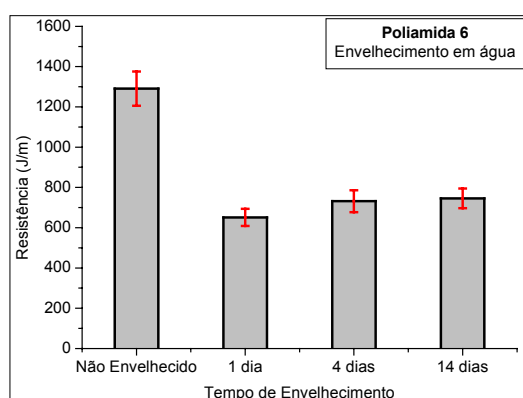


Figura 4.34 – Evolução da resistência ao impacto da poliamida 6 em água.

MACIEL (2005), estudando o comportamento mecânico em ensaios de tração de poliamidas 6 e 11, envelhecidas nas mesmas condições deste trabalho, observou logo no primeiro dia de envelhecimento da poliamida 6 em água, o surgimento de um estágio já intermediário de uma transição cristalina que se deu ao longo da imersão. Os difratogramas obtidos pelo autor são mostrados na figura 4.35. Segundo ele, a

água penetraria na estrutura do material provocando um afastamento de cadeias, interferindo na sua estrutura cristalina. Além disso, em virtude da hidrólise crescente com o decorrer do envelhecimento, cadeias menores seriam formadas, facilitando assim um rearranjo cristalino. Esta hidrólise, inicialmente atuante na fase amorfa do material, em tempos moderados a longos atuaria também na parte cristalina, hipótese suportada pela diminuição do tamanho de cristal, observada nos valores de largura a meia altura dos picos cristalinos.

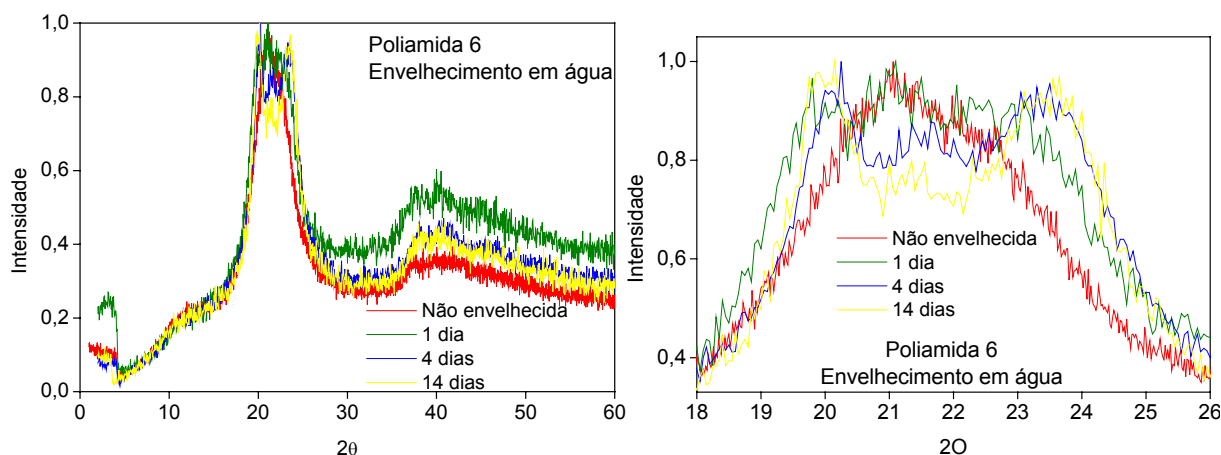


Figura 4.35 – Difratomogramas da poliamida 6 envelhecida em água (MACIEL, 2005).

MACIEL (2005), observou ainda um aumento da temperatura de volatilização da poliamida 6 em água em suas análises de TGA. Isso caracterizaria a nucleação de novos cristais, de dimensões pequenas, fora do limite de detecção da técnica de raios-x de alto ângulo utilizada, devido à presença de cadeias menores e de alta mobilidade decorrentes do processo de hidrólise.

Os dados de cromatografia mostraram uma crescente redução da massa molecular do material ao longo do envelhecimento, com aumento da polidispersividade. Conforme visto no capítulo 2, esta redução de massa molecular contribuiria para a redução da plasticidade do material, tendo em vista a diminuição do número de entrelaçamentos presentes em sua estrutura.

Analisando os resultados acima descritos, acredita-se que, logo no primeiro dia de envelhecimento, onde o teor de água presente do material foi ao redor de 3,5%, o somatório da presença de uma transição cristalina e da hidrólise, tenha contribuído para a queda na ductilidade do material, ainda que tenha havido decréscimo da T_g , o que caracterizaria um efeito plastificante. Com o decorrer do envelhecimento, há o surgimento de uma nova estrutura cristalina e de novos pequenos cristais, que

contrabalanceariam o efeito fragilizante do aumento da hidrólise, mantendo constante a resistência ao impacto do material. Esta hipótese é sustentada pelas análises de SERPE *et al.* (1997), a respeito do comportamento constante da T_g da poliamida 11 hidrolisada, já discutida anteriormente neste capítulo. Observou-se que nos corpos de prova envelhecidos por 14 dias, o comprimento final da trinca de fratura foi superior às demais condições, sendo que houve fratura completa em dois corpos de prova (superfície de fratura observada nas figuras 4.36 e 4.37). Isto pode provavelmente ter se dado pela queda de massa molecular observada, e ainda, por hipótese, por um possível efeito fragilizante das trincas superficiais que surgiram nos corpos de prova nesta condição de envelhecimento.

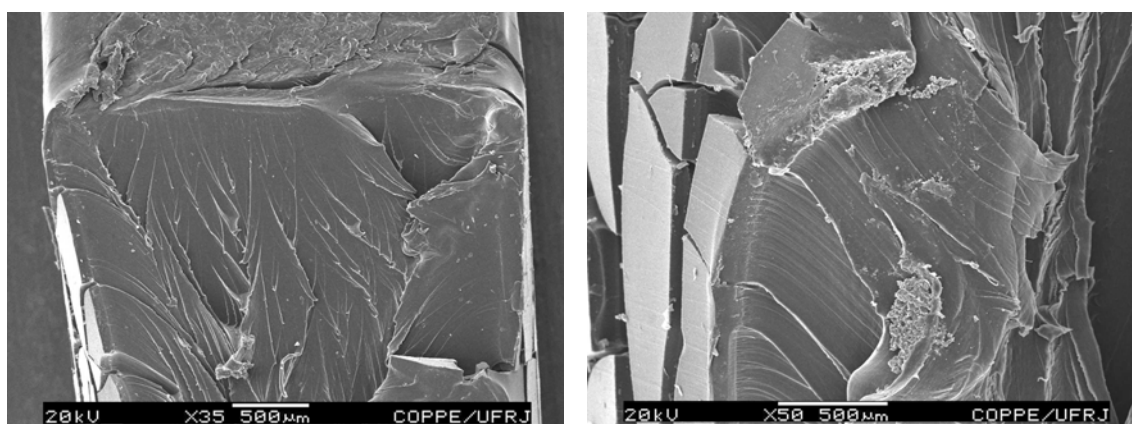


Figura 4.36 – MEV da superfície de fratura da poliamida 6 envelhecida 14 dias em água: região de iniciação da fratura (a) (aumento de 35 vezes) e porção lateral da seção de fratura (b). (aumento de 50 vezes).

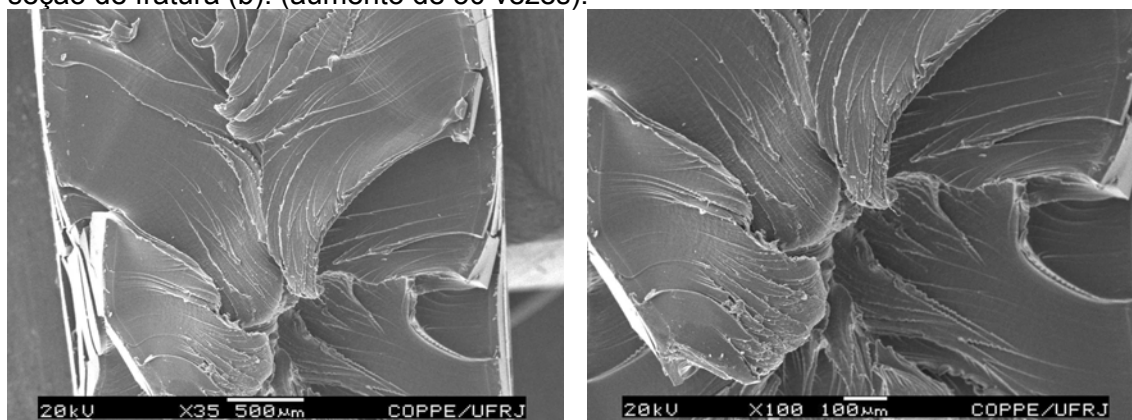


Figura 4.37 – MEV da superfície de fratura da poliamida 6 envelhecida 14 dias em água: porção média da seção de fratura. Aumento de 35 vezes (a) e 100 vezes (b).

4.6.2.2 – Envelhecimento em Óleo

Diferentemente do comportamento observado pela poliamida 6 em água, em óleo fica claro o efeito da cinética mais lenta de sua absorção no material. Houve aumento inicial da resistência até quatro dias de envelhecimento, onde a fração de óleo

absorvida chegou a 1,9%. Com 14 dias observou-se uma queda de 35% da resistência, e ao final do envelhecimento, 24 dias, houve nova queda, e ela ficou similar ao valor aproximadamente constante da resistência obtida em todas as condições de envelhecimento em água. O comportamento é mostrado na figura 4.38.

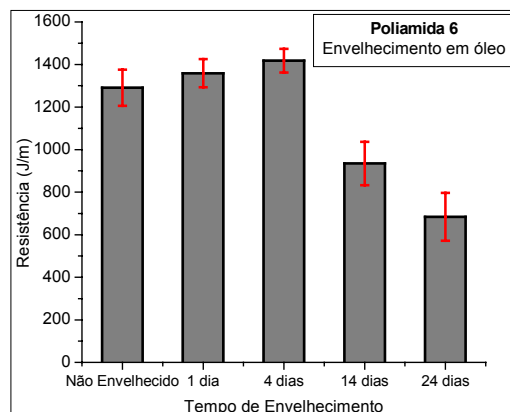


Figura 4.38 – Evolução da resistência ao impacto da poliamida 6 envelhecida em óleo.

As análises de DMA mostraram uma queda da T_g do material após um e quatro dias de envelhecimento de 19°C para 12°C . Após 14 dias a T_g aumentou para 20°C , e com 24 dias, 18°C . Além disso, observou-se um gradual aumento do módulo de elasticidade do material medido a 23°C . Considerando os desvios padrão das temperaturas de volatilização deste material em óleo em função do envelhecimento, apresentadas por MACIEL (2005), pode-se dizer que ela se manteve constante, não caracterizando o surgimento de uma nova estrutura formada por pequenos cristais, como visto para o mesmo material envelhecido em água.

MACIEL (2005), apresentou em seu trabalho os espectros de raios-x para as amostras envelhecidas até 14 dias, e nos cedeu os resultados de análises do mesmo material (e também da poliamida 11) imerso em óleo por 24 dias. Com isso, foi possível obter os gráficos da figura 4.39. Observa-se a mesma tendência vista em água, com uma transição cristalina ocorrendo no material. No entanto é possível distinguir após 24 dias uma curva com 3 picos cristalinos mais bem definidos. MACIEL (2005), nesta condição de envelhecimento, viu que, somente após 14 dias de imersão, há diminuição no tamanho de cristal. Isto pode ser justificado pela menor cinética de absorção de óleo pelo material, e, ainda, conforme discutido na seção 4.1 deste capítulo, pelo início da ação de alguma fração de água presente no recipiente de envelhecimento.

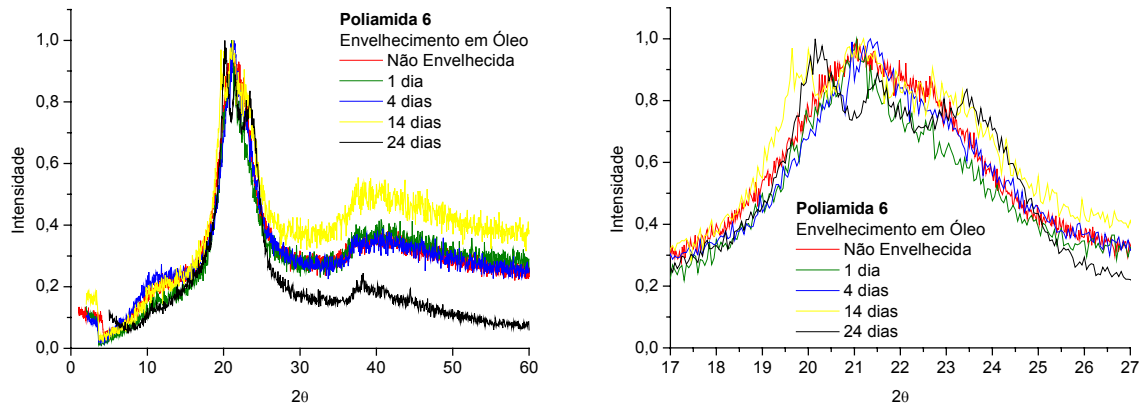


Figura 4.39 - Difratomogramas da poliamida 6 envelhecida em óleo (MACIEL, 2005).

Pode-se analisar a evolução da resistência ao impacto do material nesta condição da seguinte forma. Com o início do envelhecimento, houve um efeito plastificante sobre o material, com aumento de ductilidade, o que é comprovado pela queda na T_g observada em DMA. Um processo de mudança cristalina passou a se desenvolver, numa cinética mais lenta, culminando numa diminuição da fase cristalina, conforme mostrou MACIEL (2005). Esta redução da fase cristalina seria possível devido ao longo tempo de exposição do material ao meio, o que propiciou hidrólise, com redução de 20% na massa molecular, conforme os dados de SEC, e com conseqüente efeito fragilizante, causando a redução na resistência ao impacto da amostra.

Por limitações do equipamento, não foi possível apresentar aqui imagens de MEV das superfícies de fratura, tanto da poliamida 6, quanto da poliamida 11, envelhecidas em óleo.

4.6.2.3 - Energias e Curvas Força vs. Deformação

Valores de energia, deformação e variação de velocidade do pêndulo refletem diretamente a resistência ao impacto da amostra. Maior a energia total gasta, maior a deformação total do corpo de prova ou maior decréscimo de velocidade do pêndulo no evento de impacto, maior resistência ao impacto.

Importantes a serem observadas nos resultados de ensaio de impacto instrumentado são as porcentagens da energia gasta na iniciação e na propagação da fratura pela seção do material. Apesar destes parâmetros se relacionarem com a ductilidade da amostra, certo critério de análise deve ser empregado, analisando em conjunto os valores absolutos de energia e de força máxima. Sem conhecimento dos valores de

energia e de força máxima, podemos ter um indício do comportamento de um material, mas nunca é possível comparar dois materiais distintos.

As tabelas de 4.8 e 4.9 mostram alguns dos resultados obtidos nos ensaios de impacto: energia total (E_T), energia gasta até o pico de força (E), ou energia de iniciação de trinca, percentual de energia de iniciação (E_i) e propagação (E_p) de trinca, deformação total do corpo de prova (D_T) e deformação no pico de força (D_P), velocidade ao final do evento de impacto (V_T) e velocidade no pico de força (V_P) e força máxima sobre o corpo de prova (F_P), responsável pelo início da propagação da fratura pela seção do material.

A análise dos resultados de energia total de ensaio, tabela 4.8, confirma a fragilização observada pelo material no envelhecimento em água. Além disso, aproximando os resultados de percentuais energéticos, vê-se que o material não envelhecido utilizou uma maior fração energética na propagação da trinca (70%), enquanto que o material envelhecido gastou 50%. O efeito fragilizante é também observado na queda do valor de força máxima necessária para iniciar a trinca no material, que caiu de aproximadamente 270N para 160N, ou seja, 40%. Em óleo também é vista a queda gradual de ductilidade das amostras, com queda na energia total de ensaio e na força de iniciação de trinca, e aumento da porcentagem de energia gasta no processo de sua iniciação.

Apesar da fragilização sofrida pelo material, a energia envolvida no processo de impacto não foi suficiente para romper a maioria dos corpos de prova de poliamida 6, exceto amostras anteriormente citadas (2 amostras envelhecidas 14 dias em água e 3 amostras pré-entalhadas envelhecidas 1 dia em óleo).

Pelo fato dos valores para as amostras entalhadas antes do envelhecimento serem bastante semelhantes das amostras pré-entalhadas, tabela 4.9, nenhuma conclusão específica é tirada para estes últimos.

Tabela 4.8 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 6 entalhada após o envelhecimento

		E_T [J]	E [J]	E_i (%)	E_p (%)	D_T [mm]	D_P [mm]	V_T [m/s]	V_P [m/s]	F_P [N]	
E	Água	Não Envelhecido	4,32	1,40	32,42%	67,58%	26,51	7,57	1,59	2,99	272,22
		1 dia	2,28	1,17	51,51%	48,49%	20,82	11,05	2,65	3,07	157,16

		4 dias	2,49	1,24	49,91%	50,09%	22,90	10,99	2,56	3,04	164,42
		14 dias	2,55	1,13	44,17%	55,83%	29,72	10,01	2,53	3,08	161,03
	Óleo	1 dia	4,55	1,55	33,97%	66,03%	25,14	7,62	1,44	2,94	292,35
		4 dias	4,74	1,61	33,88%	66,12%	28,54	8,10	1,28	2,91	291,97
		14 dias	3,21	1,42	44,59%	55,41%	10,90	9,75	2,23	2,98	188,51
		24 dias	2,33	1,37	59,66%	40,34%	17,23	10,47	2,62	3,00	186,40

Tabela 4.9 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 6 entalhada antes do envelhecimento

			E_T[J]	E[J]	E_i(%)	E_p(%)	D_T[mm]	D_P[mm]	V_T[m/s]	V_P[m/s]	F_P[N]
		Não Envelhecido	4,32	1,40	32,42%	67,58%	26,51	7,57	1,59	2,99	272,22
Poliamida 6	Água	1 dia	2,46	1,19	48,71%	51,29%	23,56	11,13	2,57	3,06	152,50
		4 dias	2,39	1,09	45,30%	54,70%	22,84	10,10	2,60	3,10	151,50
		14 dias	2,55	1,02	41,82%	58,18%	34,16	9,86	2,53	3,12	147,49
	Óleo	1 dia	1,33	1,13	85,37%	14,63%	6,87	6,06	1,87	2,98	289,46
		4 dias	4,13	1,36	32,90%	67,10%	21,23	7,25	1,73	3,01	286,70
		14 dias	2,55	1,39	56,83%	43,17%	18,51	10,70	2,53	2,99	190,63
		24 dias	2,64	1,33	50,78%	49,22%	20,81	10,21	2,49	3,01	184,61

Os gráficos seguintes ilustram a evolução das curvas força vs. deformação das poliamidas ao longo do envelhecimento, para os ensaios de amostras entalhadas após o envelhecimento. Nos gráficos são mostrados ainda os valores médios de resistência ao impacto e energias de iniciação, propagação e total para cada condição. Na figura 4.40 observa-se o efeito da água no formato das curvas força vs. deformação. De um comportamento bastante dúctil inicial, onde a amostra resistira a uma força elevada (no caso da poliamida 6, força necessária para início da propagação da trinca e conseqüente flexão dos corpos de prova para a passagem do pêndulo), passa a existir um balanço energético de 50%-50% (energia de imiciação e de propagação, respectivamente), com uma força máxima de ensaio bastante reduzida. A partir de então há um leve aumento na energia de propagação, que reflete um leve acréscimo na ductilidade das amostras com o envelhecimento, como visto na tabela 4.7.

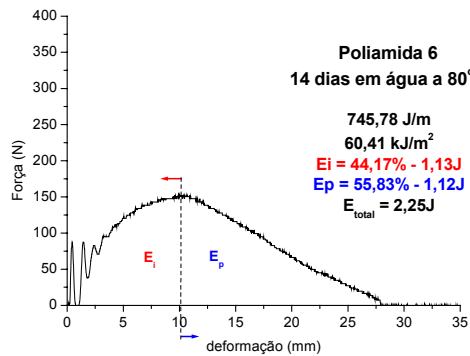
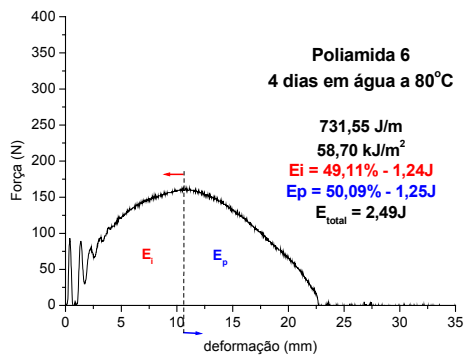
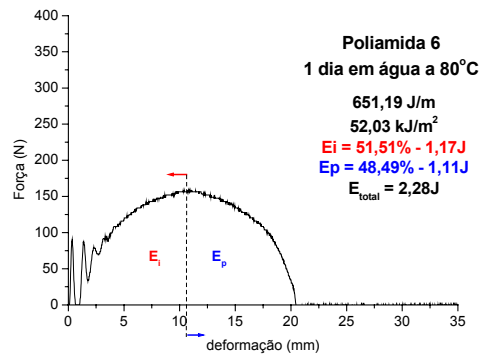
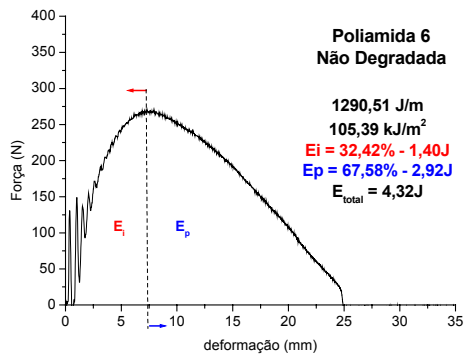


Figura 4.40 – Aspecto característico das curvas força vs. deformação para a Poliamida 6 envelhecida em água.

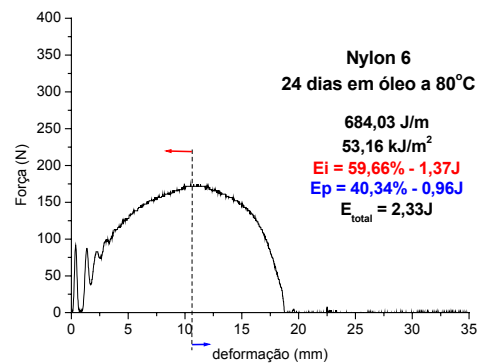
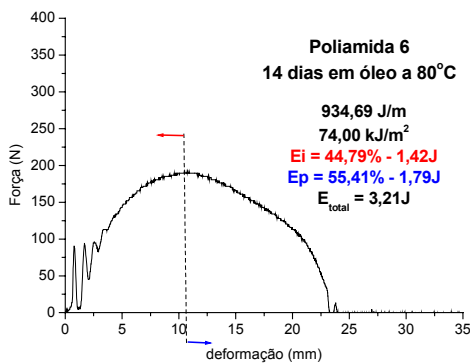
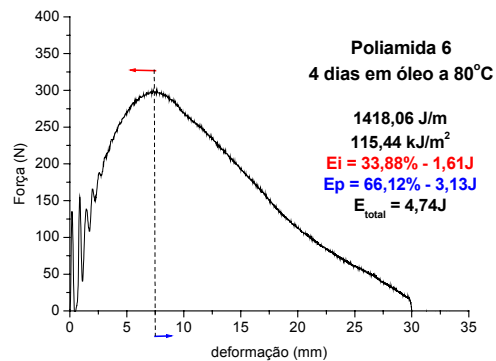
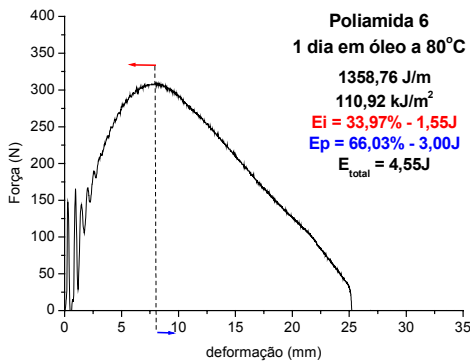


Figura 4.41 – Aspecto característico das curvas força vs. deformação para a Poliamida 6 envelhecida em óleo.

A figura 4.41 mostra a gradual queda de ductilidade da poliamida 6 envelhecida em óleo, evidenciada pelo decréscimo da força máxima do ensaio e pelo aumento do percentual energético de iniciação da trinca, o que caracteriza uma maior rigidez do material.

4.6.3 - Poliamida 11

4.6.3.1 – Envelhecimento em Água

A poliamida 11 apresentou-se menos resistente ao impacto que a poliamida 6, apesar de dados de literatura que apontam este material com resistência ao impacto superior em relação às demais poliamidas. Conforme discussão anterior, a presença de umidade ocasionou o decréscimo da T_g da poliamida 6, contribuindo para que ela apresentasse uma maior resistência que a poliamida 11, cuja T_g se manteve ao redor dos 50°C. Portanto, por volta dos 23°C, temperatura dos ensaios mecânicos, a poliamida 11 estaria com uma maior rigidez estrutural, fazendo com que seu comportamento fosse frágil em relação à poliamida 6.

Após um dia de envelhecimento a resistência ao impacto da poliamida 11 em água aumentou e, considerando os desvios padrões, manteve-se constante até os 14 dias de ensaio. A evolução da resistência ao impacto é mostrada na figura 4.42(a). MACIEL (2005) não observou nenhuma mudança significativa no espectro de raios-x deste material com o decorrer do envelhecimento, figura 4.42(b), sendo que também não houve alteração no tamanho de cristal.

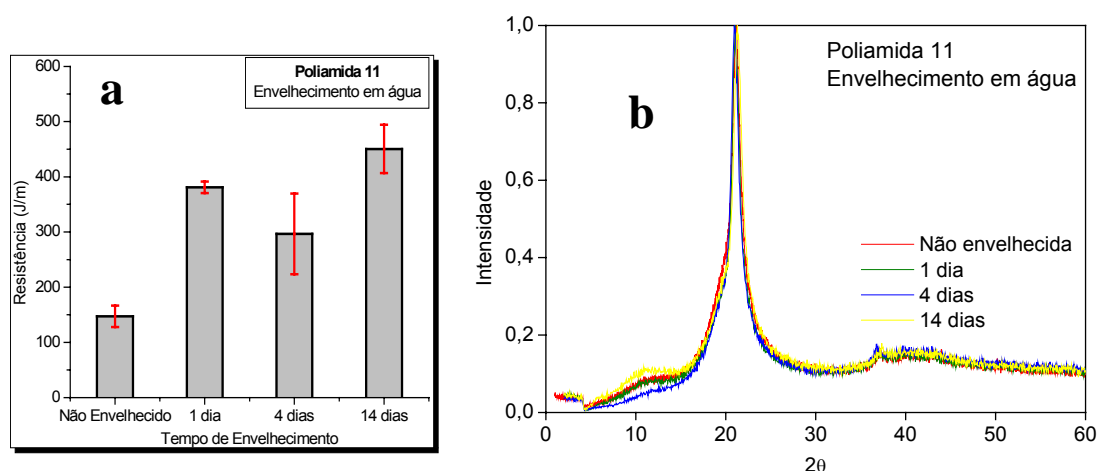


Figura 4.42 – (a) Evolução da resistência ao impacto da poliamida 11 envelhecida em água; (b) Difratomogramas da poliamida 11 envelhecida em água (MACIEL, 2005).

MACIEL (2005), observou o aumento da temperatura de volatilização da poliamida 11 logo com um dia de envelhecimento. Com o decorrer do ensaio, esta temperatura se manteve constante. Conclui-se que o efeito do surgimento de uma nova estrutura,

com pequenos cristais, já seria evidente no comportamento mecânico do material após um dia de envelhecimento, e que este efeito não se ampliaria. Como pelas análises de cromatografia não se observou redução significativa da massa molecular deste material nestas condições, o surgimento desta nova fração cristalina seria possível pelo rearranjo de cadeias pequenas, hidrolisadas, inferiores ao limite de detecção da técnica de cromatografia empregada.

Era de se esperar que com o aumento da fração de água absorvida, o efeito plastificante tenderia a aumentar, o que não foi visto. Observando então o comportamento aproximadamente constante da resistência ao impacto, e, considerando o que foi dito no parágrafo anterior, pode-se dizer que existe uma saturação deste efeito plastificante da água na poliamida 11, que corresponderia a uma fração absorvida de aproximadamente 0,3%.

Desta forma, pode-se explicar o aumento de ductilidade do material considerando-se:

- um efeito plastificante da água, onde apesar de não se observar variação significativa da T_g , pequenas quantidades de água absorvida já seriam suficientes para aumentar a ductilidade do material.
- surgimento de uma estrutura cristalina de pequeno tamanho de cristal: aumentaria a sua resistência, contribuindo para uma maior ductilidade.

A figura 4.43 abaixo mostra a evolução do aspecto da superfície de fratura da poliamida 11 envelhecida em água (a), e antecipa os resultados em óleo (b), discutidos na seção seguinte deste capítulo.



Figura 4.43 – Imagens feitas em lupa da superfície de fratura da poliamida 11. Da esquerda para a direita, amostra não envelhecida, envelhecida 1 dia, 4 dias, 14 dias em água e 1 dia, 4 dias, 14 dias e 24 dias em óleo.

Observando as imagens, a transição de uma superfície de fratura lisa e polida para uma superfície mais irregular, com deformação plástica nas porções laterais, evidencia o aumento de ductilidade apresentado pela poliamida 11 em função do envelhecimento em água. As figuras seguintes (4.44 a 4.48) mostram as imagens de MEV das superfícies de fratura da poliamida 11 envelhecida em água. O aumento de ductilidade pode ser visto com o surgimento de lábios de cisalhamento na superfície de fratura. O arredondamento nas laterais da superfície de fratura, do lado do entalhe, reflete um estado plano de tensão.

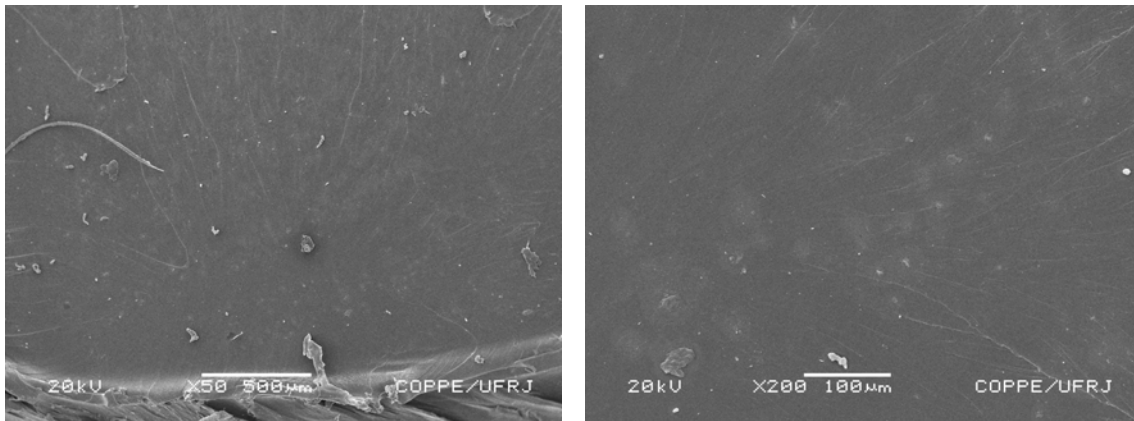


Figura 4.44 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 não envelhecida: região de iniciação da fratura, aumentos de 50 vezes (a) e 200 vezes (b).

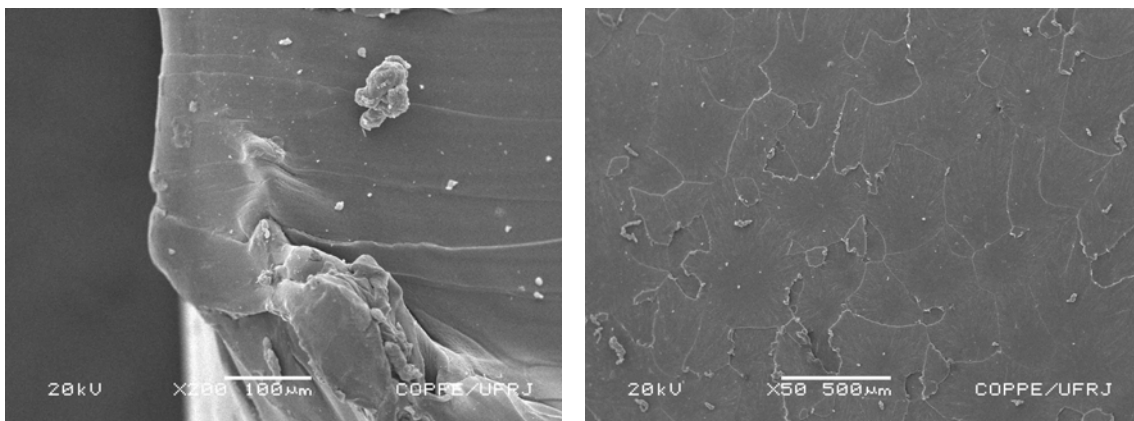


Figura 4.45 MEV da superfície de fratura da poliamida 11 não envelhecida: porção lateral da região de iniciação de fratura, aumento de 200 vezes (a) e porção média da seção de fratura, aumento de 50 vezes (b).

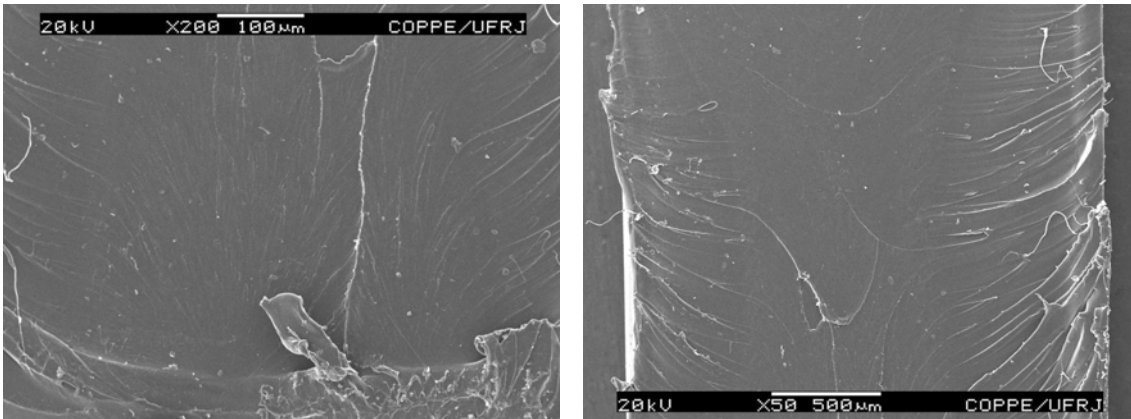


Figura 4.46 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 envelhecida 1 dia em água: porção lateral da região de iniciação de fratura, aumento de 200 vezes (a) e porção média da seção de fratura, aumento de 50 vezes (b).

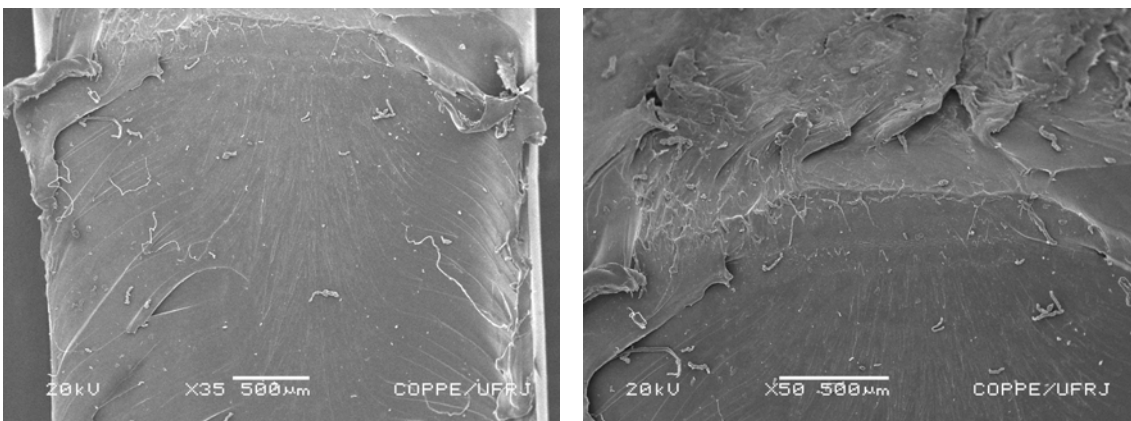


Figura 4.47 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 envelhecida 14 dias em água: região de iniciação de fratura, aumentos de 35 vezes (a) e 50 vezes (b).

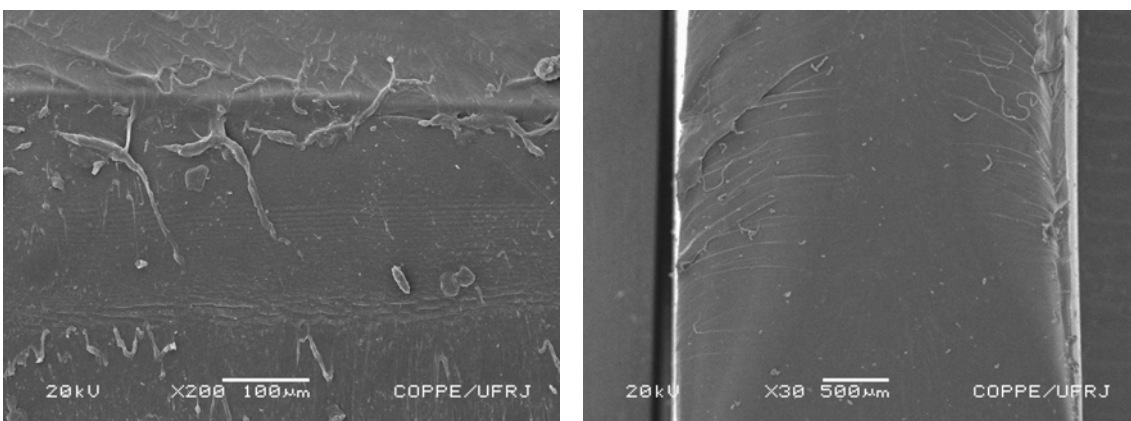


Figura 4.48 – MEV da superfície de fratura da poliamida 11 envelhecida 14 dias em água: interface do entalhe com a região de iniciação de fratura, aumento de 200 vezes (a) e porção média da seção de fratura, aumento de 30 vezes (b).

4.6.3.2 – Envelhecimento em Óleo

Assim como na poliamida 6, observa-se o efeito da cinética mais lenta da absorção de óleo na poliamida 11. Com isso, o material passou de um comportamento inicial frágil

para um comportamento mais dúctil, com a maior resistência sendo observada após 14 dias de contato com o meio em alta temperatura. No ensaio de 24 dias, no entanto, o material se comportou de maneira frágil, semelhante aos ensaios de um dia e da condição não envelhecido. Este comportamento é mostrado na figura 4.49(a)

Pelas análises de raios-x de MACIEL (2005), não se observa alteração cristalina significativa da poliamida 11 ao longo do envelhecimento em óleo, figura 4.49(b). As análises de TGA da mesma autora apontam para o surgimento de uma nova estrutura de cristais muito pequenos, não detectáveis por raios-x, que, conforme hipótese discutida para o comportamento do material em água, contribuiria para aumento da ductilidade do material.

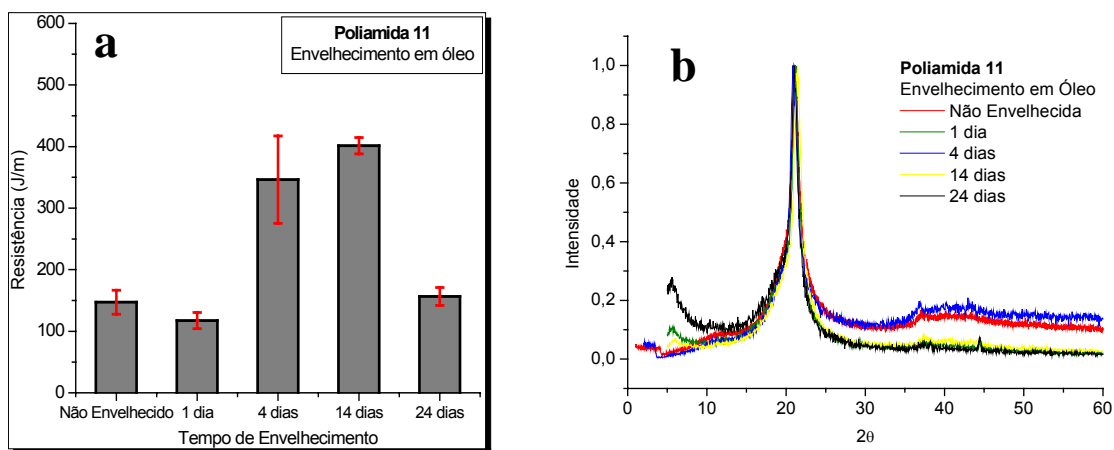


Figura 4.49 – (a) Evolução da resistência ao impacto da poliamida 11 envelhecida em óleo. (b) Difratogramas da poliamida 11 envelhecida em óleo (MACIEL, 2005).

A cinética mais lenta de absorção do óleo fez com que o seu efeito plastificante sobre o material fosse visto apenas depois do 4^o dia. Novamente, conforme hipótese já discutida, pequenas quantidades de água ou óleo absorvidos pela poliamida 11 já seriam suficientes para promover efeito plastificante, pelo aumento do volume livre. Dados de SEC mostraram o início de um processo degradativo nos resultados de 24 dias, com redução de 13,5% da massa molecular.

Sendo assim, a partir do momento que o efeito plastificante se tornou ativo no material, houve aumento de sua ductilidade. No entanto, devido ao início da degradação por hidrólise, ainda que de pequena magnitude, a resistência ao impacto teve uma forte redução.

Da análise dos resultados acima observou-se que o carácter mais frágil ou mais dúctil das poliamidas em água ou óleo são dependentes da combinação dos seguintes fatores:

- Estrutura cristalina;
- Ação do meio;
- Plastificação;
- Surgimento de nova fração cristalina composta de cristais muito pequenos;
- Temperatura de transição vítrea;
- Módulo de elasticidade;
- Queda na massa molecular.

4.6.3.3 – Energias e Curvas Força vs. Deformação

Na tabela 4.10, especificamente os aumentos nos valores referentes à energia total e força máxima, ilustram bem o aumento de ductilidade da poliamida 11 em água. Em óleo, vê-se também o aumento na ductilidade, mais lento em relação ao do material em água, com uma queda final considerável, por razões já discutidas neste capítulo.

Em água, os percentuais energéticos de iniciação e propagação de trinca mantiveram-se constantes, ao redor de 70% e 30% respectivamente, o que prova a necessidade de se analisar além destas porcentagens, os valores absolutos de força e energia do processo de fratura, conforme dito anteriormente, para a caracterização do tipo de fratura. Em óleo observa-se uma maior variação destes percentuais, mas com os valores de iniciação entre 79% e 61%. A tabela 4.11 ilustra os resultados para as amostras de poliamida 11 pré-entalhadas. O comportamento do material seguiu o mesmo já discutido para as amostras pós-entalhadas.

Tabela 4.10 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 11 entalhada após o envelhecimento.

			E_T [J]	E_P [J]	E_i (%)	E_p (%)	D_T [mm]	D_P [mm]	V_T [m/s]	V_P [m/s]	F_P [N]
Poliamida 11	Água	Não Envelhecido	0,49	0,35	71,13%	28,87%	4,44	3,14	3,30	3,35	208,89
		1 dia	1,23	0,93	74,49%	25,51%	8,70	5,98	3,04	3,15	244,85
		4 dias	0,99	0,72	72,01%	27,99%	7,38	5,13	3,14	3,23	228,76
		14 dias	1,50	0,98	65,18%	34,82%	9,85	6,25	2,95	3,13	248,93
	Óleo	1 dia	0,40	0,25	61,33%	38,67%	4,13	2,48	3,33	3,38	215,86
		4 dias	1,15	0,90	79,04%	20,96%	7,30	5,47	3,08	3,16	257,96
		14 dias	1,36	0,93	68,89%	31,11%	9,49	5,83	3,00	3,15	253,09
		24 dias	0,52	0,38	71,90%	28,10%	4,84	3,32	3,29	3,34	220,23

Tabela 4.11 – Resultados do ensaio de impacto – Poliamida 11 entalhada antes do envelhecimento

			E_T [J]	E_P [J]	E_i (%)	E_p (%)	D_T [mm]	D_P [mm]	V_T [m/s]	V_P [m/s]	F_P [N]
Poliamida 11	Água	Não Envelhecido	0,49	0,35	71,13%	28,87%	4,44	3,14	3,30	3,35	208,89
		1 dia	0,98	0,75	75,95%	24,05%	7,21	5,11	3,14	3,22	243,06
		4 dias	0,88	67,00	75,58%	24,42%	6,46	4,60	3,17	3,25	243,31
		14 dias	0,74	0,51	68,75%	31,25%	6,28	4,04	3,22	3,30	218,98
	Óleo	1 dia	0,40	0,26	65,70%	34,30%	4,15	2,59	3,33	3,37	211,21
		4 dias	0,60	0,46	76,67%	23,33%	5,34	3,98	3,26	3,31	221,99
		14 dias	0,90	0,67	73,32%	26,68%	6,62	4,65	3,16	3,24	242,30
		24 dias	0,69	0,56	81,04%	18,96%	5,36	4,42	3,24	3,28	230,27

As figuras 4.50 e 4.51 mostram a evolução das curvas força vs. deformação para a poliamida 11 envelhecida respectivamente am água e em óleo. Os comportamentos descritos até aqui são perfeitamente ilustrados por estas curvas. A fragilização sofrida pelo material pelo envelhecimento em óleo por 24 dias faz com que sua curva seja muito semelhante a do estado inicial do material. Além disso, a superfície de fratura do material nesta condição é bastante similar à do material não envelhecido, como mostram as imagens de lupa, figura 4.42.

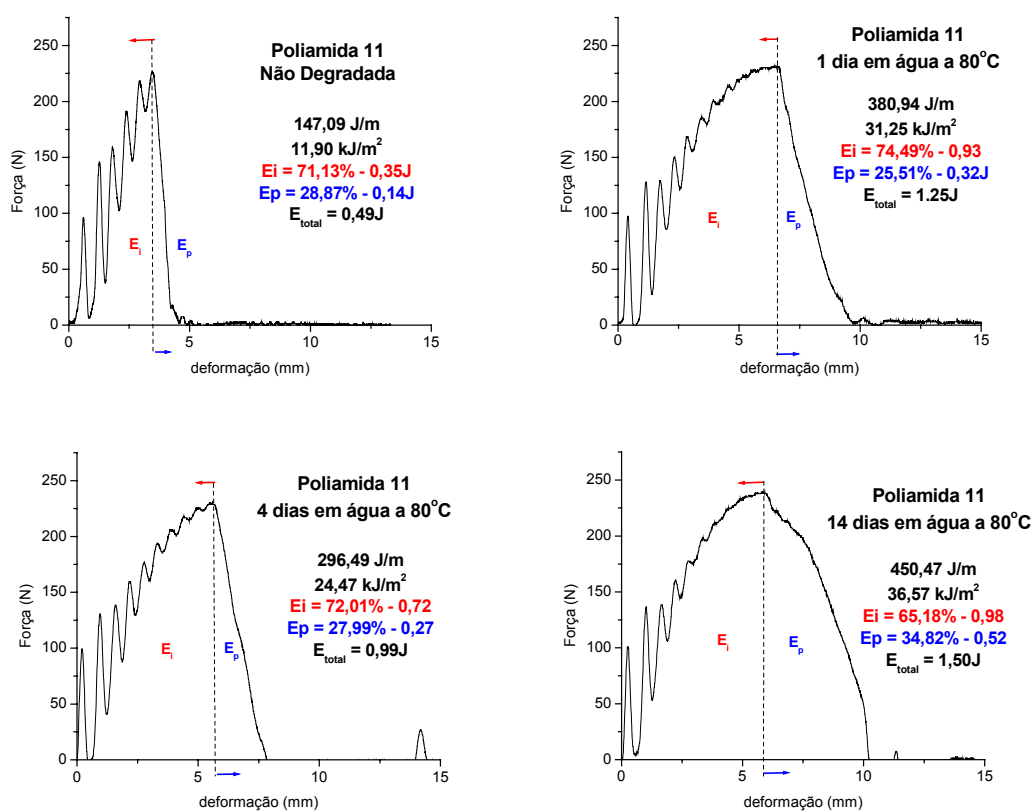


Figura 4.50 – Aspecto característico das curvas força vs. deformação para a Poliamida 11 envelhecida em água.

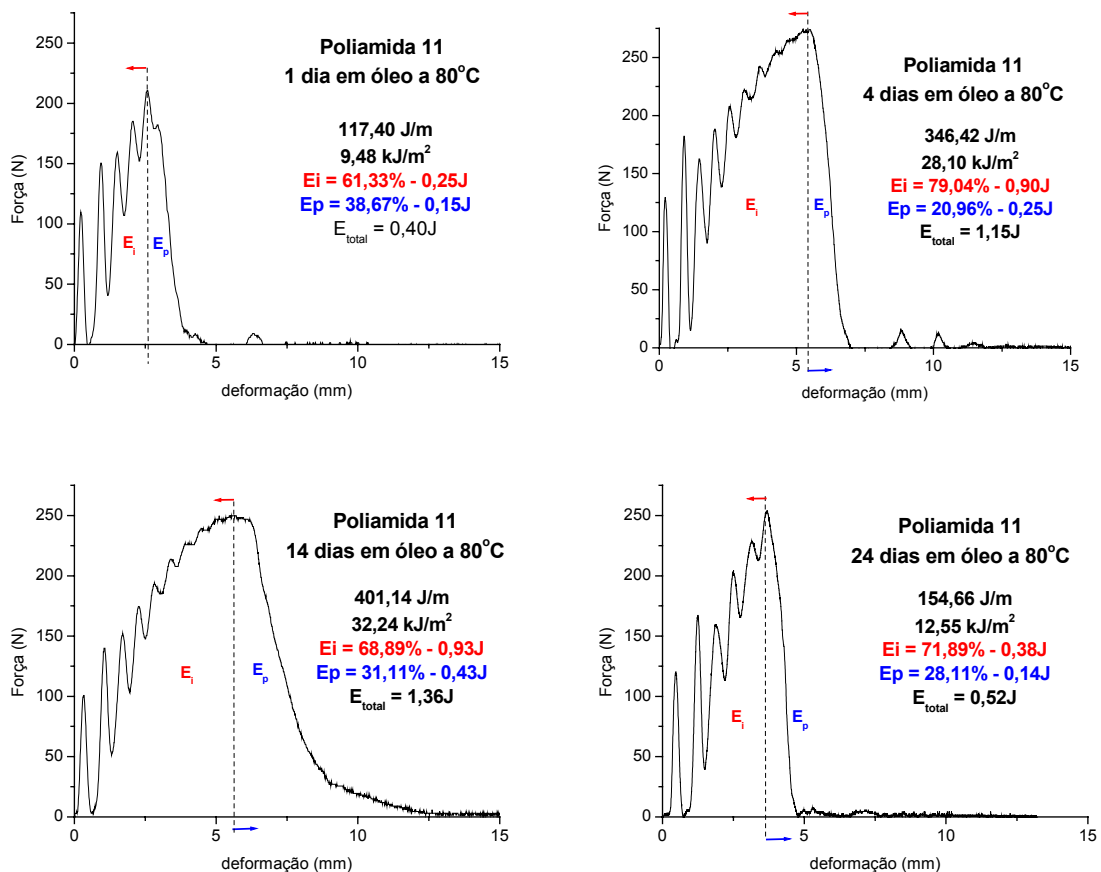


Figura 4.51 – Aspecto característico J das curvas força vs. deformação para a Poliamida 11 envelhecida em óleo.

Numa análise comparativa dos dois materiais, poliamida 6 e poliamida 11, observando os valores de força máxima do ensaio, resistência ao impacto e percentual de energia de iniciação, alguns fatores devem ser ressaltados:

- embora para os dois materiais o valor de força máxima (figuras 4.52) reflita diretamente o comportamento das respectivas resistências ao impacto (figura 4.53(b)), vê-se que na poliamida 11 isso é mais sutil;
- o balanço entre as percentagens de energia de iniciação (figura 4.53(a)) e de propagação não é, por si só, suficiente para a caracterização do material como dúctil ou como frágil.
- Para a poliamida 6, queda na ductilidade se traduziu em aumento do percentual de energia de iniciação;
- Para a poliamida 11 o exposto acima não é observado, sendo que tanto as variações na ductilidade quanto as variações no percentual de energia de iniciação, são menores e mais uniformes.

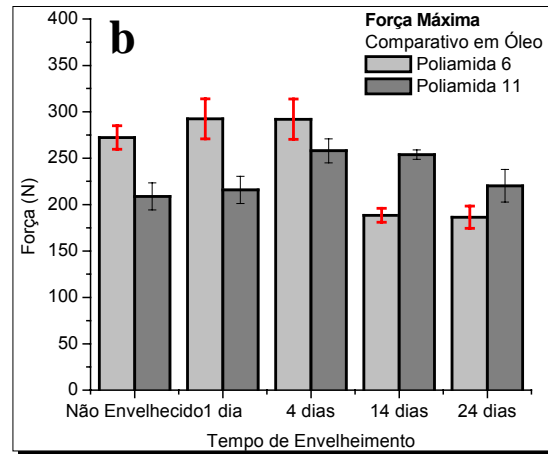
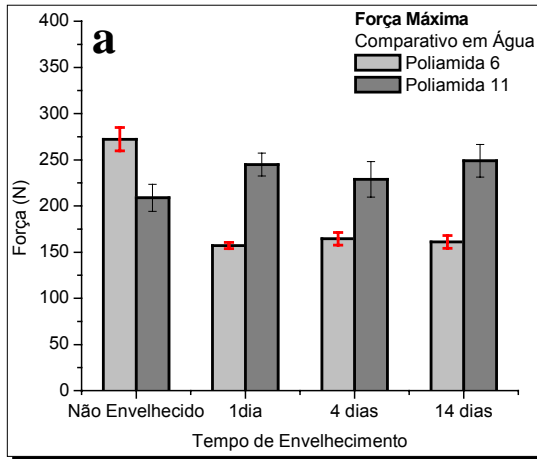


Figura 4.52 – Forças máximas no ensaio de impacto, para as poliamidas 6 e 11 envelhecidas (a) em água e (b) em óleo.

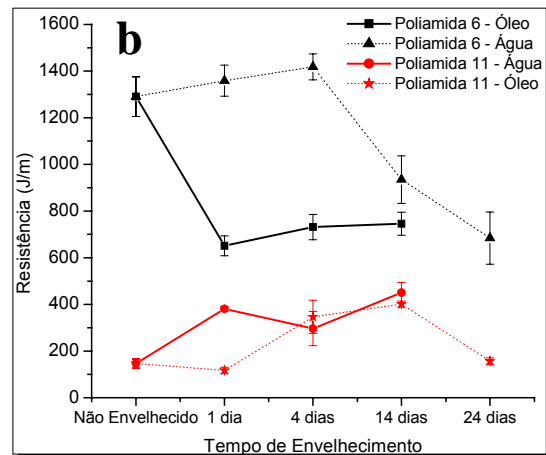
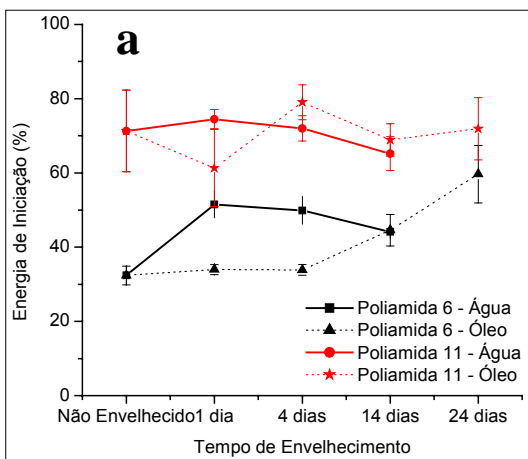


Figura 4.53 – Percentual de (a) energia de iniciação e (b) resistência ao impacto das poliamidas 6 e 11.

5 – CONCLUSÕES

- A poliamida 6 apresentou maior variação de massa molecular com o envelhecimento, especialmente em água. A poliamida 11 só apresentou variação de massa molecular em óleo, para tempos mais longos;
- Pequenas quantidades de água e/ou óleo absorvidos pela poliamida 6 foram suficientes para reduções de até 10°C em sua temperatura de transição vítrea, T_g . Na poliamida 11 a água e/ou óleo absorvidos durante o envelhecimento não provocaram mudanças na T_g ;
- Apesar de se mostrar mais sensível ao envelhecimento, nos períodos de tempo estudados, a poliamida 6 apresentou maior resistência ao impacto e ductilidade que a poliamida 11;
- Em função do envelhecimento, houve competição entre processos de ganho e de perda de ductilidade, a saber: efeito plastificante da absorção de fluido, hidrólise, alterações cristalinas, formação de estrutura com pequeno tamanho de cristal, presença de trincas superficiais;
- Entre 61% e 81% (média de 70,5%) da energia usada no ensaio de impacto da poliamida 11 foi usada no processo de iniciação de trinca. Este percentual ficou entre 32% e 59% (média de 44%) para a poliamida 6.
- A energia gasta no evento de impacto da poliamida 6 (entre 4,32J e 1,33J) foi consideravelmente maior que a mesma energia no caso da poliamida 11 (entre 1,50J e 0,40J);
- A poliamida 6, apesar da maior susceptibilidade às condições de envelhecimento, apresentou um comportamento mecânico em impacto superior ao da poliamida 11 estudada, mostrando-se promissora na aplicação proposta. No entanto, estudos complementares e mais detalhados devem ser realizados.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de graus otimizados das duas poliamidas, semi-flexíveis, específicos para a aplicação em dutos;
- Realizar a secagem dos corpos de prova por um período tal que, através do levantamento de curvas de variação mássica, o teor de água presente na amostra seja mínimo;
- Envelhecimento das amostras por tempos mais longos (superiores à 90 dias), com posterior avaliação de degradação e propriedades mecânicas, a 80°C e em temperaturas mais altas que isso, em contato com os seguintes meios: água, água de formação e petróleo bruto;
- Uso de sistema de envelhecimento fechado, com circulação de fluido e purga de gás inerte para remoção de oxigênio;
- Realização de ensaios de DMA com variação de frequência;
- Acompanhamento da evolução cristalina, principalmente da poliamida 6, nas primeiras 24 horas de envelhecimento;
- Comparativo de amostras retiradas das superfícies e das porções mais internas dos corpos de prova envelhecidos, através de análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC);
- Uso de técnica de raios-x de baixo ângulo (SAXS) na tentativa de evidenciar possíveis transições cristalinas de pequena magnitude e estruturas de pequenos tamanhos de cristais;
- Estudo da otimização das dimensões dos entalhes para estes corpos de prova;
- Uso de corpos de prova com pré-trincas, de forma a possibilitar a modelagem e o cálculo de parâmetros de fratura dos materiais (K_{IC} , G_{IC} , J , δ);
- Execução de ensaios de envelhecimento seguindo a norma API 17RT2.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API Technical Report 17TR2 – First Edition: *The ageing of PA-11 in flexible pipes*. American Petroleum Institute, Washington D. C., 2003;

ASTM D256-03 Standard: *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. American Society for Testing Materials, Pennsylvania, Estados Unidos, 2003;

CALLISTER JR., W. D., 2000, *Materials science and engineering – an introduction*, John Wiley & Sons, Inc., 5th edition;

CHANG, J., NEWMAN, W. J., 2001, “Analyses of flexible pipe polyamide 11 liner”. In: *20th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, MAT-3580, Rio de Janeiro, Brazil;

CHAUPART, N., SERPE, G., VERDU, J., 1998, “Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis”, *Polymer*, vol. 38, pp. 1375-1380;

DAVIS, R. D., GILMAN, J. W., VAN der HART, D. L., 2003, “Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, pp. 111-121;

DOMININGHAUS, H., 1988, *Plastics for Engineers – Materials, Properties, Applications*, Hanser Publishers, 3 ed., Munique, Alemanha;

GONZÁLEZ-MONTIEL, A., KESKKULA, H., PAUL, D. R., 1994, “Impact-modified nylon G/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationships”, *Polymer*, vol. 36, pp. 4587-4603;

GONZÁLEZ-MONTIEL, A., KESKKULA, H., PAUL, D. R., 1994, “Impact-modified nylon G/polypropylene blends: 2. Effect of reactive functionality on morphology and mechanical properties”, *Polymer*, vol. 36, pp. 4605-4620;

GONZÁLEZ-MONTIEL, A., KESKKULA, H., PAUL, D. R., 1994, “Impact-modified nylon G/polypropylene blends: 1. Deformation mechanisms”, *Polymer*, vol. 36, pp. 4621-4637;

GOUDEAU, S., CHARLOT, M., MÜLLER-PLATHE, F., 2004, "Mobility enhancement in amorphous polyamide 6,6 induced by water sorption: a molecular dynamics simulation study", *J. Phys. Chem.*, vol. 108, pp. 18779-18788;

GRELLMANN, W., SEIDLER, S., HESSE, W., 2000, "Procedure for Determining the Crack Resistance Behaviour Using the Instrumented Impact Test " In: *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 71-86;

GROVES, S., 2001, "Progress towards a better understanding of the performance of polyamide 11 in flexible pipe applications". In: *20th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, MAT-3570, Rio de Janeiro, Brazil;

HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X., 1995, *Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, Inglaterra;

HUANG, J. J., KESKKULA, H., PAUL, D. R., 2004, "Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior", *Polymer*, vol. 45, pp. 4205-4215;

JACQUES, B., WERTH, M., MERDAS, I., THOMINETTE, F., VERDU, J., 2002, "Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water", *Polymer*, vol. 43, pp 6439-6447;

JOLLY, L., TIDU, A., HEIZMANN, J.-J., BOLLE, B., 2002, "Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension", *Polymer*, vol. 43, pp. 6839-6851;

KAYANO, Y., KESKKULA, H., PAUL, D. R., 1998, "Fracture behaviour of some rubber-toughened nylon 6 blends", *Polymer*, vol. 39, pp.2835-2845;

KONISHI, R., ITO, M., 2004, "Relation between ductility and segmental mobility of nylon-6", *Polymer*, vol. 45, pp. 5191-5198;

LADIK, J. J., 2001, "The effect of rotations around all 11 single bonds in the unit cell of nylon-11 on the free energy of a disordered chain", *Journal Of Molecular Structure (Theochem)*, vol. 547, pp.13-16;

LAURA, D. M., KESKKULA, H., BARLOW, J. W., PAUL, D. R., 2000, "Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of nylon 6", *Polymer*, vol. 41, pp.7165-7174;

LE, L., 2002, *Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Basics and Beyond*, In: Thermal Analysis, Perkin Elmer Inc.;

LORRIOT, T., 2000, "Specimen loading determined by displacement measurement in instrumented charpy impact test", *Engineering fracture Mechanics*, vol. 65, pp. 703-713;

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, 2001, *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, Brasil;

MACIEL, G. O., 2005, *Avaliação comparativa da poliamida 11 e da poliamida 6 em diferentes estágios de envelhecimento*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

MANO, J. F., VIANA, J. C., 2001, "Effects of the strain rate and temperature in stress-strain tests: study of the glass transition of a polyamide-6", *Polymer Testing*, vol. 20, pp. 937-943;

MARGOLES, J. M., 1985, *Engineering Thermoplastics – Properties and Applications*, Marcel Dekker, Inc.;

MASAYOSHI, I., MIZUOCHI, K., KANAMOTO, T., 1998, "Effects of crystalline forms on the deformation behaviour of nylon-6", *Polymer*, vol. 39, pp.4593-4598;

MATWEB – www.matweb.com (2005);

MCS International Report n° 2-1-4-181/SR01 Rev. 04: *State of Art Flexible Riser Integrity Issues*. Aberdeen, Escócia, 2001;

MERDAS, I., THOMINETTE, F., VERDU, J., 2003, "Hydrolytic ageing of polyamide 11 – effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, pp. 419-425;

MEYER, A., JONES, N., LIN, Y., KRANBUEHL, D., 2002, "Characterizing and modeling the hydrolysis of polyamide 11 in a pH 7 water environment", *Macromolecules*, vol. 35, pp. 2784-2798;

MÜLLER, A., PFLÜGER, R., 1960, "Eigenschaften, chemischer aufblau und kristallinität von polyamid-kunststoffen", *Kunststoffe*, vol. 50, pp.203-214;

MURTHY, N. S., CURRAN, S. A., AHARONI, S., M., MINOR, H., 1991, "Premelting crystalline relaxations and phase transitions in nylon 6 and 6,6", *Macromolecules*, vol. 24, pp.3215-3220;

NELSON, W. W., 1976, *Nylon Plastics Technology*, Plastics and Rubbers Institute, Londres, Inglaterra;

OLABISI, O., 1997, *Handbook of Thermoplastics*, Marcel Dekker Inc.;

PASCH, H., TRATHNIGG, B., 1999, *HPLC of Polymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Alemanha;

PESETSKII, S. S., JURKOWSKI, B., OLKHOV, Y. A., BOGDANOVICH, S. P., KIVAL, V. N., 2005, "Influence of a cooling rate on a structure of PA6", *European Polymer Journal*, vol. 41, pp. 1380-1390;

RAMESH, C., BHOJE GOWD, E., 2001, "High-temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and β -forms of nylon 6, *Macromolecules*, vol. 34, pp.3308-3313;

RILSAN – www.rilsan.com.br (2005);

SEIDLER, S., GRELLMANN, W., 1995, "Application of the instrumented impact test to the toughness characterization of high impact thermoplastics", *Polymer Testing*, vol. 14, pp. 453-469;

SERPE, G., CHAUPART, N., VERDU, J., 1997, "Ageing of polyamide 11 in acid solutions", *Polymer*, vol. 38, pp. 1911-1917;

SHAH, V., 1984, *Handbook of Plastics Testing Technology*, John Wiley & Sons, Ltd.;

SOUZA, J. R. M. de, 1999, *Análise numérica de risers flexíveis*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

SOUZA, A. P. F. de, 2002, *Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SPERLING, L. H., 1999, "Gel Permeation Chromatography and High Performance Liquid Chromatography: Modern Terminology and Usage, ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering (PMSE)", vol. 81, pp 569;

TECHNIP – www.technip.com (2005)

TZIKA, P. A., BOYCE, M. C., PARKS, D. M., 2000, "Micromechanics of deformation in particle-toughened polyamides", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 48, pp. 1893-1929;

UNAL, H., 2004, "Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives", *Materials and Design*, vol. 25, pp. 483-487;

ZAHNG, Q., MO, Z., ZHANG, H., LIU, S., CHENG, S. Z. D., 2001, "Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing", *Polymer*, vol. 42, pp. 5543-5547;

WERTH, M., HOCHSTETTER, G., DANG, P., CHEDOZEAU, N., 2002, "Polyamide 11 – a high tenacity thermoplastic, its material properties and the influence of ageing in offshore conditions". In: *21th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, MAT-28570, Oslo, Noruéga;

WILBRINK, M. W. L., ARGON, A. S., COHEN, R. E., WEINBERG, M., 2001, "Toughenability of Nylon-6 with CaCO₃ filler particles: new findings and general principles", *Polymer*, vol. 42, pp.10155-10180;

WILLIAMS, J. G., 1987, *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis Horwood Limited;

YAMAKAWA, R. S., RAZZINO, C. A., CORREA, C. A., HAGE Jr., E., 2004, "Influence of notching and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6", *Polymer Testing*, vol. 23, pp. 195-202;

YOUNG, R. J., LOVELL, P. A., 1996, *Introduction to polymers – Second edition*, Chapman & Hall, Londres, Inghaterra;