



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NAS
PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 6.6 COM E SEM
REFORÇO DE FIBRA DE VIDRO**

WALDIR PEDRO FERRO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva**

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NAS
PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 6.6 COM E SEM FEFORÇO DE
FIBRA DE VIDRO**

WALDIR PEDRO FERRO



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

**Dr. Leonardo Gondim de Andrade e
Silva**

São Paulo

2003

*Dedico este trabalho ao meu pai,
Walter Ferro, in memoriam.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva, pelo apoio, incentivo e paciência ao orientar-me na execução deste trabalho, apontando os caminhos que norteiam um estudo científico.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela preciosa ajuda e apoio na correta interpretação de dados e conceitos relativos à química dos polímeros.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) pela oportunidade e apoio não só à realização deste trabalho, mas também por ter estimulado o meu crescimento intelectual em razão da convivência com os profissionais de alto nível que pertencem ao quadro de professores e técnicos deste Instituto.

À Radici Plastics Ltda. pelo apoio material e por ter permitido a execução de ensaios mecânicos e térmicos em seu laboratório, nas pessoas do Sr. Marcos Santana de Araújo, Gerente da Qualidade e Sra. Jane Gomes Campos, Gerente de Vendas.

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NAS PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 6.6 COM E SEM REFORÇO DE FIBRA DE VIDRO

Waldir Pedro Ferro

RESUMO

A indústria automotiva e de componentes elétricos e eletrônicos, cada vez mais utiliza os plásticos de engenharia como alternativa viável à redução de custos e aumento de produtividade sem perda de qualidade.

Neste cenário, a poliamida 6.6 tem papel de destaque devido a sua alta resistência mecânica, térmica e química.

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados obtidos em ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência à flexão e de resistência ao impacto Izod com entalhe e ensaios térmicos de flamabilidade (da indústria automotiva e de componentes eletrônicos) e de fio incandescente (da indústria de componentes elétricos), determinação da temperatura de fusão por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a determinação da densidade das ligações cruzadas calculadas pelos experimentos de intumescimento no equilíbrio da poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro, irradiadas em acelerador de elétrons a diferentes doses.

IONIZING RADIATION EFFECTS STUDIES ON POLYAMIDE 6.6 PROPERTIES WITH OR WITHOUT FIBER GLASS REINFORCEMENT

Waldir Pedro Ferro

ABSTRACT

The automotive, electric and electronic component industry, more and more employ the engineering plastic as a viable alternative for the reduction of costs and increase of productivity without loss of quality.

Polyamide 6.6 is an engineering plastic with distinguished role on this category of polymers due to its high thermal and chemical resistances and strength.

The aim of this work is to present the results of tensile strength, flexural strength and Izod notched impact strength as well as thermal experiments of flammability (automotive and electronic components industry) and of glow wire (electric components industry), determination of melting temperature by differential scanning calorimetry (DSC) and the determination of the density of crosslink calculated through the equilibrium swelling experiments of polyamide 6.6 with or without fiber glass reinforcement, irradiated by electron beam in different doses.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Poliamida 6.6 (Polihexametileno-adipamida)	15
3.2 Relação Estrutura e Propriedades	16
3.3 Propriedades Características da PA 6.6	19
3.4 Campo de Aplicação das Poliamidas	22
3.5 Efeito da Radiação Ionizante em Polímeros	23
3.6 Reticulação e Cisão	26
3.7 Aceleradores de Elétrons	29
3.8 Irradiação de Poliamida	29
3.9 Caracterização da Poliamida 6.6	31
3.9.1 Resistência à Tração	31
3.9.2 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe	32
3.9.3 Resistência à Flexão	33
3.9.4 Resistência ao Fio Incandescente	33
3.9.5 Teste de Flamabilidade	34
3.9.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	36
3.9.7 Densidade das Ligações Cruzadas e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Matéria – Prima Utilizada	39
4.2 Caracterização das Amostras	40

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod com Entalhe	43
5.2 Ensaio de Resistência à Tração	46
5.3 Ensaio de Resistência à Flexão	49
5.4 Ensaio de Flamabilidade UL 94	53
5.5 Ensaio de Resistência ao Fio Incandescente	54
5.6 Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial	55
5.7 Determinação da Densidade das Ligações Cruzadas e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio	58
6. CONCLUSÕES	67
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 Características da PA 6.6 sem reforço e reforçada com 30% FV .	20
TABELA 2 Temperatura de trabalho da PA 6.6	21
TABELA 3 Polímeros submetidos à radiação química com cisão e reticulação da cadeia principal, irradiado com baixo LET (Transferência Linear de Energia), à temperatura ambiente, sob vácuo ou na presença de gás inerte.....	28
TABELA 4 Critério de classificação de flamabilidade conforme a norma UL 94	34
TABELA 5 Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe da PA 6.6 sem reforço e com 30 % de fibra de vidro a diferentes doses.....	43
TABELA 6 Resultados dos ensaios de resistência à tração da PA 6.6 sem reforço e com 30 % de fibra de vidro a diferentes doses ...	46
TABELA 7 Resultados dos ensaios de resistência à flexão da PA 6.6 sem reforço e com 30 % de fibra de vidro a diferentes doses	49
TABELA 8 Resultados dos ensaios de flamabilidade UL 94 da PA 6.6 sem reforço e com 30% de fibra de vidro a diferentes doses.....	53

TABELA 9	Resultados dos ensaios de fio incandescente da PA 6.6 sem reforço e com 30% de fibra de vidro a diferentes doses	54
TABELA 10	Resultados da temperatura de fusão da PA 6.6 sem reforço e com 30% de fibra de vidro a diferentes doses	56
TABELA 11	Resultados da massa molar média entre pontos de entrecruzamento em função da dose a que foram submetidas as amostras de PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 reforçadas com 30% de fibra de vidro	58
TABELA 12	Resultados da densidade das ligações cruzadas em função da dose a que foram submetidas as amostras de PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 reforçadas com 30% de fibra de vidro.....	59
TABELA 13	Resultados da percentagem de intumescimento no equilíbrio em função da dose a que foram submetidas as amostras de PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 reforçadas com 30% de fibra de vidro	59

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1	Representação esquemática das moléculas de PA 6 e PA 6.6 .	15
FIGURA 2	Representação esquemática da polimerização da PA 6.6.	16
FIGURA 3	Representação esquemática das ligações amida-amida na PA 6.6	17
FIGURA 4	Representação esquemática da absorção de água pela PA 6.6 .	19
FIGURA 5	Aparelho para teste de fio incandescente	41
FIGURA 6	Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA 6.6 sem reforço em função da dose	44
FIGURA 7	Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA 6.6 com 30% FV em função da dose.....	45
FIGURA 8	Resistência à tração da PA 6.6 sem reforço em função da dose...	47
FIGURA 9	Resistência à tração da PA 6.6 com 30% FV em função da dose ..	48
FIGURA 10	Resistência à flexão da PA 6.6 sem reforço em função da dose ..	50
FIGURA 11	Resistência à flexão da PA 6.6 com 30% FV em função da dose.....	51
FIGURA 12	Coloração das amostras de PA 6.6 sem irradiar e irradiadas com 200 e 600 kGy.....	52

FIGURA 13	Coloração das amostras de PA 6.6 com 30% FV sem irradiar e irradiadas com 200 e 600 kGy	53
FIGURA 14	Curva de tendência da temperatura de fusão da PA 6.6 sem reforço em função da dose	56
FIGURA 15	Curva de tendência da temperatura de fusão da PA 6.6 com 30% FV em função da dose.....	57
FIGURA 16	Curva de tendência das massas molares da PA 6.6 sem reforço em função da dose de radiação aplicada	60
FIGURA 17	Curva de tendência das massas molares da PA 6.6 com 30% FV em função da dose de radiação aplicada.....	61
FIGURA 18	Curva de tendência das densidades das ligações cruzadas da PA 6.6 sem reforço em função da dose de radiação aplicada	62
FIGURA 19	Curva de tendência das densidades das ligações cruzadas da PA 6.6 com 30% FV em função da dose de radiação aplicada ...	63
FIGURA 20	Curvas das percentagens de intumescimento da PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 com 30% FV.....	64
FIGURA 21	Foto dos corpos – de – prova de PA 6.6 sem reforço não irradiado e irradiados a diferentes doses após 72h de imersão em ácido fórmico	65
FIGURA 22	Foto dos corpos – de – prova de PA 6.6 com 30% FV não irradiados e irradiados a diferentes doses após 72h de imersão em ácido fórmico	65

1. INTRODUÇÃO

É fato que o mercado consumidor está cada vez mais exigente e isso faz com que normas sejam elaboradas com o objetivo de aumentar significativamente a qualidade e a segurança dos produtos ofertados; sendo assim, novos materiais são desenvolvidos no intuito de atender essas exigências.

Concomitante a melhoria da qualidade, a busca incessante pelo aumento da produtividade e a premente necessidade de racionalizar custos ^[1], fazem com que as indústrias busquem soluções alternativas para atingirem esses objetivos e não perderem mercado, sendo assim, a substituição de peças metálicas por plásticos de engenharia ^[2], vem ganhando cada vez mais espaço.

Dentre os plásticos de engenharia a poliamida 6.6 (PA 6.6) tem destaque importante nesse contexto, pois as suas características mecânicas, de resistências térmica e química a credenciam a ocupar um papel de destaque no desenvolvimento de novas aplicações. Entre os setores em expansão para essa classe de polímeros, pode-se destacar o automobilístico, o elétrico e o eletrônico onde a elevada resistência térmica, principalmente para peças e componentes que estejam em contato direto com fontes de calor e energia elétrica, são cada vez mais solicitadas ^[3,4].

As poliamidas se destacam ainda por sua resistência ao tempo, baixo coeficiente de atrito, altas temperaturas de fusão, boa resistência ao impacto e resistência à fadiga alta e massa específica baixa quando comparada aos metais. Elas também possuem uma ótima resistência a solventes orgânicos exceto a alguns como o ácido fórmico, m-cresol, entre outros ^[4].

O consumo anual na América do Sul de poliamidas, principalmente a de PA 6 e PA 6.6, chega a 30.000 t/ano, sendo que o Brasil é responsável pelo consumo de 24.000 t/ano ^[1]. Nesta estimativa, não estão inclusos os consumos destinados à produção de fios têxteis e de carpetes que elevam essas cifras enormemente.

No intuito de atender normas cada vez mais rígidas no item segurança, para peças e componentes que estejam em contato direto com fontes de calor e

energia elétrica, os formuladores de compostos de termoplásticos se utilizam de aditivos que eliminam ou retardam a propagação de fogo.

O uso desses aditivos comprometem as propriedades mecânicas porém, melhoram as propriedades térmicas. Para compensar esta perda de propriedades mecânicas, são inseridos reforços à base de fibra de vidro^[5].

Conforme dados de catálogo de empresa produtora de PA 6.6^[6], a resistência à tração de uma PA 6.6 com 30% de fibra de vidro (FV) quando comparada à mesma poliamida reforçada e com aditivo antinflama, cai de 180 MPa para 110 MPa.

A interação da radiação ionizante com materiais poliméricos transfere energia aos materiais, provocando principalmente a excitação e a ionização das moléculas, gerando reações químicas que podem provocar modificações permanentes na estrutura físico-química dos polímeros. As modificações induzidas podem resultar na degradação do material polimérico ou na melhoria de suas propriedades. Neste último caso o processo introduz ligações cruzadas, ou seja, reticulação entre as moléculas do polímero, melhorando suas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas; possibilitando sua aplicação em diferentes áreas onde as melhorias dessas propriedades são requeridas^[7,8].

Não existe na literatura estudo referente a flamabilidade e resistência ao fio incandescente da poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro submetidos à radiação.

2. OBJETIVOS

Como foi dito anteriormente, para atender as rígidas normas de segurança, os formuladores de compostos de termoplásticos se utilizam de aditivos que eliminam ou retardam a propagação de fogo. Atualmente, os mais utilizados são aqueles a base de halogênios (bromo, cloro) e fósforo.

Os usos desses aditivos comprometem algumas propriedades mecânicas além de causar a emissão de gases tóxicos quando em combustão, isso sem falar no aumento significativo do custo do polímero já que se tratam de aditivos muito caros [5,9].

O objetivo principal deste trabalho é pesquisar a possível melhoria das propriedades térmicas da poliamida 6.6 e da poliamida 6.6 com 30% de fibra de vidro, com diferentes doses de radiação e testá-las de acordo com as normas de flamabilidade (UL 94) voltadas principalmente para a indústria automobilística e eletrônica e de fio incandescente (NBR 6272/1980) voltada para a indústria de componentes elétricos.

Além disso foram determinadas as propriedades mecânicas, a temperatura de fusão, a densidade de ligações cruzadas e a percentagem de intumescimento em solvente destas poliamidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliamida 6.6 (Polihexametileno-adipamida)

A palavra “Nylon” tem sido aceita como um termo genérico para as poliamidas sintéticas alifáticas. O grupo funcional amida (CONH) é característico para todas poliamidas e as macromoléculas de PA 4.6; PA 6.6; PA 6; PA 6.9; PA 6.10; PA 6.12; PA 11 e PA 12. Essas macromoléculas são segmentos alifáticos lineares unidos por ligações amida/amida para formar cadeias de massa molar numérica média (M_n) entre 11.000 e 40.000 g/mol^[3,9].

As poliamidas são termoplásticos semicristalinos de fácil processabilidade, com boa resistência mecânica e química. Estas poliamidas são diferenciadas por números que indicam a quantidade de átomos de carbono nas unidades monoméricas originais. Os polímeros derivados de aminoácidos ou lactamas são designados por um único número, enquanto que os preparados pela reação de diaminas e ácidos dibásicos são designados por dois números, onde o primeiro representa a diamina.

A PA 6, por exemplo, é obtido a partir da caprolactama, um composto orgânico que possui 6 átomos de C na sua composição. A PA 6.6 é obtida a partir do ácido adípico que possui 6 átomos de C na sua estrutura e do hexametilenodiamina que também possui 6 átomos de C^[5,9,10].

Apesar das poliamidas 6 e 6.6 serem obtidas de matérias-primas diferentes, as suas moléculas (Figura 1) são bastante parecidas diferenciando-se apenas pelo número de átomos de C e os grupos amida presentes na molécula.

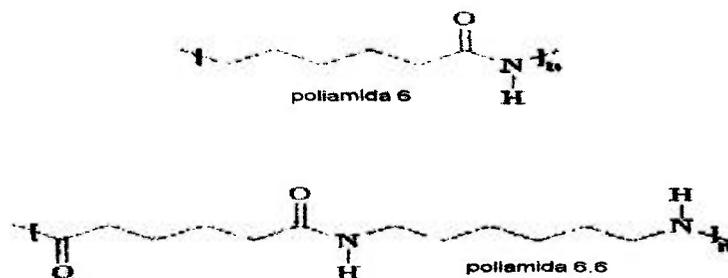


FIGURA 1 – Representação esquemática das moléculas de PA 6 e PA 6.6^[11]

mais curtas entre os grupos amida (CONH) permitem às cadeias poliméricas se disporem numa conformação zig-zag planar compacta com ligações de hidrogênio entre elas.

As unidades repetitivas mais longas (isto é, maior distância entre os grupos repetitivos (CONH) tal como no caso da poliamida 11, diminuem a atração molecular (menor cristalinidade e menor ocorrência de ligações hidrogênio) e, conseqüentemente, reduzem a capacidade de cristalização e também as propriedades do polímero em relação a resistência mecânica e térmica, porém apresentam resistência superior à absorção de água. As poliamidas de unidades repetitivas mais curtas (maior número de ligações de hidrogênio), tal como no caso da PA 6 e PA 6.6, apresentam altos valores de absorção de água em relação às poliamidas 6.10, 11 e 12^[4].

Na Figura 3 é mostrada a representação esquemática das ligações amida-amida numa molécula de PA 6.6.

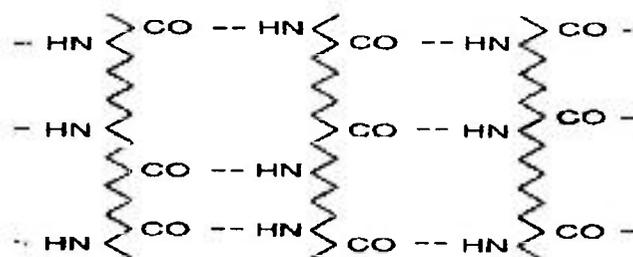


FIGURA 3 – Representação esquemática das ligações amida-amida na PA 6.6

A influência do grau de cristalinidade das poliamidas é marcante nas propriedades físicas do material. No entanto, o efeito da cristalinidade dificilmente pode ser discutido independentemente da absorção de água pelas poliamidas, devido à natureza higroscópica das ligações hidrogênio que se transformam em hidroxilas.

A presença de água funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero de um valor da ordem de 50°C para 20°C.

Conseqüentemente, reduz-se por um lado a rigidez e a resistência à fluência das poliamidas e por outro lado aumenta-se a resistência ao impacto e a tenacidade das mesmas. A absorção de água interfere na cinética de cristalização das poliamidas. Como a Tg da PA 6.6 rigorosamente seca é da ordem de 50°C e com absorção normal de umidade este valor é reduzido para aproximadamente abaixo da temperatura ambiente, isto influi na cinética de cristalização pós-moldagem que prossegue muito lentamente, resultando em efeitos de encolhimento pós-moldagem que irão estabilizar somente num período não inferior a dois anos. No caso de PA 6 este efeito negativo é menos marcante^[3,10,14].

A continuação apresenta-se algumas propriedades que aumentam e outras que diminuem em função do grau de cristalinidade de um polímero.

PROPRIEDADES QUE AUMENTAM

Densidade
Módulo de elasticidade
Resistência à tração
Dureza e resistência à abrasão
Tm e Tg
Estabilidade dimensional
Resistência química
Propriedades elétricas

PROPRIEDADES QUE DIMINUEM

Alongamento na ruptura
Resistência ao impacto
Tenacidade
Expansão térmica
Permeabilidade

Como se pode notar, quanto mais cristalino o polímero, maior a sua rigidez mecânica e menor a sua tenacidade.

A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade do polímero é um fator crítico, visto que estes dois fatores apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da poliamida. De um lado, o aumento na cristalinidade significa propriedades de resistência superiores (tração, rigidez e fluência), alta dureza e resistência à abrasão, boa estabilidade dimensional (temperatura de termo-distorção superior, absorção de água menor e encolhimento pós-moldagem), propriedades elétricas e químicas boas. Por outro

lado, a absorção de água reduz o grau de cristalinidade, deteriora as características do polímero, mencionadas anteriormente, porém apresentam vantagens de tenacidade e resistência ao impacto superior^[15,16,17].

Visto que as PA 6 e PA 6.6 somente atingem a tenacidade ótima após estabilização com 1-2% de umidade^[10,18], seus produtos não podem ser colocados imediatamente em serviço. A alta densidade de energia coesiva e a estrutura cristalina das poliamidas resultam em boa resistência química, sendo que quanto maior o grau de cristalinidade, mais alta será a resistência das poliamidas ao ataque químico.

Na Figura 4 é mostrado como a molécula de água penetra entre as de PA 6.6. Devido a sua polaridade ocorrem as ligações por hidrogênio. A molécula de água ao ser absorvida pelo polímero aumenta o espaçamento entre as moléculas poliméricas, aliviando as tensões intermoleculares. A água funciona como um plastificante^[10,16,18].

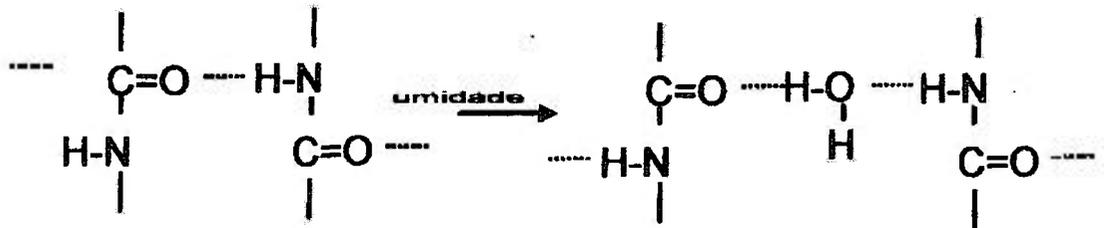


FIGURA 4 – Representação esquemática da absorção de água pela PA 6.6

3.3 Propriedades Características da PA 6.6

Na Tabela 1 apresentam-se algumas das principais características físicas da poliamida 6.6 sem reforço e reforçada com 30% de fibra de vidro de grande interesse comercial. É importante notar o significativo aumento na resistência à tração e resistência ao impacto da poliamida reforçada com 30% de fibra de vidro^[19,20].

TABELA 1 – Características da PA 6.6 sem reforço e reforçada com 30% FV

Propriedades	Norma	PA 6.6	PA 6.6 30 FV
Temperatura de fusão (°C)	– x –	260	260
Densidade (g/cm ³)	ASTM D792	1,14	1,35
Resistência à tração (MPa)	ASTM D638	80 a 90	150
Módulo de flexão (MPa)	ASTM D790	2800	8900
Absorção de água (%)	ASTM D570	1,1 a 1,3	0,7 a 0,9
Resistência à flexão (MPa)	ASTM D790	80	200
Impacto Izod c/ entalhe (J/m ²)	ASTM D256	45	90
Flamabilidade	UL 94	V2	HB

A incorporação de reforços de fibras aumenta substancialmente as características de resistência mecânica da poliamida 6.6, além de reduzir significativamente os efeitos negativos da plastificação do polímero com a absorção de água pela simples razão de diminuir o volume de polímero hidroxilável no compósito reforçado [5,10,21].

Uma das características das poliamidas está na sua estreita faixa de temperatura de fusão preciso. Nas temperaturas abaixo desta faixa, o material ainda está sólido, mas nas temperaturas acima, ele se torna líquido.

A temperatura de fusão das poliamidas permitem que elas sejam utilizadas em temperaturas de trabalho relativamente altas.

Na Tabela 2 mostra-se de maneira geral as temperaturas limites de trabalho da poliamida 6.6 [10].

TABELA 2 – Temperatura de trabalho da PA 6.6

POLIAMIDA	TRABALHO CONTÍNUO °C	TRABALHO ESPORÁDICO °C	TEMPERATURA DE FUSÃO °C
PA 6.6	80 a 100	150 a 170	255 a 260

As resinas de poliamidas não possuem uma perfeita estabilidade à oxidação quando submetidas ao calor e aos raios ultravioletas na presença de ar.

A sensibilidade à oxidação é muito alta quando o polímero está no estado de fusão. A exposição prolongada ao ar causa considerável amarelecimento acompanhado pelo fenômeno de degradação. Abaixo da temperatura de fusão essa sensibilidade diminui conforme abaixa a temperatura. Entretanto, em temperaturas que excedem 70 a 80°C, a superfície do produto pode tornar-se amarelado.

Em geral, sob condições de temperatura de trabalho, a variação de cor possui apenas um efeito superficial, não provocando mudanças significativas nas propriedades do produto acabado, especialmente se a espessura não for particularmente pequena.

Sabe-se que a radiação ultravioleta tem um certo efeito nas poliamidas. Quando as poliamidas são utilizadas em aplicações que requeiram exposição à luz solar, deve-se utilizar na sua fórmula aditivos específicos para essa aplicação.

As poliamidas têm uma boa resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos; óleos vegetais, animais e minerais e gorduras; sais em soluções neutras ou alcalinas; cetonas; ésteres; álcoois; ácidos orgânicos, exceto ácido fórmico.

Possuem uma resistência limitada a soluções diluídas de ácidos inorgânicos e a alguns hidrocarbonetos clorados. Ácido acético, ácido fórmico concentrado, fenóis e cresóis dissolvem o polímero.

A resistência química de materiais altamente cristalinos é em geral pouco maior do que os correspondentes produtos amorfos^[4,10].

3.4 Campo de Aplicação das Poliamidas

Como os principais termoplásticos de engenharia, em termos de volume de material consumido mundialmente para estas aplicações, as poliamidas (PA 6 e PA 6.6) devem esta posição não apenas à excelente combinação de boas propriedades físicas e mecânicas, que incluem grau de resistência à abrasão alta, coeficiente de atrito baixo, resistência ao impacto e resistência a solventes^[4], mas também ao seu custo relativamente competitivo devido à grande capacidade de produção mundial dos seus monômeros, fabricados principalmente para atender o grande consumo das fibras têxteis. A área de aplicações dos diversos tipos de PA 6 e PA 6.6 não modificados/reforçados é bastante ampla, apresentando aplicações de engenharia tais como na indústria automobilística (principal área de consumo da PA 6.6 nos EUA), indústria elétrica (principal área de consumo da PA 6 na Europa), indústria de construção e móveis e na engenharia mecânica leve e de precisão.

As aplicações típicas na indústria automobilística com os tipos reforçados com fibra de vidro incluem maçanetas, puxadores e componentes de fechaduras das portas de carro. Aplicações no compartimento do motor incluem recipientes para água, óleo lubrificante, carcaças de filtros de gasolina, ventoinhas do radiador, caixas de água do radiador, sistemas de aquecimento/resfriamento do carro entre outros. Os principais critérios para seleção do material compósito em preferência aos demais termoplásticos de engenharia são: alta resistência mecânica sob condições de fadiga e impacto repetitivo, resistência à temperaturas elevadas e ambientes agressivos de serviço, custo relativamente baixo da resina. Uma aplicação que vem se desenvolvendo bastante nos últimos anos são as calotas de PA 6 reforçada tanto com fibra de vidro quanto com carga mineral^[5].

Na indústria elétrica, os tipos de PA 6 e PA 6.6 reforçados com fibra de vidro e aditivos antichama são empregados para a confecção das carcaças de ferramentas elétricas manuais, coberturas de interruptores, plugs, conectores e carcaças dos tambores de máquinas de lavar automáticas.

Na indústria de engenharia mecânica leve e de precisão, as poliamidas 6 e

6.6 destacam-se principalmente na fabricação (por moldagem ou usinagem) de engrenagens, rolamentos, mancais e buchas de vedação e de impacto, onde diversos tipos não carregados e outros reforçados com fibra de vidro e ou agentes lubrificantes (grafite, politetrafluoroetileno e bissulfeto de molibdênio) são empregados de acordo com o tipo de solicitação mecânica e ambiente de serviço [5,10,22].

3.5 Efeito da Radiação Ionizante em Polímeros

A radiação de alta energia produz ionização e excitação na molécula dos polímeros [23]. Estas energias ao interagirem com moléculas poliméricas, provocam dissociação, reações de adição e de decomposição que conduzem a uma mudança química na estrutura do polímero [24].

A cisão e a reticulação na molécula do polímero com formação de pequenas moléculas e modificação na sua estrutura química, respectivamente, são responsáveis pelas mudanças nas propriedades do material. O entendimento dessas mudanças na estrutura do polímero em relação às doses de radiação aplicadas a ele é de fundamental importância para aplicações práticas [7,25].

O conhecimento da degradação química por radiação de polímeros tem crescido bastante devido à utilização de materiais poliméricos em uma grande variedade de aplicações submetidas às radiações ambientais, às radiações para esterilização de equipamentos médicos e alimentícios e no desenvolvimento de processos de radiação para mudança de propriedades de materiais poliméricos [8,24,26]. Os efeitos da radiação em polímeros é resultado de uma seqüência de eventos que podem ser divididos em [24].

- ❖ Físico: energia absorvida e transferida.
- ❖ Físico-químico: ionização e excitação.
- ❖ Químico: radicais, moléculas ionizadas, reações radical-radical e reações iônicas.

Esta seqüência de eventos provocam mudanças morfológicas e estruturais nas propriedades dos materiais.

Nos processos de interação da energia com a matéria, as radiações ionizantes perdem a sua energia principalmente pela interação com os elétrons orbitais das moléculas localizadas ao longo da sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando-as e gerando radicais livres ou íons.

Uma molécula pode ser ionizada quando uma quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, leva consigo uma carga positiva, ou seja, perde um elétron, ionizando a molécula ^[27,28].

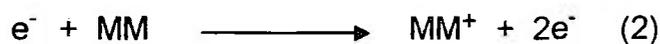
Quando a quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é menor que o potencial de ionização da molécula, podem ocorrer excitações eletrônicas, levando um elétron de seu estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia, tornando a molécula instável e reativa quimicamente.

A quantidade de energia absorvida pela matéria em virtude da interação com a radiação ionizante pode ser medida diretamente e o rendimento da química das radiações é expresso em termos de um valor G, o qual representa o número de moléculas modificadas ou formadas por 100 eV de energia absorvida.

As moléculas poliméricas quando são irradiadas () liberam elétrons de energia alta e provocam ionização da molécula ^[24,25,26].



Este elétron primário causa ionização de outras moléculas produzindo mais elétrons.



A atração Coulombiana produz íons carregados positivamente que desaparecem rapidamente ao combinarem com elétrons. Isto produz um estado eletrônico altamente excitado.



contida nesse volume, assim sendo, pode-se definir a dose absorvida pelo material segundo a equação 6^[8,24,25]:

$$D = dE/dm \quad (6)$$

Em estudos realizados por Little, citado no trabalho de Kircher e Bowman^[26], foi constatado que a fibra de poliamida rapidamente perde resistência quando irradiada na presença de ar, entretanto, esse problema pode ser contornado aditivando o polímero com antioxidante. As propriedades dos materiais poliméricos são afetadas pela radiação como resultado das mudanças químicas na molécula do polímero, provocando mudanças na massa molar e na estrutura do material.

A degradação do polímero é freqüentemente relacionada com a redução da massa molar, ou no decréscimo de algumas propriedades desejadas, mas estas não são definições necessariamente fechadas, pois um aumento na reticulação pode ser benéfico em uma aplicação, mas se acompanhada de um decréscimo na resistência à ruptura pode ser uma desvantagem em outra aplicação. Portanto, é apropriado considerar que a degradação é alguma mudança molecular, na morfologia ou nas propriedades do material do polímero irradiado.

De um modo geral, a degradação é um termo dado para a cisão de ligações na cadeia principal e não é o mesmo que despolimerização e pode ser considerado um processo que ocorre ao acaso. Como resultado da radiação em alguns polímeros ocorre preferencialmente a degradação a reticulação. O efeito da degradação é o decréscimo da massa molar e a formação de produtos com massa molar baixa gerados pela fragmentação da cadeia, neste caso pouco ou nenhum monômero é formado^[26,29].

3.6 Reticulação e Cisão

Exceto em alguns poucos casos aonde a cisão da cadeia principal é um processo exclusivo, alterando o tamanho da cadeia, os polímeros lineares sofrem ambos processos, reticulação e cisão da cadeia principal quando expostos à radiação de energia alta.

Por via de regra, os polímeros com carbono tetrasubstituído na unidade de repetição, sofrem predominantemente ruptura na cadeia principal, indicando um decréscimo na massa molar com o aumento da dose absorvida.

A determinação da radiação química produzida na cisão $G(S)$ e reticulação $G(X)$ da cadeia principal, (o valor de G é o número de moléculas ou átomos produzidos ou decompostos por 100 eV de energia absorvida, $G(S)$ e $G(X)$ designam o número de ligações quebradas e novamente formadas, intermolecularmente, na cadeia principal por 100 eV, respectivamente), é relativamente fácil, se a distribuição da massa molar (MWD) inicial for do tipo mais provável.

Os polímeros sintéticos, normalmente consistem de uma mistura de macromoléculas quimicamente idênticas de diferentes tamanhos, o tamanho molecular ou distribuição da massa molar (MWD), são importantes propriedades que caracterizam um polímero. Frequentemente o MWD é alterado com a ruptura ou reticulação da cadeia principal.

Neste caso, o grau médio da massa molar de polimerização u_1 e u_2 , respectivamente, depende da dose absorvida D (em eV/g) de acordo com as equações 7 e 8:

$$\frac{1}{u_1} = \frac{1}{u_{1,0}} + [G(S) - G(X)] \frac{Dm}{100N_A} \quad (7)$$

$$\frac{1}{u_2} = \frac{1}{u_{2,0}} + \left[\frac{G(S)}{2} - 2G(X) \right] \frac{Dm}{100N_A} \quad (8)$$

onde, N_A = número de Avogrado; m = massa molar da estrutura da unidade de repetição. Deve-se notar que a equação 7 pode ser aplicada para qualquer MWD inicial.

Os valores $G(S)$ e $G(X)$ podem ser determinados pelos valores de u_1 e u_2 em função da dose absorvida. Se predominar a reticulação, o polímero se torna insolúvel e $D > D_{gel}$. $G(S)$ e $G(X)$ também podem ser determinados com a ajuda da equação 9 de Charlesby-Pinner:

$$s + s^{1/2} = \frac{G(S)}{2G(X)} + \frac{100 N_A}{u_{2,0} G(X) m D} \quad (9)$$

onde, s representa a fração insolúvel. Esta equação é aplicada somente para reticulação e cisão aleatórias da cadeia principal para a mais provável MWD inicial.

Na Tabela 3 apresentam-se os valores de $G(S)$ e $G(X)$ determinados com a ajuda dos métodos descritos anteriormente e o processo predominante por efeito da radiação em diferentes tipos de polímeros [30].

TABELA 3 – Polímeros submetidos à radiação química com cisão e reticulação da cadeia principal, irradiados com baixo LET (Transferência Linear de Energia), à temperatura ambiente, sob vácuo ou na presença de gás inerte.

Polímero	$G(S)$	$G(X)$	Processo predominante
Polietileno	-x-	2,0	reticulação
Poliisobuteno	1,5 – 5,0	<0,05	cisão
Poliestireno	0,02	0,03	reticulação
Poli (metacrilato de metila)	1,2 – 2,6	-x-	cisão
Politetrafluoroetileno	0,1 – 0,2	-x-	cisão
Celulose	3,3 – 6,8	-x-	cisão

3.7 Aceleradores de Elétrons

De um modo geral, em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são acelerados então, por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo. Assim, os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, em geral, é constituída de uma folha fina de titânio com espessuras entre 20 a 40 μ m. Esse material apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo para permitir que a focalização e a aceleração do feixe em direção à janela sejam adequadas.

Os aceleradores de elétrons são utilizados em uma ampla gama de aplicações industriais tais como a irradiação de fios e cabos, esterilização de alimentos e materiais cirúrgicos, vulcanização de borracha, cura de resinas entre outras^[31,32,33].

3.8 Irradiação de Poliamida

As pressões do mercado para o aumento de produção e redução de custos sem perda de qualidade dão aos materiais plásticos, quer sejam commodities ou plásticos de engenharia, uma vantagem enorme quando comparados a outros.

No momento, as empresas estão mudando um pouco seu foco no desenvolvimento de novos plásticos para atuar fortemente na sua modificação por meio de blendas (combinação de um ou mais plásticos diferentes por processos físicos) para atingir as exigências de mercado.

Nesse quadro, a utilização da radiação ionizante, tem um relevante papel tanto na modificação como na polimerização dos polímeros^[33].

Atualmente, como já foi mencionado anteriormente, dentre os plásticos de engenharia, a poliamida 6.6 vem se destacando pela sua resistência química, térmica ou mecânica e todos os dias são encontradas novas aplicações para essa

categoria de material por isso é premente a pesquisa da radiação ionizante nessa área.

As pesquisas sobre os efeitos da radiação ionizante em poliamidas estão muito voltadas para o estudo da poliamida 6 em fibras (produtos têxteis como tecidos e carpetes) e filmes (embalagens alimentícias), pois por questões mercadológicas o grande consumo mundial está voltado para esse tipo de poliamida.

Em testes realizados com poliamida em forma de filme, o limite máximo de dose absorvida sem perda de características foi de 8,8 kGy, e quando irradiada a 47kGy perdeu 25% de sua característica, porém, teve um aumento de 25% na sua resistência à tração em doses acima de 1000 kGy. Em contraste a isso, o polímero orientado, fibra de poliamida, não mostrou aumento na resistência à tração [26].

Em dose de 85 kGy, a fibra de poliamida irradiada em ar, teve uma perda superior a 50% na sua resistência original. A possível explicação para esse fato pode ser atribuída à diferença na cristalinidade da poliamida em fibra em relação a poliamida em forma de filme. Outra explicação pode ser a presença do efeito do oxigênio na poliamida [26].

Embora a resistência à tração da poliamida aumentou 25% em doses acima de 1000 kGy, o alongamento caiu muito rapidamente tendo chegado a 25% de perda em doses aproximadas a 50 kGy. A resistência ao impacto caiu aproximadamente na mesma proporção que o alongamento.

A reticulação da poliamida quando irradiada não é proporcional à dose. A reticulação da poliamida 6.6 aparentemente satura as ligações cruzadas ao redor de 10%, indicando que a cisão da cadeia a partir desse ponto, passa a ter papel importante no processo.

Little e Born afirmam em trabalho citado por Kircher e Bowman [26] que a poliamida irradiada na presença de ar perde rapidamente resistência, porém, pode-se contornar esse problema com a adição de antioxidantes na formulação do polímero.

3.9 Caracterização da Poliamida 6.6

A caracterização dos polímeros tem por finalidade medir as propriedades físico-químicas do material irradiado, por meio de ensaios regulamentados por normas internacionais, que norteiam as mudanças ocorridas no material objeto desta pesquisa quando comparados com as do polímero sem irradiar.

Como neste trabalho foram realizados ensaios de resistência mecânica (resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto izod com entalhe), determinação de temperatura de fusão por DSC (calorimetria diferencial exploratória), ensaios térmicos de resistência à flamabilidade e de resistência ao fio incandescente e percentagem de ligações cruzadas, pretende-se a continuação descrever estes tipos de ensaios.

3.9.1 Resistência à Tração

Esta é uma das mais importantes indicações de resistência em um material e é a propriedade mais usualmente especificada para materiais plásticos.

Diferentes tipos de plásticos são comparados em base a este tipo de resistência. Muitos plásticos são muito sensíveis a este tipo de força quando expostos ao meio ambiente. Por essa razão, os resultados obtidos por esse método, não podem ser considerados válidos para aplicações envolvendo materiais sujeitos a tensões constantes em diferentes condições ambientais.

As propriedades de tração são utilizadas para selecionar preferencialmente, um determinado material plástico, de um amplo grupo, destinado a uma aplicação específica, que leva em conta todas as limitações previstas pelo desenho do produto.

A resistência à tração, de um modo geral, é a medida da capacidade de um material resistir a forças que tendem puxar e separá-lo e determinar o quanto ele estende antes da ruptura.

A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material, por unidade de área, no momento da ruptura [34,35].

3.9.2 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe

As propriedades de impacto dos materiais poliméricos estão diretamente relacionadas com a tenacidade dos materiais. Tenacidade é definida como a capacidade do polímero absorver a energia aplicada. Resistência ao impacto é uma medida de tenacidade. Quanto maior a resistência ao impacto de um material, maior é a sua tenacidade e vice-versa.

A resistência ao impacto, é a capacidade de um material resistir a quebra quando submetido ao choque de um peso, ou, a capacidade de resistir à fratura quando submetido a uma força aplicada em alta velocidade.

A teoria que envolve tenacidade e fragilidade de um polímero é muito complexa e por essa razão de difícil entendimento. A flexibilidade molecular tem um importante papel em determinar a relativa fragilidade ou tenacidade do material. Por exemplo, em um polímero rígido como o poliestireno e o poli(metacrilato de metila), os segmentos moleculares são incapazes de se distenderem e responder à rápida aplicação de uma força mecânica e o impacto produz uma fragilidade na estrutura molecular.

Em contraste, polímeros flexíveis como os vinílicos plastificados, possuem alta resistência ao impacto devido a capacidade dos grandes segmentos moleculares se distenderem e responder rapidamente às forças mecânicas aplicadas^[34,35].

3.9.3 Resistência à Flexão

Neste ensaio determina-se a resistência à flexão em corpos-de-prova moldados a partir de compostos plásticos. A resistência à flexão é a capacidade de um material resistir a forças aplicadas longitudinalmente e perpendicularmente ao seu eixo.

Muitos polímeros não quebram quando submetidos as forças de flexão mesmo depois de uma grande deflexão o que faz com que seja impraticável a medida da ruptura à flexão para muitos polímeros. Nestes casos, a prática usual, é medir as forças de flexão até que a tensão máxima nas fibras da superfície externa do corpo-de-prova tenham alcançado 5%.

Para materiais poliméricos que rompem facilmente sob forças de flexão, a espécie é submetida a deflexão até ocorrer a ruptura das fibras externas ^[34,35].

3.9.4 Resistência ao Fio Incandescente

Neste ensaio determina-se a resistência ao calor anormal. Este ensaio simula a resistência do material plástico em uma situação de curto circuito elétrico em três temperaturas: 750, 850 e 960°C ^[36].

3.9.5 Teste de Flamabilidade

Neste ensaio determina-se a velocidade de queima de materiais plásticos aditivados com retardantes de chama. Foi desenvolvido pelo "Underwriters Laboratories", e é um dos testes mais utilizados e mais freqüentemente citados em especificações de flamabilidade em materiais plásticos.

Na Tabela 4 apresenta-se a classificação dos ensaios de flamabilidade conforme a velocidade de propagação da chama no corpo-de-prova [34].

TABELA 4 – Critério de classificação de flamabilidade conforme a norma UL 94

Esquema de ensaio para determinar V-0, V-1, V-2:	Critério	Classificação		
		V-2	V-1	V-0
1) _____s _____s	Nº de amostras	5	5	5
2) _____s _____s	Nº de ignições	2	2	2
3) _____s _____s	Máximo tempo de chama/amostra/ 2 ignições (s)	30	30	10
4) _____s _____s	Tempo total de chama, 5 amostras, 2 ignições, (s)	150	150	50
5) _____s _____s	Tempo máximo de incandescência/amostra (s)	60	60	30
_____ + _____ = máximo 50s	Queima de algodão por gotejamento	sim	não	não

O ensaio de flamabilidade deve ser realizado em corpos-de-prova com 100 mm de comprimento, 12,5 mm de largura e 3,05 mm de espessura, injetados

em PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 reforçado com 30% de fibra de vidro, de acordo com a norma UL 94.

Na Tabela 4 apresentam-se os critérios a serem adotados no ensaio de flamabilidade UL 94 que devem ser realizados em 5 corpos-de-prova por ensaio, dentro de câmara de flamabilidade UL, com duas ignições em cada, deixando a chama em contato com o material por 10 s, afastando-a em seguida.

De acordo com a soma total dos tempos que a chama leva para se extinguir em todos corpos-de-prova nas duas ignições, atingindo o tempo máximo de 150 s e o gotejamento do material em combustão queimar o algodão colocado sob o corpo-de-prova, será classificado como V-2, se não queimar será classificado como V-1. Para o material ser classificado como V-0 a soma total dos tempos não poderá ultrapassar 50 s e o gotejamento, caso aconteça, não pode queimar o algodão.

Quando a amostra testada não se enquadra na descrição da Tabela 4, faz-se a ignição com o corpo-de-prova na posição horizontal dentro da câmara de flamabilidade UL. Sob este, coloca-se um chumaço de algodão e demarca-se 25 mm nas extremidades das amostras expondo o corpo-de-prova à chama como nos procedimentos anteriormente citados para esse teste. Após queimar 25 mm do corpo-de-prova, cronometra-se o tempo de queima de 75 mm ou até a extinção da chama. A velocidade de queima deve ser inferior a 40 mm/min para o material receber a classificação HB.

3.9.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica usada para determinar mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas de ganho ou perda de calor.

Esta técnica mede a absorção de energia na forma de calor (processo endotérmico) ou a evolução (processo exotérmico) por uma amostra, em calorías, e a sua mudança de temperatura.

A temperatura de fusão de um polímero depende do grau de cristalinidade e do tipo da estrutura cristalina. A temperatura de fusão cristalina (T_m), é teoricamente, a temperatura mais alta na qual os cristais poliméricos podem existir.

A definição dessa temperatura só tem significado para materiais altamente cristalinos, como as poliamidas, e é obtida com a decomposição da estrutura cristalina^[35].

No caso de polímeros com baixo grau de cristalinidade, o processo de fusão se estende sobre uma estreita faixa de temperatura. Nesse caso não se tem a temperatura de fusão, mas sim, uma “faixa” ou “intervalo” de fusão.

A poliamida 6.6 por ser alifática linear e por ter grupos amidas polares (CONH) espaçados regularmente, cristalizam com alta atração intermolecular^[1,35].

A alta atração intermolecular gera polímeros com alta temperatura de fusão, portanto, havendo alterações na estrutura da molécula é de se esperar alterações na sua temperatura de fusão.

A caracterização de polímeros pela técnica de DSC é empregada na determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, como a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, grau de cristalização, estudo da cinética de polimerização, de decomposição, de cura, porcentagem de aditivos em polímeros, estabilidade térmica e oxidativa e grau de reticulação.

A temperatura de transição vítrea (T_g) de materiais semicristalinos ou com alto grau de cristalinidade é imperceptível por esta técnica^[37,38,39].

3.9.7 Densidade das Ligações Cruzadas e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio

Este método nos permite verificar as mudanças ocorridas na estrutura das moléculas poliméricas quando submetidas a uma dose de radiação, nos permitindo comparar a massa molar média entre ligações cruzadas (\bar{M}_c) e a densidade das ligações cruzadas (ν_e) conforme a equação 10:

$$\bar{M}_c = \frac{M_n}{(\nu_e M_n + 2)} \quad (10)$$

Como pode-se observar na equação 10, a massa molar média entre as ligações cruzadas (\bar{M}_c), é inversamente proporcional a densidade das ligações cruzadas (ν_e) que é baseada na teoria de Flory-Rehner e pode ser estimada pela equação 11^[31,40,41,42]:

$$\nu_e = - \left[\frac{\ln(1 - W_2) + W_2 + \chi W_2^2}{\bar{V}_1 \rho \left(W_2^{1/3} - \frac{W_2}{2} \right)} \right] \quad (11)$$

onde,

- ν_e é a densidade de ligações cruzadas
- ρ é a densidade do polímero
- W_2 é o volume reduzido (volume seco / volume inchado)
- \bar{V}_1 é o volume molar do solvente puro
- χ é o parâmetro de interação polímero-solvente

A porcentagem de intumescimento (%S) é calculada pela equação 12:

$$\%S = \left(\frac{W - W_0}{W_0} \right) \quad (12)$$

onde,

W é a massa final do corpo-de-prova

W_0 é a massa inicial do corpo-de-prova

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria-Prima Utilizada

Para execução desse trabalho, utilizaram-se corpos-de-prova injetados de poliamida 6.6 sem reforço de fibra de vidro com densidade de $1,14 \text{ g/cm}^3$ e reforçada com 30% de fibra de vidro com densidade de $1,36 \text{ g/cm}^3$ isentas de aditivos de proteção UV, antioxidantes ou termoestabilizantes, fornecidos pela Radici Plastics Ltda..

Os ensaios foram realizados em duas etapas:

Primeiro, foi feita a caracterização dos polímeros, determinando as propriedades mecânicas e térmicas dos mesmos sem radiação.

Segundo, foram irradiados os corpos-de-prova dos dois tipos de Poliamida com doses de 200, 300, 400, 500 e 600 kGy a uma taxa de dose de $22,61 \text{ kGy/s}$ no acelerador de elétrons tipo JOB 188 de energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de 0,1 a 25 mA, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP, e determinaram-se as propriedades mecânicas e térmicas de ambos polímeros irradiados.

As propriedades mecânicas, térmicas e químicas analisadas de ambos polímeros estudados foram:

- ❖ Resistência ao impacto Izod com entalhe seguindo a norma ASTM D 256^[43].
- ❖ Resistência à tração seguindo a norma ASTM D 638^[44].
- ❖ Resistência à flexão seguindo a norma ASTM D 790^[45].
- ❖ Flamabilidade seguindo a norma UL 94 (corpos-de-prova 3,05 mm)^[34].
- ❖ Fio incandescente de acordo com a norma NBR 6272/1980 (750°C, 850°C e 960°C) com corpos-de-prova de 3,00 mm de espessura^[36].
- ❖ Temperatura de fusão por DSC^[37,46].
- ❖ Densidade das ligações cruzadas e percentagem de intumescimento no equilíbrio de acordo com a norma ASTM D 3616-88^[41].

4.2 Caracterização das Amostras

Os ensaios mecânicos, de resistência ao fio incandescente e de intumescimento, foram realizados no laboratório de Controle de Qualidade da Radici Plastics Ltda..

Os ensaios de resistência à tração e de resistência à flexão foram executados na máquina universal de ensaios e célula de carga da marca Emic com escala de 0,01kgf e faixa de operação de 0,0 a 2000,0 kgf. Os corpos-de-prova irradiados e não irradiados para ambos os ensaios foram injetados de acordo com as normas ASTM que os regem (D 638 para tração e D 790 para flexão) e os testes feitos em estado de injeção, ou seja, com teor de umidade de 0,20% máximo. O controle dessa umidade é feito por pesagem dos corpos-de-prova assim que eles saem da injeção sem umidade. Caso na hora de realizar o ensaio, eles estejam com teor de umidade acima do máximo permitido para realização dos testes, os mesmos são colocados em estufa a 80°C até que seja alcançada a umidade desejada.

O ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe foi executado em aparelho de impacto da marca Emic com escala de 0,02 J e faixa de operação de 0,02 a 2,70 J. Os corpos-de-prova irradiados e não irradiados foram injetados de acordo com a norma ASTM D256 e os testes feitos em estado de injeção como nos testes de tração e flexão.

O ensaio de resistência ao fio incandescente foi realizado em equipamento fabricado pela própria Radici Plastics seguindo as especificações regidas pela norma NBR 6272.

Na Figura 5 mostra-se o aparelho utilizado para os ensaios de fio incandescente.

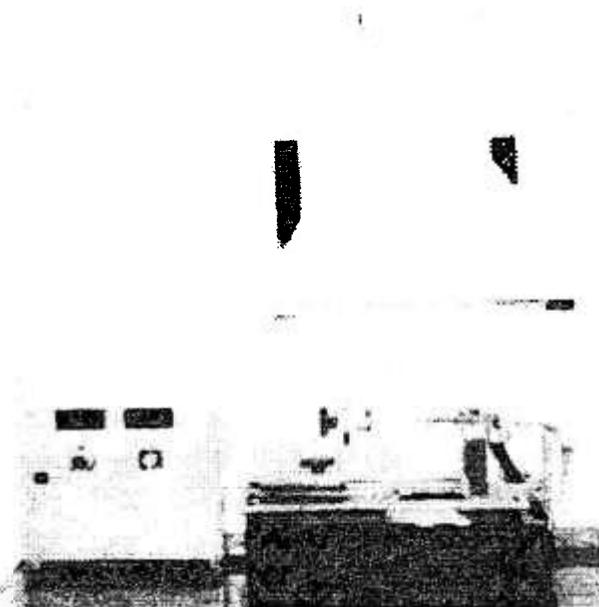


FIGURA 5 – Aparelho para teste de fio incandescente

O ensaio de intumescimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D3616-88. As amostras de poliamida 6.6 [$\delta = 12,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$] com e sem reforço de fibra de vidro irradiadas e não irradiadas foram colocadas em estufa a 50°C por 3 dias para eliminar a umidade das amostras medindo as suas massas e posteriormente imersas em ácido fórmico [$\delta = 13,6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$] por 72 h. Após esse período, o solvente foi removido e mediu-se as massas das amostras intumescidas. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente e na ausência de luz.

O ensaio de flamabilidade foi realizado no laboratório de Controle de Qualidade da empresa Plásticos Mueller Ltda., de acordo com a norma UL 94 em cabine de flamabilidade regida pela norma citada utilizando gás metano para

queima das amostras irradiadas e não irradiadas.

A temperatura de fusão dos materiais irradiados e não irradiados foram determinados por DSC em equipamento da marca Shimadzu DSC-50 no Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod com Entalhe

Na Tabela 5 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto izod com entalhe expresso pela média aritmética de três determinações de acordo com a norma que rege esse ensaio.

TABELA 5 – Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe da PA 6.6 sem reforço e com 30 % de fibra de vidro a diferentes doses

Dose de radiação (kGy)	Resistência ao impacto Izod (J/m ²)	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	50,00	95,45
200	36,90	73,23
300	40,00	65,23
400	34,31	66,31
500	26,47	70,52
600	24,26	64,45

Na Figura 6 é mostrada a curva de tendência da resistência ao impacto da PA 6.6 sem reforço onde se pode notar a queda da resistência ao impacto em função do aumento da dose absorvida pelo polímero.

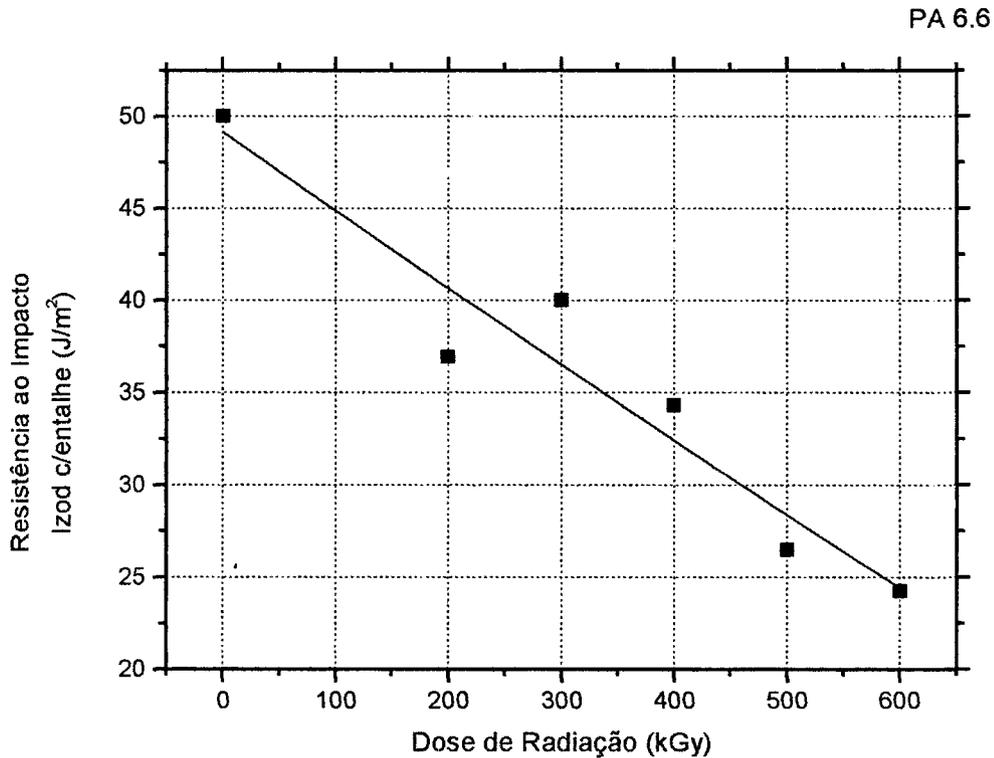


FIGURA 6 – Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA 6.6 sem reforço em função da dose

É mostrado na Figura 6 um decréscimo significativo na resistência ao impacto notadamente a partir de 400kGy. Esse aumento na fragilidade indica um enrijecimento e conseqüente perda na tenacidade do material sugerindo que a PA 6.6 poderá estar apresentando uma degradação.

Na Figura 7 é mostrada a curva de tendência da resistência ao impacto da PA 6.6 com 30% de fibra de vidro onde também se pode notar a queda da resistência ao impacto em função do aumento da dose absorvida pelo polímero, permanecendo praticamente constante após 300 kGy.

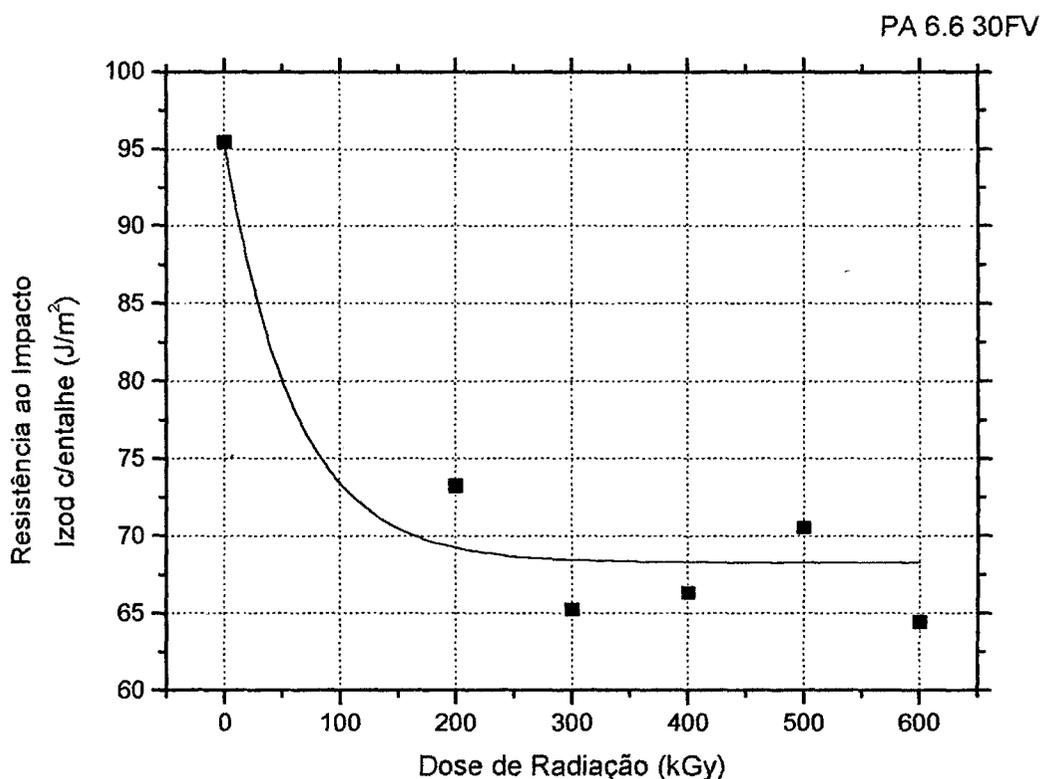


FIGURA 7 – Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA 6.6 com 30% FV em função da dose

Ao comparar as Figuras 6 e 7 observa-se uma queda na resistência ao impacto, no caso da poliamida 6.6 com 30% de fibra de vidro essa queda foi bem menor que na poliamida sem reforço. A fibra de vidro evitou uma queda maior na resistência ao impacto. Na poliamida sem reforço a queda máxima foi de 51,48% e na poliamida reforçada com 30% de fibra de vidro foi 32,47%.

É notado que a partir de 300 kGy, a resistência varia numa faixa pequena de 65 a 70 J/m².

5.2 Ensaio de Resistência à Tração

Na Tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração expresso pela média aritmética de cinco determinações de acordo com a norma que rege esse ensaio.

TABELA 6 – Resultados dos ensaios de resistência à tração da PA 6.6 sem reforço e com 30 % de fibra de vidro a diferentes doses

Dose de radiação (kGy)	Resistência à tração (MPa)	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	66,40	155,01
200	55,40	151,23
300	44,61	150,34
400	35,05	143,86
500	38,69	144,87
600	34,37	149,89

Na Figura 8 é mostrada a curva de tendência da resistência à tração da PA 6.6 sem reforço onde se pode notar a queda da resistência em função do aumento da dose absorvida pelo polímero.

PA 6.6

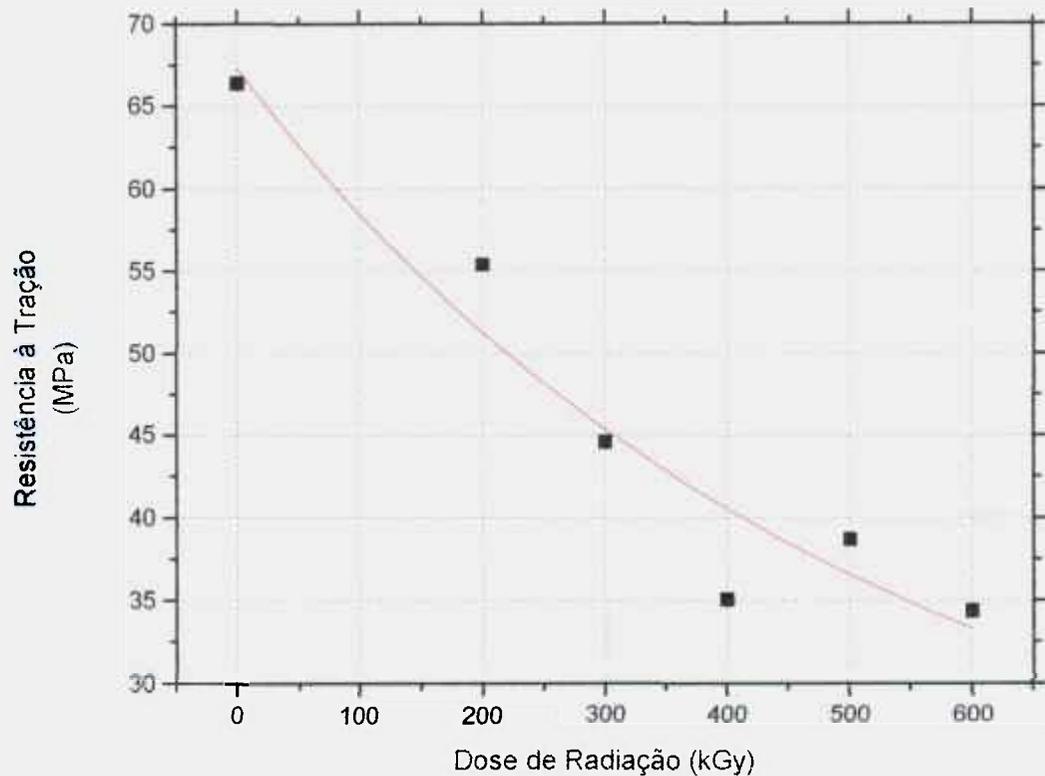


FIGURA 8 – Resistência à tração da PA 6.6 sem reforço em função da dose

A queda na resistência à tração mostrada na Figura 8 é muito significativa a partir da dose de 300kGy. Esse resultado sugere que a PA 6.6 sem reforço pode estar apresentando uma degradação.

Na Figura 9 é mostrada a curva de tendência da resistência à tração da PA 6.6 com 30% de fibra de vidro onde se pode também notar a queda da resistência em função do aumento da dose absorvida pelo polímero.

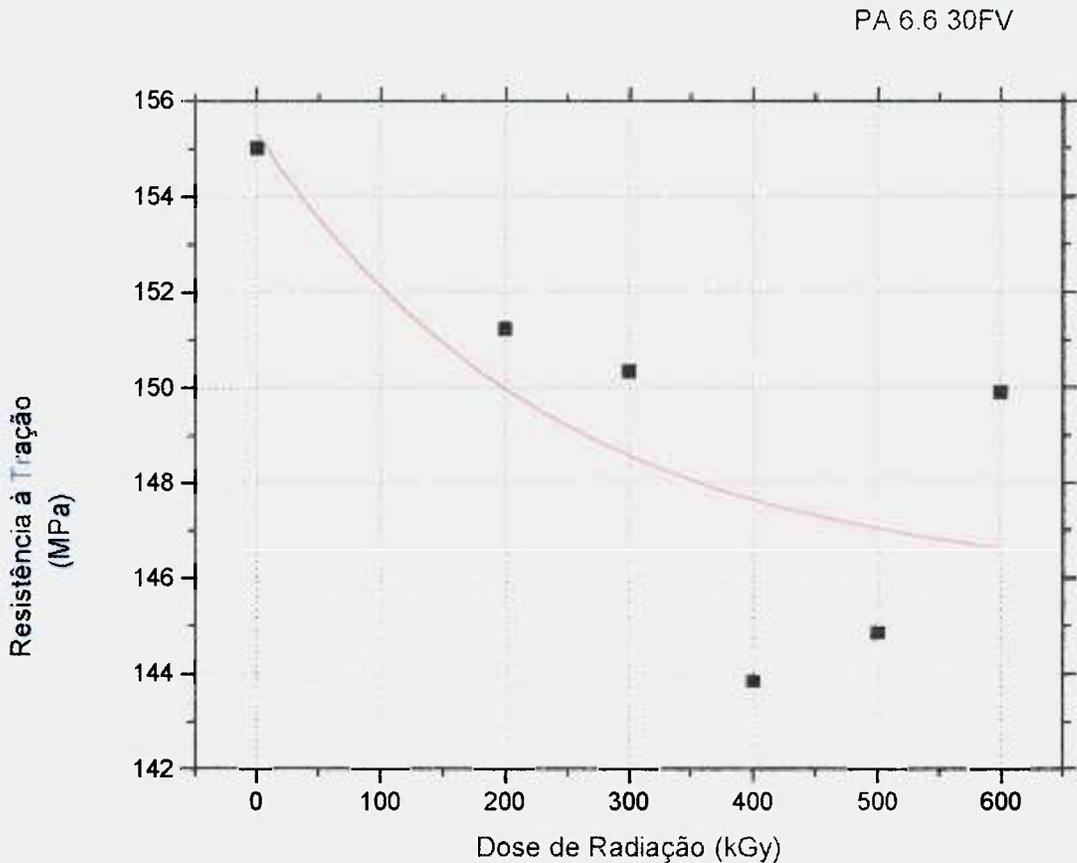


FIGURA 9 – Resistência à tração da PA 6.6 com 30% FV em função da dose

Apesar de ser mostrado na Figura 9 uma queda na resistência à tração da poliamida 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro, essa queda foi pequena, principalmente quando comparado à poliamida 6.6 sem reforço, 7,2% de variação em relação à medida mais baixa (400 kGy), sendo que na dose de 300 kGy a variação foi de 3%. Esta variação está dentro das tolerâncias estabelecidas pelas indústrias de polimerização para materiais sem aditivos especiais.

5.3 Ensaio de Resistência à Flexão

Na Tabela 7 apresenta-se os resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão expresso pela média aritmética de 5 determinações de acordo com a norma que rege esse ensaio.

TABELA 7 – Resultados dos ensaios de resistência à flexão da PA 6.6 sem reforço e com 30 % de fibra de vidro a diferentes doses

Dose de radiação (kGy)	Resistência à flexão (MPa)	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	77,50	195,13
200	90,92	201,25
300	95,01	200,95
400	94,25	198,07
500	95,11	198,56
600	95,11	197,23

Na Figura 10 mostra-se a curva de tendência da resistência à flexão da PA 6.6 sem reforço onde se pode notar o aumento da resistência em função do aumento da dose absorvida pelo polímero.

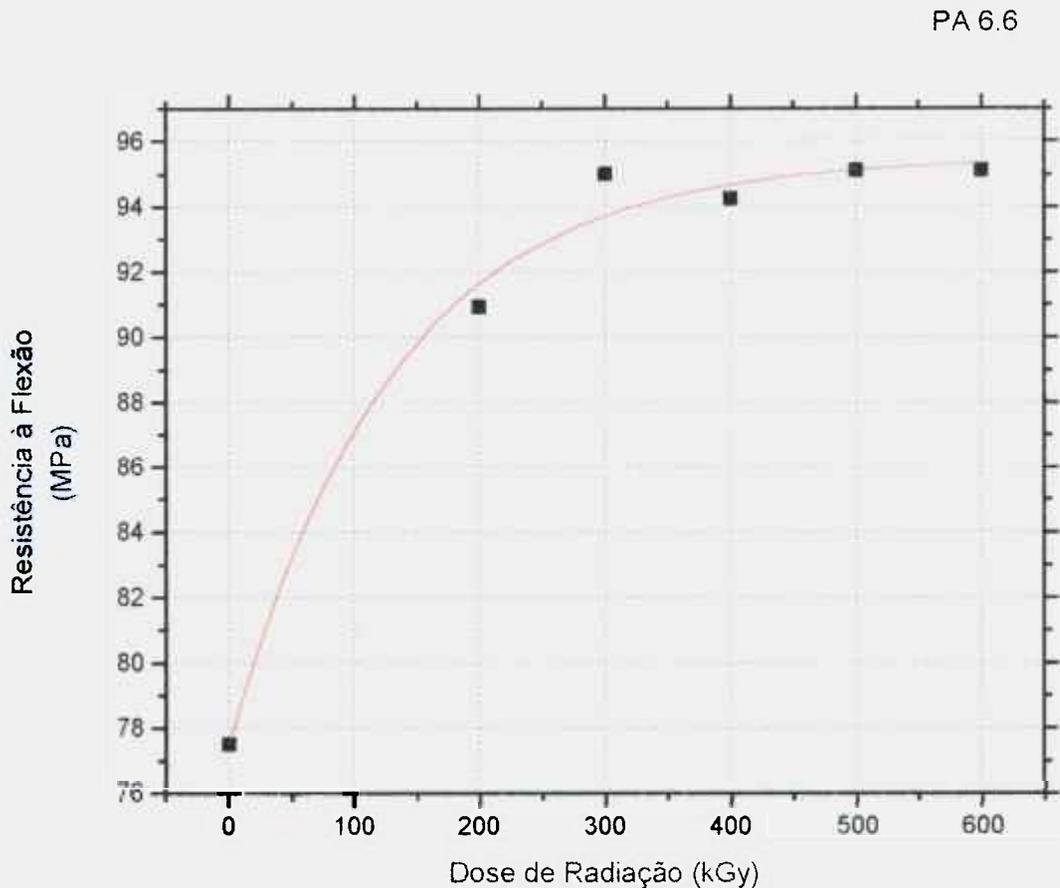


FIGURA 10 – resistência à flexão da PA 6.6 sem reforço em função da dose

É mostrado na Figura 10 um aumento na ordem de 22,7% na resistência à flexão, aumento esse que indica uma rigidez severa do polímero em função da dose absorvida sugerindo que a PA 6.6 sem reforço poderia estar apresentando uma degradação.

Na Figura 11 mostra-se a curva de tendência da resistência à flexão da PA 6.6 com 30% de fibra de vidro onde se pode notar o aumento da resistência à flexão em função do aumento da dose absorvida pelo polímero. A partir de 300 kGy há uma queda na resistência mas ainda assim acima da resistência à flexão do material sem irradiar.

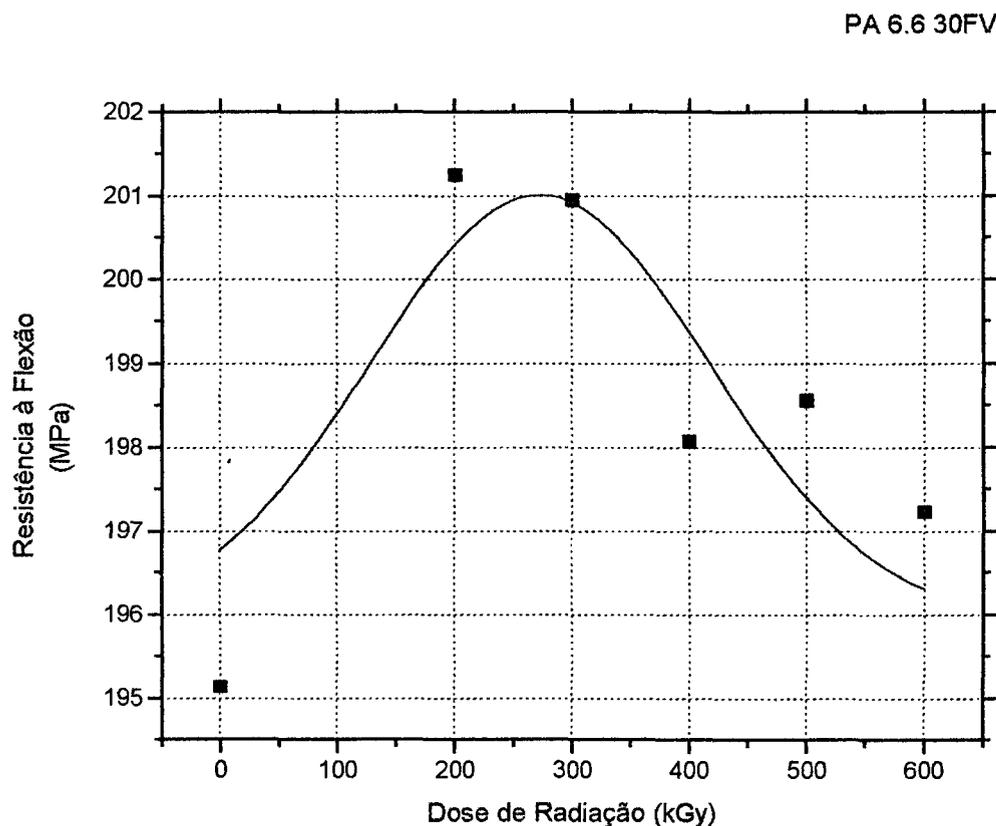


FIGURA 11 – Resistência à flexão da PA 6.6 com 30% FV em função da dose

A variação na resistência à flexão da poliamida 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro mostrada na Figura 11 é muito pequena, 3,3% de variação para a resistência máxima na dose de 200 kGy. Esta variação está também dentro dos padrões fixados pela indústria.

Ao comparar os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados nos corpos-de-prova da PA 6.6 sem reforço irradiados com os não irradiados, à medida que aumenta-se a dose, diminui a resistência à tração e ao impacto,

acompanhadas de um aumento na resistência à flexão. Isso significa que o material tornou-se mais rígido e frágil perdendo tenacidade, característica importante nas poliamidas, sugerindo degradação do polímero [30,47].

No caso da PA 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro, repetiu-se o mesmo perfil da PA 6.6 sem reforço, porém o decréscimo nas propriedades mecânicas não foi tão acentuado chegando em alguns casos a ficar dentro do desvio padrão de alguns fabricantes, como o ocorrido na resistência à tração e resistência à flexão. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos para a PA 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro irradiada, podem ser considerados bons principalmente quando comparados com a mesma classe de material sem irradiar mas com aditivos antinflama, que têm suas propriedades de resistência mecânica severamente comprometidas.

De acordo com as Figuras 12 e 13 pode-se perceber claramente que a mudança nas propriedades mecânicas é acompanhada de uma forte mudança na cor da PA natural, quer seja reforçada ou não. Normalmente em condições de trabalho, uma mudança de cor (amarelecimento) provocada por um aquecimento excessivo ou pela exposição à radiação ultravioleta (intempéries) [30], acontecem mudanças estruturais parecidas com as obtidas pela radiação por elétrons, ou seja, há uma queda na tenacidade do polímero aumentando a sua fragilidade, que é associada à degradação do polímero [5,10,30].

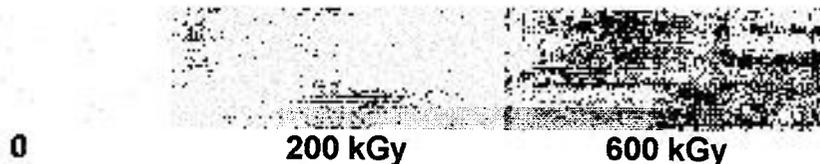


FIGURA 12 – Coloração das amostras de PA 6.6 sem irradiar e irradiadas com 200 e 600 kGy



FIGURA 13 – Coloração das amostras de PA 6.6 com 30% FV sem irradiar e irradiadas com 200 e 600 kGy

5.4 Ensaio de Flamabilidade UL 94

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de flamabilidade UL 94 realizados em 5 corpos-de-prova por ensaio, com duas ignições em cada, deixando a chama em contato com a amostra por 10 s, afastando-a em seguida obedecendo aos critérios apresentados na Tabela 4 do item 3.9.5.

TABELA 8 – Resultados dos ensaios de flamabilidade UL 94 da PA 6.6 sem reforço e com 30% de fibra de vidro a diferentes doses

Dose de radiação (kGy)	Flamabilidade UL 94	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	V-2	HB
200	V-2	HB
300	V-2	HB
400	V-2	HB
500	V-2	HB
600	V-2	HB

Comparando os resultados de flamabilidade das amostras de PA 6.6 sem reforço com as de PA 6.6 com 30% de fibra de vidro, em ambos os casos, elas mantiveram o padrão esperado para polímeros desta natureza, quer sejam nas amostras irradiadas ou não.

5.5 Ensaios de Resistência ao Fio Incandescente

Na Tabela 9 apresentam-se os resultados dos ensaios de fio incandescente, dos dois tipos de poliamida 6.6 estudadas submetidas a diferentes doses de radiação.

TABELA 9 – Resultados dos ensaios de fio incandescente da PA 6.6 sem reforço e com 30% de fibra de vidro a diferentes doses

Dose de radiação (kGy)	Fio incandescente (°C)					
	PA 6.6			PA 6.6 30% FV		
	750	850	960	750	850	960
0	R	NR	NR	R	NR	NR
200	R	NR	NR	R	R	R
300	R	NR	NR	R	R	R
400	R	NR	NR	R	R	R
500	NR	NR	NR	R	R	R
600	NR	NR	NR	R	R	R

Obs: R (resiste), NR (não resiste).

No ensaio de fio incandescente, de um modo geral, foi possível constatar que a irradiação da PA 6.6 sem reforço não melhora suas propriedades de resistências térmicas, indicando que a partir de uma certa dose (500 e 600 kGy), o polímero perde propriedades em relação ao sem irradiar, indicando um aumento da degradação do polímero [24,26,30].

É necessário ressaltar, que mesmo em polímeros aditivados com a finalidade de aumentar suas propriedades térmicas, também sofrem perdas importantes nas suas propriedades de resistência mecânica [5,9]. Com relação a PA 6.6 com 30% de fibra de vidro irradiada, a sua melhora foi muito grande, o que nos leva a acreditar que de alguma forma a radiação interage com a fibra de vidro, ou possivelmente com o agente de silanização da fibra (processo que as fibras de vidro sofrem para ter melhor adesão no polímero) [9].

Esta melhora na propriedade de resistência ao fio incandescente da PA 6.6 com 30% de fibra de vidro merece um estudo mais detalhado porque como já foi mencionado, nos processos químicos convencionais também há perdas significativas de propriedades mecânicas [5], além de ser muito difícil conseguir esta resistência térmica, obrigando aos formuladores lançarem mão de aditivos que entram em quantidades elevadas na sua elaboração, sendo muito caros e geralmente agressivos ao meio ambiente, o que acarreta um valor agregado muito alto ao produto.

5.6 Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial

Por meio dessa técnica foi determinada a temperatura de fusão da PA 6.6 sem reforço e reforçada com 30% de fibra de vidro, irradiadas e sem irradiar.

Na Tabela 10 apresentam-se as temperaturas de fusão da PA 6.6 sem reforço e reforçada com 30% de fibra de vidro irradiadas e sem irradiar, obtidas nos ensaios de DSC.

TABELA 10 – Resultados da temperatura de fusão da PA 6.6 sem reforço e com 30% de fibra de vidro a diferentes doses

Dose de radiação (kGy)	Temperatura de fusão (°C) DSC	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	264,34	252,49
200	260,08	241,94
300	257,64	239,47
400	256,36	236,03
500	253,83	233,76
600	252,18	233,96

Nas Figuras 14 e 15 são mostradas as curvas de tendência dos resultados obtidos nos ensaios de DSC das PA 6.6 sem reforço e reforçadas com 30% de fibra de vidro.

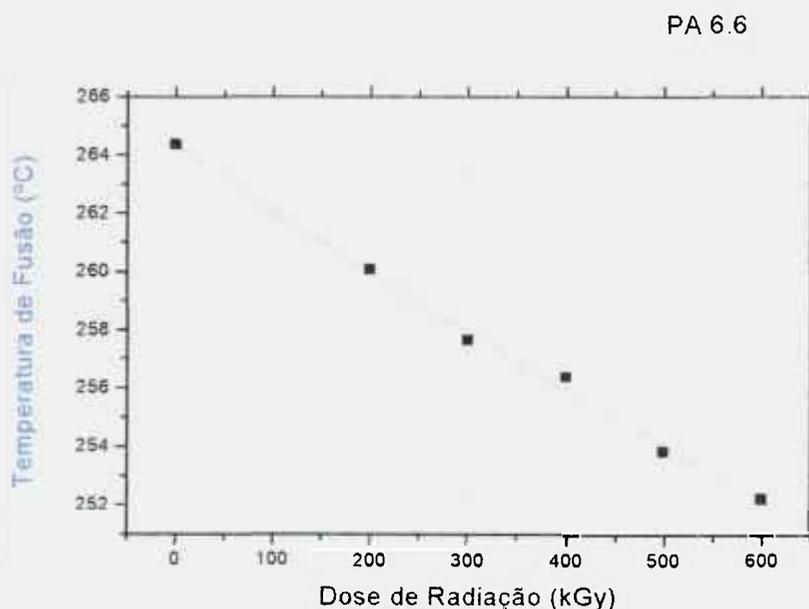


FIGURA 14 – Curva de tendência da temperatura de fusão da PA 6.6 sem reforço em função da dose

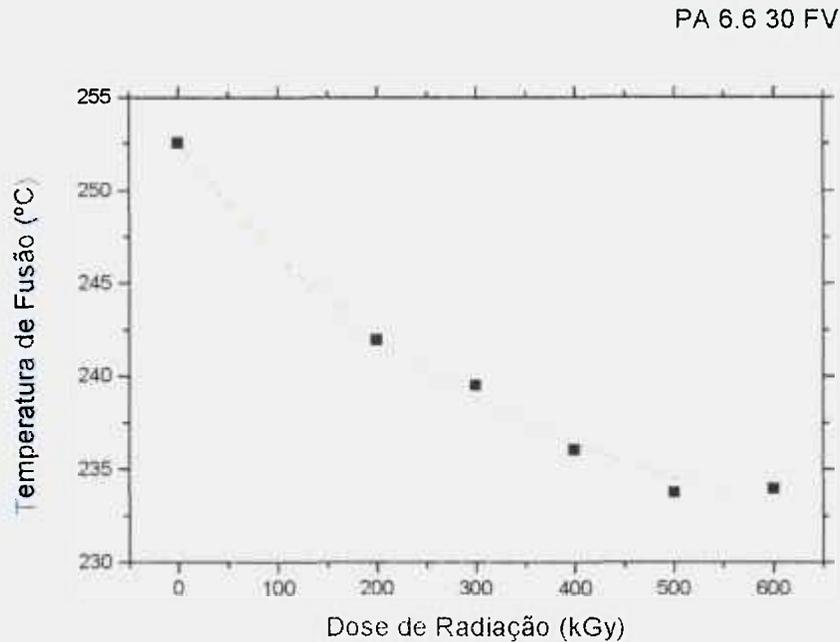


FIGURA 15 – Curva de tendência da temperatura de fusão da PA 6.6 com 30% FV em função da dose

É importante notar que na PA 6.6 sem reforço de fibra de vidro, apesar da diminuição na sua temperatura de fusão em função do aumento da dose de radiação, de acordo com o catálogo do fabricante deste polímero ^[20,48], estes valores mantiveram-se dentro das tolerâncias estabelecidas para as aplicações de alto desempenho técnico.

Na PA 6.6 reforçado com 30% de fibra de vidro a diminuição da temperatura de fusão em função do aumento da dose de irradiação foi maior, ficando muito próxima da temperatura de fusão de um copolímero de PA 6.6/PA 6 que está na faixa de 230 a 235°C.

5.7 Determinação da Densidade das Ligações Cruzadas e Percentagem de Intumescimento no Equilíbrio

Nas Tabelas 11, 12 e 13 apresentam-se a massa molar média (\bar{M}_c) entre pontos de entrecruzamento, a densidade das ligações cruzadas (v_c) e a percentagem de intumescimento no equilíbrio (%S), resultados esses obtidos a partir dos experimentos de imersão em ácido fórmico realizados em amostras de PA 6.6 sem reforço e da PA 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro irradiadas e não irradiadas.

TABELA 11 – Resultados da massa molar média entre pontos de entrecruzamento em função da dose a que foram submetidas as amostras de PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 reforçadas com 30% de fibra de vidro

Dose de radiação (kGy)	Massa molar média (\bar{M}_c) – (g/mol)	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	69,54	38,76
200	92,76	4376,37
300	4901,96	11030,22
400	12359,90	7807,62
500	12350,25	6257,82
600	12217,17	5365,38

TABELA 12 – Resultados da densidade das ligações cruzadas em função da dose a que foram submetidas as amostras de PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 reforçadas com 30% de fibra de vidro

Dose de radiação (kGy)	Densidade das ligações cruzadas (V_c - mol/g)	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	0,014300000	0,02572000
200	0,010700000	0,00014850
300	0,000124000	0,00001066
400	0,000000907	0,00004808
500	0,000000970	0,00007980
600	0,000001853	0,00010638

TABELA 13 – Resultados da percentagem de intumescimento no equilíbrio em função da dose a que foram submetidas as amostras de PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 reforçadas com 30% de fibra de vidro

Dose de radiação (kGy)	Percentagem de intumescimento no equilíbrio (% S)	
	PA 6.6	PA 6.6 30% FV
0	-86,62	-62,15
200	-83,69	90,66
300	3220,22	878,53
400	2574,10	409,12
500	2464,24	350,10
600	1758,81	321,71

Nas Figuras 16 e 17 mostram-se as curvas de tendência das massas molares das Pa 6.6 e PA 6.6 com 30% FV irradiadas e não irradiadas. Nas Figuras 18 e 19 mostram-se as curvas de tendência das densidades das ligações cruzadas da PA 6.6 e PA 6.6 com 30% FV irradiadas e não irradiadas. Na Figura 20 mostra-se a curva das percentagens de intumescimento no equilíbrio da PA 6.6 e PA 6.6 com 30% FV irradiadas e não irradiadas.

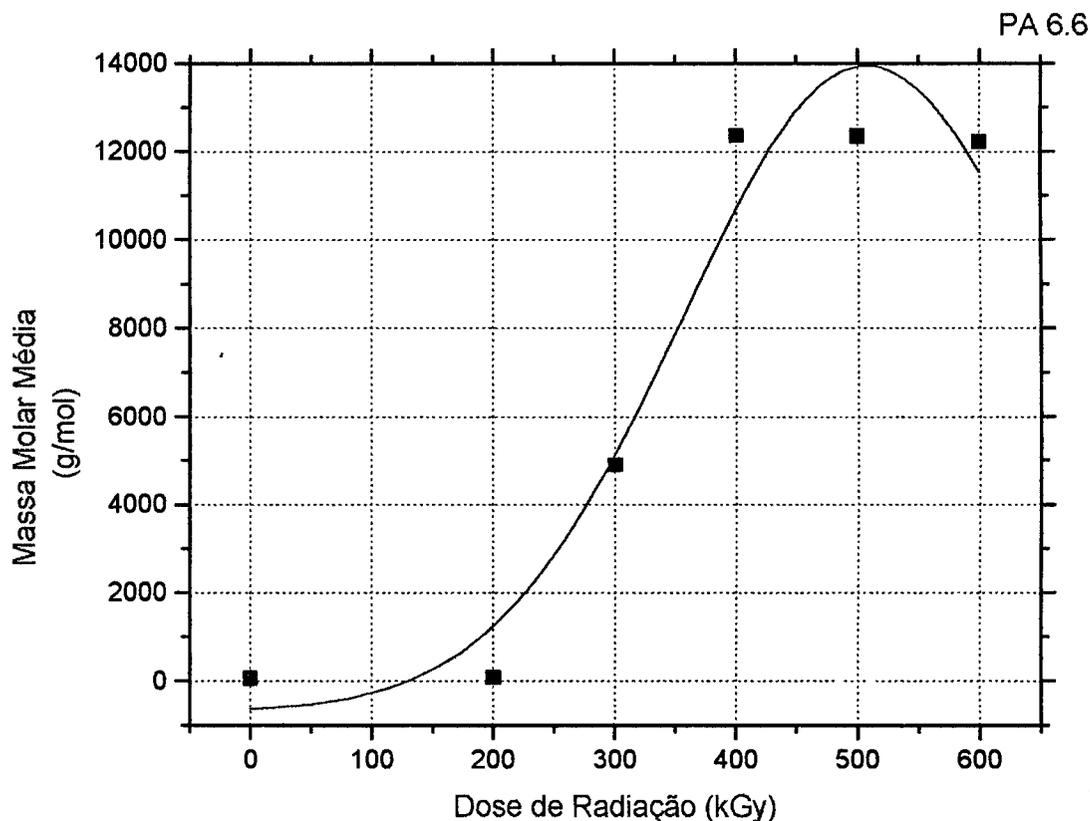


FIGURA 16 – Curva de tendência das massas molares da PA 6.6 sem reforço em função da dose de radiação aplicada

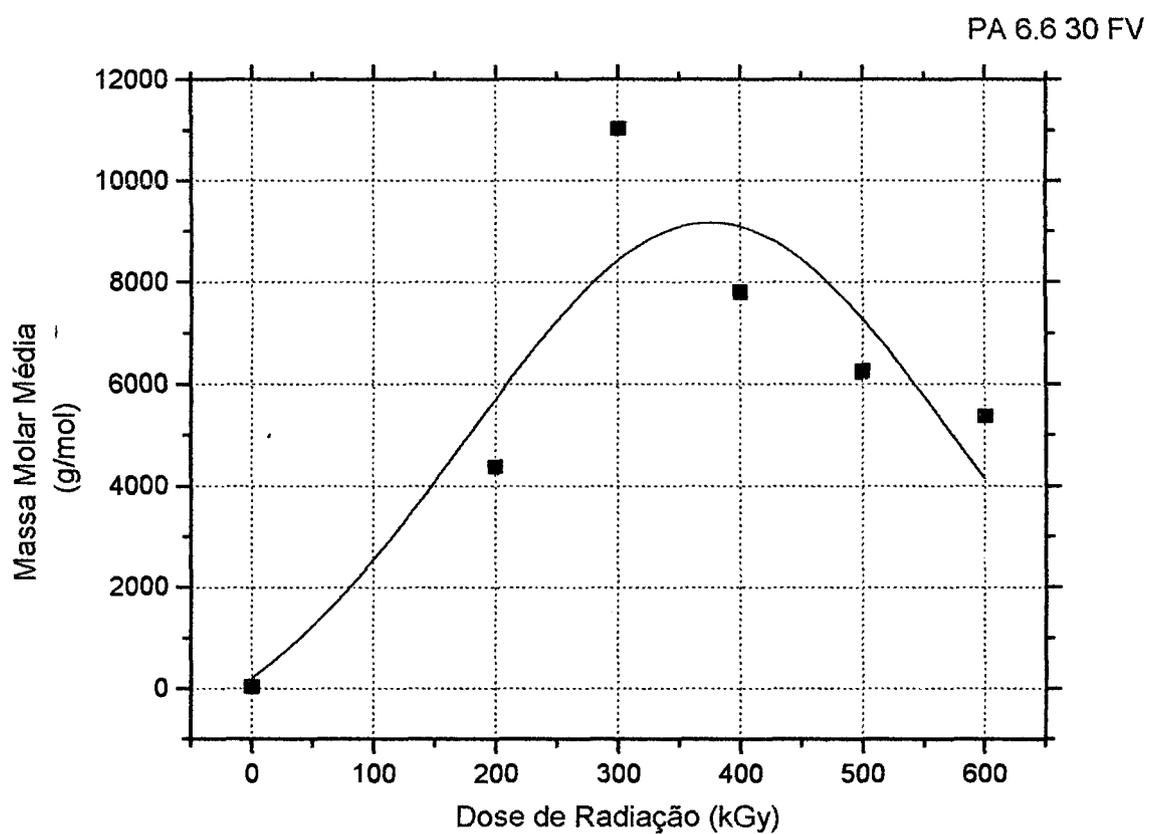


FIGURA 17 – Curva de tendência das massas molares da PA 6.6 com 30% FV em função da dose de radiação aplicada

PA 6.6

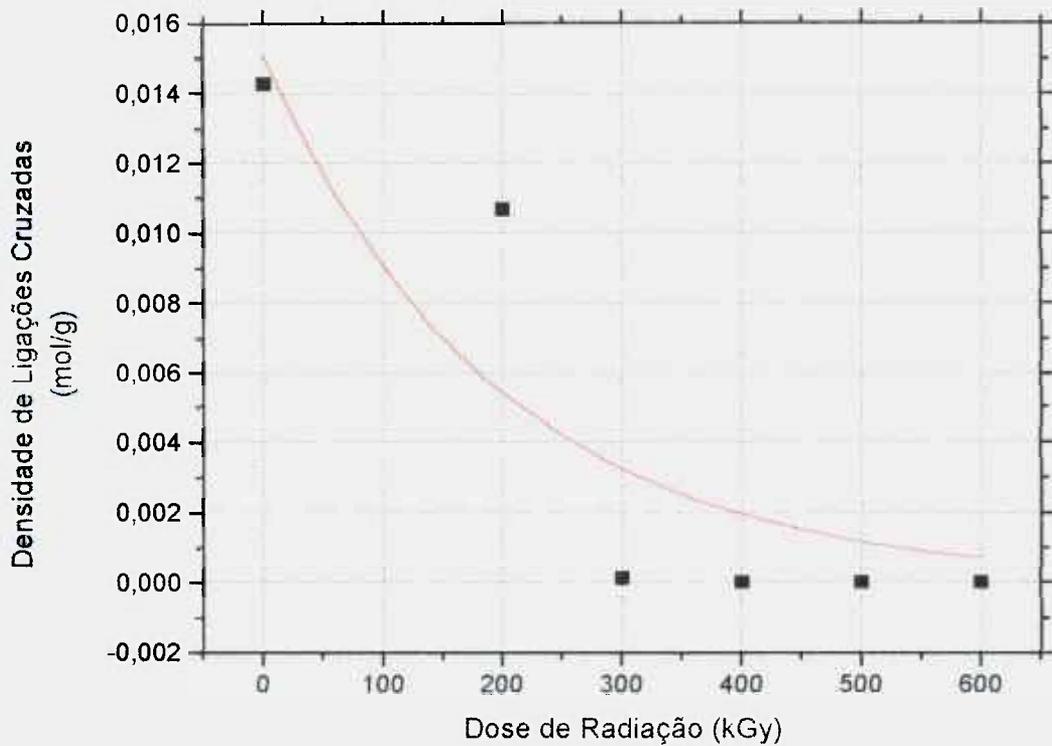


FIGURA 18 – Curva de tendência das densidades das ligações cruzadas da PA 6.6 sem reforço em função da dose de radiação aplicada

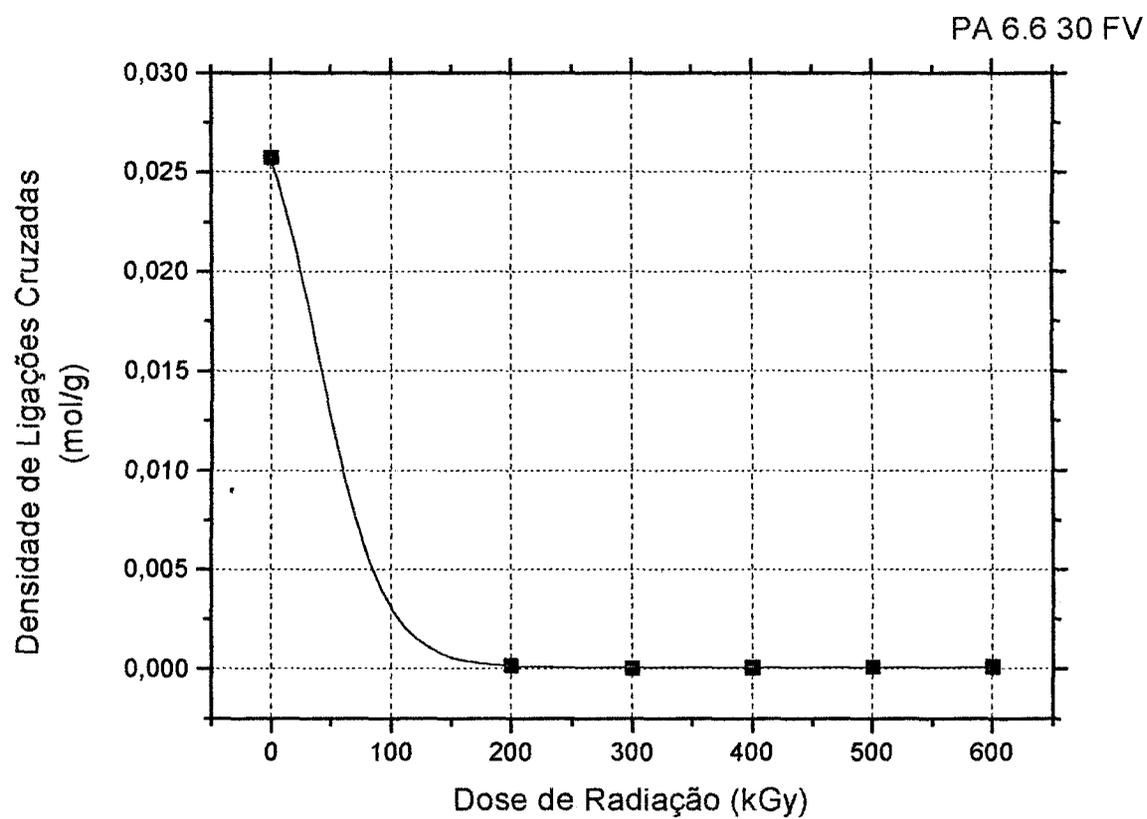


FIGURA 19 – Curva de tendência das densidades das ligações cruzadas da PA 6.6 com 30% FV em função da dose de radiação aplicada

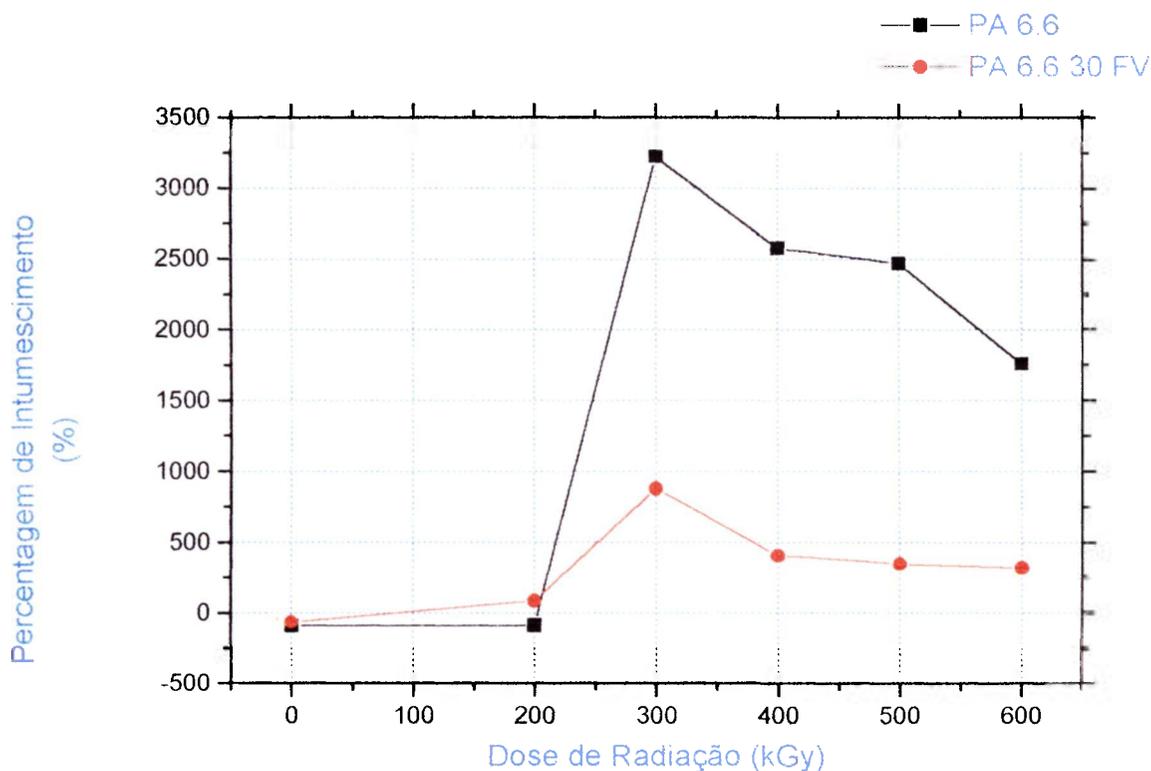


FIGURA 20 – Curvas das porcentagens de intumescimento da PA 6.6 sem reforço e PA 6.6 com 30% FV

De acordo com as Figuras 18 e 19 observa-se um decréscimo na densidade das ligações cruzadas das PA 6.6 e PA 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro enquanto que nas Figuras 16 e 17 observa-se um aumento na massa molar média entre pontos de entrecruzamento que indica o aumento da reticulação à medida que a dose de radiação aumenta.

De acordo com a Figura 20 é mostrado que à medida que aumenta a reticulação do polímero, cai a sua porcentagem de intumescimento ou seja, conforme aumentam as ligações cruzadas, menos ácido é absorvido pelo polímero o que é bastante coerente com os resultados experimentais obtidos.

Nas Figuras 21 e 22 são mostradas as fotos tiradas de corpos-de-prova de PA 6.6 e PA 6.6 reforçado com 30% de fibra de vidro irradiadas e não irradiadas com diferentes doses de radiação, antes e após 72 horas de imersão em ácido fórmico.

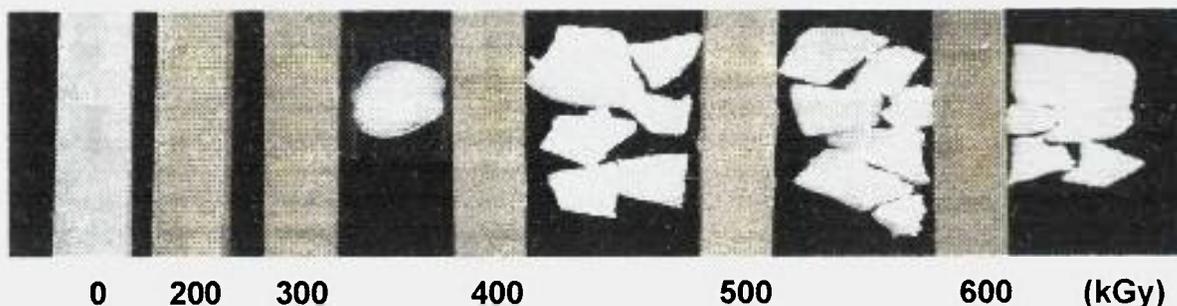


FIGURA 21 – Foto dos corpos-de-prova de PA 6.6 sem reforço não irradiado e irradiados a diferentes doses após 72h de imersão em ácido fórmico

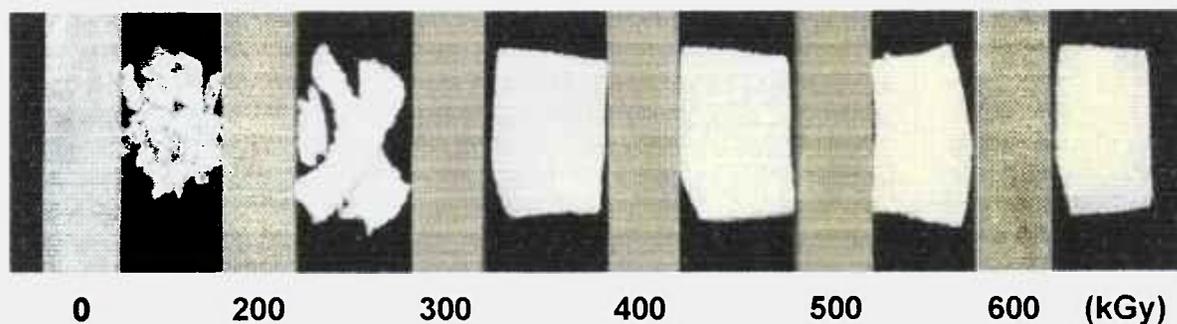


FIGURA 22 – Foto dos corpos-de-prova de PA 6.6 com 30% FV não irradiados e irradiados a diferentes doses após 72h de imersão em ácido fórmico

Como se pode observar, os corpos-de-prova de PA 6.6 sem reforço de fibra de vidro, sem irradiar e irradiado com 200 kGy, dissolveram-se completamente. O corpo-de-prova irradiado com 300 kGy se transformou em um gel de cor branca enquanto que os irradiados com 400, 500 e 600 kGy se transformaram num sólido quebradiço de cor branca. Conforme os dados experimentais, pode-se concluir que houve reticulação a partir da dose aplicada de 300 kGy.

O corpo-de-prova de PA 6.6 sem irradiar dissolveu-se completamente

ficando apenas a fibra de vidro que não se dissolveu no ácido fórmico. A partir de 200 kGy já pode-se constatar uma resistência ao ácido fórmico pois este não se dissolveu completamente. Já a partir de 300 kGy a resistência ao ácido fórmico foi muito maior. Neste caso, em função da fibra de vidro presente no polímero, nota-se que a radiação permitiu uma interação maior entre a fibra e o polímero.

6. CONCLUSÕES

- ❖ A radiação ionizante provoca alterações significativas na poliamida 6.6 sem reforço de fibra de vidro diminuindo a sua resistência mecânica sugerindo uma predominância da degradação do polímero.
- ❖ A poliamida 6.6 sem reforço de fibra de vidro não apresentou nenhuma melhoria na resistência à flamabilidade e na resistência ao fio incandescente quando submetidas a diferentes doses de radiação.
- ❖ A poliamida 6.6 sem reforço de fibra de vidro quando irradiadas com doses a partir de 300 kGy diminui a sua solubilidade em ácido fórmico após 72 h de imersão.
- ❖ A poliamida 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro tem suas propriedades mecânicas reduzidas, porém, em proporções bastante razoáveis quando comparado com a mesma classe de polímeros aditivados com antichamas.
- ❖ A poliamida 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro irradiada teve desempenho surpreendente na resistência ao fio incandescente sugerindo que de alguma forma a irradiação interage com a fibra de vidro e o polímero.
- ❖ A poliamida 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro irradiada com doses acima de 200 kGy tem diminuída a sua solubilidade em ácido fórmico após 72 h de imersão aumentando a reticulação do polímero.
- ❖ A dose mais adequada para irradiar a poliamida 6.6 e poliamida 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro seria acima de 300 kGy.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ❖ Utilização das técnicas MEV ou MIT para estudar a interação da fibra de vidro com o polímero, irradiando as amostras a diferentes doses e submetidas à fratura.
- ❖ Estudo da resistência da PA 6.6 com 30% FV frente a diversos solventes após irradiação.
- ❖ Resistência à hidrólise da PA 6.6 com 30% FV.
- ❖ Cálculo de densidade, viscosidade e resistividade volumétrica.
- ❖ Irradiação dos grãos de PA 6.6 sem reforço e reforçada com 30% de fibra de vidro submetidas a diferentes doses de radiação e verificar o seu desempenho no processamento por injeção e medir as suas propriedades mecânicas.
- ❖ Medir a Tg por análise Termogravimétrica da PA 6.6 após a irradiação a diferentes doses.
- ❖ Estudo da percentagem de cristalinidade por DSC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REVISTA DO PLÁSTICO – Artigo Especial “**Panela de Pressão**”, Editora Definição Ltda., ano 38, n. 450, maio 2000.
- [2] PLÁSTICO INDUSTRIAL, **Dana Amplia Produção de Autopeças em Termoplásticos no Brasil**, Aranda Editora Técnica Cultural Ltda., ano II, n. 18, fevereiro 2000.
- [3] KOHAN, M. I., **Nylon Plastics**, Willey Interscience, New York, 1973.
- [4] RADICI NOVACIPS, **Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents**, Bergamo, Italy, 2001.
- [5] ASCIUTTI, S. A., Apostila **Poliamida 6 e 6.6, Produção e Transformação**, Petronyl, 1997.
- [6] RADICI NOVACIPS, **Range of Materials (ISO)**, 2000.
- [7] YAMASAKI, M. C. R.; REIS, R. V. V.; ARAÚJO, E. P., **Efeitos Químicos das Radiações Ionizantes Gama e Feixe de Elétrons em Polímeros**. In: 1º Congresso Brasileiro de Polímeros, Novembro, 05-07, 1991, São Paulo – SP. Anais... São Paulo: ABPol, v.1, p.305-309, 1991.
- [8] BOLT, R. O. and CARROL, J. G., **Radiation Effects on Organic Materials**, New York, Academic Pr., 1963.
- [9] WIEBECK H.; HARADA, J.; SANTOS, P. A.; OLIVEIRA, K. S., **PMT – 5848 Plásticos de Engenharia**, São Paulo, 2001.

[10] SAECHTLING, H., **Manuale delle Materie Plastiche**, Tecniche Nuove, Edizione Italiana, Milano, 1996.

[11] **The Macrogalleria** – <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>, setembro, 2002.

[12] NELSON, W. E., **Nylon Plastic Technology**, London, The Plastics and Rubber Institute, 1976.

[13] MANO, E. B., **Polímeros como materiais de engenharia**, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1991.

[14] ALFREY, T.; GURNEE, E. F., **Polímeros Orgânicos**, Brasil, Editora Edgard Blücher Ltda, 1971.

[15] **Modern Plastics Encyclopedia**, Mc Graw Hill, New York, 1986/1987.

[16] HARADA, J., **Curso Polímeros para Embalagens**, Brasil, Associação Brasileira de Polímeros, 2001.

[17] PLÁSTICO INDUSTRIAL, **Propriedades de barreira definem os limites de aplicação dos filmes plásticos**, Aranda Editora Técnica Cultural Ltda., ano II, n. 20, abril 2000.

[18] RADICI PLASTICS, **Polyamides film grade**, Bergamo, Italy, 2001.

[19] Catálogo Rhodia Engineering Plastics Inc, 2000.

[20] Catálogo da Radiciplastics Ltda, 2002.

- [21] BILLMEYER, F. W., **Textbook of polymer science**, New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [22] BRYDSON, J. A., **Plastics Materials**, USA, Van Nostrand Reinhold Co., 2.ed, 1970.
- [23] SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J., **An introduction to radiation chemistry**, New York, John Wiley & Sons, 1990.
- [24] CLOUGH, R. L.; SHALABY, S. W., **Radiation Effects on Polymers**, Washington, D. C., American Chemical Society, 1991.
- [25] **Encyclopedia of Polymer Science Engineering**, v.13, 1988.
- [26] KIRCHER, J. F.; BOWMAN, R. E.; **Effects of Radiation on Materials and Components**, USA, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1964.
- [27] CHAPIRO, A., Radiation induced polymerization, **Radiat. Phys. Chem.**, v. 14, p. 101-106, 1979.
- [28] O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, D. F., **Principles of radiation chemistry**, London: E. Arnold, 1970.
- [29] CLEGG, D. W. and A. A. COLLYER, A. A., **Irradiation Effects on Polymers**, London, Elsevier Applied Science, 1991.
- [30] SCHNABEL, W.; **Polymer Degradation**, USA, New York, Macmillan Publishing Co., Inc., 1981.

- [31] EVORA, M. C. C., **Estudo do Efeito da Radiação sobre a Poliamida-6 Reciclada**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.
- [32] **ALL – UNION Conference on Radiation Chemistry**, USA, Consultants Bureau, Inc., 1959.
- [33] MARTUSCELLI, E.; MARCHETTA, C.; NICOLAIS, L.; **Future Trends in Polymer Science and Technology**, USA, Pennsylvania, Technomic Publishing Company, Inc., 1987.
- [34] SHAH, V., **Handbook of plastics Testing Technology**, USA, A Wiley-Interscience publication, 1983.
- [35] KOHAN, M. I., **Engineered materials handbook**, New York, ASM International, 1988.
- [36] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6272, **Determinação da Resistência ao Calor Anormal, ao Fogo e à Corrente de Fuga**, Brasil, 1980.
- [37] KÄMPF, G., **Characterization of Plastics by Physical Methods**, USA; Macmillan Publishing Company Inc., 1986.
- [38] SCHULTZ, J.; **Polymer Materials Science**, New Jersey, Prentice – Hall, Inc., 1974.
- [39] FELISBERTI, M. I., **Caracterização de Blendas Poliméricas através de Análise Térmica e Termomecânica**, Unicamp/IQ – São Paulo, Associação Brasileira de Polímeros, 1998.

- [40] FLORY, P. J.; REHNER, J. Jr., **J. Chem. Phys.**, v.11, p. 512, 1943.
- [41] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **Annual Book of Standard**, (ASTM D 3616).
- [42] DOYTCHEVA, M.; DOTCHEVA, D., John Wiley & sons, p. 2299 – 2307, 1997.
- [43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **Standard test for impact properties of plastics**, (ASTM D 256).
- [44] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **Standard test for tensile properties of plastics**, (ASTM D 638).
- [45] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **Standard test for flexural properties of plastics**, (ASTM D 790).
- [46] KRAUSE, A.; LANGE, A.; EZRIN, M., **Plastics Analysis Guide**, USA, Macmillan Publishing Company Inc., 1983.
- [47] MARK, J. E.; EISENBERG, A., **Physical properties of polymers**, Washington, D. C., ACS Professional Reference Book, 1993.