

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA POLIAMIDA 11 E DA POLIAMIDA 6 EM  
DIFERENTES ESTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO

Gabriela de Oliveira Maciel

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<sup>ª</sup>. Marysilvia Ferreira, D.Sc.

---

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

---

Prof<sup>ª</sup>. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré , D.Sc.

---

Eng. Carlos Alberto Duarte Lemos, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2005

MACIEL, GABRIELA DE OLIVEIRA

Avaliação Comparativa da Poliamida 11 e da  
Poliamida 6 em Diferentes Estágios de  
Envelhecimento [Rio de Janeiro] 2005

XIV, 91 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

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

"Posso não concordar com uma só palavra do que dizeis, mas defenderei até a morte vosso direito de dizê-lo".

*Voltaire*

"No fim tudo dá certo, se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim".

*Fernando Sabino*

"A morte do homem começa no instante em que ele desiste de aprender".

*Albino Teixeira*

"Investir em conhecimentos rende sempre melhores juros".

*Benjamin Franklin*

Dedico este trabalho ao grande amor da minha vida, Luciano, aos meus avós, Pirandy e Therezinha, a minha afilhada, Lalá, a minha prima Lívia e a minha Tia Patrícia. Amo muito vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço acima de tudo a Deus, não só pela tese, mas por tudo na minha vida.

Ao meu “namorado”, Luciano, pelo amor, companheirismo e incentivo nos diversos momentos.

Aos meus pais, por terem me proporcionado uma boa educação que possibilitou a realização desse sonho.

Aos meus avós, Pirandy e Therezinha, pelo amor, carinho e pelo apoio, que foram fundamentais para que esse sonho se tornasse possível.

A minha tia Patrícia pela amizade, amor, conselhos e acima de tudo por ter me acolhido como sua “filha”.

A toda minha família, Tio Osmar, Lívia, Laís, Tio Orestes, Tia Fran, Vitinho, Tio Renato, Érica, Maurício, Júlia, que de alguma forma contribuíram para a realização desse sonho.

Ao meu sogro, Tio Hugo, a minha sogra, Tia Liamar e a Lissandro por terem me acolhido na família e me tratado com muito carinho.

As minhas amigas de sempre, Carol, Rachel e Lilinha, que sempre estiveram do meu lado. Aos amigos do Luciano que se tornaram meus também, Carlos Eduardo “Jameli”, Dudu “Magé”, Bruno “Juninho”, Rodrigo “Negão” e Gisélia Ouriques. Aos “achincalhados”, principalmente ao Chris e a Lívia.

Aos meus orientadores, Célio Albano e Marysilvia Ferreira, pela motivação, pela competência em repassar os seus conhecimentos e pela liberdade de trabalho que me deram sabendo opinar decisivamente nas horas certas.

Aos amigos feitos aqui, Marcelo e Marília, Ledjane, Gerominho, Emanuel, Vanderlei, Fernando, Taísinha, Michele, Camila e Mariana Brum.

Ao pessoal do Laboratório de Polímeros, Luiz, Michele, Rodrigo (“Laje”), Carlos Eduardo (“Cadu”), e principalmente ao João que trabalhou junto comigo em todas as etapas da tese e acabou se tornando um amigo.

A professora Bluma Guenther Soares do Instituto de Macromoléculas pelo apoio e pelas idéias, ao professor Hélio Salim do Instituto de Física pela ajuda nas análises de difração e ao professor Murilo do Programa de Engenharia Oceânica.

## **AGRADECIMENTOS**

A Beth do Laboratório de Membranas do PEQ pelas análises de DSC, ao Ricardo do Núcleo de Catálise do PEQ pelas análises TGA e DRX, ao professor Ricardo Tadeu Lopes do PEN pelas análises de DRX, ao aluno de doutorado, Jakson, do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do PEQ pelas análises de SEC, ao Robson do Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM pelos ensaios de tração, ao pessoal do Laboratório de Análises de Imagens pela ajuda na hora de manipular o microscópio ótico, ao Laboratório de Microscopia Eletrônica pelas análises, ao professor Bastian pelo empréstimo temporário dos Banhos, a Suzana do Laboratório de Corrosão pelas medições de pH e pela água destilada e ao Leonardo do Laboratório de Cerâmicos pelas ajuda nos trabalhos braçais.

Aos coordenadores e professores do PRH-35 que acreditaram no meu potencial, e me proporcionaram um grande aprendizado.

A Cássia, secretária do PRH-35, que está sempre disposta a ajudar e informar os aspectos burocráticos.

A ANP e a FINEP pelo apoio financeiro.

A CAPES pela concessão de uma bolsa de estudos durante os meus primeiros meses de curso.

A Braskem S.A. e a empresa Mazzaferro pelos materiais utilizados no trabalho.

À UFRJ e ao PEMM / COPPE que me receberam e me deram a oportunidade de realizar este curso.

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 COMPARATIVA DA POLIAMIDA 11 E DA POLIAMIDA 6 EM  
DIFERENTES ESTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO

Gabriela de Oliveira Maciel

Outubro/2005

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa  
Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Dutos flexíveis, usados no transporte submarino de petróleo, possuem em sua maioria uma camada de revestimento interno de poliamida 11, material termoplástico de excelentes propriedades e alto custo, responsável por manter a estanqueidade da linha. Este material, por estar em contato com o fluido corrente e sofrer a ação de gradientes de temperatura que podem superar os estabelecidos pelo fabricante, fica sujeito à degradação e conseqüente fragilização mecânica. Buscando uma alternativa à poliamida 11, estudou-se o material comparativamente a poliamida 6, material nacional e mais barato. Variações estruturais e propriedades mecânicas de ambos os materiais foram avaliadas em diferentes estágios de envelhecimento.

Palavras-Chave: dutos flexíveis, poliamida; envelhecimento, tração.

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

COMPARATIVE EVALUATION OF POLYAMIDE 11 AND POLYAMIDE 6 IN  
DIFERENTS STAGES OF AGEING

Gabriela de Oliveira Maciel

October/2005

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa

Célio Albano da Costa Neto

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Flexible pipes for offshore oil transportation are formed by several structural metallic layers coated by at least one polymeric layer of polyamide 11, a thermoplastic material of excellent mechanical properties but high cost. Since this layer is in direct contact with the transported fluid and subjected to temperature gradients that sometimes overcomes the recommended limit, it may experience degradation processes that will result in mechanical embrittlement. Looking for alternative materials in substitution to polyamide 11, polyamide 6, was studied. This material has the advantage of being cheaper and produced in Brazil. Structural variations and mechanical properties of both materials were evaluated in different degradation stages.

Keywords: flexible pipes, polyamide, ageing, tensile test.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 DUTOS FLEXÍVES	3
2.2 APLICAÇÕES DE DUTOS FLEXÍVEIS	4
2.3 RISERS FLEXÍVES	4
2.4 POLIAMIDAS	7
2.5 POLIAMIDA 11	11
2.5.1 ESTRUTURA CRISTALINA	12
2.5.2 ENVELHECIMENTO	14
2.5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	22
2.6 POLIAMIDA 6	25
2.6.1 ESTRUTURA CRISTALINA	26
2.6.2 ENVELHECIMENTO	28
2.6.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 MATERIAIS	35
3.1.1 POLIAMIDAS	35
3.1.2 MEIOS DE ENVELHECIMENTO	35
3.2 MÉTODOS	35
3.2.1 CURVAS DE GANHO DE MASSA	35
3.2.2 ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO	36
3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	37
3.2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	37
3.2.3.2 ANÁLISE DA ESTRUTURA SUPERFICIAL	38

## SUMÁRIO

3.2.3.3	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)	39
3.2.3.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	39
3.2.3.5	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	40
3.2.3.6	ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO	40
3.2.4	EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA CRISTALINA	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	GANHO DE MASSA	44
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	46
4.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	46
4.2.2	ANÁLISE DA ESTRUTURA SUPERFICIAL	50
4.2.3	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (SEC)	53
4.2.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	57
4.2.5	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	60
4.2.6	ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO	65
4.3	EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA CRISTALINA	72
5.	CONCLUSÕES	74
6.	SUGESTÕES	75
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
	ANEXO I	82
	ANEXO II	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Produção de óleo, condensado e LGN no Brasil. Distribuição por profundidade d'água (Petrobrás, 2003).	1
Figura 1.2	Unidade flutuante e seus dutos flexíveis (Souza, 2002).	1
Figura 1.3	Tipo de linha flexível (Vilas, 2005).	2
Figura 2.1	Exemplo de configuração com <i>flowlines</i> e <i>risers</i> (Rocha, 1997).	3
Figura 2.2	<i>Riser</i> Rígido (Lima, 2002).	5
Figura 2.3	Carretel típico de armazenamento de <i>risers</i> flexíveis (Souza, 2002).	5
Figura 2.4	Embarcação usada no lançamento de <i>risers</i> flexíveis (Marco, 2002).	6
Figura 2.5	<i>Riser</i> não-aderente de parede lisa (Vilas, 2005).	7
Figura 2.6	<i>Riser</i> flexível não-aderente de parede rugosa típico (Vilas, 2005).	7
Figura 2.7	Estrutura da poliamida 6,6.	7
Figura 2.8	Policondensação de diaminas e ácidos dicarboxílicos (Moore e Kline, 1984).	8
Figura 2.9	Policondensação de ácidos carboxílicos $\omega$ -aminos (Moore e Kline, 1984).	8
Figura 2.10	Reação do tipo abertura de anel (Miles e Breston, 1965).	8
Figura 2.11	Absorção de água das poliamidas em função de n (Domininghaus, 1993).	10
Figura 2.12	Estrutura simplificada da poliamida 11 (Ladik, 2001).	11
Figura 2.13	Representação da célula $\alpha$ -triclínica da poliamida 11 (Jolly <i>et al.</i> , 2002).	12
Figura 2.14	Diagrama relacionando a estrutura cristalina às condições de processamento da poliamida 11 (Zhang <i>et al.</i> , 2001).	13
Figura 2.15	Difração de raios-x para filmes de poliamida 11 (forma cristalina $\alpha$ -triclínica) estirados a diferentes temperaturas (Zhang <i>et al.</i> , 2001).	13
Figura 2.16	Difração de raios-x para filmes de poliamida 11 (forma cristalina pseudo-hexagonal $\delta'$ ) estirados a diferentes temperaturas (Zhang <i>et al.</i> , 2001).	14
Figura 2.17	Absorção de água a pH=7 para filmes de poliamida 11 (Espessura = 2 mm) (a) entre 53°C e 80°C (b) entre 90°C e 120°C (Serpe <i>et al.</i> , 1997).	15

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.18	Absorção de água para filmes de poliamida 11 (Espessura = 0,6 mm) à 90°C em função do pH (Serpe <i>et al.</i> , 1997).	16
Figura 2.19	Absorção de água para poliamida 11 (Espessura = 1 mm) à 120°C e pH=4 (Serpe <i>et al.</i> , 1997).	16
Figura 2.20	Índice de Polidispersividade versus $M_n$ durante o envelhecimento em água a pH 2, 120°C e a pH 4, 120°C (Chaupt <i>et al.</i> , 1998).	17
Figura 2.21	Curva de SEC para poliamida 11 em função do tempo de envelhecimento em água (a) pH 2, 90°C e (b) alta viscosidade, pH 4, 120°C (Chaupt <i>et al.</i> , 1998).	17
Figura 2.22	Varição da massa molecular (a) em função do pH, a 90°C e (b) em função da temperatura, em pH 4 (Chaupt <i>et al.</i> , 1998).	18
Figura 2.23	Reação de hidrólise e polimerização (Meyer <i>et al.</i> , 2002).	19
Figura 2.24	Varição do peso molecular em função do tempo de envelhecimento para poliamida 11 com diferentes pesos moleculares iniciais em pH 7 (Meyer <i>et al.</i> , 2002).	20
Figura 2.25	Evolução do peso molecular médio de amostras de poliamida 11 envelhecidas em diferentes misturas de óleo/água (% massa) à 140°C (Jacques <i>et al.</i> , 2002).	22
Figura 2.26	Gráfico de tensão versus alongação à temperatura ambiente para a poliamida 11 (Liu <i>et al.</i> , 2003).	22
Figura 2.27	Tensão de ruptura ( $S_{ut}$ ) nas temperaturas de -40°C, 23°C e a 100°C (Garrel <i>et al.</i> , 2003).	23
Figura 2.28	Transição dúctil-frágil em função da queda de peso molecular (Groves, 2001).	24
Figura 2.29	Curvas de tensão versus deformação para a poliamida 11 plastificada e parcialmente deplastificada (Werth <i>et al.</i> , 2002).	25
Figura 2.30	Estrutura simplificada da poliamida 6	25
Figura 2.31	Desenho esquemático das ligações do tipo pontes de hidrogênio dentro das estruturas cristalina $\alpha$ e $\gamma$ da poliamida 6 (Fornes e Paul, 2003).	26
Figura 2.32	DRX da poliamida 6 (forma cristalina $\alpha$ -monoclínica) em diferentes temperaturas (Murthy <i>et al.</i> , 1991).	27
Figura 2.33	DRX da poliamida 6 ( $\gamma$ -monoclínica ou pseudo-hexagonal) em diferentes temperaturas (Ramesh <i>et al.</i> , 2001).	28

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.34	Curva de absorção de água para a poliamida 6,6 (Bergeret <i>et al.</i> , 2001).	29
Figura 2.35	Tipos de molécula de água absorvida pela poliamida 6 (Puffr e Sebenda <i>et al.</i> , 1967).	29
Figura 2.36	Curva de SEC para poliamida 6 em função do tempo de envelhecimento (Chaupt <i>et al.</i> , 1998).	30
Figura 2.37	Produtos da degradação térmica da poliamida 6 na presença de um grupo nucleofílico (Davis <i>et al.</i> , 2003).	31
Figura 2.38	Curva de Tensão versus deformação para a poliamida 6 para um taxa de deformação de 0,51 cm/mim (Cho <i>et al.</i> , 2001).	32
Figura 2.39	Curva de tensão versus deformação para a poliamida 6 para um taxa de deformação de 5,08 cm/mim (Cho <i>et al.</i> , 2001).	32
Figura 2.40	Variação do módulo de elasticidade com a umidade para filmes de poliamida 6 e de copolímeros (Murthy <i>et al.</i> 2003).	33
Figura 2.41	Curva tensão versus deformação para corpos de prova de poliamida 6. (1) Secos à 100°C durante 24 horas no vácuo; (2) Condicionados em um ambiente com 60% de umidade relativa e (3) Mergulhados em água destilada durante 8 dias (Galeski <i>et al.</i> , 1988).	33
Figura 3.1	Banho-maria Quimis modelo Q334-18	36
Figura 3.2	Cálculo da variável $\beta_{1/2}$ . (a) Linha base não-linear, (b) Subtração linha base e cálculo da intensidade máxima, (c) Coordenadas no eixo x e (d) Subtração das coordenadas e valor de $\beta_{1/2}$	38
Figura 3.3	Cálculo das variáveis $T_1$ , $T_2$ e $T_p$ . (a) Linha reta de referência e (b) Reta acompanhando a inclinação de cada parte do pico	40
Figura 3.4	Geometria do corpo de prova usado para o ensaio de tração	41
Figura 3.5	Fotografia dos corpos de prova injetados pela empresa Mazzaferro	41
Figura 3.6	Máquina de ensaio de tração utilizada - EMIC DL 10000	41
Figura 3.7	Interface do programa para o cálculo do módulo de elasticidade	42
Figura 4.1	Curvas de ganho de massa percentual em água e em óleo para cada poliamida em função do tempo.	45
Figura 4.2	Difratogramas em função do tempo de envelhecimento.	47
Figura 4.3	Difratogramas em função do tempo de envelhecimento em água com ênfase no pico principal.	47

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.4	Evolução dos valores de $\beta_{1/2}$ em função do tempo de envelhecimento.	48
Figura 4.5	Evolução morfológica da superfície das amostras de poliamida 11.	50
Figura 4.6	Evolução morfológica da superfície das amostras de poliamida 6.	51
Figura 4.7	Imagens de MEV para a poliamida 6 envelhecida em água.	51
Figura 4.8	Variação dimensional dos corpos de prova de tração envelhecidos durante 14 dias.	53
Figura 4.9	SEC em função do tempo de envelhecimento.	54
Figura 4.10	Variação dos valores de $M_w$ e da polidispersividade em função do tempo de envelhecimento.	55
Figura 4.11	Gráficos de TGA em função do tempo de envelhecimento.	59
Figura 4.12	Variação dos valores de $T_{pico}$ em função do tempo de envelhecimento.	60
Figura 4.13	Gráficos de DSC em função do tempo de envelhecimento.	63
Figura 4.14	Curvas tensão versus deformação em função do tempo de envelhecimento.	66
Figura 4.15	Comparação na variação dos valores de E e de $\sigma_M$ em função do tempo de envelhecimento em água.	69
Figura 4.16	Comparação na variação dos valores de E e de $\sigma_M$ em função do tempo de envelhecimento em óleo.	71
Figura 4.17	Difratogramas em função da temperatura.	72
Figura 4.18	Evolução dos valores de $\beta_{1/2}$ em função da temperatura.	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Faixas de aplicação de linhas flexíveis (Lima, 2002).	4
Tabela 2.2	Tipos de poliamidas (Domininghaus, 1993).	9
Tabela 2.3	Varição de algumas propriedades das poliamidas com n (Rosen, 1993).	10
Tabela 2.4	Propriedades mecânicas das blendas de PEE e poliamida 11 (Koulouri <i>et al.</i> , 1996).	23
Tabela 2.5	Propriedades mecânicas da poliamida 6 (Cho <i>et al.</i> , 2001).	31
Tabela 2.6	Propriedades mecânicas da poliamida 6 em várias condições de recozimento (“ <i>annealing</i> ”) (Ramazani <i>et al.</i> , 2005).	34
Tabela 4.1	Varição de massa obtida para as poliamidas 11 e 6 em água e em óleo.	44
Tabela 4.2	Valores de $\beta_{1/2}$ calculados em função do tempo de envelhecimento.	48
Tabela 4.3	Varição dimensional dos corpos de prova.	52
Tabela 4.4	Resultados de SEC em função do tempo de envelhecimento.	54
Tabela 4.5	Resultados das análises de TGA em função do tempo de envelhecimento.	59
Tabela 4.6	Resultados das análises de DSC em função do tempo de envelhecimento.	61
Tabela 4.7	Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento / Velocidade de carregamento: 5 mm/mim.	66
Tabela 4.8	Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento / Velocidade de carregamento: 50 mm/mim.	67
Tabela 4.9	Valores das $\beta_{1/2}$ calculados em função da temperatura.	72

## 1. INTRODUÇÃO

Cerca de 67% do petróleo nacional é produzido por poços situados em águas profundas e ultraprofundas (Figura 1.1), onde são utilizadas plantas de processo baseadas em sistemas flutuantes de produção. O sucesso desta concepção se deve principalmente à utilização de um tipo especial de duto flexível, denominado riser flexível, capaz de acompanhar o grande deslocamento destes sistemas (Souza, 2002). A Figura 1.2 mostra esquematicamente uma unidade flutuante e seus dutos flexíveis.

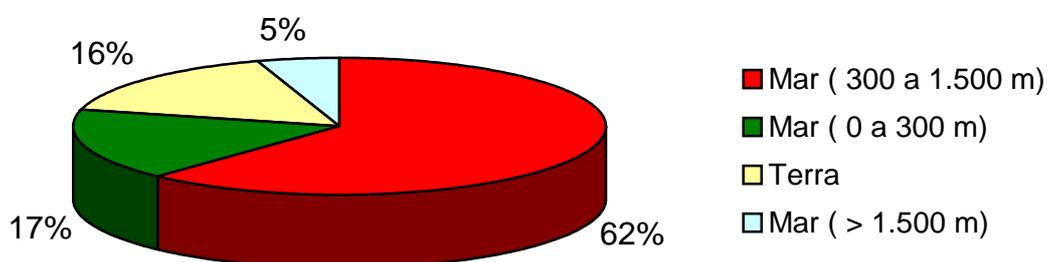


Figura 1.1 – Produção de óleo, condensado e LGN no Brasil. Distribuição por profundidade d'água (Petrobrás, 2003).



Figura 1.2 – Unidade flutuante e seus dutos flexíveis (Souza, 2002).

As linhas flexíveis se compõem de uma superposição de camadas poliméricas e de camadas metálicas espiraladas, sendo as camadas metálicas responsáveis pela resistência à ação dos diversos carregamentos mecânicos a que a linha flexível é

---

submetida ao longo da sua vida útil (Souza, 1999). A Figura 1.3 apresenta um tipo de linha flexível.

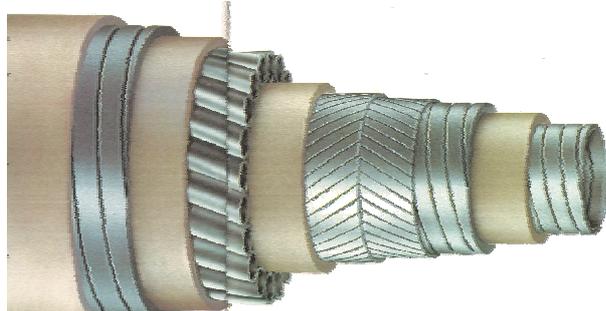


Figura 1.3 – Tipo de linha flexível (Vilas, 2005).

As camadas poliméricas dos dutos flexíveis têm a função de conferir estanqueidade, resistência à corrosão marinha, baixa rigidez à flexão e a redução de atrito entre as camadas metálicas (Costa, 2003).

A camada polimérica mais interna fica em contato direto com o fluido transportado, e tem como função principal manter a estanqueidade da linha. Utiliza-se para a fabricação desta camada, termoplástico tipo poliamida 11 (Costa, 2003).

A camada polimérica interna é projetada para duração de 20 anos sob condições normais de operação de transporte de óleo pesado (petróleo). Contudo o aumento da produção demanda muitas vezes, uma exportação acelerada, obtida pela diminuição da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura, que muitas vezes ultrapassa o limite de operação recomendado para a linha.

Cabe ressaltar que a poliamida 11 é um material importado e, conseqüentemente, de custo elevado. Em contrapartida, um outro tipo de poliamida, a poliamida 6, é amplamente fabricada no Brasil e sua utilização como substituta da poliamida 11, pode significar expressiva economia, além da conveniência de se possuir um material alternativo para as mesmas funções.

Devido a esses fatores, o presente trabalho tem como objetivo avaliar como a poliamida 11 e a poliamida 6 são afetadas por fluidos transportados.

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DUTOS FLEXÍVES

Os dutos flexíveis inicialmente desenvolvidos pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) em 1960 foram introduzidos pela primeira vez no mercado em 1972 e até 1991 foram instalados cerca de 2.300 km de linhas em todo mundo (Vignoles, 2002). Atualmente a Petrobrás é a maior usuária mundial, com cerca de 2.500 km de dutos de aplicação *offshore* instalados nos campos produtores nacionais.

Linhas flexíveis e cabos umbilicais são estruturas compostas sobrepostas ou concêntricas, dispostas em um arranjo helicoidal que proporciona uma baixa rigidez à flexão. Esse arranjo possibilita à linha flexível ou ao umbilical alcançar um raio de curvatura muito menor que uma estrutura rígida. Um duto ou linha flexível apresenta rigidez de flexão aproximadamente 100 vezes menor que um duto rígido e rigidez axial aproximadamente 10 vezes menor (Vignoles, 2002).

As linhas flexíveis, quanto ao uso, podem ser classificadas em estáticas ou dinâmicas. As linhas estáticas assentadas no fundo do mar para escoamento de óleo ou injeção de água são conhecidas como *flowlines*. Estas linhas estáticas se conectam a linhas dinâmicas que ligam o fundo do mar aos mais diversos tipos de sistemas flutuantes e são conhecidas como *risers* (Souza, 1999). A Figura 2.1 mostra um exemplo de configuração com *flowlines* e *risers*.

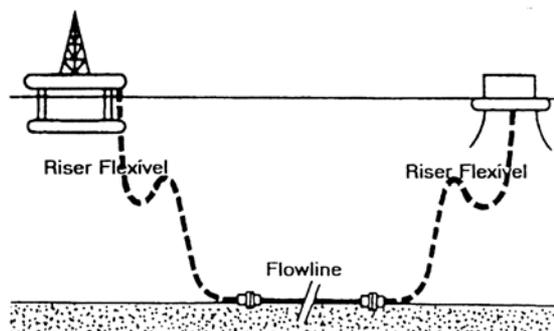


Figura 2.1 - Exemplo de configuração com *flowlines* e *risers* (Rocha, 1997).

As linhas flexíveis são atualmente fabricadas, principalmente, pela *Technip* (França) e sua subsidiária *Flexibrás* (Brasil), pela *Wellstream* (Estados Unidos) e pela *NKT* (Dinamarca). As faixas de aplicação destas linhas podem ser observadas na Tabela 2.1 (Lima, 2002).

Tabela 2.1 - Faixas de aplicação de linhas flexíveis (Lima, 2002).

Diâmetro nominal (polegadas)	Pressão de trabalho (bar)	Peso vazio (kgf/m)	Raio de curvatura mínimo (m)
2,5	138	14,4	0,66
4,0	207 - 690	21,8 - 77,2	0,91 - 1,16
6,0	138 - 517	41,3 - 109,4	1,3 - 1,5
8,0	138 - 345	56,9 - 148,5	1,7 - 2,0
10,0	103 - 310	82,5 - 208,0	2,1 - 2,3
12,0	69 - 172	72,1 - 106,0	2,4 - 2,55
16,0	52	162,0	3,3

## 2.2 APLICAÇÕES DE DUTOS FLEXÍVEIS

De um modo geral, nos arranjos típicos, os dutos flexíveis são utilizados em:

- Linhas de captação ou de fluxo (*flowlines*), conectando cabeças de poços (*wellhead*), *templates*, ou terminais de carga às plataformas de produção. As linhas de fluxo têm comprimento entre 1 a 5 km, com diâmetros internos entre 100 e 200 mm;
- Linhas de produção (*risers*) que conectam instalações submarinas aos equipamentos de produção acima da água. Também se inclui sistema combinado com dutos flexíveis utilizados como linhas de transferência dos dutos rígidos às plataformas flutuantes;
- Linhas de transferência (*jumper lines*): linhas entre plataformas fixas e flutuantes;
- Mangueiras de carga para terminais de carga fora da costa. Estas mangueiras são utilizadas como conexões temporárias entre petroleiros de transporte e de armazenamento ou com bóias de carga;
- Linhas de serviço com diâmetro pequeno, tais como *kill line*, *chokline*, umbilicais, etc e;
- Tubos de perfuração: com a utilização de motores *downhole*, dutos flexíveis também podem ser utilizados como tubos de perfuração (Souza, 2002).

## 2.3 RISERS FLEXÍVES

*Riser* é o nome dado à porção vertical de uma linha de escoamento para transporte do óleo/gás natural do poço até a plataforma (Petrobrás, 2005). Estruturas desse tipo podem ser rígidas (Figura 2.2), compostas na maioria das vezes por tubos de aço, ou flexíveis que são tubos multicamadas formados por aço e polímero.



Figura 2.2 – *Riser* Rígido (Lima, 2002).

*Riser* flexível é um tipo de linha dinâmica, que se caracteriza por uma estrutura composta pelo grupamento de diversas camadas concêntricas de materiais metálicos e poliméricos. A filosofia desta estrutura quanto ao arranjo estrutural é semelhante a um material compósito, onde cada camada responde a um tipo de solicitação e tem uma função particular. No caso, as camadas poliméricas têm a função de conferir estanqueidade, resistência à corrosão marinha, baixa rigidez à flexão e a redução de atrito entre as camadas metálicas. Estas por sua vez, resistem aos carregamentos de pressão interna e externa, tração e torção. Acrescenta-se o fato da disposição das camadas metálicas ser na forma helicoidal, o que também confere à estrutura baixa resistência à flexão (Costa, 2003).

As características presentes em um *riser* flexível que justificam seu uso são: baixa rigidez à flexão (o que a coloca como opção para uso acoplado a estruturas complacentes), são pré-fabricados, possuem baixo custo de instalação e transporte (sendo o armazenamento feito em carretéis) quando comparados aos *risers* rígidos, altas taxas de lançamento, podem ser reutilizados e são passíveis de recuperação (Costa, 2003). A Figura 2.3 ilustra o carretel típico de armazenamento de *risers* flexíveis e a Figura 2.4 a embarcação usada no seu lançamento.



Figura 2.3 - Carretel típico de armazenamento de *risers* flexíveis (Souza, 2002).



Figura 2.4 - Embarcação usada no lançamento de *risers* flexíveis (Marco, 2002).

As desvantagens que este tipo de estrutura apresenta são: custo médio elevado, grande número de variáveis para análise estrutural e o fato das propriedades mecânicas serem fortemente influenciadas por fatores que geralmente são desprezados em relação aos *risers* rígidos, como o atrito interno entre as camadas (Costa, 2003).

A estrutura dos *risers* flexíveis varia de fabricante para fabricante e, devido ao fato de serem construídos para atender necessidades específicas do comprador, isto é, serem fabricados sob medida, é muito difícil generalizar sua construção. No entanto, podem ser divididos em dois grupos: *risers* de camadas não-aderentes (*unbonded*) e *risers* de camadas aderentes (*bonded*) (Souza, 1999). A diferença básica apontada por esta divisão recai sobre a possibilidade das camadas possuírem liberdade de movimento entre si (não-aderentes), ou se o movimento entre elas é restringido (aderentes) (Costa, 2003).

Os *risers* flexíveis não-aderentes são mais apropriados para condições de serviços mais severas, além de apresentar confiabilidade de longo prazo, mesmo quando estão sujeitos à condição de serviço máxima, enquanto os dutos aderentes, de base elastômérica, são de confiabilidade mais limitada devido, principalmente, à tendência de dilatação e empolamento da borracha na presença de gás (Costa, 2003).

Podemos encontrar dois tipos distintos de *risers* flexíveis não-aderentes: *risers* de parede rugosa e *risers* de parede lisa. Os de parede rugosa possuem uma estrutura metálica disposta de modo helicoidal como camada mais interna. Esta camada é denominada de carcaça intertravada. São utilizados para transporte de gases ou fluidos que contenham fases gasosas. Esta camada evita o colapso da estrutura em virtude de uma queda da pressão interna da linha. Os *risers* de parede lisa (Figura 2.5) não possuem carcaça intertravada. São utilizados no transporte de

fluidos que não causem difusão de gases através da camada polimérica, que neste tipo de estrutura é a camada mais interna (Costa, 2003).

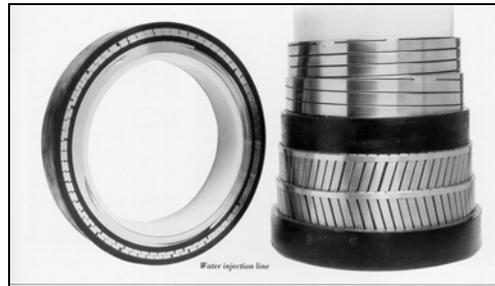


Figura 2.5 – Riser não-aderente de parede lisa (Vilas, 2005).

Na Figura 2.6 está ilustrado um *riser* flexível não-aderente de parede rugosa típico, evidenciando suas diferentes camadas.

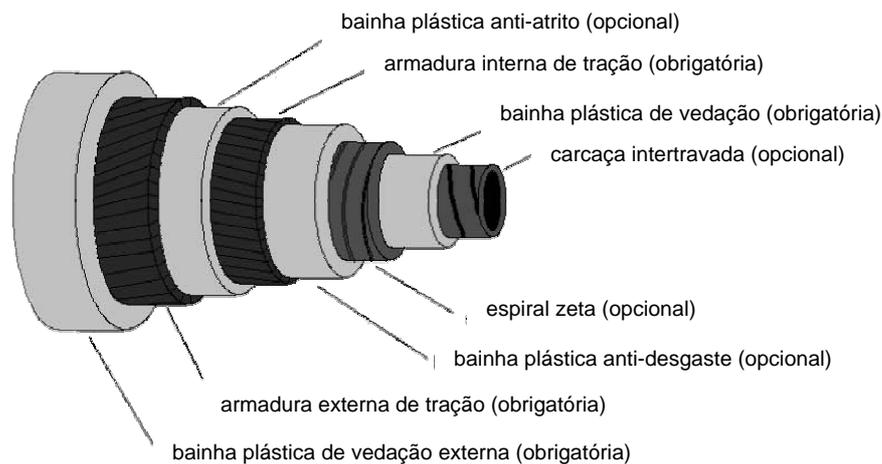


Figura 2.6 - Riser flexível não-aderente de parede rugosa típico (Vilas, 2005).

## 2.4 POLIAMIDAS

As poliamidas são polímeros caracterizados pelo grupamento amida (– CONH –) que constitui parte da cadeia principal do polímero juntamente com grupos metílenos (Margoles e Dekker, 1976). A Figura 2.7 mostra de maneira esquemática a estrutura da poliamida 6,6.

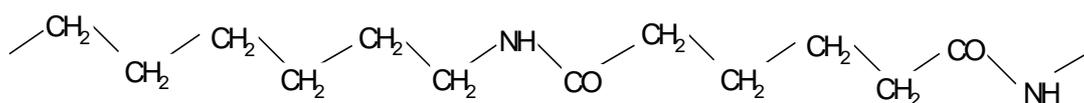


Figura 2.7 - Estrutura da poliamida 6,6.

Os polímeros termoplásticos sintéticos de cadeia linear, caracterizados como poliamidas, são conhecidos também como *nylons* (Miles e Breston, 1965). O termo

*nylon* ou poliamida é usado de forma análoga em publicações comerciais e científicas (Nelson, 1976).

As poliamidas foram os primeiros materiais a serem reconhecidos como termoplásticos de engenharia devido a suas propriedades mecânicas superiores, especialmente quando expostos a elevadas temperaturas e a solventes (Margoles e Dekker, 1976).

J. Hill, um membro do grupo do pesquisador Carothers da *Du Pont de Nemours*, sintetizou nos Estados Unidos da América em 1930 a primeira fibra de *nylon* completamente sintética (Domininghaus, 1993). A história do desenvolvimento da poliamida foi dominada pelas aplicações têxteis, mas produtos moldados e extrusados logo foram produzidos. Suas propriedades mecânicas superiores, a descoberta de novos tipos de poliamida e a possibilidade de modificar propriedades básicas para atingir requerimentos especiais, fizeram com que o uso da poliamida se expandisse a diversos segmentos e crescesse de forma rápida e contínua (Margoles e Dekker, 1976).

As poliamidas podem ser sintetizadas através de três métodos distintos, sendo eles: (a) policondensação de diaminas e ácidos dicarboxílicos; (b) policondensação de ácidos carboxílicos  $\omega$ -aminos e (c) abertura do anel e polimerização (ou poliadição) de amidas cíclicas (Domininghaus, 1993).

As reações apresentadas pelas Figuras 2.8, 2.9 e 2.10 representam exemplos do método (a), (b) e (c), respectivamente.

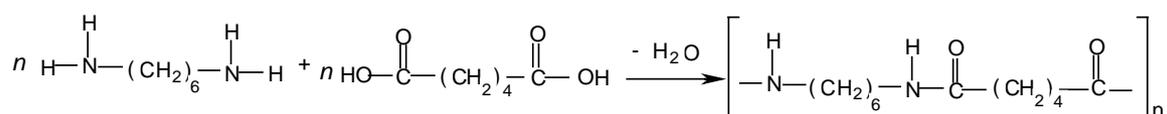


Figura 2.8 – Policondensação de diaminas e ácidos dicarboxílicos (Moore e Kline, 1984).

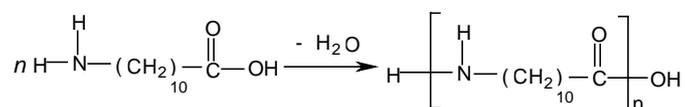


Figura 2.9 - Policondensação de ácidos carboxílicos  $\omega$ -aminos (Moore e Kline, 1984).

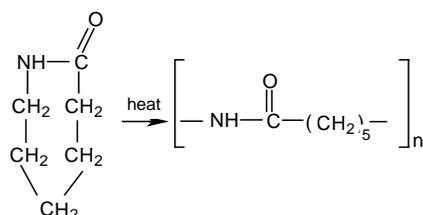


Figura 2.10 – Reação do tipo abertura de anel (Miles e Breston, 1965).

Como consequência dos três modos distintos de síntese, as poliamidas são diferenciadas de acordo com a sua estrutura. Aquelas que possuem a cadeia molecular oriunda de uma unidade básica, ou seja, aquelas sintetizadas pelo método (b) e (c) e aquelas que possuem a cadeia molecular oriunda de duas unidades básicas, as sintetizadas pelo método (a) (Dominghaus, 1993).

A nomenclatura das poliamidas, sintetizadas através da policondensação de diaminas e ácidos dicarboxílicos, é feita através de dois dígitos, o primeiro dígito referindo-se ao número de carbono da diamina usada como reagente e o segundo referindo-se ao número de carbono do ácido dicarboxílico usado como reagente. A nomenclatura das poliamidas sintetizadas através da policondensação de ácidos carboxílicos  $\omega$ -aminos e através da abertura do anel aromático é feita através de um dígito, que se refere ao número de carbono do ácido usado como reagente. A Tabela 2.2 apresenta alguns tipos de poliamida.

Tabela 2.2 – Tipos de poliamidas (Dominghaus, 1993).

Tipos de Poliamidas	Fórmula Estrutural	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Razão CH <sub>2</sub> :CONH
Poliamida 6	[ - NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO - ]...	1,12 – 1,15	5
Poliamida 11	[ - NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CO - ]...	1,03 – 1,05	10
Poliamida 12	[ - NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CO - ]...	1,01 – 1,04	11
Poliamida 6.6	[ - NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH – CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO - ]...	1,13 – 1,16	5
Poliamida 6.9	[ - NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH – CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO - ]...	1,06 – 1,08	6.5

As principais características e propriedades das poliamidas são determinadas principalmente pela ligação CO – NH presente em sua cadeia principal (Dominghaus, 1993). A presença desse grupo leva a fortes atrações entre as moléculas, devido às ligações tipo pontes de hidrogênio. Esse tipo de ligação faz com que as cadeias fiquem de certa forma paralelas umas as outras aumentando o grau de ordenação das mesmas (Miles e Breston, 1965).

A presença de pontes de hidrogênio juntamente com a característica linear da cadeia e o moderado peso molecular das poliamidas conferem um grau de cristalização relativamente alto às poliamidas (Nelson, 1976). O grau de cristalização das poliamidas pode chegar a 80% para poliamidas desenvolvidas em laboratório e em torno de 30-40% para as poliamidas sintetizadas em grande escala.

A variação na estrutura das diferentes poliamidas proporciona diferenças nas propriedades físicas e mecânicas entre elas. Essas diferenças podem ser atribuídas à

separação do grupo amida, ou seja, aumento na quantidade de grupos metílenos (n) entre esses grupos, que afeta as forças intermoleculares entre cadeias.

A Tabela 2.2 e a Tabela 2.3 mostram que a poliamida 11 possui aproximadamente duas vezes mais grupos metílenos (n) entre o grupo amida do que a poliamida 6. Com isso as forças entre cadeias na poliamida 11 são consideravelmente menores, fazendo com que a poliamida 11 seja um pouco mais macia e que sua temperatura de fusão seja menor (Domininghaus, 1993). O aumento no n dilui as forças do tipo pontes de hidrogênio entre as cadeias. Caso n vá a infinito ( $\infty$ ), a estrutura das poliamidas se aproxima a da estrutura do polietileno linear (Rosen, 1993). A Tabela 2.3 apresenta a variação de algumas propriedades das poliamidas com n.

Tabela 2.3 - Variação de algumas propriedades das poliamidas com n (Rosen, 1993).

n	Temperatura de Fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Tensão de Ruptura (psi)	Absorção de Água (% 24h)
5	216	1,14	12000	1,7
10	185	1,04	8000	0,3
11	177	1,02	7500	0,25
$\infty$	135	0,97	5500	-

A absorção de água também é afetada pelas forças intermoleculares. Quanto maior for o n, menor será a absorção de água. O aumento de n diminui a influência do grupamento amida, que são os principais responsáveis pela absorção de água. O gráfico da Figura 2.11 evidencia esse fenômeno.

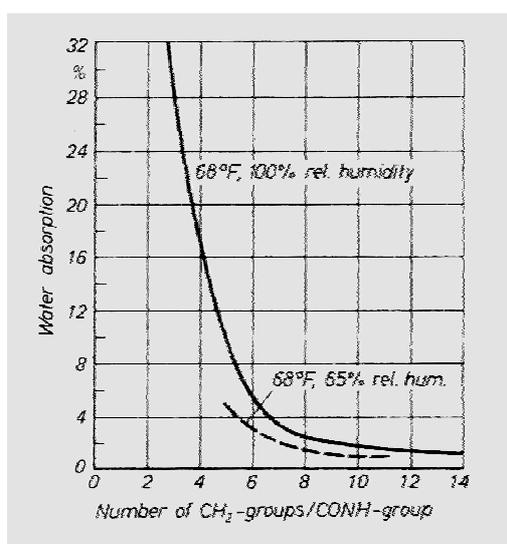


Figura 2.11 – Absorção de água das poliamidas em função de n (Domininghaus, 1993).

## 2.5 POLIAMIDA 11

A poliamida 11 é um polímero linear semicristalino, de alto desempenho, que possui 10 grupos metílenos separando seu grupo amida, como é mostrado pela Figura 2.12. Sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e sua temperatura de fusão ( $T_f$ ) são respectivamente: 62°C e 187°C (Koulouri *et al*, 1996).

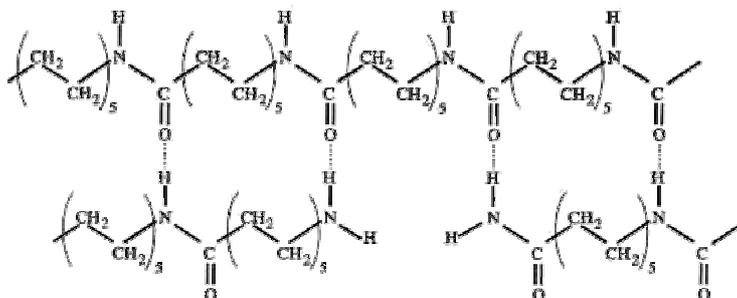


Figura 2.12 - Estrutura simplificada da poliamida 11 (Ladik, 2001).

A poliamida 11 é manufaturada essencialmente pela condensação do ácido  $\omega$ -aminoundecanóico (Figura 2.9) e foi preparada pela primeira vez por Carothers em 1935. A polimerização do ácido é feita através da sua condensação à 215°C sob atmosfera de nitrogênio e o processo é contínuo (Margoles e Dekker, 1976).

Na produção da poliamida 11, uma suspensão aquosa do monômero contendo estabilizadores e aditivos alimentam um reator vertical tubular. A condensação avança com a elevação da temperatura e o excesso de água é vaporizado em uma seção acima do reator (Nelson, 1976).

A principal e a maior produtora de poliamida 11, talvez a única em grande escala, atualmente é a *Arkema*. A poliamida 11 comercializada pela *Arkema* pode ser classificada em rígidas, semi-flexíveis e flexíveis. As propriedades físicas e mecânicas entre elas apresentam certas diferenças e devido a isso possuem diferentes segmentos de aplicação na indústria.

Na década de 70, a poliamida 11 foi o material selecionado para ser utilizado como camada interna de dutos flexíveis da indústria de petróleo, pois combinava resistência a produtos químicos, principalmente a óleos, fácil fabricação e excelentes propriedades químicas de -40° a 100°C (Rilsan, 2001). Em 2001 quase dois terços das tubulações flexíveis em serviço tinha poliamida 11 na camada interna. Além da camada interna, esse material também pode ser usado, no caso de tubos flexíveis, em camada antiatrito, camadas intermediárias e camadas externas. O principal problema desse revestimento, na ausência de oxigênio no fluido interno, é o efeito da

degradação causada pela água que é intensificada com a elevação da temperatura (Meyer, 2002).

### 2.5.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Her Yu, 1998 propôs a existência de no mínimo cinco (5) estruturas cristalinas para a poliamida 11: a forma  $\alpha$ -triclínica, a  $\beta$ -monoclínica e as três formas hexagonais ou pseudo-hexagonais ( $\gamma, \delta, \delta'$ ) com diferentes parâmetros de tamanho da rede cristalina (Her Yu, 1998). Jolly *et al.*, 2002, além dessas cinco estruturas, propuseram uma outra forma triclínica denominada  $\alpha'$  ( $\alpha'$ -triclínica). A Figura 2.13 abaixo ilustra a estrutura  $\alpha$ -triclínica da poliamida 11.

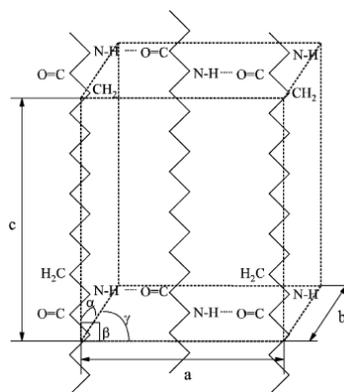


Figura 2.13 – Representação da célula  $\alpha$ -triclínica da poliamida 11 (Jolly *et al.*, 2002).

Essas estruturas cristalinas dependem do histórico térmico do material. Zhang *et al.*, 2001 em seus estudos chegaram ao diagrama da Figura 2.14 relacionando as condições de processamento da amostra com a sua estrutura cristalina. Pelo diagrama observam-se os diferentes caminhos (a-i), onde:

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

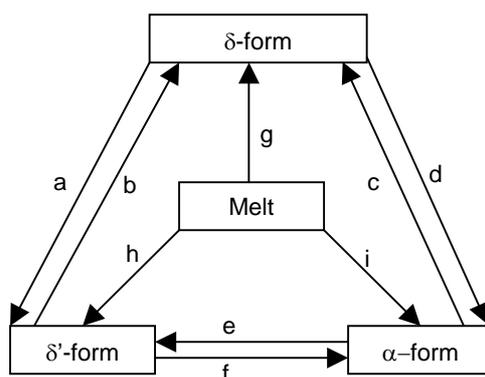


Figura 2.14 – Diagrama relacionando a estrutura cristalina às condições de processamento da poliamida 11 (Zhang *et al.*, 2001).

A transição cristalina de filmes de poliamida 11 estirados a diferentes temperaturas foi estudada por Zhang *et al.*, 2001. A Figura 2.15 mostra o gráfico, obtido por difração de raios-X (DRX), para filmes de poliamida 11 inicialmente na forma cristalina  $\alpha$ -triclínica, estirados a diferentes temperaturas com a mesma razão de estiramento ( $n=5$ ).

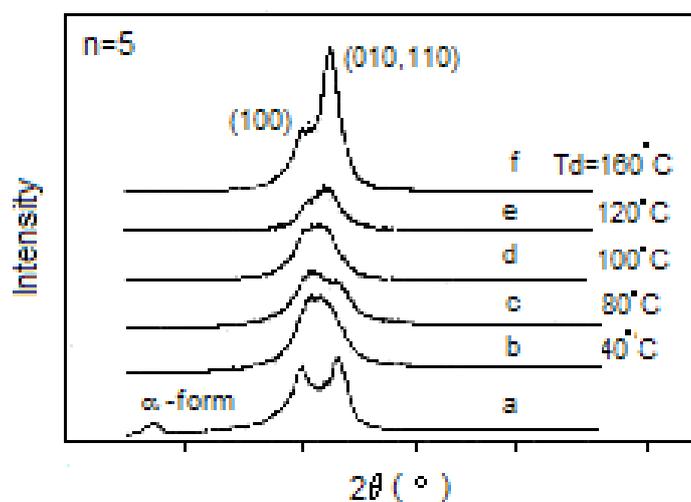


Figura 2.15 – Difração de raios-x para filmes de poliamida 11 (forma cristalina  $\alpha$ -triclínica) estirados a diferentes temperaturas (Zhang *et al.*, 2001).

Pode ser visto que a amostra original (amostra a) exibe dois fortes picos (100) e (010,110) que correspondem à forma cristalina  $\alpha$ -triclínica. Com um leve aumento na temperatura, a amostra b passa a ter apenas um forte pico (100), o qual corresponde a forma cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$ . Com um aumento ainda maior da temperatura, os picos começam a se separar e dois novos picos aparecem. Contudo o novo pico (100) da amostra f mostra-se mais óbvio e o novo pico (010,110) aparece mais agudo e forte. Estes resultados indicam que a forma cristalina  $\alpha$ -triclínica transforma-se na

forma cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$  quando as amostras são estiradas nessas temperaturas baixas, mas o índice de cristalinidade da forma cristalina  $\alpha$ -triclínica aumenta com o aumento da temperatura (Zhang *et al.*, 2001).

Zhang *et al.*, 2001 também estiraram filmes de poliamida 11, na forma cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$ , em diferentes temperaturas com a mesma razão de estiramento ( $n=5$ ), e os resultados, obtidos por difração de raios-X (DRX) são apresentados na Figura 2.16.

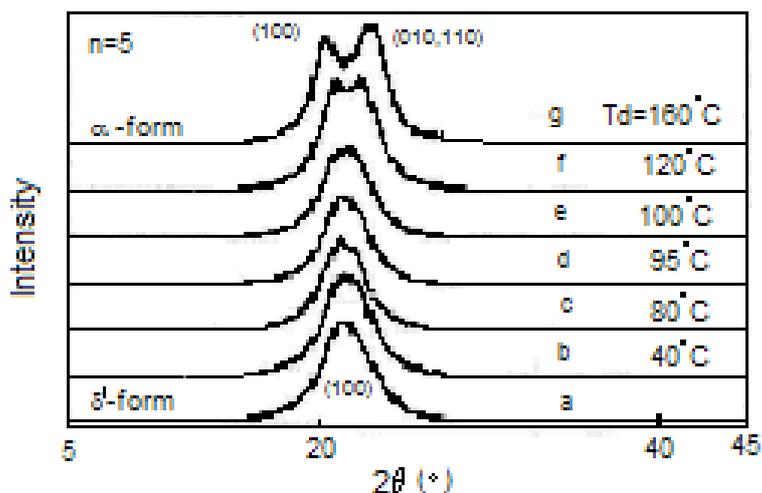


Figura 2.16 – Difração de raios-x para filmes de poliamida 11 (forma cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$ ) estirados a diferentes temperaturas (Zhang *et al.*, 2001).

Os filmes de poliamida 11 mantiveram-se estáveis a baixas temperaturas (amostras b, c), porém o único pico (100) começa a se dividir na temperatura de 95°C (amostra d) e torna-se mais evidente com o aumento da temperatura (amostra f). A amostra g mostra os picos referentes à estrutura cristalina  $\alpha$ -triclínica. Pode ser observado que a forma cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$  transforma-se na forma cristalina  $\alpha$ -triclínica quando há uma elevação na temperatura. A transição  $\delta'$ - $\alpha$  torna-se clara para temperaturas acima de 95°C e essa transição torna-se ainda mais óbvia para temperaturas superiores (Zhang *et al.*, 2001).

## 2.5.2 ENVELHECIMENTO

O principal agente de envelhecimento, no que se refere à poliamida 11 usada em *risers* flexíveis, é o efeito da água em altas temperaturas. A reação de hidrólise, efeito da absorção de água, quebra as cadeias do polímero, baixando o peso molecular, e leva o material a ter um comportamento frágil, quando se atinge um valor de peso molecular específico. A velocidade de envelhecimento do material é altamente

dependente de outros fatores, sendo eles: a quantidade de água no fluido transportado (petróleo), temperatura, acidez (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ácidos orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo), composição do óleo e o uso de tratamentos químicos em campo (Groves, 2002).

Serpe *et al.*, 1997 pesquisaram o comportamento de filmes de poliamida 11 em soluções com diferentes pH's. Foi observado que para temperaturas menores que 90°C, a cinética de desorção e absorção são idênticas, sendo o processo difusional, governado pela lei de *Fick* (processo *Fickiano*). Os gráficos da Figura 2.17 revelam esse processo que é caracterizado pelo coeficiente de difusão (D) e por uma concentração de equilíbrio (M<sup>∞</sup>). Já para temperaturas acima de 90°C, é notório que um processo de perda de massa é sobreposto ao processo de absorção de água. Isto pode ser atribuído à extração de compostos de baixo peso molecular e monômeros (Serpe *et al.*, 1997).

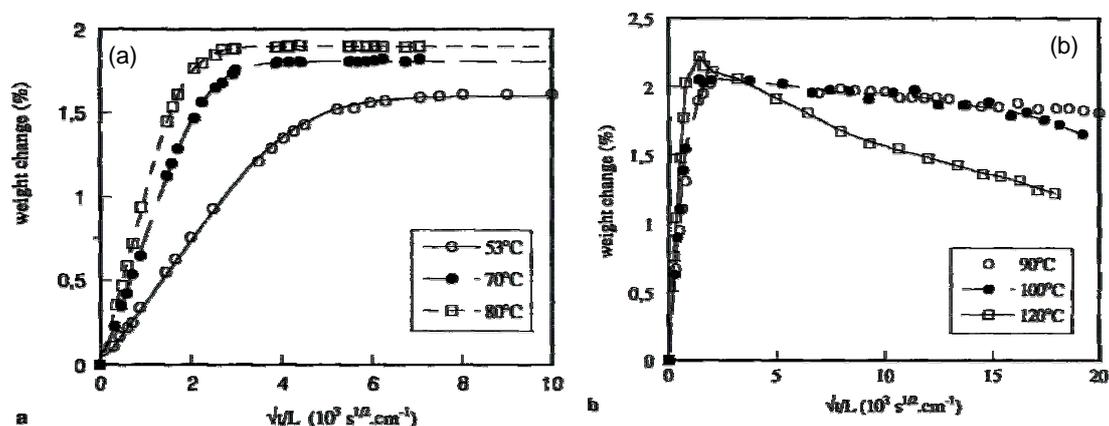


Figura 2.17 – Absorção de água a pH=7 para filmes de poliamida 11 (Espessura = 2 mm) (a) entre 53°C e 80°C (b) entre 90°C e 120°C (Serpe *et al.*, 1997).

Experimentos similares em soluções ácidas a 90°C, foram conduzidos pelos mesmos autores, e os resultados estão na Figura 2.18. No que se refere ao comportamento para pequenos tempos aparece claramente que o processo é independente da acidez da solução, podendo isto ser atribuído à maior difusividade da água na poliamida do que às espécies iônicas presentes na solução (Serpe *et al.*, 1997).

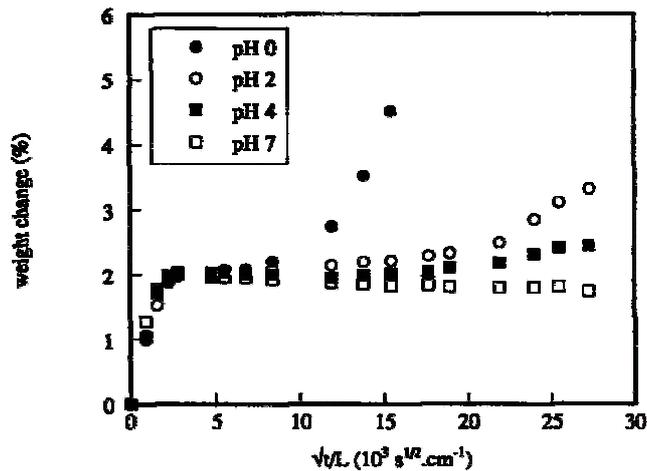


Figura 2.18 - Absorção de água para filmes de poliamida 11 (Espessura = 0,6 mm) a 90°C em função do pH (Serpe *et al.*, 1997).

Segundo os autores para tempos longos, as curvas revelam que um outro processo é sobreposto ao processo *Fickiano*. Este processo mostra as seguintes características: (a) é quase parabólico quando traçado em função do tempo reduzido, (Figura 2.17); (b) é acelerado pela diminuição do pH (Figura 2.18) e pelo aumento da temperatura (Figura 2.17); (c) em temperaturas menores que 100°C, onde a extração de compostos de baixo peso molecular é insignificante, suspeita-se que o processo é quase completamente irreversível e (d) em temperaturas maiores ou iguais a 100°C, a extração de componentes de baixo peso molecular torna-se importante, após a quebra da matriz polimérica (Figura 2.19). Este fenômeno é irreversível (Serpe *et al.*, 1997).

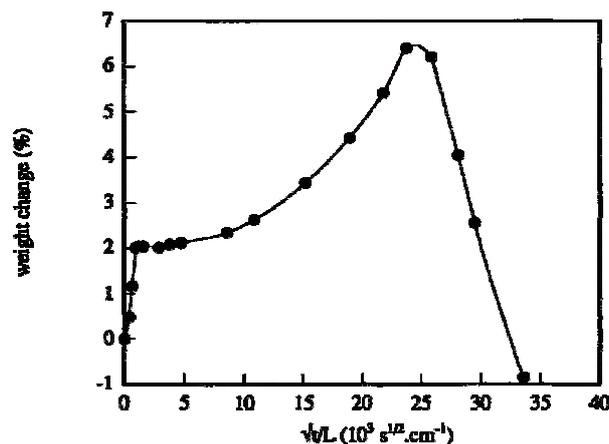


Figura 2.19 - Absorção de água para poliamida 11 (Espessura = 1 mm) a 120°C e pH=4 (Serpe *et al.*, 1997).

Chaupt *et al.*, 1998 também estudaram o comportamento da poliamida 11 em soluções aquosas em diferentes temperaturas e pH's. Primeiramente foi analisado o índice de polidispersividade durante o envelhecimento de amostras em pH 2 e pH 4 a

120°C (Figura 2.20), depois foram realizadas análises de Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) em amostras envelhecidas em pH 2 a 90°C e pH 4 a 120°C (Figura 2.21), e baseado nos resultados dessas análises, Chaupart *et al.*, 1998, separaram o processo de acordo com o nível de conversão. Em baixas a moderadas conversões (Figura 2.21a), o cromatograma tem apenas uma banda, mas uma outra banda aparece em altas conversões (Figura 2.21b), o que representa uma nova distribuição de cadeias. Em altas conversões, o índice de polidispersividade diminuiu e apenas a última banda no cromatograma permanece (Chaupart *et al.*, 1998).

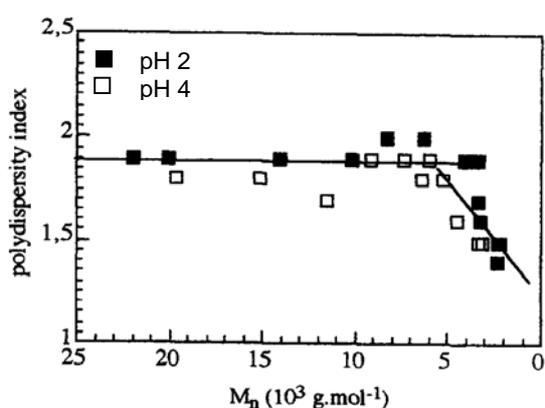


Figura 2.20 – Índice de Polidispersividade versus  $M_n$  durante o envelhecimento em água a pH 2, 120°C e a pH 4, 120°C (Chaupart *et al.*, 1998).

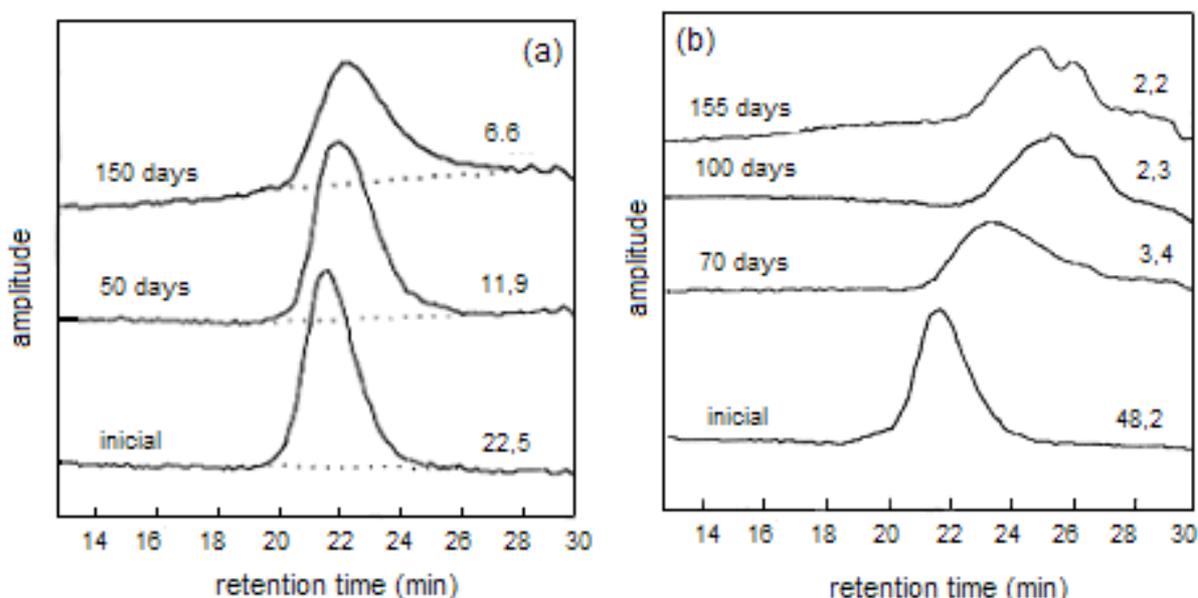


Figura 2.21 – Curva de SEC para poliamida 11 em função do tempo de envelhecimento em água (a) pH 2, 90°C e (b) alta viscosidade, pH 4, 120°C. No lado direito dos gráficos estão os valores da massa molecular em  $10^3 \text{ g/mol}$  (Chaupart *et al.*, 1998).

O comportamento observado em conversões baixas a moderadas é usualmente interpretado como uma distribuição homogênea da quebra de cadeias dentro do volume da amostra. A permanência do índice de polidispersividade em 2 indica, aparentemente, que a quebra de cadeias é um processo aleatório para conversões baixas a moderadas. A queda no índice de polidispersividade indica que um outro processo é sobreposto ao da quebra aleatórias das cadeias (Chaupt *et al.*, 1998).

A forma dos cromatogramas para altas conversões pode ser explicada pelo bom conhecimento estrutural das dobras das cadeias na lamela cristalina. A hidrólise inicialmente ocorre apenas na fase amorfa, porém para tempos moderados a longos a parte cristalina começa a ser afetada e cadeias começam a ser quebradas. Se a quebra ocorre nas dobras das cadeias, isto é, na superfície cristalina, o tamanho da cadeia será múltiplo da espessura da lamela. Em condições severas para tempos muito longos a massa molecular caiu lentamente, o que pode estar ligado a uma erosão cristalina pela progressiva liberação de monômeros da superfície ou pelo ataque hidrolítico na cadeia localizada na interface cristal-água (Chaupt *et al.*, 1998).

A mudança de cinética durante o envelhecimento é representada pela curva de queda de massa molecular em função do tempo para diferentes temperaturas e pH's que foi levantada por Chaupt *et al.*, está na Figura 2.22. Nas condições menos severas, as curvas revelam dois estágios. No primeiro estágio,  $M_n$  (massa molecular) diminui quase hiperbolicamente com o tempo. Quando a massa molecular atinge um valor de 10.000 – 5.000 g/mol, a curva passa a ter um comportamento linear ou até mesmo quase um platô horizontal, indicando a presença de frações não reativas ou menos reativas do polímero (Chaupt *et al.*, 1998).

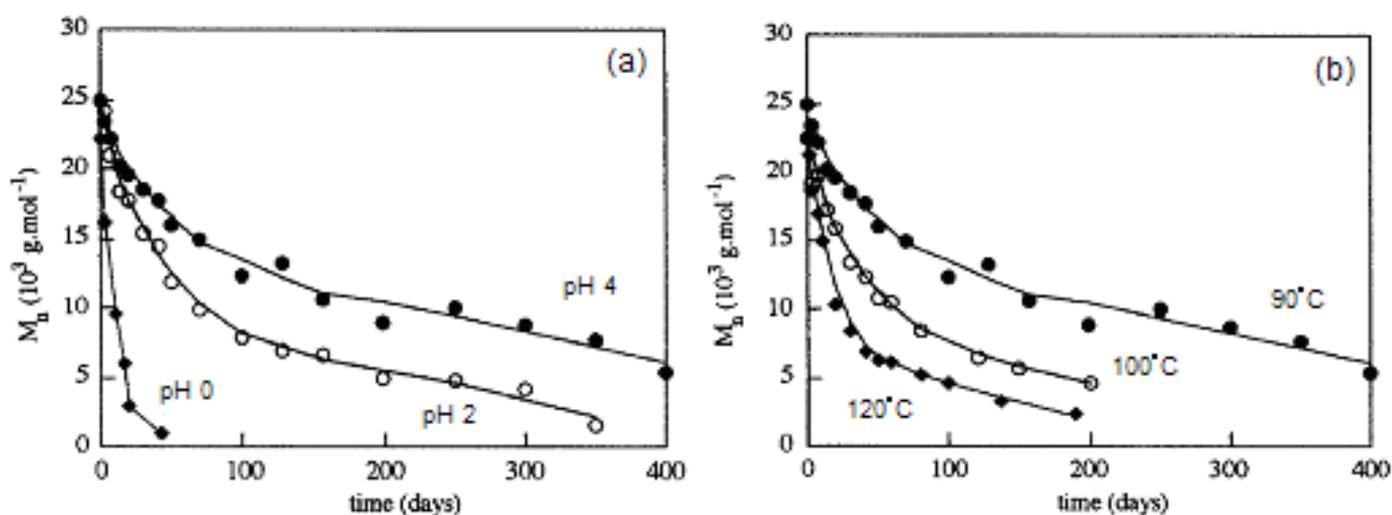


Figura 2.22 - Variação da massa molecular (a) em função do pH, a  $90^\circ\text{C}$  e (b) em função da temperatura, em pH 4 (Chaupt *et al.*, 1998).

Meyer *et al.*, 2002 propuseram que a cinética de degradação consiste em uma combinação de dois processos cinéticos de primeira ordem, um rápido e outro muito mais lento. Eles sugerem que o processo de degradação aproxima-se de um equilíbrio entre hidrólise-quebra de cadeias e polimerização-recombinação. O equilíbrio da reação envolve a quebra de cadeia, representada pela constante de equilíbrio  $k_h$ , e pela recombinação, representada pela constante de equilíbrio  $k_p$ , que estão representadas na reação apresentada na Figura 2.23.

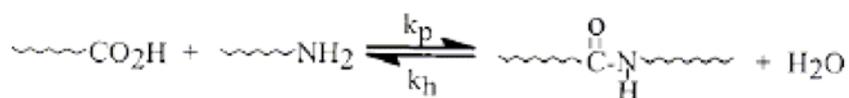
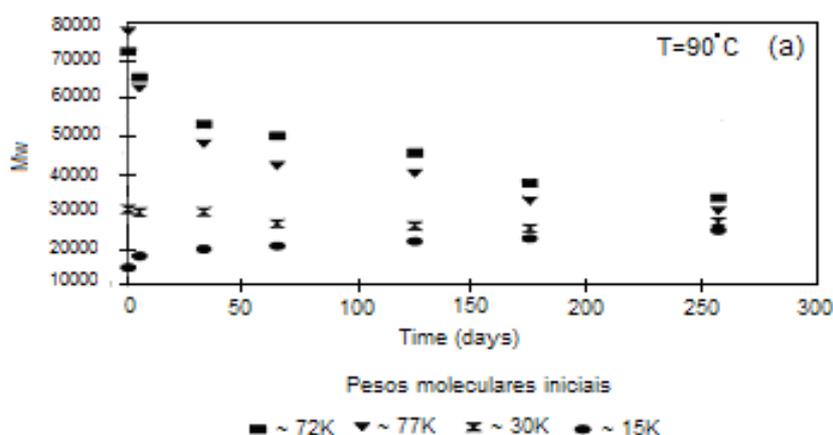


Figura 2.23 – Reação de hidrólise e polimerização (Meyer *et al.*, 2002).

Quando a reação de hidrólise ocorre na ligação amida, a polimerização ou recombinação, podem também acontecer quando o grupo terminal ácido se combina com o mais próximo grupo terminal amina. O equilíbrio é alcançado quando a taxa de hidrólise se iguala à taxa de polimerização ou recombinação (Meyer *et al.*, 2002).

Os experimentos realizados por Meyer *et al.*, 2002 suportam essa teoria. Eles sintetizaram poliamida 11 com diferentes pesos moleculares e acompanharam a variação do peso molecular, através de SEC, em função do tempo de envelhecimento do material em água em pH 7. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.24.



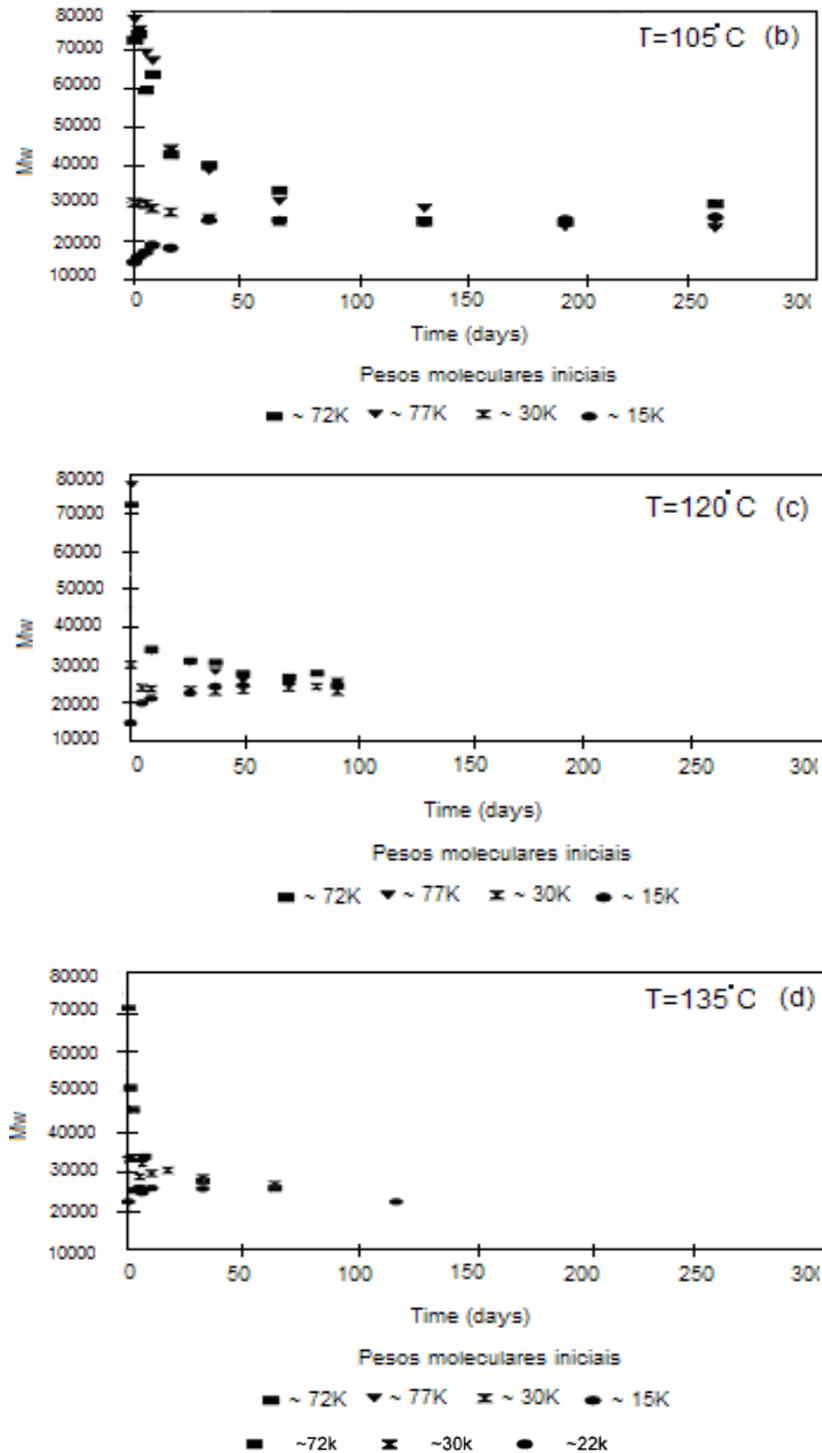


Figura 2.24 – Variação do peso molecular em função do tempo de envelhecimento para poliamida 11 com diferentes pesos moleculares iniciais em pH 7 (Meyer *et al.*, 2002).

A Figura 2.24 revela que todas as amostras de poliamida 11 tendem a um peso molecular de equilíbrio, e que esse peso molecular é aproximadamente igual para todos os sistemas. Este comportamento suporta a hipótese que existem as duas competições, entre um mecanismo degradativo de hidrólise com uma reação de

---

recombinação, resultando em uma aproximação aparente para um peso molecular de equilíbrio. Para altos pesos moleculares iniciais, a taxa de diminuição de peso molecular é rápida em um curto espaço de tempo, e quando o valor de peso molecular médio se aproxima do valor de equilíbrio essa taxa diminuí. Este domínio da hidrólise em poliamidas com alto peso molecular leva ao fato de que os grupos terminais aminos ( $-\text{NH}_2$ ) e ácidos ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) são extremamente menos reativos do que os grupos amidas presentes ( $-\text{NHCO}-$ ). Quando a concentração de  $[-\text{NH}_2]$  e  $[-\text{CO}_2\text{H}]$  aumenta devido ao resultado da hidrólise, a recombinação começa a ser mais favorável, levando a um pequeno decréscimo na taxa de variação de peso molecular. Isto quer dizer que a hidrólise ainda ocorre, porém seu efeito na variação de peso molecular é contrabalanceada pelo aumento na taxa de recombinação. Para as amostras de poliamidas apresentadas, as taxas de hidrólise e recombinação aproximam-se de um equilíbrio em um peso molecular em torno de 25.000 g/mol em pH 7 a 105°C (Meyer *et al.*, 2002).

Nota-se que quanto mais próximo se estiver do peso molecular de equilíbrio, menor será a queda no peso molecular. Nestas condições a concentração de  $[-\text{NH}_2]$  e  $[-\text{CO}_2\text{H}]$  são suficientes para permitir uma taxa de hidrólise e recombinação similares (Meyer *et al.*, 2002).

Nas poliamidas com um peso molecular inicial menor do que o de equilíbrio observa-se um aumento no peso molecular, pois há um grande número de grupos terminais aminos e ácidos que fazem com que a taxa de recombinação se sobreponha à taxa de hidrólise. Este aumento de peso molecular cai com o tempo quando se aproxima do peso molecular de equilíbrio. Esta queda na recombinação se deve a diminuição na concentração de grupos terminais, pois estes são consumidos pela reação (Meyer *et al.*, 2002).

Alguns experimentos de envelhecimento de poliamida 11 em misturas de óleo e água foram realizados por Jacques *et al.*, 2002 para comparar a evolução do peso molecular da poliamida determinado por SEC, em função da quantidade de água no óleo. A Figura 2.25 mostra a evolução do peso molecular de amostras de poliamida 11 envelhecidas em diferentes misturas de óleo/água à 140°C. Observa-se que 1% ou 5% de água na mistura de óleo/água induz a uma queda no peso molecular da poliamida similar a queda obtida para o envelhecimento com água pura. O comportamento oposto é observado em óleo totalmente livre de água, onde um grande aumento no peso molecular é observado para a poliamida 11 (Jacques *et al.*, 2002). Pode-se notar, também, que nas condições em que há a presença de água nas soluções o peso molecular das amostras de poliamida 11 tende a um mesmo valor de peso molecular, comportamento bem similar ao encontrado por Meyer *et al.*, 2002.

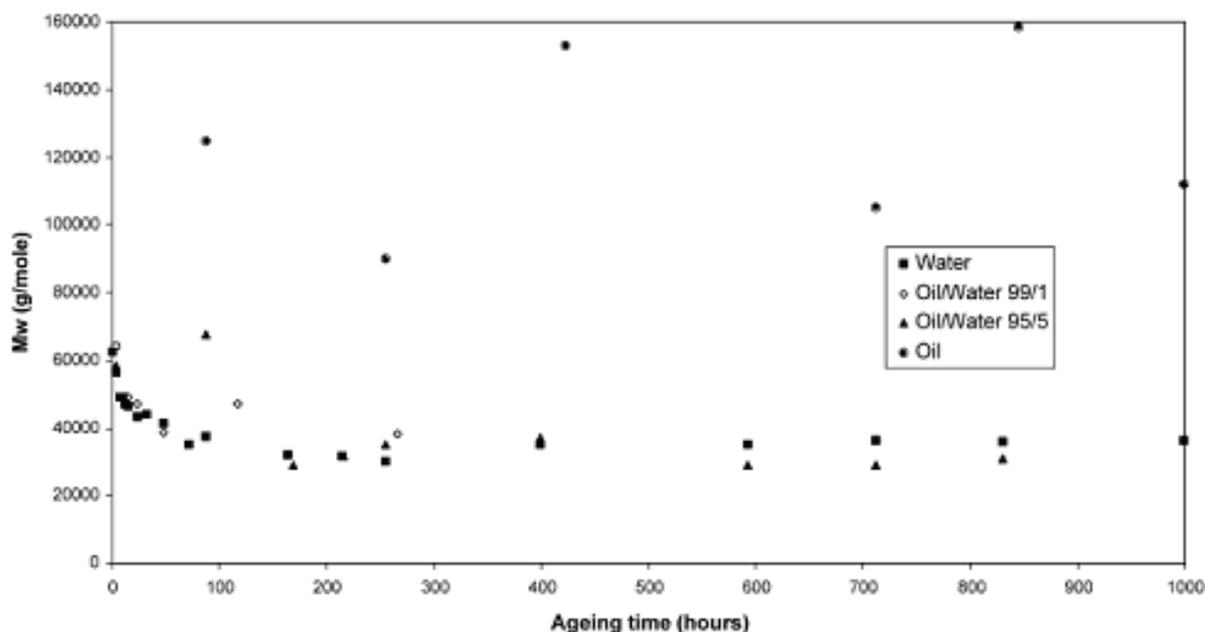


Figura 2.25 – Evolução do peso molecular médio de amostras de poliamida 11 envelhecidas em diferentes misturas de óleo/água (% massa) à 140°C (Jacques *et al.*, 2002).

### 2.5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A poliamida 11, como as outras poliamidas, apresenta propriedades mecânicas elevadas à temperatura ambiente.

Liu *et al.*, 2003 através de ensaios de tração para nanocompósitos de argila, segundo a norma ASTM D-638, levantaram a curva tensão versus deformação à temperatura ambiente a uma taxa de deformação de 5 mm/min para a poliamida 11, usada como matriz polimérica do nanocompósito. A Figura 2.26 mostra o gráfico de tensão versus alongação.

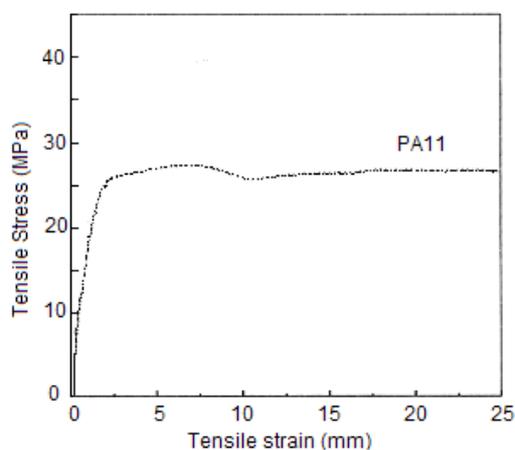


Figura 2.26 - Gráfico de tensão versus alongação à temperatura ambiente para a poliamida 11 (Liu *et al.*, 2003).

Em trabalho sobre blendas de poliéster-éster (PEE) com várias poliamidas, Koulouri *et al.*, 1996 determinaram os valores da tensão de ruptura ( $\sigma_b$ ), da deformação de ruptura ( $\varepsilon_b$ ) e valor do limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) para a poliamida 11, a uma temperatura de 23°C com uma taxa de deformação de 10 cm/mim, segunda a norma ASTM D-882. A Tabela 2.4 abaixo mostra os valores obtidos.

Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas das blendas de PEE e poliamida 11  
(Koulouri *et al.*, 1996).

<b>NYLON 11/PEE (%)</b>	<b><math>\sigma_y</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_b</math> (MPa)</b>	<b><math>\varepsilon_b</math>(%)</b>
100/0	29 ± 2	41 ± 5	477 ± 72
85/15	22 ± 2	41 ± 4	531 ± 54
75/25	-	39 ± 4	557 ± 59
50/50	-	38 ± 2	599 ± 24
0/100	-	15 ± 1	755 ± 41

A queda nas propriedades mecânicas da poliamida 11 devido ao aumento da temperatura foi analisada por Garrel *et al.*, 2003. Eles conduziram ensaios de tração à -40°C, 23°C e a 100°C, com uma taxa de deformação de 0,02 mm/s e determinaram a tensão de ruptura ( $S_{ur}$ ), nessas respectivas temperaturas, para compostos de poliamida 11 com diferentes concentrações de material magnético. Um decréscimo na tensão de ruptura da poliamida 11 foi observado como era esperado. A Figura 2.27 mostra o gráfico que evidencia esse comportamento. A norma seguida por estes autores foi a ASMT D-638-99.

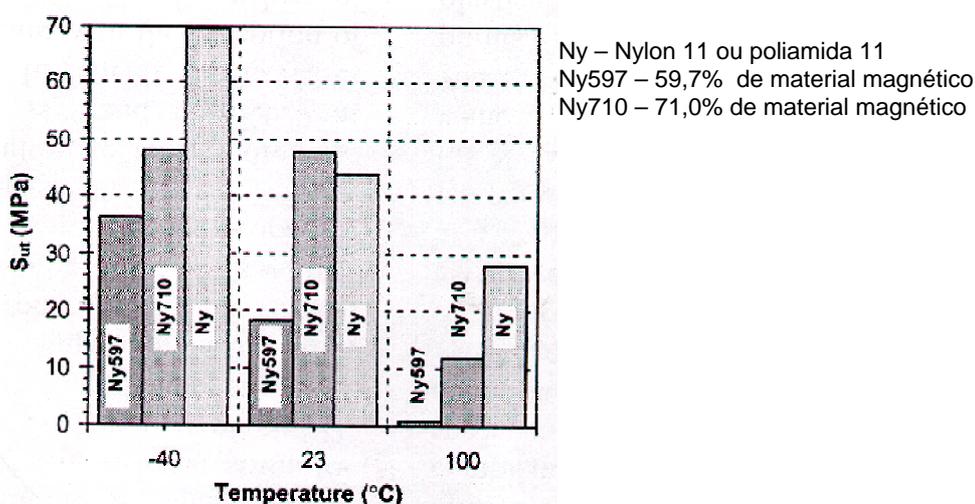


Figura 2.27 – Tensão de ruptura ( $S_{ur}$ ) nas temperaturas de -40°C, 23°C e a 100°C  
(Garrel *et al.*, 2003).

As propriedades mecânicas podem apresentar queda devido à ação da hidrólise, pois há relação direta entre a massa molecular do material, que varia com o processo de hidrólise, e suas propriedades mecânicas.

Tem sido mostrado que a perda de massa molecular devido à hidrólise, leva a um valor crítico de peso molecular. Nesse ponto, a hidrólise provocou a quebra de ligações promovendo o desemaranhamento de cadeias (Werth et al., 2002). Em geral, o valor desse peso molecular gira em torno de 10.000 g/mol (Serpe et al., 1997). Esse valor difere muito do valor encontrado por Meyer et al., 2002, 25.000 g/mol em pH 7 a 105°C.

Como conseqüência da ultrapassagem desse valor limite o material passa a ter um comportamento frágil. Esta transição de comportamento do material pode ser observada pela perda repentina de alongação na ruptura em ensaios de tração (Werth et al., 2002). O gráfico da Figura 2.28 apresenta de forma generalizada a transição dúctil-frágil em função da queda de peso molecular.

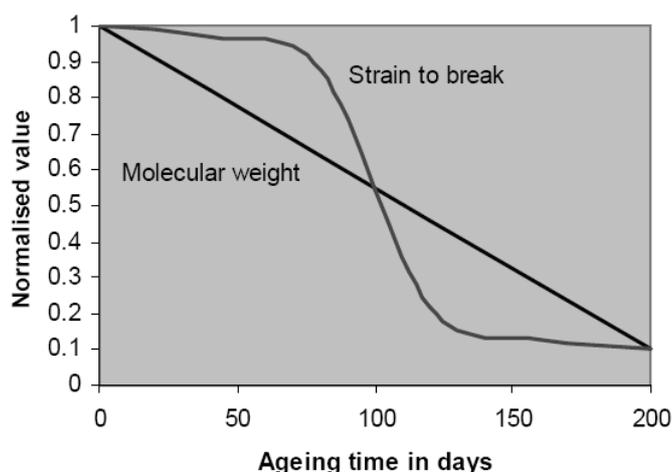


Figura 2.28 – Transição dúctil-frágil em função da queda de peso molecular (Groves, 2001).

O efeito da perda de plastificante nas propriedades mecânicas da poliamida 11 foi observado por Werth et al., 2002. A Figura 2.29 mostra que a perda de plastificante durante o envelhecimento em soluções ácidas (pH 4) à 120°C, aumenta o módulo de elasticidade e o limite de escoamento da poliamida (Werth et al., 2002).

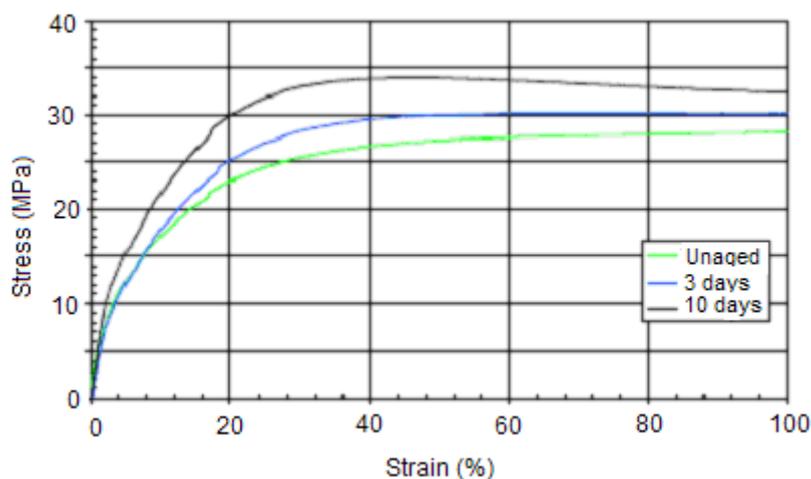


Figura 2.29 – Curvas de tensão versus deformação para a poliamida 11 plastificada e parcialmente deplastificada (Werth *et al.*, 2002).

## 2.6 POLIAMIDA 6

A poliamida 6 é um polímero linear semicristalino que possui 5 grupos metílenos separando seu grupo amida, como mostra a Figura 2.30. Sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e sua temperatura de fusão ( $T_f$ ) são respectivamente: 43°C e 218°C (Koulouri *et al.*, 1996).

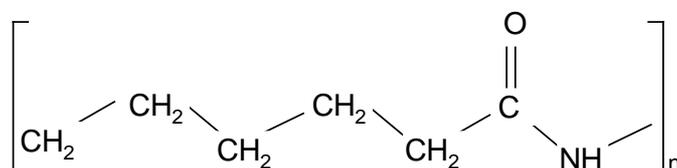


Figura 2.30 – Estrutura simplificada da poliamida 6.

A poliamida 6 é sintetizada por uma reação do tipo abertura de anel seguida de polimerização. A abertura do anel é induzida pela presença de uma pequena quantidade de água e esse mecanismo é chamado de polimerização hidrolítica (Nelson, 1976).

Na produção da poliamida 6, uma solução aquosa com 20% de  $\epsilon$ -caprolactama (reagente) é aquecida em um reator fechado até temperatura de 260°C - 270°C. Quando alcançada essa temperatura, a pressão é reduzida lentamente até que a pressão atmosférica seja atingida e a mistura reacional é mantida durante 3-4 horas nessas condições (Nelson, 1976).

A poliamida 6 é considerada um “plástico de engenharia”, material de alto desempenho, sendo o tipo mais comum de poliamida utilizada no mercado para esses fins. É amplamente fabricada no Brasil e possui baixo custo.

## 2.6.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Os cristais de poliamida 6 podem existir em duas formas cristalinas principais:  $\alpha$ -monoclínica e  $\gamma$ -monoclínica ou  $\gamma$ -pseudo-hexagonal. Na forma  $\alpha$ -monoclínica, as ligações do tipo pontes de hidrogênio são formadas entre cadeias “antiparalelas”. Na forma  $\gamma$ -monoclínica ou  $\gamma$ -pseudo-hexagonal, as cadeias estão inclinadas para formar as ligações do tipo pontes de hidrogênio entre cadeias paralelas. A Figura 2.31 mostra, de maneira esquemática, as ligações do tipo pontes de hidrogênio dentro das estruturas cristalina  $\alpha$  e  $\gamma$  da poliamida 6. Como resultado, a densidade da forma cristalina  $\gamma$  é menor do que a da forma cristalina  $\alpha$ . Além disso, a distância entre os grupamentos amida, onde as ligações do tipo pontes de hidrogênio são formadas, são maiores na forma cristalina  $\gamma$  do que na forma cristalina  $\alpha$ . Esses resultados sugerem que a interação entre cadeias na forma cristalina  $\gamma$  é menor do que na forma cristalina  $\alpha$  (Fornes e Paul, 2003). A ductilidade da fase  $\gamma$  é maior que a da fase  $\alpha$ , e isto se relaciona à maior resistência ao cisalhamento apresentado pela estrutura  $\alpha$ , com maiores interações entre cadeias (Konishi *et al.*, 2004).

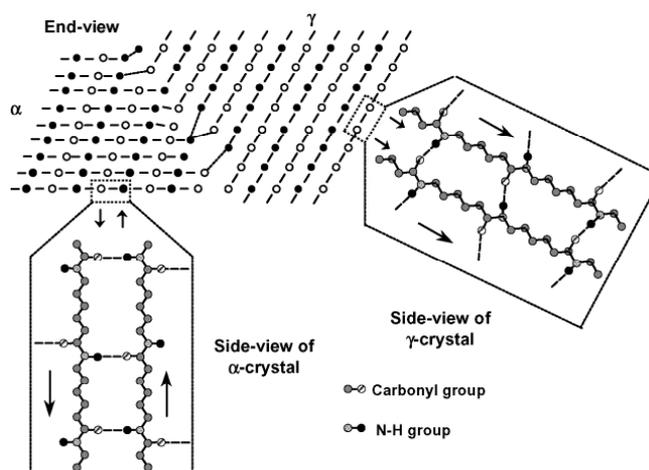


Figura 2.31 – Desenho esquemático das ligações do tipo pontes de hidrogênio dentro das estruturas cristalina  $\alpha$  e  $\gamma$  da poliamida 6 (Fornes e Paul, 2003).

As transformações cristalinas que ocorrem na forma  $\alpha$ -monoclínica da poliamida 6 com o aumento da temperatura foram estudadas por Murthy *et al.*, 1991 através de análises de DRX, a Figura 2.32 mostra o gráfico obtido.

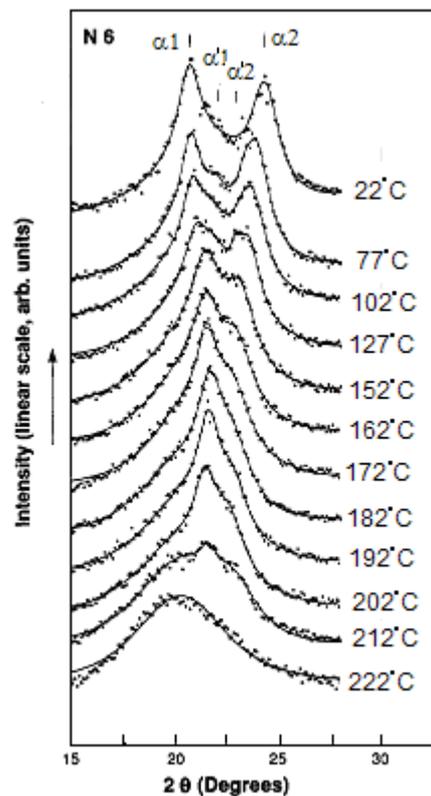


Figura 2.32 – DRX da poliamida 6 (forma cristalina  $\alpha$ -monoclínica) em diferentes temperaturas (Murthy *et al.*, 1991).

O gráfico da Figura 2.32 mostra que na temperatura de 22°C podemos observar dois picos. Estes picos são característicos da forma cristalina  $\alpha$ -monoclínica da poliamida 6 em temperatura ambiente, que são os picos (200) a  $2\theta=20,5^\circ$  ( $\alpha_1$ ) e (002/202) a  $2\theta=24^\circ$  ( $\alpha_2$ ). Com o aumento da temperatura até aproximadamente 80°C, dois novos picos à  $2\theta=21,5^\circ$  ( $\alpha'_1$ ) e  $2\theta=23^\circ$  ( $\alpha'_2$ ) aparecem. Isto indica uma transformação na estrutura monoclínica para uma estrutura cristalina diferente (provavelmente monoclínica também). A intensidade desses novos picos gradualmente aumenta com a temperatura e há um decréscimo simultâneo na intensidade dos dois picos característicos da forma cristalina  $\alpha$ -monoclínica em temperatura ambiente ( $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ). Para altas temperaturas esses dois novos picos ainda persistem e suas intensidades permanecem inalteradas até eles desaparecerem com a fusão do polímero (Murthy *et al.*, 1991).

Ramesh *et al.* (2001) observaram as mudanças na estrutura cristalina  $\gamma$ -monoclínica ou  $\gamma$ -pseudo-hexagonal da poliamida 6. O gráfico obtido por DRX é mostrado na Figura 2.33.

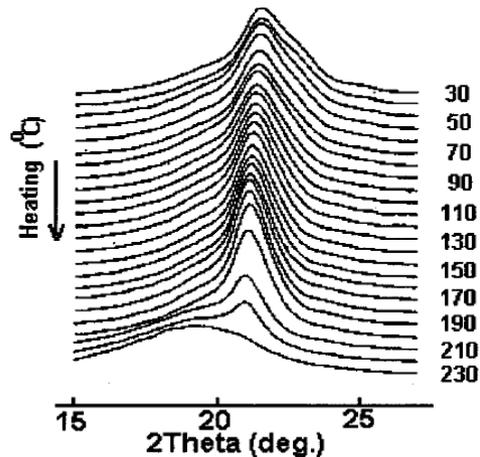


Figura 2.33 – DRX da poliamida 6 ( $\gamma$ -monoclínica ou pseudo-hexagonal) em diferentes temperaturas (Ramesh *et al.*, 2001).

O gráfico mostra que na temperatura ambiente aparecem os picos característicos da estrutura cristalina  $\gamma$ , (001) e (200/201), que ocorrem em  $2\theta=21,47^\circ$  e  $2\theta=22,61^\circ$  respectivamente. Com o aquecimento os picos (200/201) movem-se em direção ao pico principal e o pico (001) não muda significativamente. Esses picos desaparecem na fusão do polímero sem que ocorra a união deles em um único pico, indicando que a amostra fundiu com a estrutura cristalina  $\gamma$  (Ramesh *et al.*, 2001).

## 2.6.2 ENVELHECIMENTO

O efeito da absorção de água e da temperatura influencia as propriedades físicas e mecânicas da poliamida 6.

Tem sido observado que, acima de um limite definido para uma dada temperatura e para um tempo de envelhecimento, outros mecanismos além da difusão simples podem tomar lugar dentro do material, tais como (1) hidrólise das cadeias macromoleculares que levam à formação e migração de cadeias de baixo peso molecular; e (2) hidrofilização, que tende ao aumento do equilíbrio da água percebido através de um inchamento e de uma plastificação local e/ou generalizada do polímero. Muitas das vezes, os estágios da hidrólise e da hidrofilização não são bem definidos na curva de absorção. Alguns modelos levam em conta o fato que a aceleração da absorção de água devido à hidrofilização do material compete com a redução de água devido à hidrólise (Bergeret *et al.*, 2001). Como a curva de absorção de água para a poliamida 6 não foi encontrada, a curva de absorção de água da poliamida 6,6, a uma temperatura de  $135^\circ\text{C}$ , está representada na Figura 2.34. Espera-se que a quantidade de água absorvida pela poliamida 6,6 não seja muito diferente da quantidade de água absorvida pela poliamida 6.

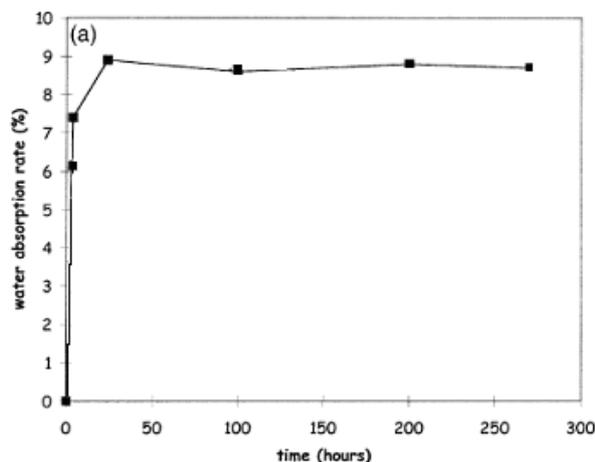


Figura 2.34 – Curva de absorção de água para a poliamida 6,6 a uma temperatura de 135°C (Bergeret *et al*, 2001).

É comum assumir que a água difunde na região amorfa do polímero, onde a hidrólise deve ocorrer inicialmente, a uma taxa que depende da cristalinidade e da quantidade inicial de grupos terminais (Allen *et al*, 1991).

Parir *et al*, 1972 sugeriram a presença de dois tipos de moléculas de água absorvida, a fortemente ligada e a fracamente ligada, em poliamida 6 através de estudos de relaxamento mecânico. De acordo com Puffr e Sebenda *et al*, 1967 o primeiro tipo de molécula de água deve formar duas ligações do tipo ponte de hidrogênio entre dois grupos carbonilas. Estas moléculas de água devem ser avaliadas como as moléculas de água fortemente ligadas. Mais duas moléculas de água devem juntar-se as ligações do tipo pontes de hidrogênio entre o grupo carbonila e o átomo de hidrogênio do grupo amida. Esta molécula de água é classificada como a molécula de água fracamente ligada. Um terceiro tipo de molécula também pode ser observado, que se junta às moléculas de água já absorvidas por capilaridade (Puffr e Sebenda *et al*, 1967). Esses três tipos de moléculas de água absorvidas pela poliamida 6 são mostrados na Figura 2.35.

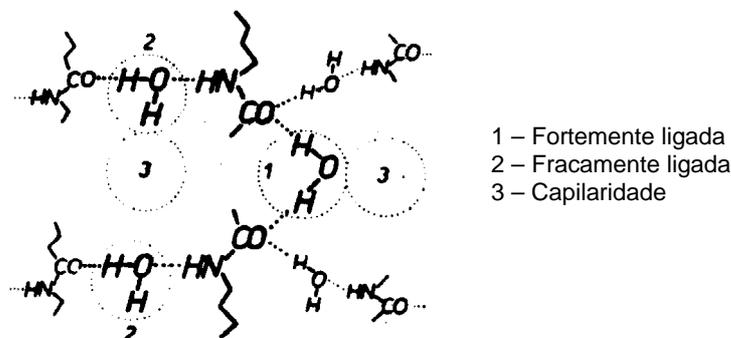


Figura 2.35 – Tipos de molécula de água absorvida pela poliamida 6 (Puffr e Sebenda *et al*, 1967).

Chaupt *et al.*, 1998 através de ensaios de envelhecimento em água com poliamidas observaram uma queda no peso molecular devido à despolimerização aleatória das cadeias e a quebra do polímero em grupos terminais, levando a migração de cadeias de baixo peso molecular em tempos médios de envelhecimento. A Figura 2.36 mostra o cromatograma obtido através de SEC para a poliamida 6 envelhecida em água a pH 2 e a 120°C.

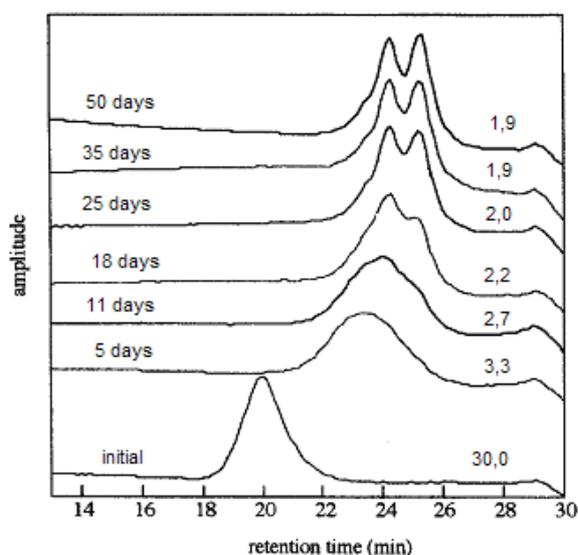


Figura 2.36 - Curva de SEC para poliamida 6 em função do tempo de envelhecimento. No lado direito dos gráficos estão os valores da massa molecular em  $10^3$  g/mol (Chaupt *et al.*, 1998).

Numerosos produtos da degradação da poliamida 6, pequenas moléculas e grupos terminais poliméricos, têm sido identificados. Sua quantidade e natureza são fortemente dependentes do ambiente, isto é, temperatura e a presença de grupos nucleofílicos. A maioria dos produtos da degradação da poliamida 6 pode ser separada em três categorias: aqueles gerados a temperaturas abaixo de 300°C na ausência do grupo nucleofílico, aqueles gerados a temperaturas muito maiores que 300°C na ausência do grupo nucleofílico e aqueles que se formam na presença de um grupo nucleofílico, especificamente a água, como mostra a Figura 2.37 (Davis *et al.*, 2003).

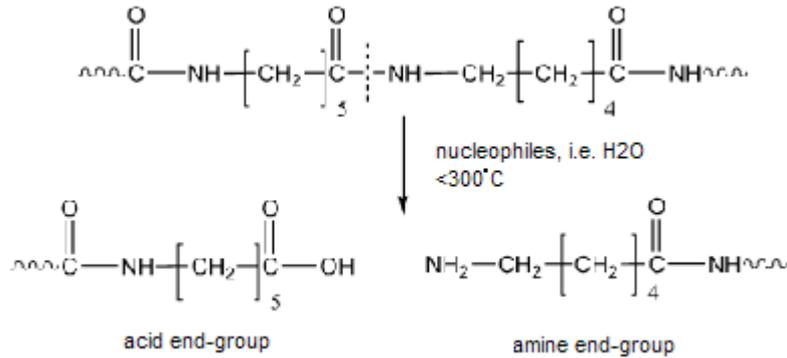


Figura 2.37 – Produtos da degradação térmica da poliamida 6 na presença de um grupo nucleofílico (Davis *et al.*, 2003).

### 2.6.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Como a poliamida 11, a poliamida 6 apresenta propriedades mecânicas superiores à temperatura ambiente e estas também podem apresentar queda devido à ação da hidrólise.

Cho *et al.*, 2001 levantaram a curva de tensão versus deformação, segundo a norma ASTM D-638 tipo I, para nanocompósitos de poliamida 6 com fibra de vidro e argila usando duas taxas de deformação diferentes e apresentaram suas propriedades mecânicas, que estão listadas na Tabela 2.5. As Figuras 2.38 e 2.39 mostram os gráficos da curva de tensão versus deformação para a poliamida 6 levantadas por esses autores.

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas da poliamida 6 (Cho *et al.*, 2001).

Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação até a Fratura (%)	
	0,51 cm/mim	5,08 cm/mim
2,66 ± 0,8	200 ± 30	40 ± 8

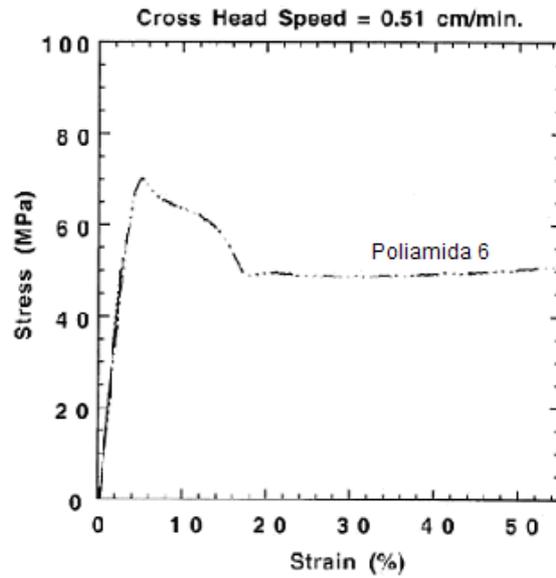


Figura 2.38 – Curva de tensão versus deformação para a poliamida 6 para uma taxa de deformação de 0,51 cm/mim (Cho *et al.*, 2001).

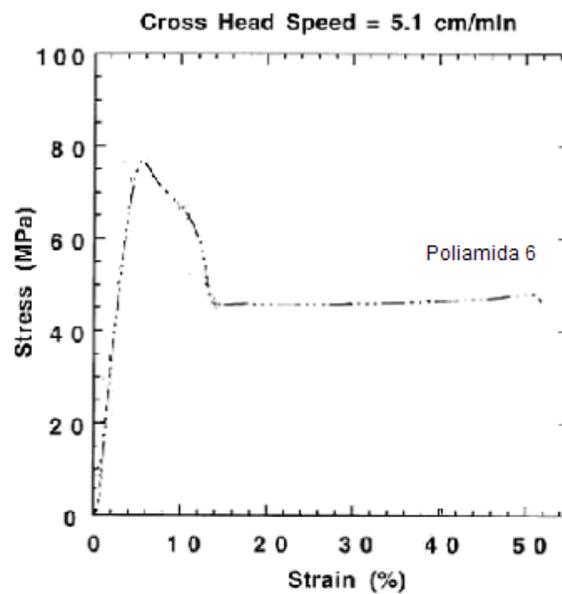


Figura 2.39 – Curva de tensão versus deformação para a poliamida 6 para uma taxa de deformação de 5,08 cm/mim (Cho *et al.*, 2001).

Murthy *et al.*, 2003 observaram a queda do módulo de elasticidade em função da umidade para filmes de poliamida 6 e para filmes de copolímeros, como pode ser observado na Figura 2.40.

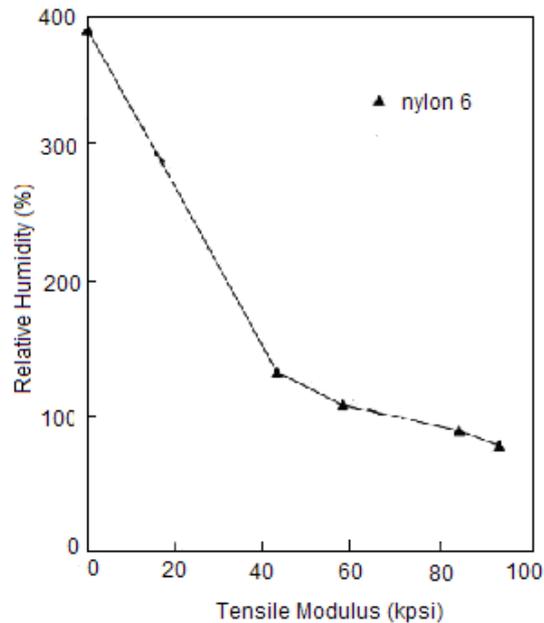


Figura 2.40 – Variação do módulo de elasticidade com a umidade para filmes de poliamida 6 (Murthy *et al.* 2003).

Galeski *et al.*, 1988 obtiveram a curva de tensão versus deformação para corpos de poliamida 6 obtidos por compressão e por injeção. Os testes foram conduzidos para corpos de provas secos à 100°C durante 24 horas no vácuo, para corpos de prova condicionados em um ambiente com 60% de umidade relativa e para corpos de prova mergulhados em água destilada durante 8 dias. A Figura 2.41 mostra os gráficos obtidos para os corpos de prova obtidos por compressão e por injeção.

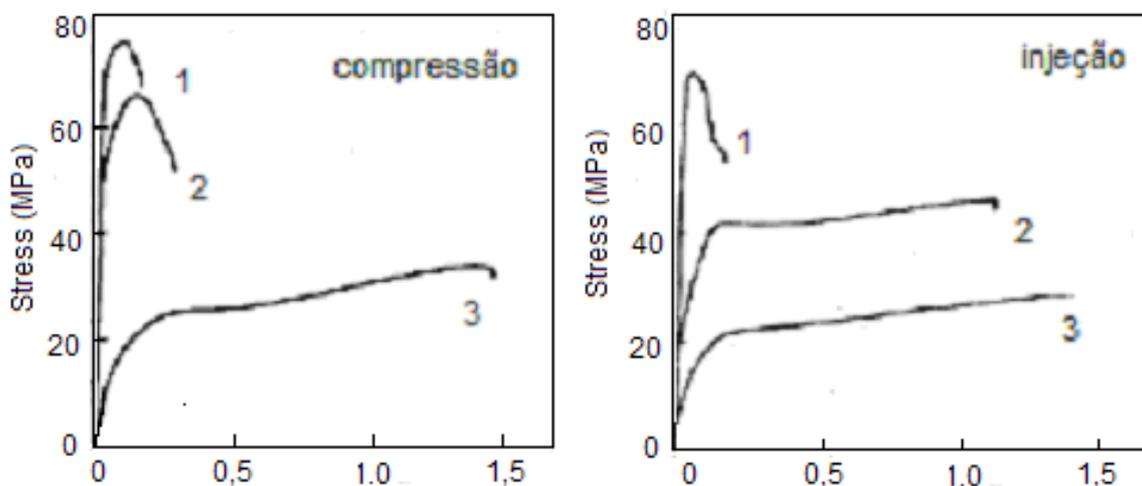


Figura 2.41 – Curva tensão versus deformação para corpos de prova de poliamida 6. (1) Secos à 100°C durante 24 horas no vácuo; (2) Condicionados em um ambiente com 60% de umidade relativa e (3) Mergulhados em água destilada durante 8 dias (Galeski *et al.*, 1988).

---

Nota-se, a princípio, que o processamento dos corpos de prova muda significativamente a evolução de comportamento do material no ensaio de tração nas três condições analisadas. O módulo de elasticidade e o limite de escoamento decrescem gradativamente com o aumento da presença de água no meio em todos os ensaios.

Ramazani *et al.*, 2005 estudaram o comportamento da poliamida 6 em altas temperaturas e em pressões negativas (vácuo). As amostras de poliamida 6 sofreram recozimento (“*annealing*”) em diferentes temperaturas e diferentes pressões e suas propriedades mecânicas determinadas segundo a norma ASTM D-638. A Tabela 2.6 apresenta esses resultados.

Tabela 2.6 – Propriedades mecânicas da poliamida 6 em várias condições de recozimento (“*annealing*”) (Ramazani *et al.*, 2005).

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tensão de Ruptura (kgf/mm <sup>2</sup> )	Deformação de Ruptura (%)
0	23	0	6,90	4,668
24	155 - 160	0	2,43	1,432
37	155 - 160	-0,7	6,15	3,108
48	155 - 160	-0,7	4,59	2,343
72	155 - 160	-0,7	4,60	2,376
4	185 - 190	-0,9	7,56	4,293
24	155 - 160	-0,9	7,27	4,672

Os resultados da Tabela 2.6 mostram que a tensão de ruptura e a deformação de ruptura das amostras são reduzidas a menos da metade do valor inicial, quando as amostras são mantidas durante 24 horas na faixa de temperatura entre 155 – 160° C na presença de ar. Com o aumento do vácuo, essa redução é menor e na pressão de -0,9 bar essas propriedades apresentam considerável aumento (Ramazani *et al.*, 2005).

---

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 MATERIAIS**

#### **3.1.1 POLIAMIDAS**

Dois tipos diferentes de poliamidas foram utilizadas ao longo do trabalho, poliamida 11 e poliamida 6. A poliamida 6 foi produzida pela Mazzaferro, a partir da caprolactama fornecida pela Braskem S.A., e a poliamida 11 foi gentilmente fornecida por esta empresa, apesar desta não produzir este tipo de material.

#### **3.1.2 MEIOS DE ENVELHECIMENTO**

Foram utilizados dois meios nos ensaios de envelhecimento: água e óleo. A água utilizada foi a água distribuída pela Companhia Estadual de Água e Esgoto do Estado do Rio de Janeiro (CEDAE) diariamente. O óleo utilizado foi um óleo mineral comercial da Petrobrás, MG1, monoviscoso SAE 40, nível de qualidade API SE/CC - monograu.

### **3.2 MÉTODOS**

#### **3.2.1 CURVAS DE GANHO DE MASSA**

Para a avaliação do efeito da presença de água e de óleo sobre as poliamidas 11 e 6 foi levantada a curva de ganho de massa, a uma temperatura de 80°C (temperatura média de trabalho das linhas flexíveis) e sob pressão atmosférica.

Para a obtenção das curvas de ganho de massa, corpos de provas de geometria cúbica muito próximas foram secos durante 3 horas, a uma temperatura de 50°C em uma estufa. Após a secagem, os corpos de provas foram pesados em uma balança analítica Mettler Toledo, modelo AB204-S, com precisão de 0,0001g e imersos em água ou em óleo. Foi usado um equipamento tipo Banho-maria, a uma temperatura de 80°C, da marca Quimis modelo Q334-18 (Figura 3.1), para a realização dos ensaios de ganho de massa. Ao decorrer de cada 24 horas, três corpos de provas eram retirados do banho, a água ou o óleo superficial removido, deixados secar ao ar durante 1 hora para obtenção do equilíbrio do peso e pesados na mesma balança analítica.



Figura 3.1 - Banho-maria Quimis modelo Q334-18.

Sabendo-se o peso inicial ( $m_i$ ) e o peso final ( $m_f$ ) de cada amostra foi determinado a variação percentual em peso ( $\Delta M\%$ ) de fluido absorvido pela poliamida 11 e pela poliamida 6 em função do tempo, através da Equação 3.1.

$$\Delta M\% = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad 3.1$$

A partir dos valores de  $\Delta M\%$  calculados, as curvas experimentais de absorção de água foram traçadas.

### 3.2.2 ENSAIOS DE ENVELHECIMENTO

Com base nas curvas de ganho de massa verificou-se que as condições, 1 dia, 4 dias e 14 dias, eram representativas do processo evolutivo, sendo assim foram escolhidas para a caracterização das amostras já envelhecidas no levantamento das curvas de ganho de massa e para a realização de ensaios de envelhecimento em água e em óleo com os corpos de prova para a realização dos ensaios de tração.

A escolha do primeiro dia se justifica porque neste período os materiais já haviam absorvido metade da quantidade total de água observada durante os 14 dias, como será mostrado no item 4.1 do Capítulo 4. No 14<sup>o</sup> dia o material já alcançara a saturação em água e alterações na morfologia superficial eram bastante evidentes. O quarto dia foi escolhido como um ponto intermediário entre os dois comportamentos do material em água.

O procedimento experimental e as condições, 80°C e pH 7 nos ensaios em água, para os ensaios de envelhecimento dos corpos de prova de tração foi semelhante ao procedimento usado para o levantamento da curva de absorção de água e de óleo. Os corpos de provas eram retirados do banho nos tempos determinados, a água ou óleo superficial removidos, deixados secar ao ar durante 1 hora e os ensaios de tração eram realizados no mesmo dia.

---

Para se determinar a variação dimensional dos corpos de prova na presença de água e de óleo, suas dimensões geométricas foram medidas após os 14 dias de envelhecimento em água e em óleo.

### 3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Os materiais virgens (“não envelhecidos”) e as amostras envelhecidas nos três tempos distintos foram caracterizados estruturalmente, termicamente e mecanicamente. Análises de difração de raios-x (DRX), análises da estrutura superficial por microscopia ótica e de varredura e análises cromatográficas foram realizadas para se obter uma caracterização estrutural do material. Análises termogravimétricas (TGA) e análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram conduzidas para a caracterização térmica do material. E por fim ensaios mecânicos de tração foram realizados para a caracterização mecânica do material.

#### 3.2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para avaliar as mudanças na estrutura cristalina durante o processo de envelhecimento em água e em óleo, a poliamida 6 e a poliamida 11 foram analisadas através de DRX.

As análises de DRX das amostras não envelhecidas e envelhecidas durante 1, 4 e 14 dias foram realizadas utilizando-se um equipamento Rigaku, modelo Miniflex (radiação CuK  $\alpha$ -1,5418 Å, 30kV/15mA). A varredura ocorreu variando  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $60^\circ$ , num passo de  $0,05^\circ$  e um segundo por passo.

As intensidades observadas nos difratogramas resultantes das análises serão apresentadas baseadas em intensidades relativas ao maior valor de intensidade obtido para cada condição.

O tamanho de cristal (Tc) das fases presentes pode ser estimada através da equação de *Scherrer*, representada pela Equação 3.2.

$$Tc = K \lambda / \beta_{1/2} \cos\theta \quad 3.2$$

Onde K é a constante de forma do cristal,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-x utilizados,  $\beta_{1/2}$  é a largura na meia altura de intensidade do pico e  $\theta$  o ângulo de difração. A constante de forma do cristal é parâmetro constante para um dado material, o comprimento de onda dos raios-x e o ângulo de difração são constantes para um dado aparelho, sendo a largura na meia altura de intensidade do pico o único parâmetro que varia quando os materiais são envelhecidos. Desta forma, esta variável

será utilizada para observar a evolução do tamanho de cristal das fases presentes nas poliamidas 11 e 6 em função do tempo de envelhecimento em água e óleo.

O valor da variável  $\beta_{1/2}$  foi calculado da seguinte forma: traçou-se uma linha de base nos difratogramas e subtraiu-se essa linha de base. Calculou-se o valor da intensidade máxima do pico e dividiu-se esse valor por dois. Com esse valor, obteve-se os valores das coordenadas no eixo x (ponto 1 e ponto 2) e subtraiu-se essas coordenadas obtendo, assim o valor de  $\beta_{1/2}$ . A Figura 3.2 mostra os passos do cálculo efetuado.

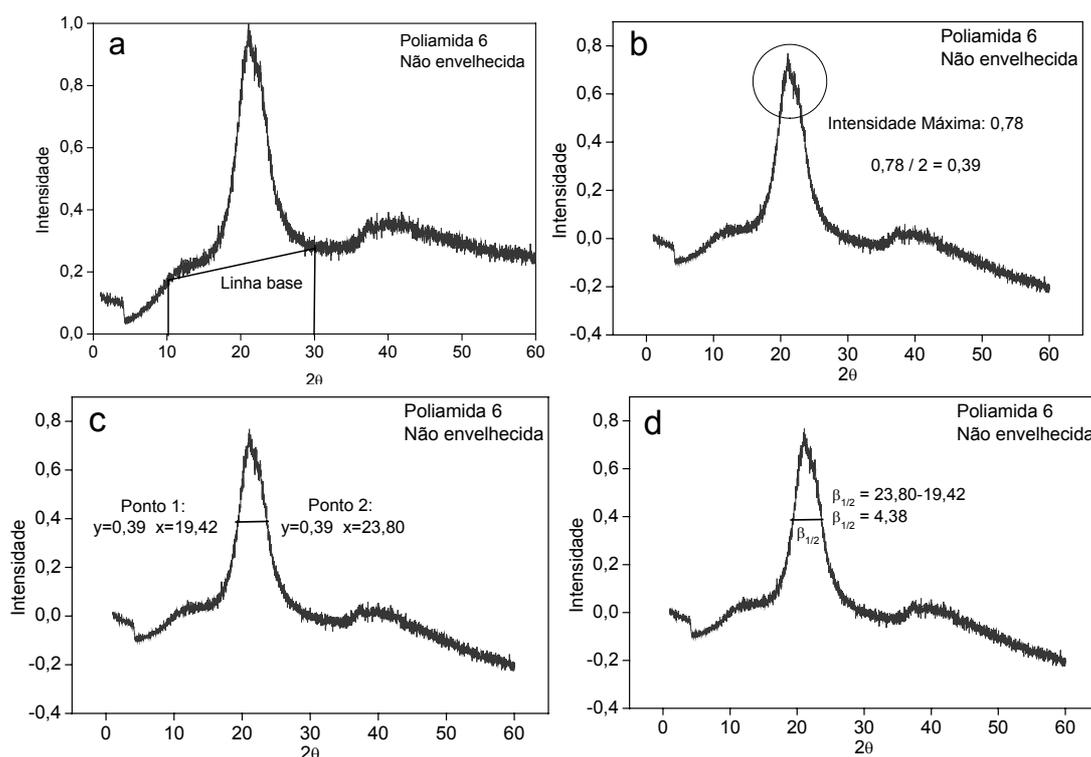


Figura 3.2 – Cálculo da variável  $\beta_{1/2}$ . (a) Linha base não-linear, (b) Subtração linha base e cálculo da intensidade máxima, (c) Coordenadas no eixo x e (d) Subtração das coordenadas e valor de  $\beta_{1/2}$ .

### 3.2.3.2 ANÁLISE DA ESTRUTURA SUPERFICIAL

Para observar as mudanças na estrutura superficial das amostras durante os ensaios de absorção, imagens em microscópio óptico da marca OLYMPUS, modelo BX60M, com aumentos de 50 vezes foram obtidas.

As amostras que apresentaram uma mudança significativa na estrutura superficial foram analisadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL modelo JSM-6460LV com aumentos entre 50 e 3.000 vezes a 20kV.

### 3.2.3.3 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

---

A cromatografia de exclusão de tamanho foi conduzida a fim de saber se houve variação no peso molecular médio e se a polidispersividade mudou durante o envelhecimento das poliamidas em água e em óleo.

A cromatografia foi realizada utilizando-se um equipamento com conjunto de três colunas de separação Phenogel de tamanho de partícula  $5\mu$  e porosidade  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  e  $10^6\text{\AA}$ . 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 a  $35^\circ\text{C}$ , e um detector modelo RI 2000F. Uma curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de PMMA com pesos moleculares na faixa de  $8,2 \times 10^2$  a  $2,2 \times 10^6$ .

### 3.2.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Com a finalidade de se verificar a existência de algum aditivo e se houve a formação de substâncias orgânicas de baixo peso molecular durante os ensaios de envelhecimento, as amostras de poliamida 6 e poliamida 11, não envelhecidas e envelhecidas durante 1, 4 e 14 dias foram analisadas por termogravimetria. Essas análises foram feitas em um aparelho TAS 100 equipado com um TG8110 (RIGAKU) a uma taxa de aquecimento de 10 K/min e fluxo de nitrogênio de 70 ml/min.

A partir das gráficos obtidos pelas análises de TGA foram calculados os seguintes parâmetros: temperatura inicial do pico ( $T_1$ ), temperatura final do pico ( $T_2$ ), variação de temperatura entre os picos  $T_1$  e  $T_2$  ( $\Delta T$ ) e a temperatura do pico ( $T_p$ ).

Essas variáveis foram calculadas no programa *Origin* da seguinte maneira: traçou-se uma linha reta de referência na curva da derivada como se fosse uma linha base, depois foram traçadas duas retas acompanhando a inclinação de cada parte do pico de modo que elas se cruzassem ponto inferior do pico (ponto mínimo). Onde as retas se encontrassem, a da primeira parte do pico com a linha reta de referência e a da segunda parte do pico com a linha reta de referência, foram definidos como sendo os pontos referentes aos valores de  $T_1$  e  $T_2$  respectivamente. O valor de  $\Delta T$  foi calculado como sendo a diferença entre essas duas temperaturas e o valor de  $T_p$  é o ponto mínimo do pico principal. A Figura 3.3 mostra os passos do cálculo efetuado.

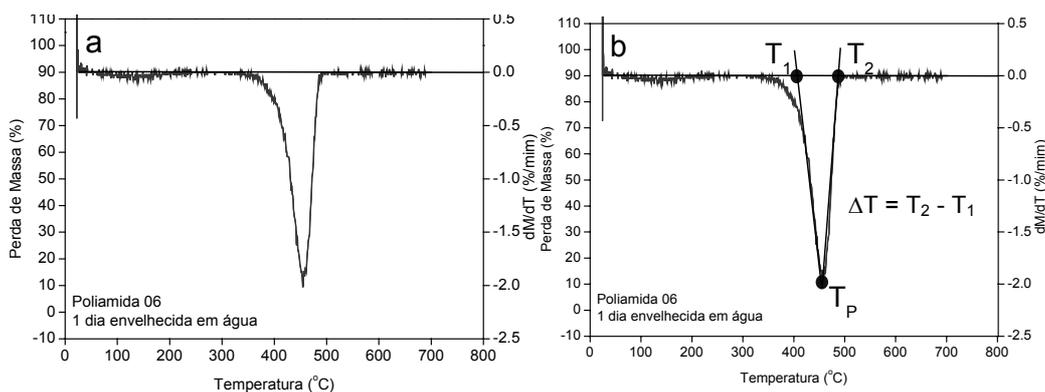


Figura 3.3 – Cálculo das variáveis  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_P$ . (a) Linha reta de referência e (b) Reta acompanhando a inclinação de cada parte do pico.

### 3.2.3.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram conduzidas em um equipamento Perkin Elmer modelo DSC7. Foram feitas três corridas: dois aquecimentos lentos e um resfriamento lento. O primeiro aquecimento foi de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$ , logo em seguida foi feito o resfriamento de  $250^{\circ}\text{C}$  à  $-30^{\circ}\text{C}$  e posterior a esse resfriamento um segundo aquecimento foi conduzido de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$ . Em todas as corridas foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Essas análises foram realizadas nas amostras não envelhecidas e nas envelhecidas durante 1, 4 e 14 dias, para se determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), calor de fusão ( $\Delta H_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o calor de cristalização ( $\Delta H_c$ ). A  $T_g$ ,  $T_f$  e  $\Delta H_f$  foram calculadas no primeiro aquecimento, pois desta forma podê-se analisar o efeito da água e do óleo no material. A  $T_c$  e  $\Delta H_c$  foram determinados na curva de resfriamento.

### 3.2.3.6 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

Para avaliar o efeito da água e do óleo nas propriedades mecânicas de resistência a tração da poliamida 11 e da poliamida 6, ensaios mecânicos de tração foram realizados segundo a norma ASTM D-638-93 nos corpos de prova não envelhecidos e envelhecidos nos três tempos distintos (1, 4 e 14 dias).

Os corpos de prova foram injetados pela empresa Mazzaferro e possuem as dimensões próximas a do tipo M-II da norma ASTM D-638-93. A Figura 3.4 ilustra um esquema da geometria do corpo de prova e suas dimensões médias e a Figura 3.5 mostra a fotografia de um corpo de prova de poliamida 11 e poliamida 06.

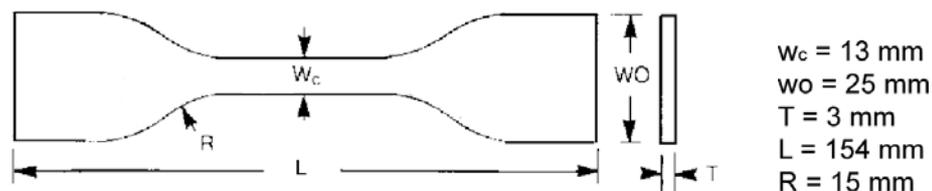


Figura 3.4 - Geometria do corpo de prova usado para o ensaio de tração.



Figura 3.5 - Fotografia dos corpos de prova injetados pela empresa Mazzaferro.

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio de Tração EMIC DL 10000 (Figura 3.6) de 100KN de capacidade, com uma célula de carga de 500 KN, extensômetro EMIC de comprimento inicial igual a 23,6 mm ( $L_0 = 23,6 \text{ mm}$ ), e com duas velocidades de carregamento: 5 mm/min e 50 mm/min. Os ensaios foram realizados até um deslocamento de 10 mm ( $\cong 40\%$  de deformação), que é a capacidade máxima do extensômetro. Devido à limitação de amostras disponíveis, apenas 3 corpos de prova foram utilizados para cada condição analisada.



Figura 3.6 – Máquina de ensaio de tração utilizada - EMIC DL 10000.

Os resultados dos ensaios foram obtidos por um sistema de aquisição de dados digital para posterior processamento e obtenção das propriedades mecânicas. A partir dos gráficos traçados a tensão máxima até uma deformação de 40% ( $\sigma_M$ ) foi obtida assim como a deformação correspondente a essa tensão ( $\epsilon$ ).

Para o cálculo do módulo de elasticidade da poliamida 11 e da poliamida 6 em cada condição estudada foi feita uma regressão linear com os dados da curva tensão versus deformação até uma deformação de 2% (região aproximadamente linear). Os valores dos módulos de elasticidade (E) foram calculados em  $10^9$  Pascal (GPa). A Figura 3.7 apresenta a interface do programa para o cálculo do módulo de elasticidade.

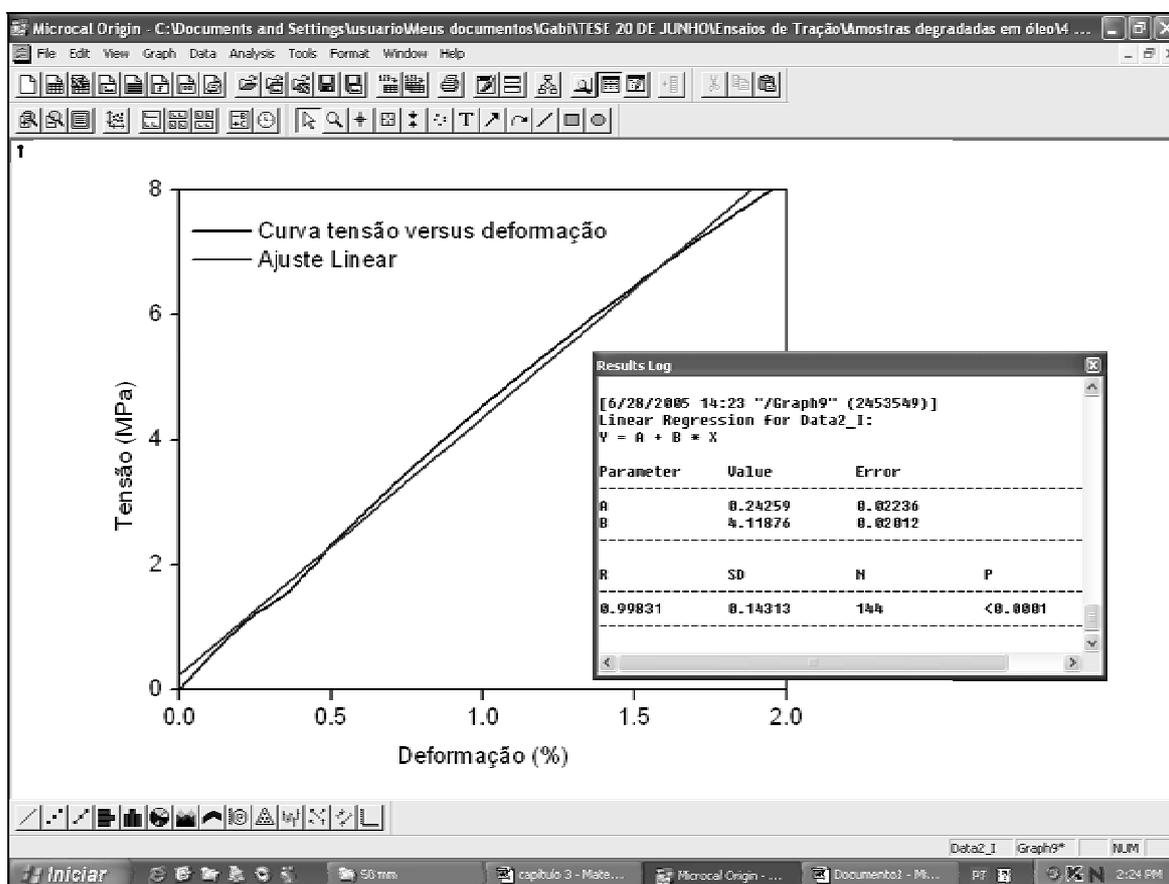


Figura 3.7 – Interface do programa para o cálculo do módulo de elasticidade.

### 3.2.4 EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA CRISTALINA

Para avaliar o efeito da temperatura na estrutura cristalina nos dois materiais, corpos de provas foram colocados em estufa durante 24 horas em quatro temperaturas diferentes: 50°C, 80°C, 100°C e 120°C. Após as 24 horas a estufa era desligada e os corpos de prova eram retirados quando a temperatura se encontrava

---

próxima a ambiente. Retirados os corpos de prova da estufa, análises de DRX eram feitas no mesmo equipamento descrito no item 3.2.3.1.

As intensidades observadas nos difratogramas resultantes das análises serão apresentadas baseadas em intensidades relativas ao maior valor de intensidade obtido para cada condição.

A partir dos difratogramas foram calculados os valores das larguras a meia altura de intensidade do pico ( $\beta_{1/2}$ ) e a evolução do tamanho de cristal das fases presentes em função da temperatura foi acompanhada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 GANHO DE MASSA

As variações de massa obtidas em água e em óleo para as poliamidas 11 e 6 estão na Tabela 4.1. A partir desses dados foram traçadas as curvas de ganho de massa em água e em óleo para cada poliamida (Figura 4.1). Os pontos em destaques foram os escolhidos para os ensaios de envelhecimento dos corpos de provas para a realização dos ensaios de tração.

Tabela 4.1 - Variação de massa obtida para as poliamidas 11 e 6 em água e em óleo.

Tempo (dias)	Envelhecimento em Água		Envelhecimento em Óleo	
	Poliamida 06	Poliamida 11	Poliamida 06	Poliamida 11
	Variação de Massa (%)	Variação de Massa (%)	Variação de Massa (%)	Variação de Massa (%)
0	0	0	0	0
<b>1</b>	<b>3,4290</b>	<b>0,3200</b>	<b>0,3614</b>	<b>0,1011</b>
2	4,7725	0,5773	0,9185	0,2505
3	5,7935	0,6947	Não houve medição	
<b>4</b>	<b>6,0575</b>	<b>0,7525</b>	<b>1,8948</b>	<b>0,4217</b>
5	6,6555	1,0942	Não houve medição	
6	Não houve medição		3,2209	0,4835
7	7,1450	0,9018	2,9732	0,5489
8	7,2435	0,9437	3,6174	0,6306
9	7,3170	0,9643	4,5097	0,6526
10	7,6605	1,1293	Não houve medição	
11	7,5365	1,0437	4,3279	0,7404
12	8,3075	1,2456	5,3707	1,0594
13	Não houve medição		5,4031	1,0120
<b>14</b>	<b>7,1540</b>	<b>1,0498</b>	<b>5,7413</b>	<b>1,1426</b>
15	Não houve medição		5,9550	1,0367
18	7,1315	1,0661	5,2605	1,0885
19	Não houve medição		5,3759	0,9545
22			7,4000	0,9832
25			7,8990	1,0530

Condições de Ensaio: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
Óleo – Temperatura: 80°C

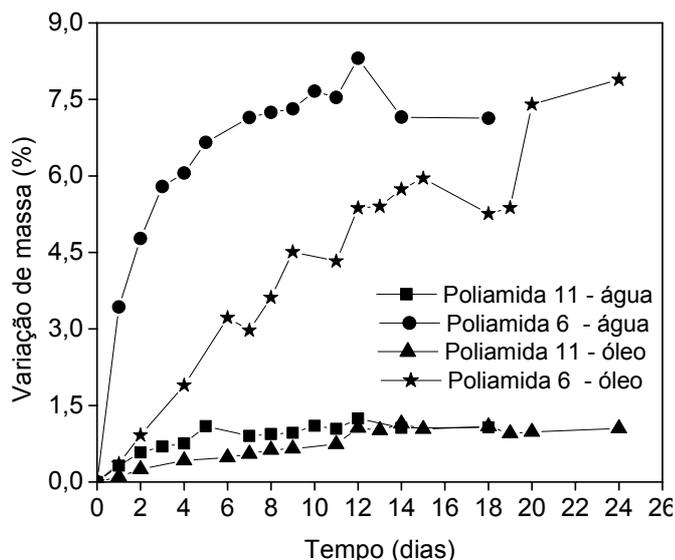


Figura 4.1 – Curvas de ganho de massa percentual em água e em óleo para cada poliamida em função do tempo.

As curvas da Figura 4.1 mostram uma maior absorção de água e de óleo pela poliamida 6 em comparação a poliamida 11. Essa maior absorção de água pela poliamida 6 se deve a maior efetividade do grupamento amida, grupamento polar e com alta afinidade pela água, presente na poliamida 6, que possui aproximadamente duas vezes menos grupos metilas separando os grupamentos amidas do que a poliamida 11. A maior quantidade de grupos metilas separando os grupamentos amidas dilui a efetividade do grupamento polar da poliamida 11 diminuindo a capacidade desse material absorver água. Esse maior campo de atuação do grupamento amida faz com que a poliamida 6 tenha maior capacidade de absorver água e que esta absorva os três tipos de moléculas de água, segundo Puffr e Sebenda *et al*, 1967, descritos no Capítulo 2 item 2.6.2. Enquanto que a poliamida 11, segundo esta teoria possui apenas a capacidade de absorver o primeiro tipo de molécula de água, a fortemente ligada.

Curvas de ganho de massa com o mesmo comportamento como as mostradas na Figura 4.1 são encontradas na literatura. Serpe *et al.*, 1997 obtiveram uma curva de ganho de massa em água para a poliamida 11 e Bergeret *et al*, 2001 para a poliamida 6,6, cuja quantidade de ganho de massa em água espera-se diferir muito pouco da quantidade de massa ganha pela poliamida 6.

Pelo formato das curvas, da Figura 4.1, acredita-se que a cinética de ganho de massa (absorção) é governada pela lei de *Fick*, com início crescente até um ponto no qual tende a estabilização (saturação).

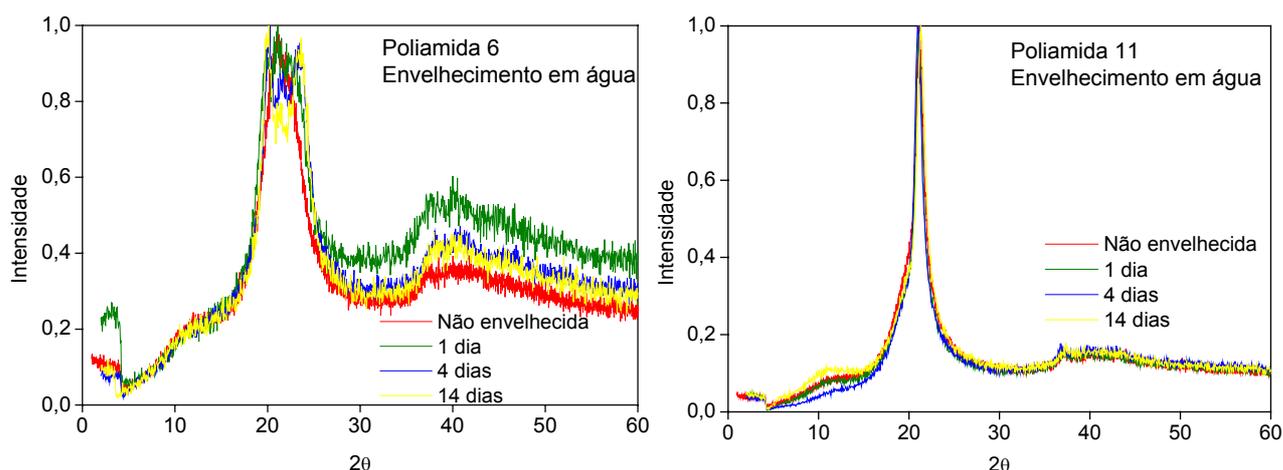
Nota-se que a cinética de absorção do óleo é mais lenta em relação a cinética de absorção da água para as duas poliamidas. Tal comportamento pode ser notado pela não estabilização da curva de absorção de óleo para a poliamida 6 e pela menor variação de massa no início do processo para as poliamidas imersas em óleo. Porém, mesmo com uma cinética de absorção mais lenta, as curvas de ganho de massa em óleo para as duas poliamidas saturam praticamente no mesmo valor de variação de massa que as curvas de água saturam. Até a curva de absorção de óleo para a poliamida 6, que não atinge a saturação no período de tempo em que o experimento foi realizado, tende a saturar no mesmo valor de variação de massa que a curva de absorção de água saturou.

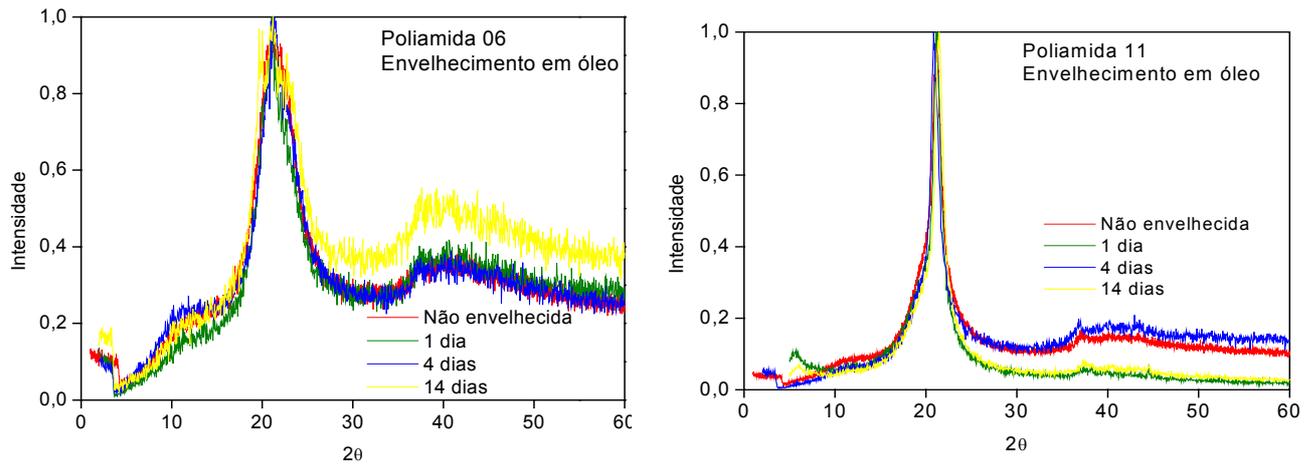
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

### 4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas nas amostras de poliamida 11 e poliamida 6 envelhecidas em água e óleo durante 1, 4 e 14 dias para avaliar a evolução da estrutura cristalina do material. A Figura 4.2 mostra os difratogramas obtidos para as amostra envelhecidas e a Figura 4.3 os difratogramas com ênfase no pico principal.

A partir dos difratogramas foram calculados os valores das larguras na meia altura de intensidade dos pico principais ( $\beta_{1/2}$ ) para a poliamida 11 e poliamida 6 que estão representados na Tabela 4.2 e a evolução dos valores de  $\beta_{1/2}$  estão na Figura 4.4.





Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
 Óleo – Temperatura: 80°C

Figura 4.2 - Difratogramas em função do tempo de envelhecimento.

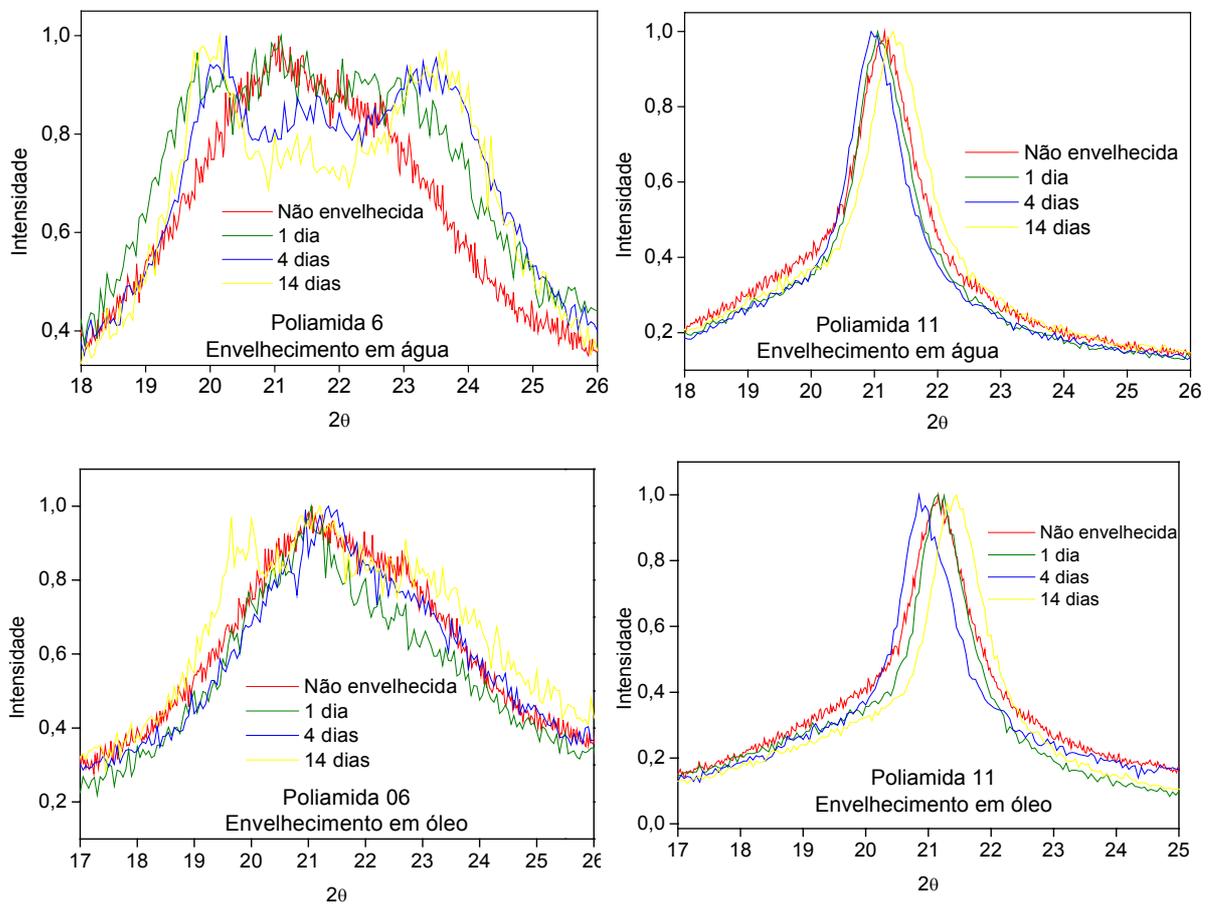


Figura 4.3 - Difratogramas em função do tempo de envelhecimento em água com ênfase no pico principal.

Tabela 4.2 – Valores de  $\beta_{1/2}$  calculados em função do tempo de envelhecimento.

Material	Meio de Envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	$\beta_{1/2}$ (°)
Poliamida 11	Virgem		1,3
	Água	1 dia	1,2
		4 dias	1,2
		14 dias	1,2
	Óleo	1 dia	1,3
		4 dias	1,1
14 dias		1,2	
Poliamida 6	Virgem		4,4
	Água	1 dia	5,0
		4 dias	5,2
		14 dias	5,1
	Óleo	1 dia	3,9
		4 dias	3,9
14 dias		4,9	

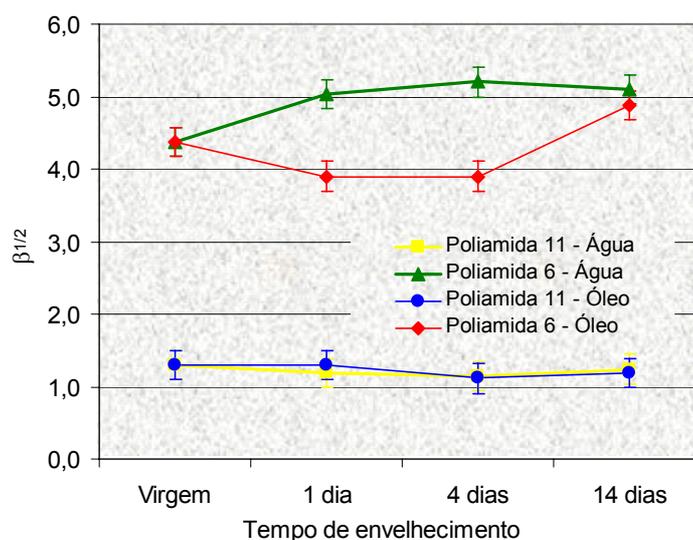


Figura 4.4 - Evolução dos valores de  $\beta_{1/2}$  em função do tempo de envelhecimento.

Pelas Figuras 4.2 e 4.3 acima se observa que para a poliamida 6 imersa em água durante 1 dia há uma sensível mudança cristalográfica. Após quatro dias ocorre a separação do pico principal. Acredita-se que o espectro do primeiro dia já corresponda um estágio intermediário de rearranjo cristalino do material, que fica evidente no espectro do 4º e do 14º dia, onde temos dois novos picos característicos de uma nova estrutura. Com isso, suspeita-se que algumas horas de imersão em água tenham sido suficientes para a ocorrência de uma diminuição no tamanho de cristal do

---

material, que se caracteriza pelo aumento do valor de  $\beta_{1/2}$ . A partir de então se inicia um rearranjo que culmina no surgimento de uma nova estrutura.

Uma hipótese para essa mudança na estrutura cristalina do material seria que a presença de água no primeiro dia de envelhecimento (em torno de 3,4%) provoque um afastamento de cadeias e com isso a interferência na estrutura cristalina similar ao efeito da temperatura, que faz com que as movimentações atômicas sejam aumentadas. Com o aumento do tempo de envelhecimento, o material absorve mais água, segundo a curva de ganho de massa obtida, e a presença de água pode provocar a quebra das cadeias pela ação da hidrólise (fato a ser confirmado por SÉC no item 4.2.3), fazendo com que essas cadeias se rearranjem em uma nova estrutura. Segundo Chaupart *et al.*, 1998, a hidrólise inicialmente ocorre apenas na fase amorfa, porém para tempos moderados a longos a parte cristalina começa a ser afetada e cadeias começam a ser quebradas. No início do ensaio, tempo menores, a ação da hidrólise é mais efetiva na fase amorfa, porém esta não deixa de agir na fase cristalina. Para tempos longos e moderados (14 dias de envelhecimento pode ser considerado moderado), a ação da hidrólise deve aumentar na fase cristalina e mudanças na estrutura cristalina do material devem ser mais evidentes e mais severas. A hidrólise também deve ser a responsável pela diminuição no tamanho de cristal. Os resultados de SEC, que serão apresentados no item 4.2.3 deste capítulo, comprovam que a hidrólise na poliamida 6 acontece de maneira efetiva.

Para a poliamida 6 envelhecida em óleo observa-se no 1º e 4º um aumento no tamanho de cristal do material, diminuição de  $\beta_{1/2}$ , e no 14º dia o tamanho de cristal do material aumenta, diminuição de  $\beta_{1/2}$ , e começa a ocorrer a divisão do pico principal. O comportamento observado no 1º e 4º dia pode ser a “busca” da estrutura por um arranjo estrutural mais estável sob as novas condições em que o material está submetido, presença de óleo e temperatura. A diminuição no tamanho de cristal no 14º dia de envelhecimento em óleo para a poliamida 6 e o início da divisão de pico, pode ser explicado pela maior atuação do óleo na fase cristalina, devido a maior quantidade de óleo presente no material (em torno de 5,7%), que provocaria um afastamento de cadeias e com isso a interferência na estrutura cristalina.

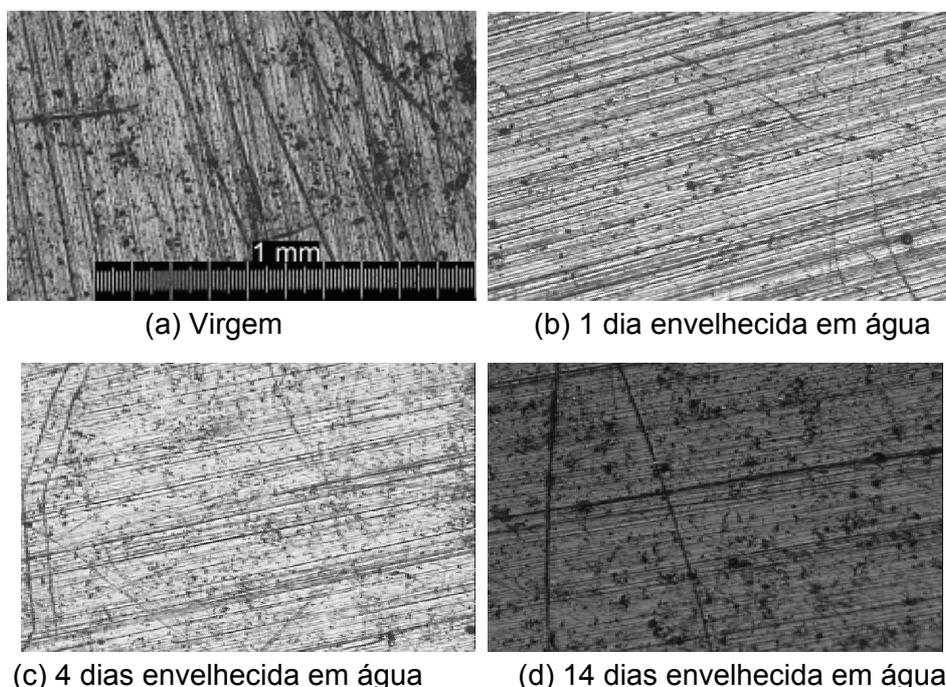
Vale lembrar, que a cinética de ganho de massa em óleo é mais lenta e talvez não houve tempo suficiente para que uma nova estrutura cristalina estável tenha sido alcançada. Um outro fato é que o óleo contém diversas substâncias em sua composição que podem influenciar no comportamento estrutural do material. Acredita-se que o processo de hidrólise não ocorra na presença de óleo e com isso não há uma

quebra das cadeias por ação desse mecanismo. Essa hipótese é confirmada pelos resultados de SEC, que serão apresentados no item 4.2.3 deste capítulo.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram que a poliamida 11 não sofreu sensível mudança na estrutura cristalina devido à ação da água nem do óleo. Observa-se que o material não envelhecido possui uma estrutura cristalina pseudo-hexagonal  $\delta'$  segundo Zhang et al., 2001. Essa estrutura cristalina se mantém ao longo do processo de envelhecimento e as diferenças presentes nos gráficos e nos valores de  $\beta_{1/2}$  não são relevantes dentro do erro experimental da técnica usada. Os deslocamentos dos picos também não são significativos e são atribuídos a pequenas variações no posicionamento da amostra no porta-amostra usado nas análises.

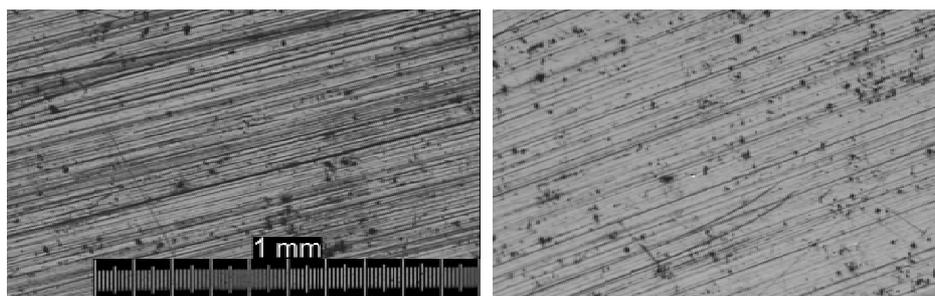
#### 4.2.2 ANÁLISE DA ESTRUTURA SUPERFICIAL

Mudanças na estrutura superficial das amostras envelhecidas foram observadas durante o envelhecimento em água e imagens foram obtidas através de microscópio ótico. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram a evolução morfológica da superfície das amostras de poliamida 11 e de poliamida 6, respectivamente, envelhecidas em água. Durante o envelhecimento em óleo imagens também foram obtidas através de microscópio ótico para saber se houve alguma variação na estrutura superficial das amostras. Porém nenhuma mudança foi notada e com isso as imagens não são mostradas.



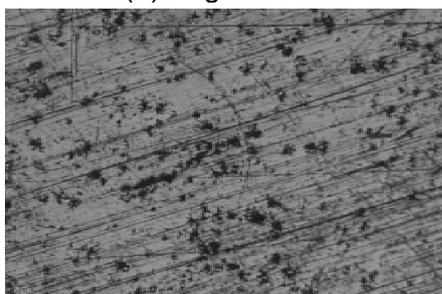
Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7

Figura 4.5 - Evolução morfológica da superfície das amostras de poliamida 11.

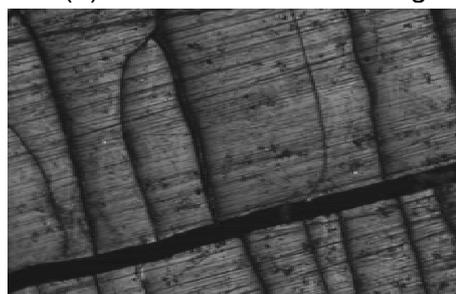


(a) Virgem

(b) 1 dia envelhecida em água



(c) 4 dias envelhecida em água

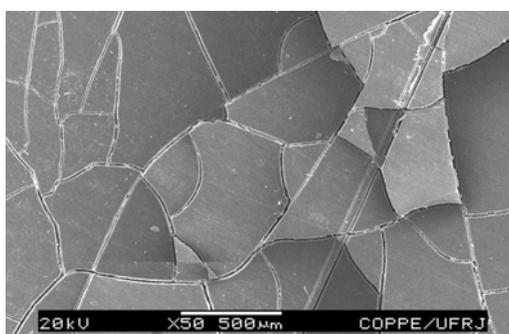


(d) 14 dias envelhecida em água

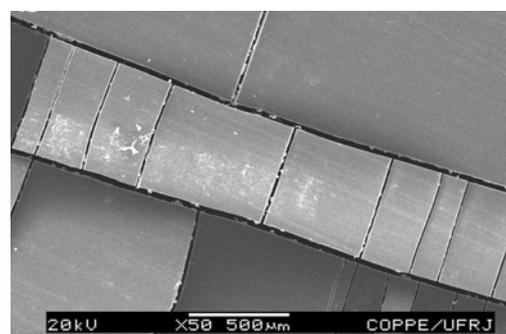
Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7

Figura 4.6 - Evolução morfológica da superfície das amostras de poliamida 6.

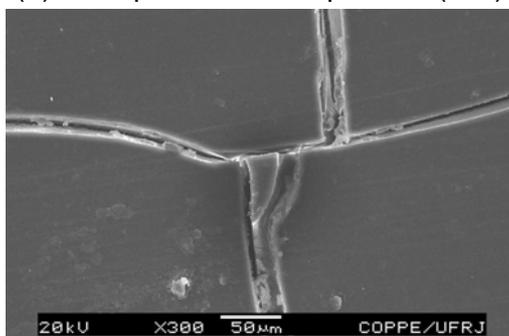
A amostra que apresentou uma maior variação significativa na estrutura superficial, poliamida 6 envelhecida em água durante 14 dias, foi analisada através de MEV. A Figura 4.7 mostra as imagens obtidas por MEV com diferentes aumentos.



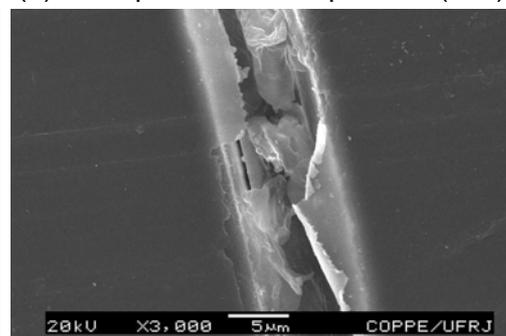
(a) Vista panorâmica superficial (50x)



(b) Vista panorâmica superficial (50x)



(c) Trinca (300x)



(d) Trinca (3.000x)

Figura 4.7 – Imagens de MEV para a poliamida 6 envelhecida em água durante 14 dias com diferentes aumentos.

Notá-se o aparecimento de micro trincas superficiais na poliamida 6 envelhecida em água (Figura 4.6d), enquanto que para a poliamida 11 nenhuma alteração sensível na morfologia superficial são observados (Figura 4.5). Contudo, Serpe *et al.*, 1997 observaram o aparecimento de trincas superficiais na poliamida 11 para os ensaios realizados em temperaturas superiores a 100°C após um longo tempo de ensaio. Nos ensaios realizados por Serpe *et al.*, 1997 as amostra de poliamida 11 eram retiradas do banho de água por um tempo e depois estas eram recolocadas no banho. Nos experimentos realizados nesta tese, as amostras foram retiradas do banho, a água remanescente removida e as análises superficiais foram feitas.

O aparecimento dessas trincas na poliamida 6 pode estar relacionado a variação dimensional dos materiais estudados, devido ao surgimento de tensões residuais causadas por essa variação. A Tabela 4.3 mostra a variação dimensional calculada para os corpos de prova de tração envelhecidos em água e óleo e o gráfico da Figura 4.8 mostra, de forma comparativa, essa variação dimensional calculada. Logo nota-se que a variação dimensional da poliamida 6 é muito maior do que a variação da poliamida 11.

Tabela 4.3 - Variação dimensional dos corpos de prova.

Material	Meio de Envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	C (%)	D.P <sub>C</sub>	A (%)	D.P <sub>A</sub>
Poliamida 11	Água	14 dias	0,31	0,34	0,41	0,15
	Óleo		0,52	0,51	0,23	0,17
Poliamida 6	Água		1,73	0,29	1,02	0,18
	Óleo		1,94	0,25	1,51	0,16

Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
Óleo – Temperatura: 80°C

C – Espessura

A – Largura

DP<sub>C</sub> – Desvio padrão da espessura

DP<sub>A</sub> – Desvio padrão da largura

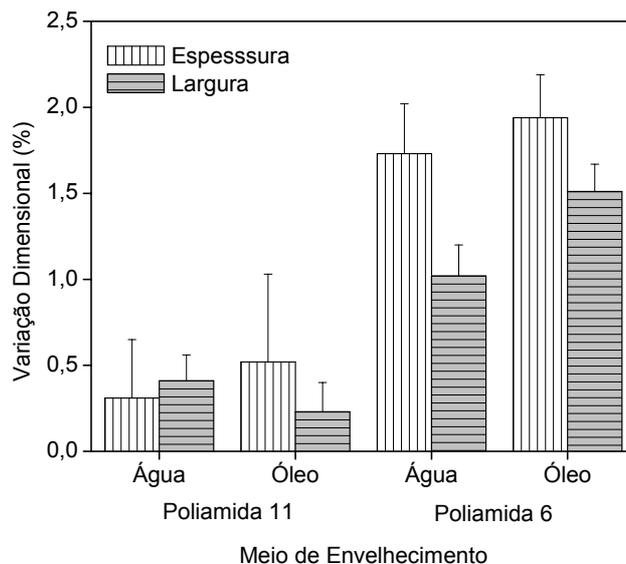
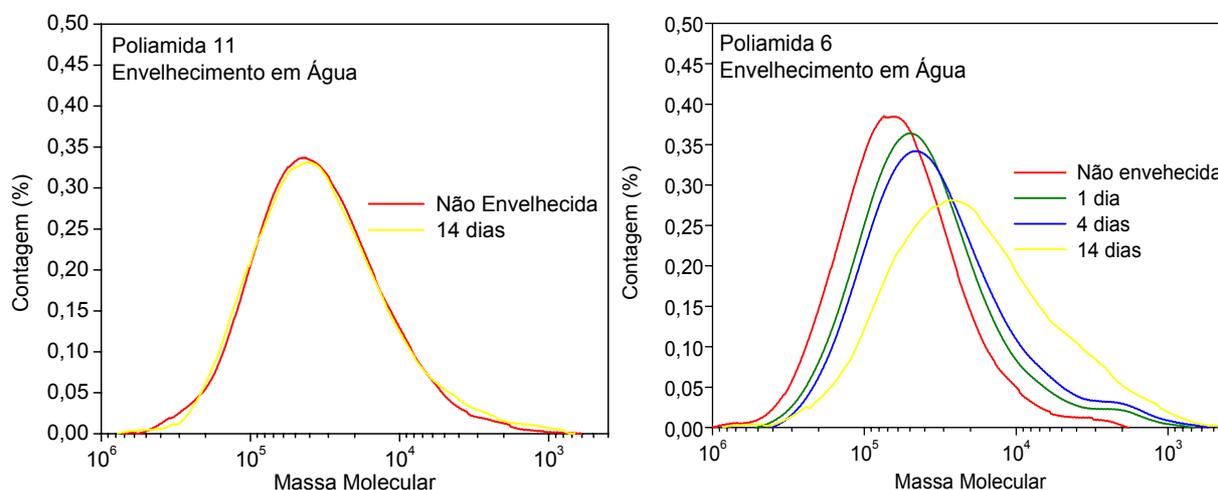


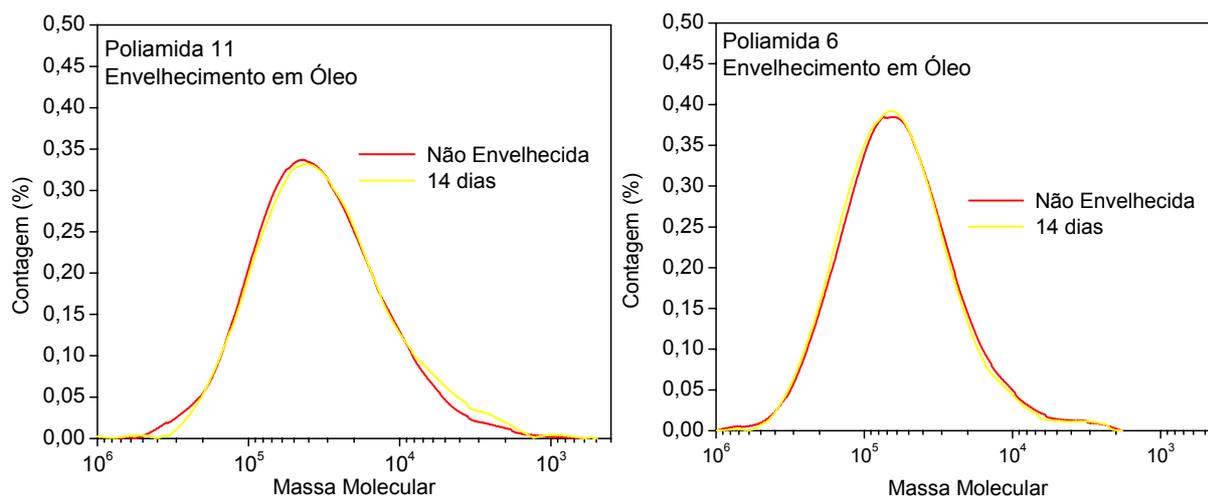
Figura 4.8 - Variação dimensional dos corpos de prova de tração envelhecidos durante 14 dias.

Levando em conta apenas a variação dimensional como sendo a principal causadora das trincas superficiais, deveríamos ter o aparecimento de trincas superficiais nas amostras de poliamida 6 envelhecidas em óleo, fato não observado. Supõe-se, então, que a ação da água é um fator determinante no aparecimento de trincas superficiais na poliamida 6.

#### 4.2.3 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (SEC)

A variação do peso molecular médio e a polidispersividade foram obtidas através de SEC, as curvas obtidas estão na Figura 4.9 e os valores de  $M_w$ ,  $M_n$  e  $M_w/M_n$  na Tabela 4.4. A Figura 4.10 mostra, de forma comparativa, a variação dos valores de  $M_w$  e da polidispersividade em função do tempo de envelhecimento para a poliamida 11 e para a poliamida 6 em água e óleo.





Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
 Óleo – Temperatura: 80°C

Figura 4.9 - SEC em função do tempo de envelhecimento.

Tabela 4.4 – Resultados de SEC em função do tempo de envelhecimento.

Material	Meio de Envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$
Poliamida 11	Virgem		52.160	21.396	2,438
	Água	14 dias	51.806	19.313	2,682
	Óleo	14 dias	49.156	18.836	2,610
Poliamida 6	Virgem		78.966	36.850	2,143
	Água	1 dia	58.564	22.479	2,605
		4 dias	51.592	17.969	2,871
		14 dias	37.896	10.864	3,488
	Óleo	14 dias	80.467	38.778	2,075

$M_w$  – Peso molecular ponderal médio

$M_n$  – Peso molecular numérico médio

$M_w/M_n$  – Poldispersividade

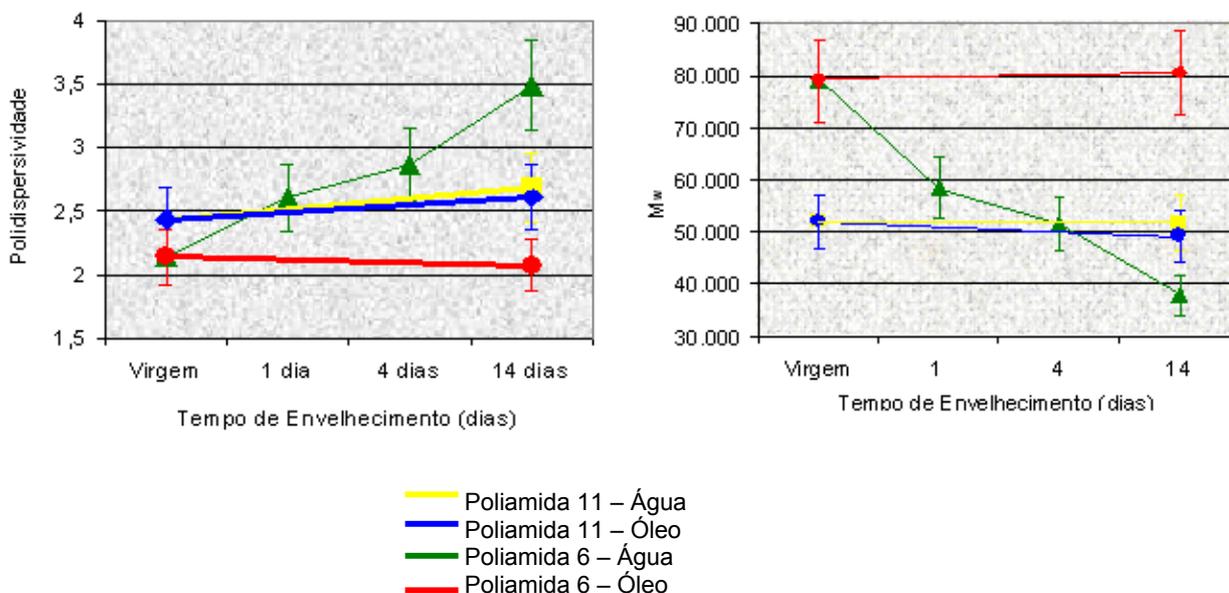


Figura 4.10 - Variação dos valores de  $M_w$  e da polidispersividade em função do tempo de envelhecimento.

Segundo as análises de SEC, há uma queda gradativa acentuada no peso molecular ponderal médio da poliamida 6 envelhecida em água, mesmo comportamento encontrado por Chaupart *et al.*, 1998 para a poliamida 6 envelhecida em água a pH 2 e a 120°C. Para a poliamida 11, Meyer *et al.*, 2002 observaram queda no peso molecular para o material envelhecido em água a pH 7 em ensaios com temperaturas diferentes, que variaram de 90°C a 135°C, fato também observado por Jacques *et al.*, 2002 para a poliamida 11 envelhecida em diferentes misturas de óleo/água (% massa) à 140°C.

Essa degradação do polímero, segundo Meyer *et al.*, 2002, consiste em uma combinação de dois processos cinéticos, um rápido e outro muito mais lento. Eles sugerem que o processo de degradação aproxima-se de um equilíbrio entre hidrólise-quebra de cadeias e polimerização-recombinação. A hidrólise é o processo mais rápido e quebra as cadeias poliméricas da poliamida 6 nas ligações amida (- CONH - ), aumentando o número de grupos terminais ácidos e aminos. O aumento desses grupos faz com que as reações de recombinação aconteçam. Com isso, a queda no peso molecular ponderal médio no início do processo deve-se principalmente a ação da hidrólise nas cadeias poliméricas da poliamida 6. À medida que o tempo de envelhecimento cresce, a quantidade de grupos terminais aumenta devido ao resultado da hidrólise, a recombinação começa a ser favorável, levando a um pequeno decréscimo na taxa de variação de peso molecular, porém a hidrólise ainda acontece de forma efetiva e rápida. Esse fato não é observado nos resultados apresentados. A velocidade de queda do peso molecular diminui significativamente,

---

mas logo depois aumenta (inclinação da reta no gráfico da Figura 4.10 de  $M_w$  versus tempo de envelhecimento). Isto indica que a recombinação deve estar acontecendo, porém a hidrólise está ocorrendo e influenciando mais nos resultados. Outro ponto importante são as condições brandas de ensaio, temperatura de 80°C e pH 7, que não favorecem a reação de recombinação, a qual necessita de temperatura elevada e pH mais ácido para ocorrer de forma mais efetiva.

Meyer *et al.*, 2002 e Jacques *et al.*, 2002 observaram que a partir de um certo tempo seus experimentos atingem um valor de peso molecular médio. Esse valor está em torno de 25.000 g/mol em pH 7 a 105°C para os experimentos de Meyer *et al.*, 2002 e em torno 30.000 g/mol a 140°C em diferentes misturas de óleo/água para os experimentos de Jacques *et al.*, 2002. O gráfico da Figura 4.10 e a Tabela 4.10 mostram a poliamida 6 envelhecida em água durante 14 dias possui um peso molecular de 37.896 g/mol e que nenhum patamar de equilíbrio foi observado. Provavelmente o valor do peso molecular de equilíbrio não foi atingido devido ao tempo de ensaio, porém acredita-se que não se esteja tão longe desse valor e que um peso molecular médio deve ser alcançado em tempos mais longos de ensaio. O valor do peso molecular de equilíbrio que poderia ter sido atingido deve diferir um pouco dos valores propostos por Meyer *et al.*, 2002 e Jacques *et al.*, 2002, pois as condições dos ensaios realizados nessa tese (temperatura de 80°C e meio aquosa a pH 7) diferem das condições dos dois autores citados acima.

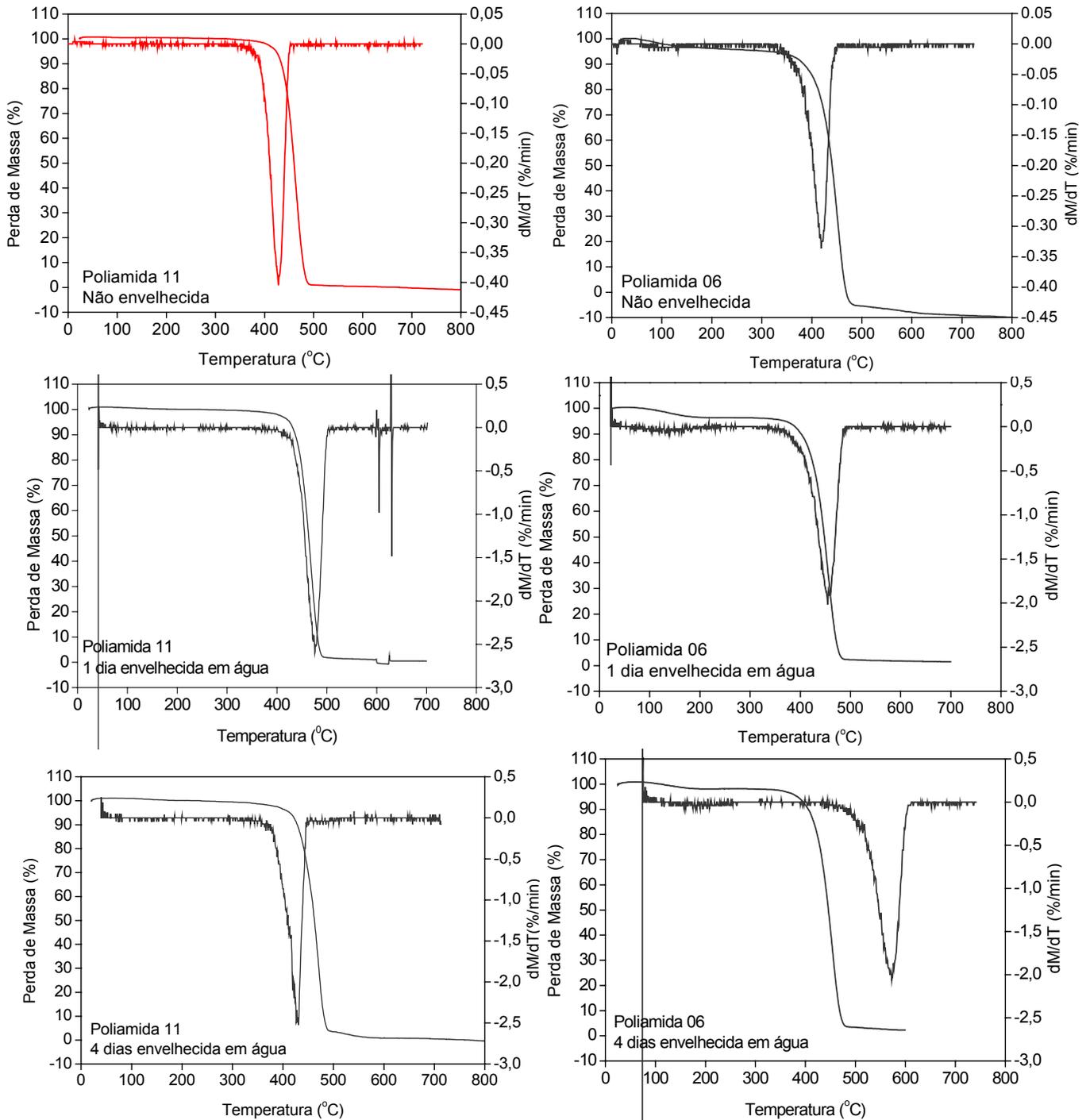
Um aumento na polidispersividade para as amostras de poliamida 6 envelhecidas em água é observado no início do envelhecimento. Esse pequeno crescimento da polidispersividade ocorre devido a ação da hidrólise em tempos curtos, quebrando as cadeias poliméricas da poliamida 6 aleatoriamente em cadeias poliméricas menores, aumentando dessa forma a polidispersividade.

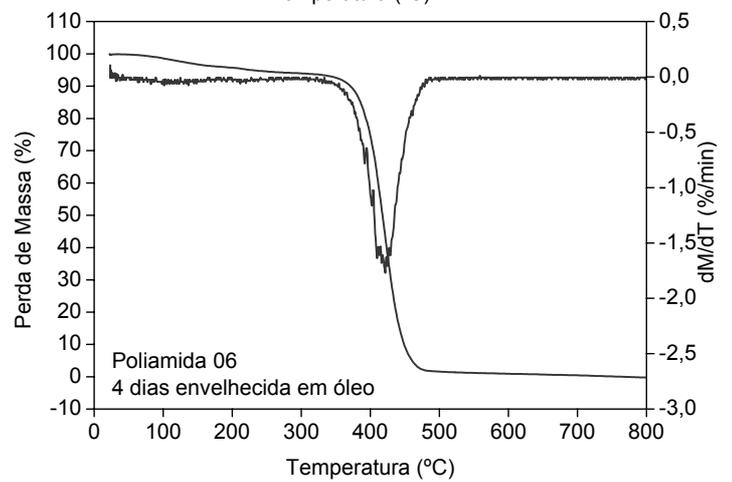
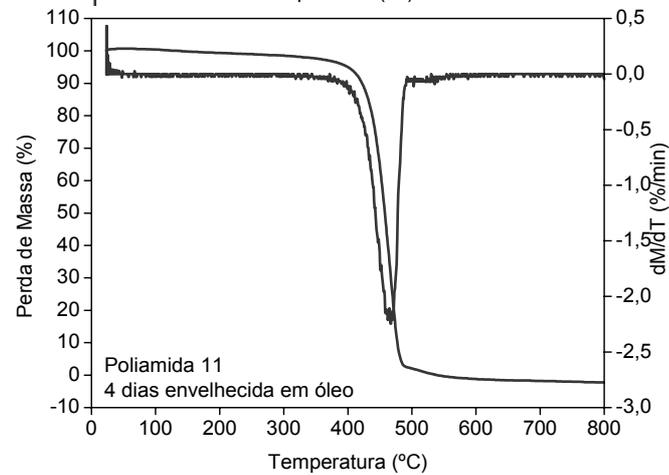
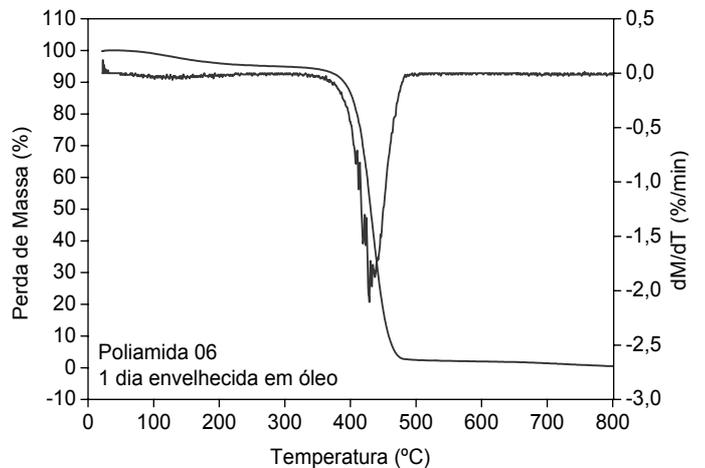
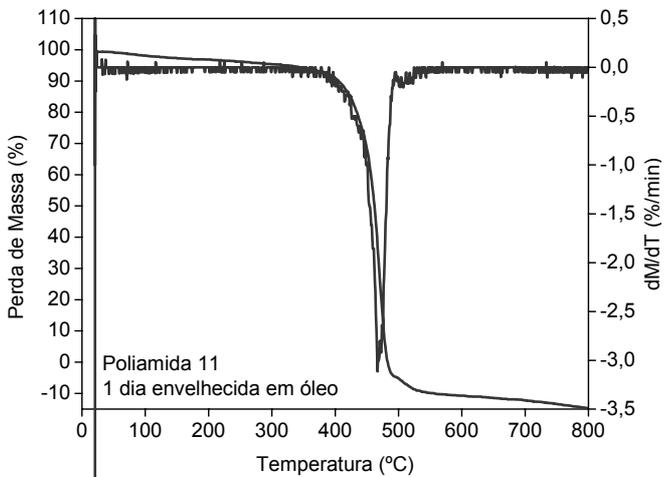
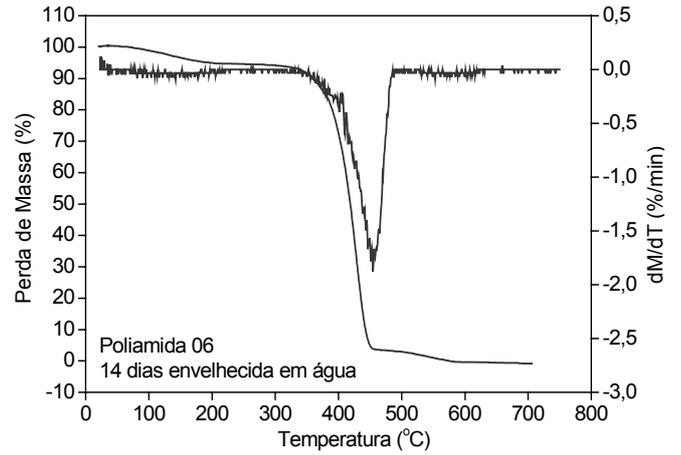
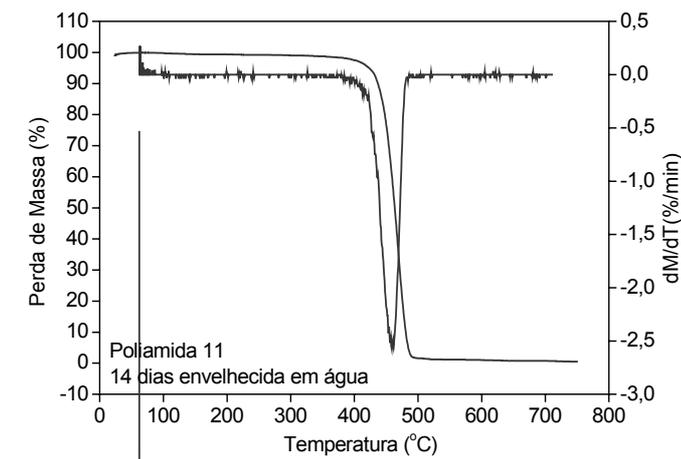
Para as amostras de poliamida 6 envelhecidas em óleo pequenas variações nos resultados de SEC foram observadas, como mostram as Figuras 4.9, 4.10 e a Tabela 4.4. Essas variações não são significativas frente ao sensibilidade da técnica, que gira em torno de 10% .

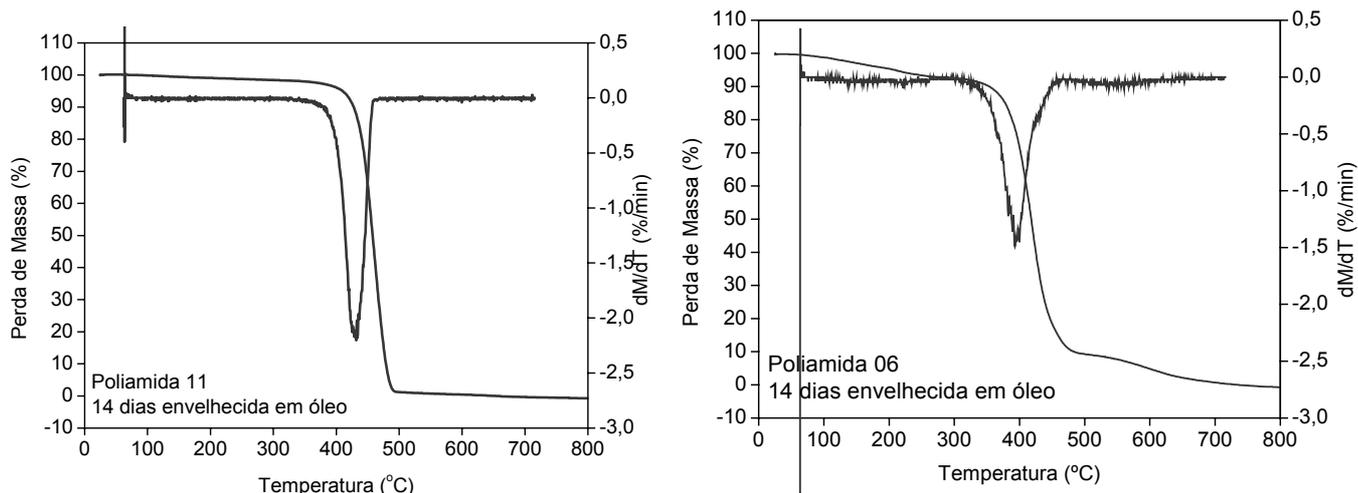
As amostras de poliamida 11 também apresentaram pequenas variações nos resultados de SEC, que não significativas. Mas acredita-se que em condições mais drástica a hidrólise pode ocorrer na poliamida 11 como foi visto nos experimentos de Meyer *et al.*, 2002 e Jacques *et al.*, 2002.

#### 4.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os gráficos obtidos através das análises de TGA para as amostras envelhecidas em água e óleo durante 1, 4 e 14 dias se encontram na Figura 4.11, e na Tabela 4.5 os parâmetros calculados através desses gráficos.







Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
 Óleo – Temperatura: 80°C

Figura 4.11 – Gráficos de TGA em função do tempo de envelhecimento.

Tabela 4.5 – Resultados das análises de TGA em função do tempo de envelhecimento.

Material	Meio de Envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	ΔT (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)
Poliamida 11	Virgem		393,37	448,97	55,60	421,64
	Água	1 dia	428,05	495,48	67,43	467,61
		4 dias	429,46	501,69	72,23	469,89
		14 dias	425,39	490,87	65,48	468,01
	Óleo	1 dia	442,51	488,40	45,89	466,89
		4 dias	411,15	490,34	79,19	466,53
		14 dias	410,99	493,13	82,14	462,33
Poliamida 6	Virgem		376,57	442,51	65,94	417,94
	Água	1 dia	399,52	486,79	87,27	454,53
		4 dias	401,72	483,04	81,32	454,21
		14 dias	396,53	483,40	86,87	454,33
	Óleo	1 dia	392,76	479,46	86,70	428,21
		4 dias	367,43	462,94	95,51	421,69
		14 dias	350,38	436,04	85,66	416,57

Os gráficos de TGA mostram que não há dois processos de volatilização distintos, isso sugere que nenhum tipo de aditivo inorgânico está presente nos materiais e que compostos de baixo peso molecular não são formados a ponto de gerar dois picos que caracterizariam um outro processo de volatilização. Santos *et al*, 2002, em seus experimentos com poliamida 11 detectaram a presença de aditivo (plastificante) na poliamida 11 através de TGA. Os gráficos de TGA de Santos *et al*,

2002, apresentaram dois picos bem definidos, indicando dois processos de volatilização distintos.

Os parâmetros calculados a partir dos gráficos de TGA revelam que há um deslocamento de pico para a direita, sentido do aumento da temperatura, na maioria das condições estudadas. Esse deslocamento de pico pode ser observado pelo aumento da  $T_{\text{pico}}$  e das temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ . As únicas condições onde isto não acontece são nas amostras de poliamida 6 envelhecidas em óleo durante 4 e 14 dias. O gráfico da Figura 4.12 mostra esse deslocamento, em relação a  $T_{\text{pico}}$ .

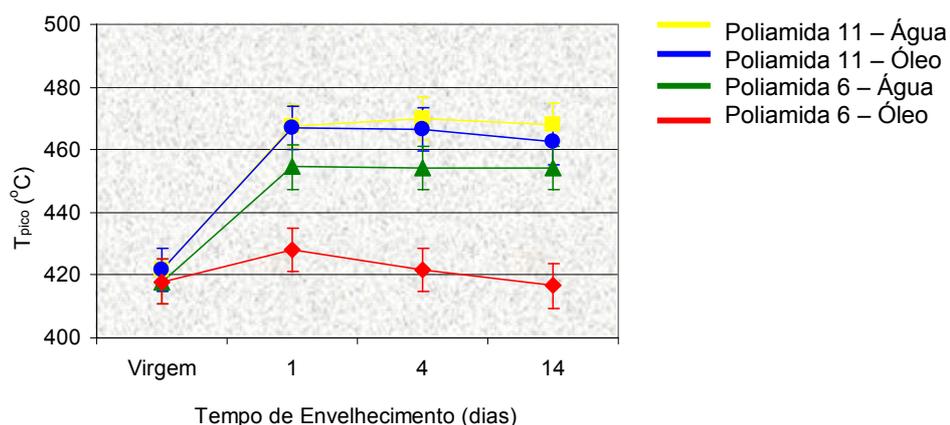


Figura 4.12 - Variação dos valores de  $T_{\text{pico}}$  em função do tempo de envelhecimento.

Esse deslocamento de pico pode ser explicado pela nucleação de novos cristais durante o envelhecimento em água nos dois materiais. A hidrólise quebra as cadeias do polímero em cadeias menores com maior mobilidade, que podem se rearranjar de modo a formar novos cristais. Com isso há uma demanda maior de energia na volatilização no material, aumentando a temperatura de volatilização do material. Os resultados de SEC mostram que não há hidrólise para a poliamida 11 envelhecida em água em função do tamanho de cadeia. Essas cadeias de menor peso molecular que podem ter sido formadas provavelmente possuem peso molecular inferior ao limite mínimo detectado pela técnica de SEC. Os resultado de DRX não tem resolução para detectar essa cristalização da poliamida 6 e da poliamida 11, pois este tipo de análise só leva em conta cristais a partir de um determinado tamanho, cristais muito pequenos não são detectados por essa técnica.

#### 4.2.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

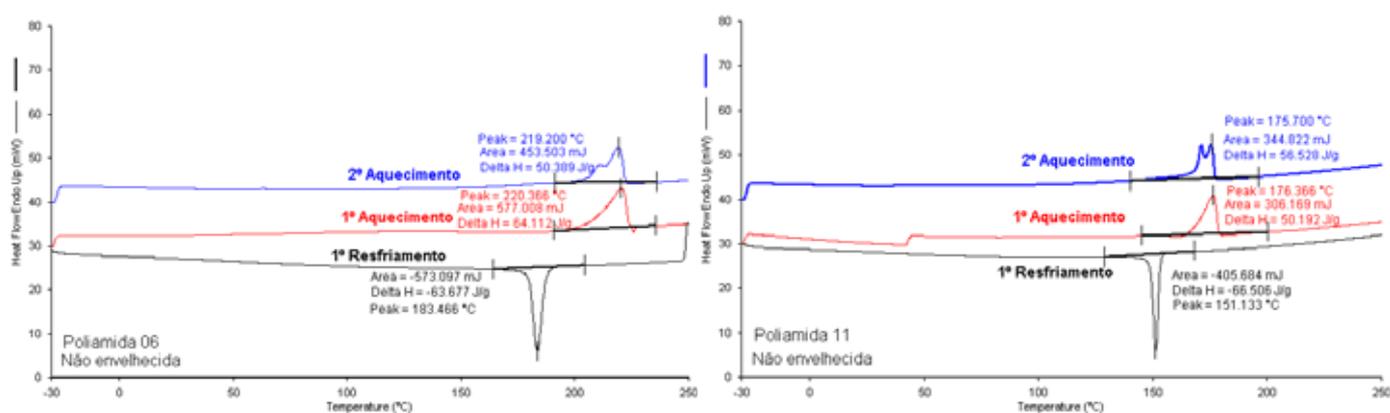
Os dados determinados a partir dos gráficos de DSC, para as amostras envelhecidas e não envelhecidas, estão apresentados na Tabela 4.6. Esses dados foram calculados no *software* próprio do equipamento usado para a realização das

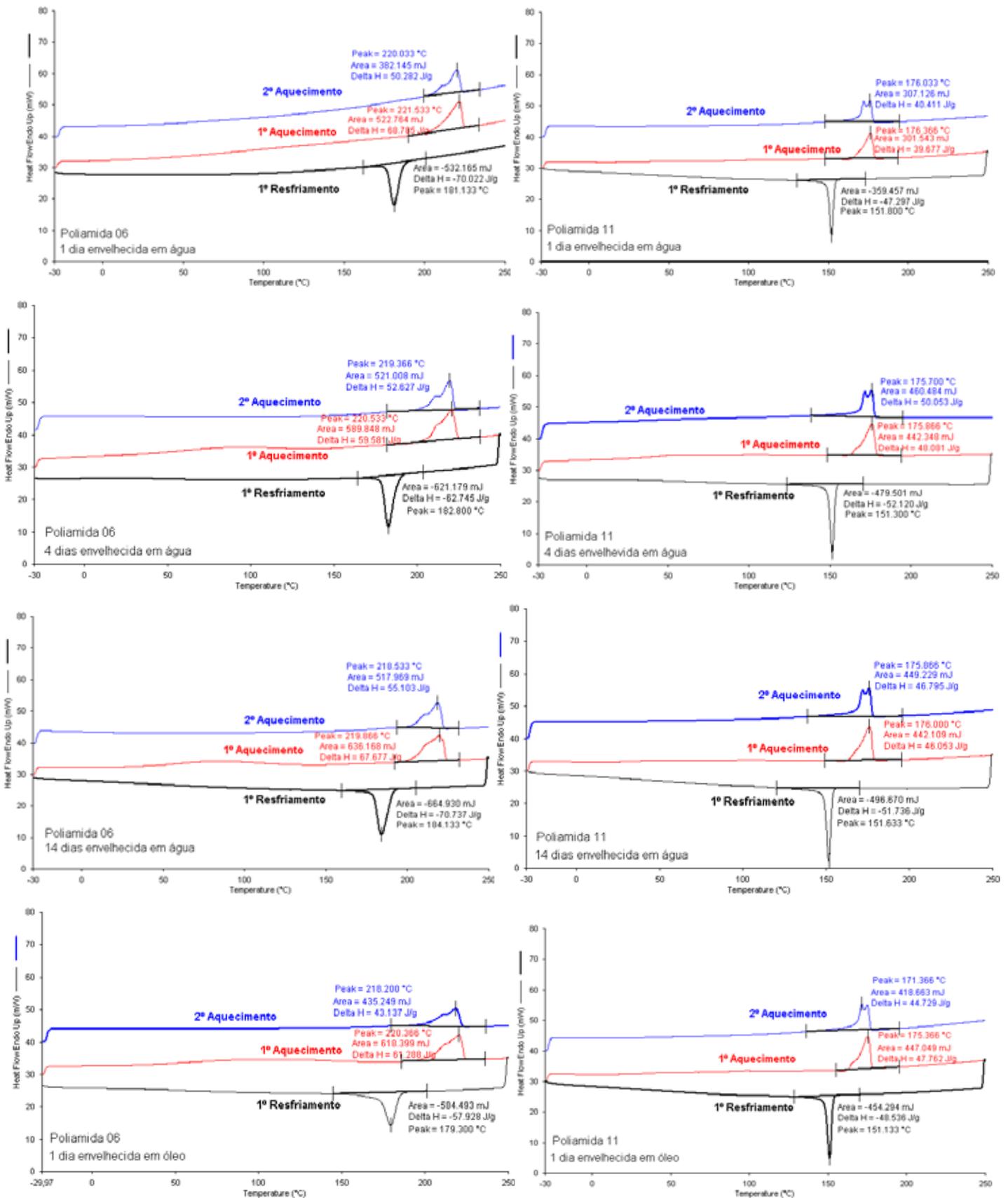
análises. Os gráficos obtidos pelas análises de DSC, que contém o cálculo da temperatura de fusão ( $T_f$ ), calor de fusão ( $\Delta H_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o calor de cristalização ( $\Delta H_c$ ) estão na Figura 4.13 e os gráficos com o cálculo das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) estão no Anexo 1.

Tabela 4.6 – Resultados das análises de DSC em função do tempo de envelhecimento.

Material	Meio de Envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
Poliamida 11	Virgem		43,19	176,37	50,19	151,13	-66,51
	Água	1 dia	40,08	176,37	39,68	151,80	-47,30
		4 dias	45,63	175,87	48,08	151,30	-52,12
		14 dias	36,27	176,00	46,05	151,63	-51,74
	Óleo	1 dia	38,04	175,37	47,76	151,13	-48,54
		4 dias	43,77	175,37	43,71	150,97	-46,80
14 dias		42,55	175,37	42,72	150,63	-48,31	
Poliamida 6	Virgem		48,09	220,37	64,11	183,47	-63,68
	Água	1 dia	57,94	221,53	68,79	181,13	-70,02
		4 dias	54,40	220,53	59,58	182,80	-62,75
		14 dias	52,37	219,87	67,68	184,13	-70,74
	Óleo	1 dia	41,06	220,37	61,29	179,30	-57,93
		4 dias	39,12	212,37	55,64	176,80	-56,74
14 dias		49,78	208,20	35,56	161,47	-50,36	

Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
Óleo – Temperatura: 80°C





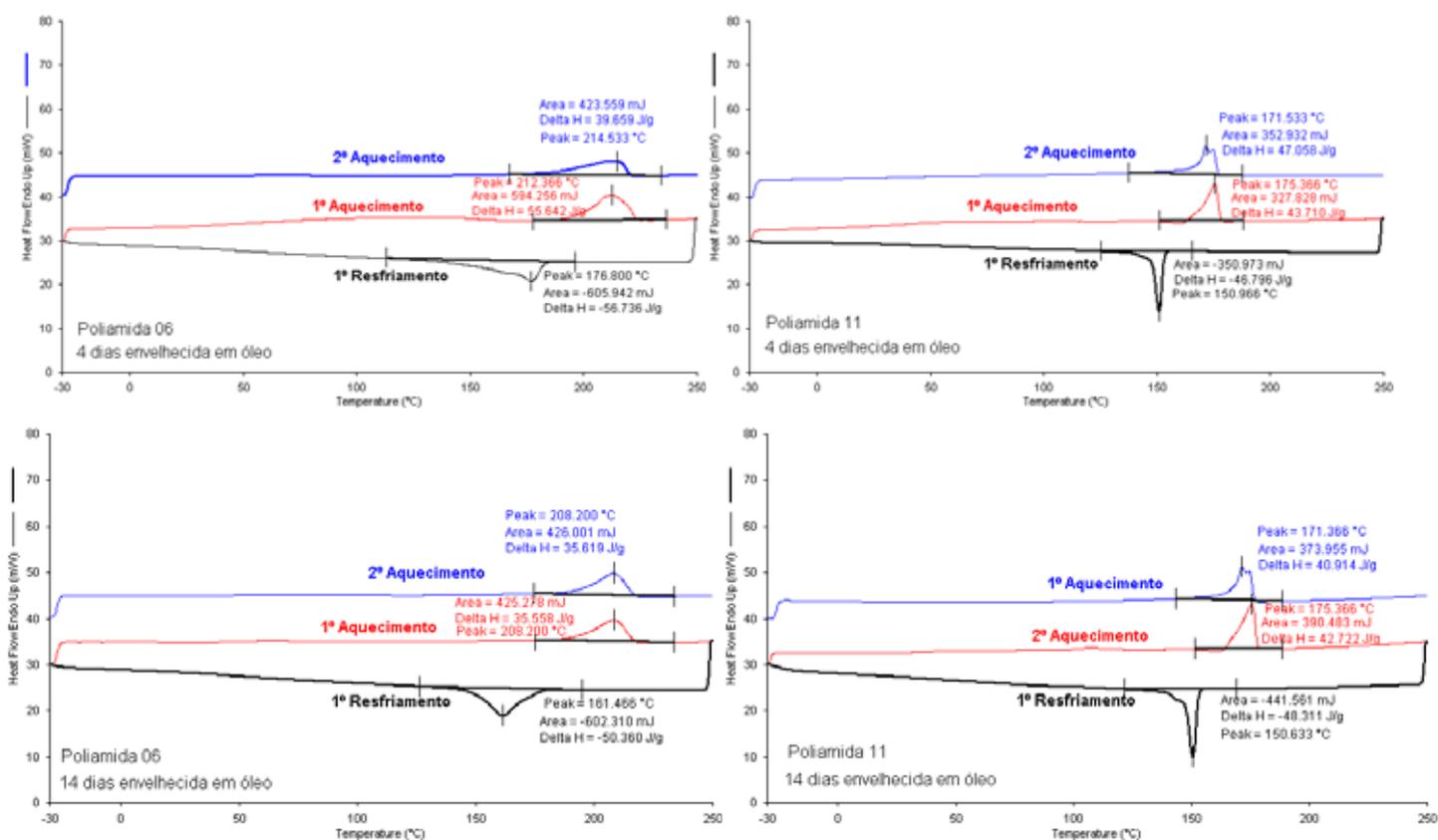


Figura 4.13 - Gráficos de DSC em função do tempo de envelhecimento.

As análises apresentadas serão análises qualitativas, sendo estas baseadas nos formatos das curvas obtidas. Pois as análises de DSC não representam o material como um todo, uma vez que as análises foram feitas com pequenas quantidades de material retirado da superfície da amostra. Com isso os resultados apresentados aqui caracterizam mudanças na superfície do material e não no material com um todo (nível volumétrico).

A curva do segundo aquecimento, que representa o material isento do histórico térmico anterior a que este foi submetido, para a poliamida 6 não envelhecida mostra que há um pequeno ombro no pico principal e a curva do segundo aquecimento para a poliamida 11 não envelhecida mostra dois picos bem definidos. O ombro e o pico principal da poliamida 6 e os dois picos da poliamida 11 indicam que o material possui uma estrutura com duas famílias diferentes de tamanho de cristal ou duas estruturas cristalinas de diferentes.

O envelhecimento em água da poliamida 6 faz com que o pico de cristalização abra um pouco, representando uma maior variação no tamanho cristal e um novo ombro aparece no pico principal da curva do primeiro aquecimento para a poliamida 6 envelhecida durante 14 dias. Esse comportamento pode ser explicado pela hipótese sugerida acima e também detectada pelas análises de TGA. A hidrólise quebra as

---

cadeias do polímero em cadeias menores e essas cadeias com menor tamanho e maior mobilidade, se rearranjam de modo a formar uma população de cristais diferentes.

A poliamida 11 envelhecida em água apresenta pequenas variações nos gráficos de DSC obtidos, já que a poliamida 11 é menos afetada pela hidrólise. Um pequeno ombro aparece na curva do primeiro aquecimento em 1 dia de envelhecimento em água e se mantém até o 14<sup>o</sup> dia. Isto pode ser explicado pela pequena ação da hidrólise na poliamida 11, que mesmo não sendo detectado por SEC, sofre uma pequena quebra de cadeia e estas se cristalizam formando uma população de cristais diferentes.

Os gráficos mostrados na Figura 4.13 para a poliamida 6 envelhecida em óleo durante 1 dia mostram que o pico de cristalização abriu em relação ao pico de cristalização da amostra não envelhecida. Isto pode ser a “busca” da poliamida 6 por uma estrutura mais organizada e estável, em função das condições em que estão submetidas, a temperatura de 80°C e presença de óleo, que afeta a distribuição de tamanho de cristais presentes no material. Com o aumento do tempo de envelhecimento os picos de cristalização abrem ainda mais e os picos de fusão também. Essa abertura pode ser justificada pela hipótese descrita acima para 1<sup>o</sup> dia de envelhecimento.

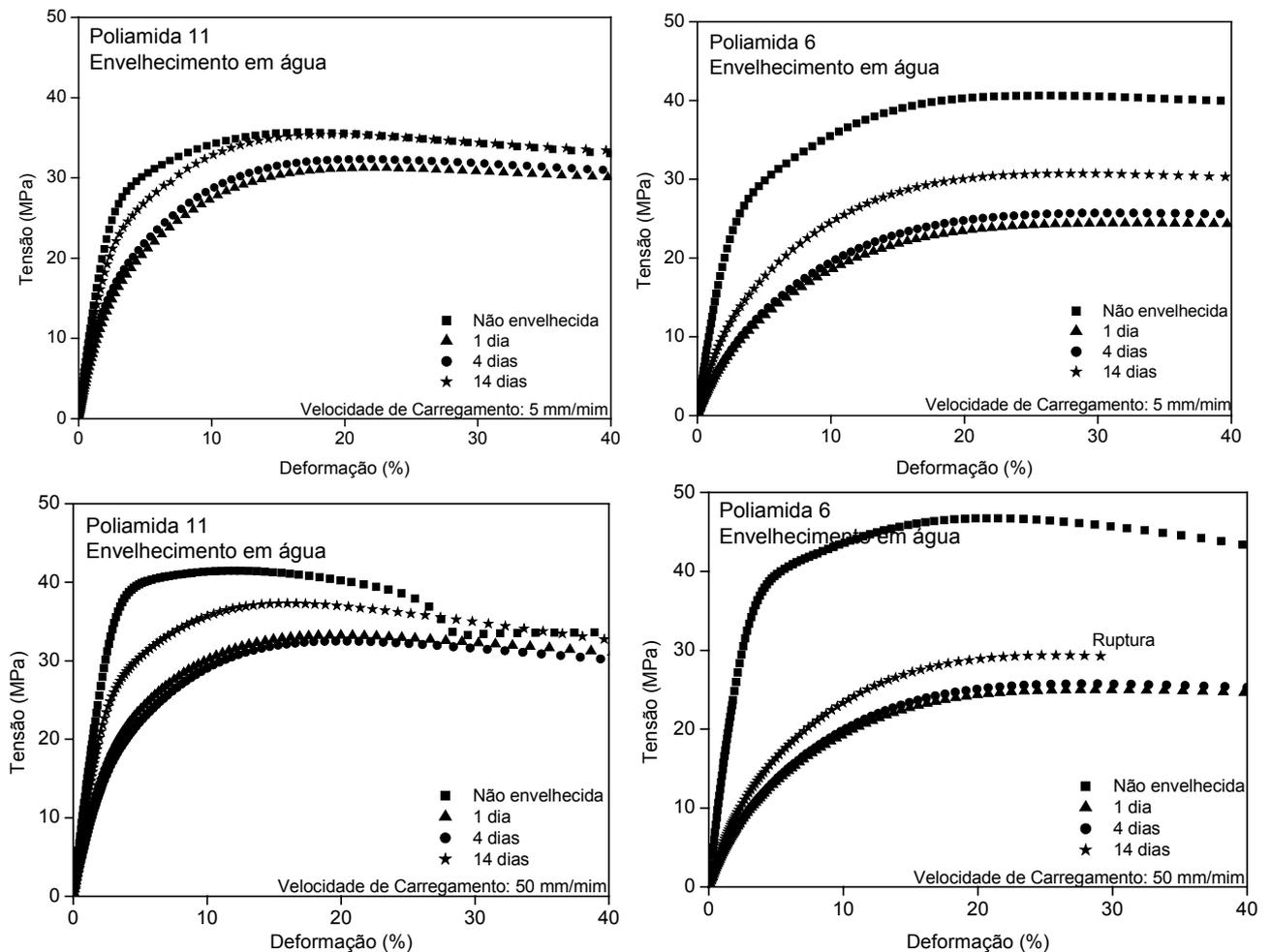
O pico de fusão do segundo aquecimento deve ter um formato praticamente igual em todas as condições, pois este representa o material isento do histórico térmico anterior a que este foi submetido. Porém a o gráfico da Figura 4.13 para a poliamida 6 envelhecida em óleo mostra grandes diferenças no formato do pico de fusão do segundo aquecimento. Acredita-se então que o óleo esteja atuando como um agente nucleador de cristais, aumentando a distribuição de tamanhos de cristais, ou que ainda há a presença de óleo na amostra, que faz com o comportamento no primeiro e segundo aquecimento sejam muito parecido.

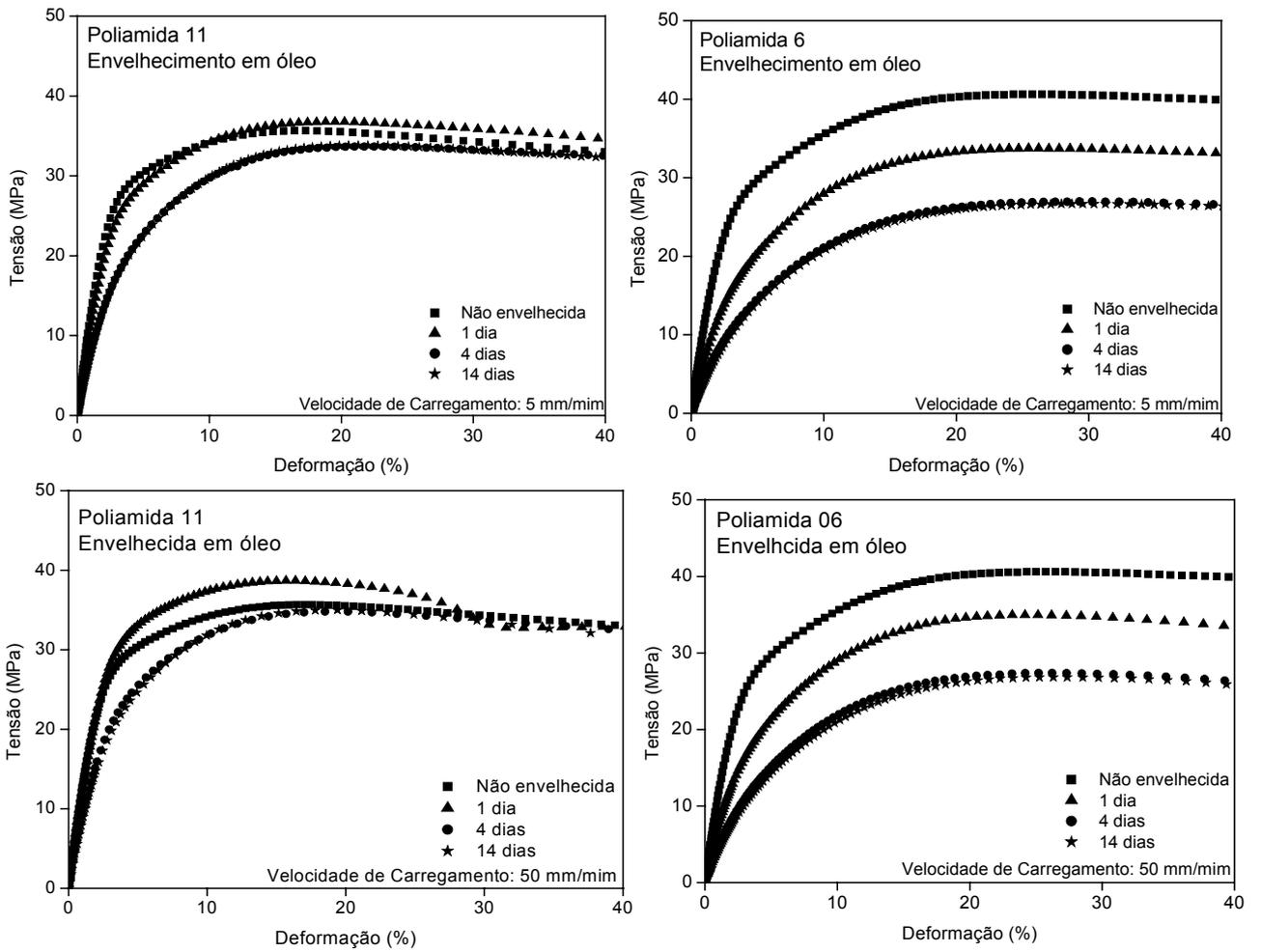
As análises para a poliamida 11 envelhecidas em óleo mostram o aparecimento de um ombro no pico de fusão, 1<sup>o</sup> aquecimento, no 1<sup>o</sup> dia de envelhecimento e de um ombro no pico de cristalização do 14<sup>o</sup> dia de envelhecimento. Esses resultados também evidenciam a “busca” da poliamida 11 por uma estrutura mais organizada e estável, em função das condições em que estão submetidas, temperatura de 80°C e presença de óleo, que afeta a distribuição de tamanho de cristais presentes no material.

#### 4.2.6 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

Para avaliar o efeito da água e do óleo nas propriedades mecânicas da poliamida 11 e da poliamida 6, ensaios monotônicos de tração foram realizados em corpos de provas não envelhecidos e envelhecidos nos três tempos distintos (1 dia, 4 dias e 14 dias). O Anexo II apresenta os gráficos de tensão versus deformação para todos os corpos de provas usados em cada condição.

Os gráficos da Figura 4.14 revelam o comportamento das duas poliamidas em função do tempo de envelhecimento em água e óleo e a Tabela 4.7 e 4.8 mostram os valores determinados a partir dos ensaios de tração – módulo de elasticidade (E), tensão máxima até uma deformação de 40% ( $\sigma_M$ ) e a deformação correspondente a essa tensão ( $\epsilon$ ) – para cada uma das velocidades de carregamento usadas: 5 mm/mim e 50 mm/min.





Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
 Óleo – Temperatura: 80°C

Figura 4.14 – Curvas tensão versus deformação em função do tempo de envelhecimento.

Tabela 4.7 – Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento / Velocidade de carregamento: 5 mm/mim.

Velocidade de Carregamento: 5 mm/mim								
Material	Meio de Envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	E (GPa)	D.P <sub>E</sub>	$\sigma_M$ (MPa)	D.P <sub><math>\sigma_M</math></sub>	$\varepsilon$ (%)	D.P <sub><math>\varepsilon</math></sub>
Poliamida 11	Virgem		1,15	0,01	35,30	0,69	16,93	0,39
	Água	1 dia	0,67	0,03	31,48	0,52	22,37	0,35
		4 dias	0,69	0,02	32,41	0,20	21,32	0,08
		14 dias	1,00	0,05	37,29	0,61	25,43	0,58
	Óleo	1 dia	0,99	0,02	36,62	0,27	19,35	0,15
		4 dias	0,74	0,10	34,26	1,61	21,49	0,69
		14 dias	0,69	0,00	33,53	0,30	21,03	0,50
Poliamida 6	Virgem		1,04	0,03	40,97	0,37	26,69	1,72
	Água	1 dia	0,35	0,01	24,72	0,66	32,42	0,36
		4 dias	0,35	0,01	25,74	0,20	30,94	0,94
		14 dias	0,44	0,00	29,23	0,15	28,96	0,61
	Óleo	1 dia	0,59	0,03	33,85	0,18	27,81	1,68
		4 dias	0,40	0,01	26,97	0,08	28,57	1,20
		14 dias	0,37	0,00	26,60	0,22	29,02	0,38

Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
Óleo – Temperatura: 80°C

E – módulo de elasticidade

$\sigma_M$  – tensão máxima até uma deformação de 40%

$\varepsilon$  – deformação correspondente a tensão máxima até uma deformação de 40%

DP<sub>E</sub> – Desvio padrão do módulo de elasticidade

DP <sub>$\sigma_M$</sub>  – Desvio padrão da tensão limite de resistência

DP <sub>$\varepsilon$</sub>  – Desvio padrão da deformação no limite de resistência

Tabela 4.8 – Resultados obtidos a partir dos ensaios de tração em função do tempo de envelhecimento / Velocidade de carregamento: 50 mm/mim.

Velocidade de Carregamento: 50 mm/mim								
Material	Meio de Envelhecimento	Tempo de Envelhecimento	E (GPa)	D.P <sub>E</sub>	$\sigma_M$ (MPa)	D.P <sub><math>\sigma_M</math></sub>	$\varepsilon$ (%)	D.P <sub><math>\varepsilon</math></sub>
Poliamida 11	Virgem		1,27	0,05	40,10	1,26	12,65	0,27
	Água	1 dia	0,73	0,01	33,17	0,47	19,66	0,20
		4 dias	0,68	0,02	32,77	0,45	19,22	0,57
		14 dias	0,94	0,01	35,77	0,45	16,48	0,84
	Óleo	1 dia	1,09	0,02	38,74	0,15	16,11	0,38
		4 dias	0,80	0,02	35,18	0,69	18,29	0,85
		14 dias	0,75	0,00	35,15	0,34	18,99	0,70
Poliamida 6	Virgem		1,35	0,02	45,69	2,76	20,66	0,30
	Água	1 dia	0,36	0,00	25,02	0,34	28,98	0,27
		4 dias	0,36	0,01	25,72	0,25	28,21	0,60
		14 dias	0,53	0,01	30,93	0,41	18,78	0,27
	Óleo	1 dia	0,63	0,01	34,91	0,19	24,65	0,61
		4 dias	0,42	0,01	27,26	0,56	25,85	0,75
		14 dias	0,39	0,00	26,94	0,42	26,99	0,77

Condições de Envelhecimento: Água – Temperatura: 80°C e pH 7  
Óleo – Temperatura: 80°C

E – módulo de elasticidade

$\sigma_M$  – tensão máxima até uma deformação de 40%

$\varepsilon$  – deformação correspondente a tensão máxima até uma deformação de 40%

DP<sub>E</sub> – Desvio padrão do módulo de elasticidade

DP <sub>$\sigma_M$</sub>  – Desvio padrão da tensão limite de resistência

DP <sub>$\varepsilon$</sub>  – Desvio padrão da deformação no limite de resistência

Pode-se observar que o comportamento mecânico da poliamida 11 e da poliamida 6 segue a mesma tendência quando estas são envelhecidas em água. No 1º dia de envelhecimento as propriedades mecânicas caem e no 4º dia essas mesmas propriedades são mantidas, as curva tensão versus deformação são muito próximas e podem ser consideradas iguais perante ao desvio padrão calculado. No 14º dia ocorre uma recuperação nas propriedades mecânicas, sendo esta mais intensa na poliamida 11, que recupera praticamente o valor do seu módulo de elasticidade inicial e recupera também um pouco do valor da  $\sigma_M$  (tensão máxima até uma deformação de 40%). Na poliamida 6 essa recuperação não é tão intensa mas ainda sim há uma recuperação no valor do módulo de elasticidade e na valor de  $\sigma_M$ . Os gráficos da Figura 4.15 mostram, de forma comparativa, essa tendência no comportamento das propriedades mecânicas de tração em função do tempo de envelhecimento em água.

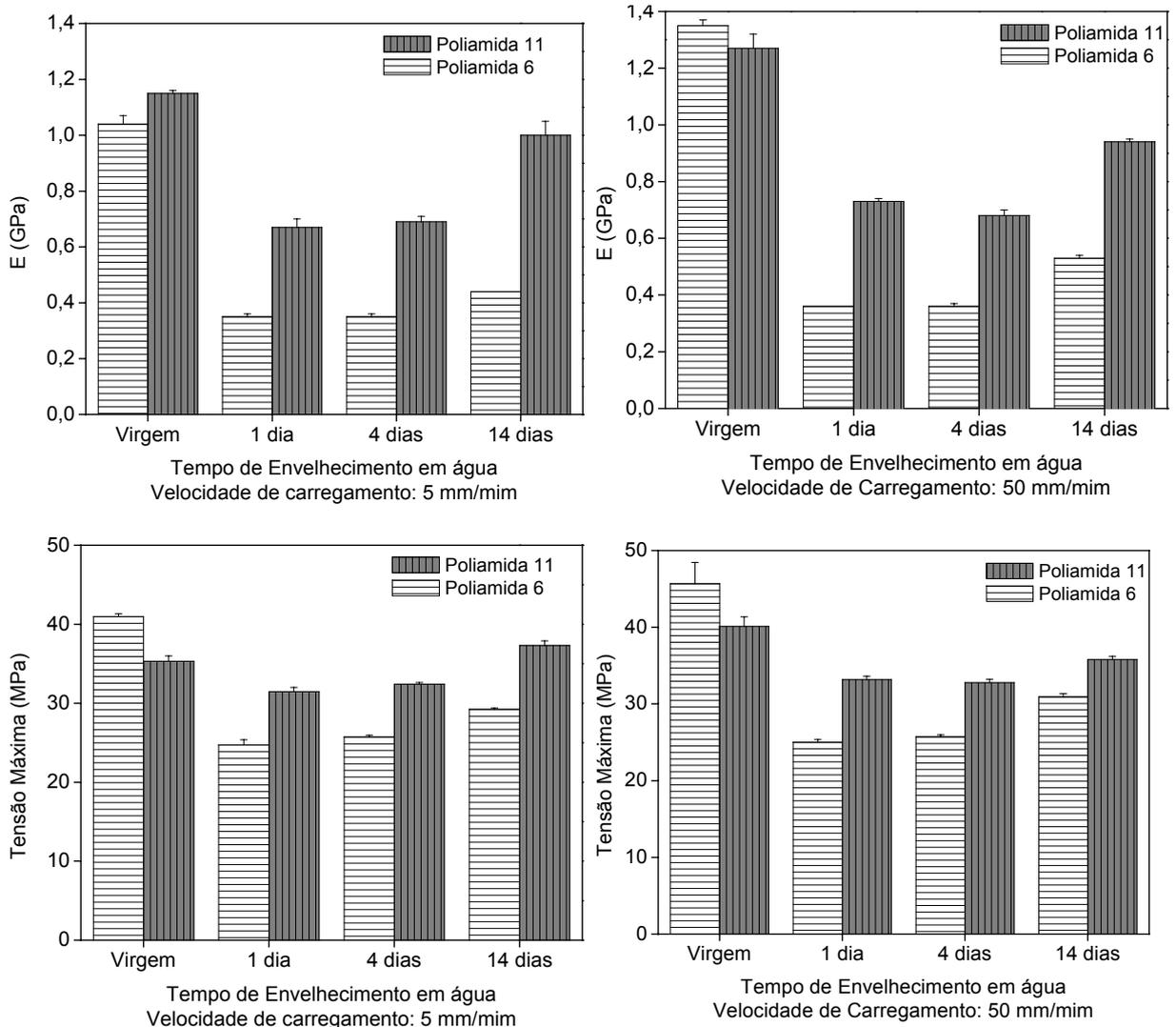


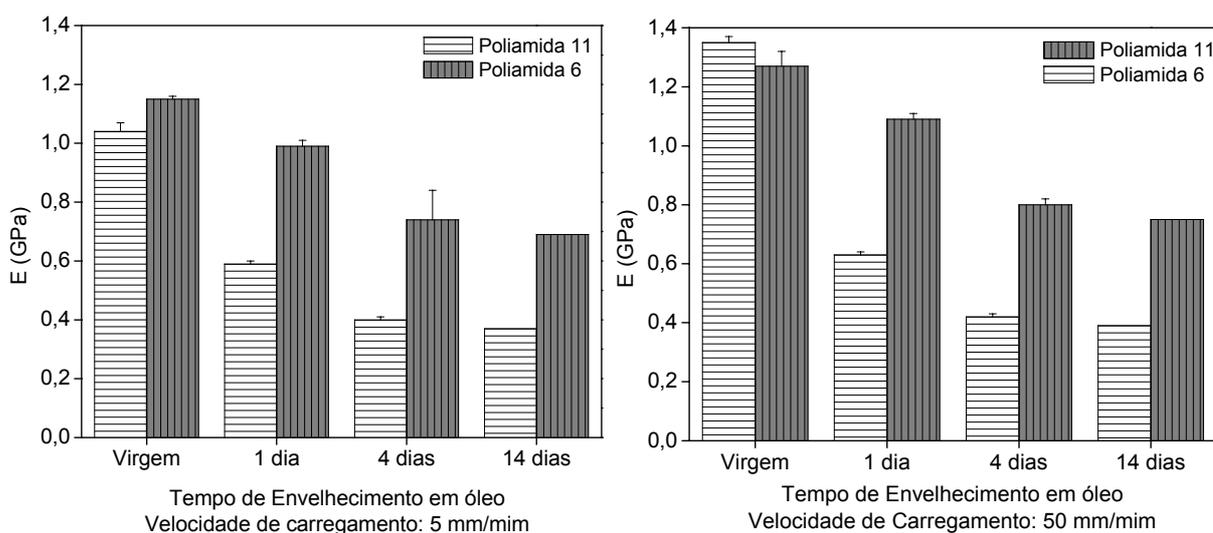
Figura 4.15 – Comparação na variação dos valores de E e de  $\sigma_M$  em função do tempo de envelhecimento em água.

A queda do módulo de elasticidade e na tensão máxima no 1º e no 4º dia de envelhecimento em água é devido a ação da hidrólise. A água quebra as ligações da cadeia principal do polímero afetando as propriedades mecânicas do material. A queda nas propriedades mecânicas é mais acentuada na poliamida 6, pois esta sofre uma maior quebra de cadeias pela ação da hidrólise, resultado mostrado por SEC. A recuperação nas propriedades mecânicas no 14º dia pode ser atribuída a recristalização das cadeias de menor peso molecular que aumenta a resistência mecânica do material, hipótese tirada a partir das análises de TGA.

Mudança nas propriedades mecânicas da poliamida 11 pelo efeito da temperatura foi apresentado por Garrel *et al.*, 2003 e já Galeski *et al.*, 1988 mostra queda nas propriedades mecânicas da poliamida 6 em presença de água. Galeski *et al.*, 1988 mostrou que as propriedades mecânicas da poliamida 6 cai com o aumento

de água no ambiente, fato que concorda com os resultados apresentados aqui para o 1º e 4º dias de envelhecimento. A recuperação das propriedades mecânicas não é observada por Galeski *et al.*, 1988, porém seus experimentos foram realizados em temperatura ambiente e até 8 dias de envelhecimento em água. Murthy *et al.* 2003 observaram queda no módulo de elasticidade da poliamida 11 em relação a umidade para filmes de poliamida 6. Ramazani *et al.*, 2005 mostram que as propriedades mecânicas da poliamida 6 são recuperadas pelo aumento do vácuo. Seus experimentos mostram que a tensão de ruptura e a deformação de ruptura da poliamida 6 são reduzidas a menos da metade do valor inicial, quando estas são mantidas durante 24 horas na faixa de temperatura entre 155 – 160° C. Com o aumento do vácuo, essa redução é menor e na pressão de -0,9 bar essas propriedades apresentam considerável aumento.

No envelhecimento em óleo, o comportamento mecânico das duas poliamidas também segue a mesma tendência, queda nas propriedades mecânicas com o aumento do tempo de envelhecimento em óleo. Para as duas poliamidas há uma queda gradativa das propriedades mecânicas no 1º dia e no 4º dia. No 14º dia o comportamento mecânico observado é praticamente igual ao do 4º dia. A queda que ocorre nas propriedades mecânicas da poliamida 6 é muito maior do que a queda que ocorre na poliamida 11. A Figura 4.16 mostra, de forma comparativa, essa tendência no comportamento das propriedades mecânicas de tração em função do tempo de envelhecimento em óleo.



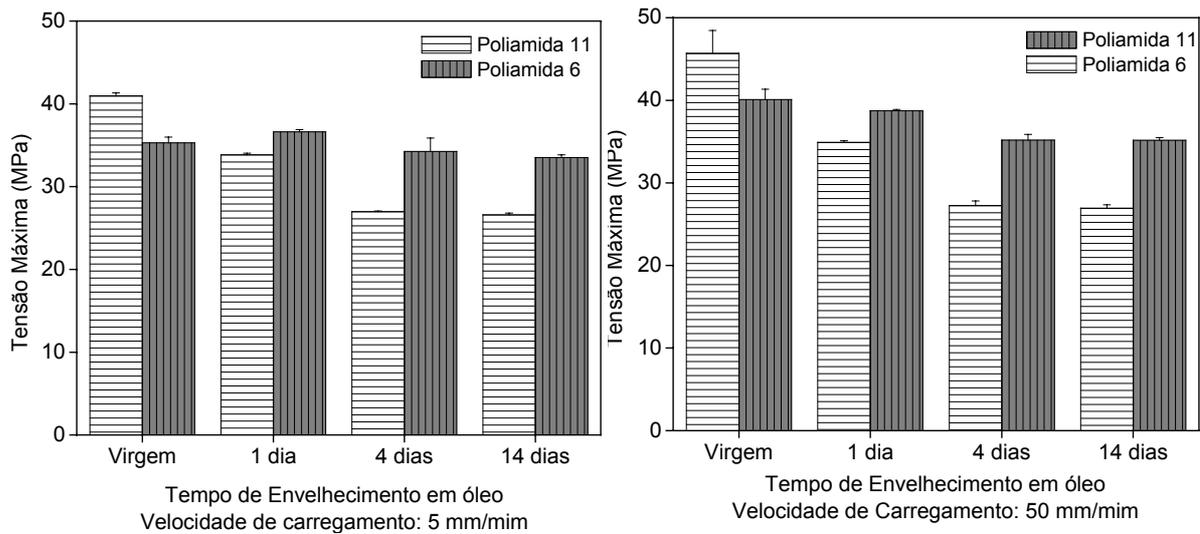


Figura 4.16 - Comparação na variação dos valores de  $E$  e de  $\sigma_M$  em função do tempo de envelhecimento em óleo.

A presença de óleo faz com que as propriedades mecânicas da poliamida 6 e da poliamida caíam gradativamente. O óleo exerce um efeito plastificante tanto nas propriedades mecânicas da poliamida 6 quanto nas propriedades mecânicas poliamida 11. Porém esse efeito é muito menor na poliamida 11, que tem uma pequena queda no valor de  $E$  e de  $\sigma_M$  enquanto que a queda das propriedades mecânicas da poliamida 6 é muito maior. A diferença na magnitude da queda nas propriedades mecânicas da poliamida 11 e da poliamida 6 pode ser atribuída a grande diferença na quantidade de massa ganha durante o envelhecimento em óleo. A poliamida 6 ganha muito mais massa do que a poliamida 11, como foi mostrado no item 4.1. Dessa forma o efeito plastificante do óleo é muito maior na poliamida 6. Werth *et al.*, 2002, mostra que a perda de plastificante aumenta o módulo de elasticidade e a tensão máxima, fato similar aos resultados encontrados, porém em sentido contrário.

Uma transição dúctil-frágil foi proposta por Groves, 2001, como consequência da ultrapassagem de um valor limite de massa molecular, que pode ser observada pela perda repentina de alongação na ruptura em ensaios de tração. Para os ensaios realizados a uma velocidade de carregamento de 5 mm/mim observou-se queda nas propriedades mecânicas mas nenhuma mudança repentina foi observada no ensaio de tração. Além do que, acredita-se que esse valor limite de massa molecular não tenha sido alcançado ainda, em virtude do tempo de envelhecimento (14 dias). Porém os valores de massa molecular encontrados por SEC, neste estudo, em 14 dias de envelhecimento em água para a poliamida 6 estão muito próximos dos valores propostos na literatura.

Nos ensaios realizados com uma velocidade de carregamento de 50 mm/mim, foi observado ruptura do corpo de prova de poliamida 6 envelhecido durante 14 dias em água, mostrando-se sensível a taxa de carregamento submetida. Uma hipótese é o material estar nas proximidades do valor de limite de massa molecular que ocasiona a transição dúctil-frágil, comportamento que não é observado na velocidade de carregamento de 5 mm/mim.

### 4.3 EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA CRISTALINA

O efeito da temperatura na estrutura cristalina das poliamidas foi avaliado e os difratogramas se encontram na Figura 4.17. A Tabela 4.9 e a Figura 4.18 mostram os valores das  $\beta_{1/2}$  calculados em função da temperatura.

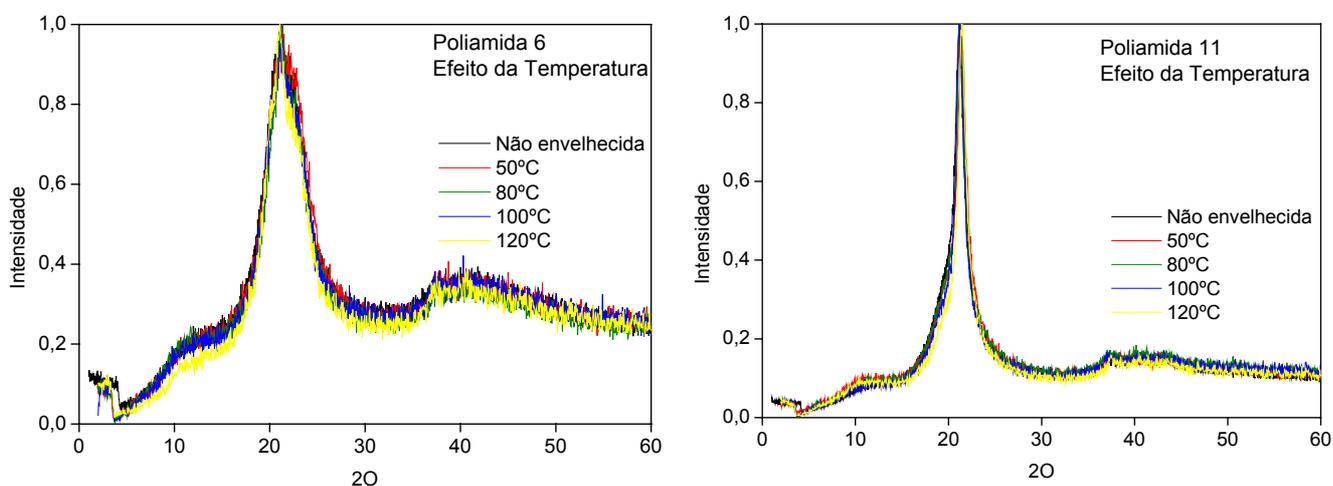


Figura 4.17 – Difratogramas em função da temperatura.

Tabela 4.9 - Valores das  $\beta_{1/2}$  calculados em função da temperatura.

Material	Temperatura (°C)	$\beta_{1/2}$ (°)
Poliamida 11	Virgem	1,3
	50	1,3
	80	1,2
	100	1,2
	120	1,1
Poliamida 6	Virgem	4,4
	50	4,5
	80	4,1
	100	4,2
	120	4,2

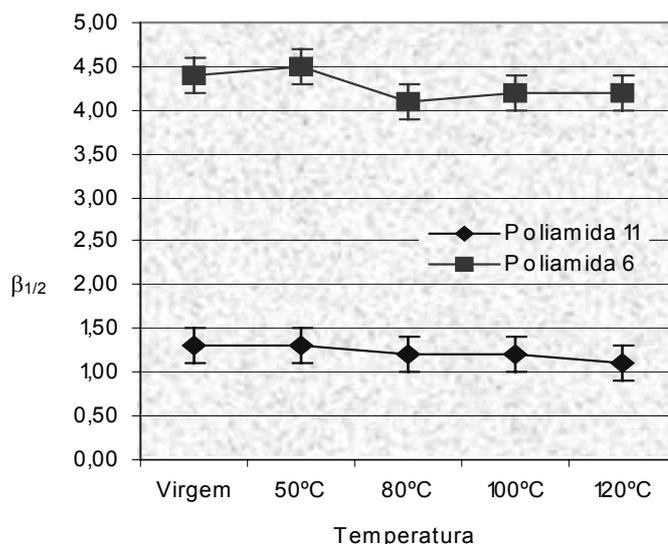


Figura 4.18 - Evolução dos valores de  $\beta_{1/2}$  em função da temperatura.

O efeito isolado da temperatura na estrutura cristalina das poliamidas estudadas foi observado para saber se nos ensaios de envelhecimento a temperatura influenciaria de forma significativa na estrutura do material de maneira que pudesse haver uma certa competição entre os mecanismos de ação da temperatura e os mecanismos de ação da água e do óleo.

O gráfico da Figura 4.17 mostra que não houve uma grande alteração na estrutura cristalina da poliamida 11 e da poliamida 6 em função da temperatura, a ponto de competir com o processo de envelhecimento em água ou em óleo.

Existe apenas um pequeno aumento no tamanho de cristal da poliamida 6, queda no valor de  $\beta_{1/2}$ , que não influenciaria de maneira significativa. Esse aumento deve-se a quantidade de energia presente que possibilita um aumento nas movimentações atômicas fazendo com que um arranjo estrutural com mais estável seja alcançado. Para a poliamida 11 os valores de  $\beta_{1/2}$  permanecem constantes em função da temperatura.

---

## 5. CONCLUSÕES

- A poliamida 6 satura em 10 dias de envelhecimento em água com uma variação de massa igual a 7% enquanto que na poliamida 11 a saturação ocorre no 5º dia com uma variação de massa de 1%.
- Nos ensaios de envelhecimento em óleo não é observada saturação para a poliamida 6, no tempo de ensaio. A poliamida 11 satura em 12 dias com uma variação de massa de 1%.
- Ocorre mudança na estrutura cristalina devido a ação da água na poliamida 6. Nos ensaios de envelhecimento em óleo para a poliamida 6, o resultado não é conclusivo. Na poliamida 11 nenhuma mudança na estrutura cristalina é observada.
- O peso molecular da poliamida 6 cai e a polidispersividade aumenta no envelhecimento em água. Na poliamida 11 envelhecida em água e na poliamida 11 e na poliamida 6 envelhecidas em óleo nada é detectado por SEC.
- As análises de TGA e de DSC mostram indícios de uma cristalização das cadeias de menor peso molecular e que a poliamida 11 sofreu uma pequena ação da hidrólise.
- Os ensaios de tração mostram queda nas propriedades mecânicas da poliamida 6 e da poliamida 11 envelhecidas em água e logo em seguida uma recuperação dessas propriedades. O óleo exerce efeito plastificante, diminuindo as propriedades mecânicas da poliamida 6 e da poliamida 11.

---

## 6. SUGESTÕES

- Avaliar as propriedades de um outro grau de poliamida 11.
- Aditivação ou formulação da poliamida 6.
- Realizar os ensaios de envelhecimento em condições similares as condições de operação do duto flexível: água salgada, tempos longos, temperaturas mais altas e petróleo.
- Realizar DRX de baixo ângulo nas amostras envelhecidas.
- Realizar análises de DSC em diferentes regiões radiais da amostra.

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, N.S., Edge, M., Mohammadian, M., 1991, "*Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): importance of chain scission versus crystallinity*", Eur. Polymer J. 27, v.12, pp. 1373.

Bergeret, A., Pires, I., Foulc, M.P., Abadie, B., Ferry, L., Crespy, A., 2001, "*The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime*", Polymer Testing, v. 20, pp.753-763.

Braudrup, J., Immergut, E.H., 1997, "*Polymer Handbook*", 2<sup>nd</sup> ed., Ed. J. Wiley, New York, Section III.

Chaupt, N., Serpe, G., Verdu, J., 1998, "*Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis*", Polymer, v. 38, pp. 1375-1380.

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: 20<sup>th</sup> International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (OMAE), MAT-3580, Rio de Janeiro, Brazil.

Cho, J.W., Paul, D.R., 2001, "*Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*", Polymer, v.42, pp. 1083-1094.

Costa, C.H.O., 2003, "*Correlação analítico-experimental de risers flexíveis submetidos a cargas radiais*", Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro , RJ, Brasil.

Davis, R.D., Gilman, J.W., Vanderhart, D.L., 2003, "*Processing degradation of polyamide6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier*", Polymer Degradation and Stability, Vol.79, pp. 111-121.

Domininghaus, H., 1993, "*Plastics for Engineers*", 3<sup>th</sup> ed., Barcelona, Hanser.

---

Fornes, T.D., Paul, D.R., 2003, "*Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*", Polymer, vv 44, p.p. 3945-3961.

Fujiyama, R.T., 2004, "*Materiais Compósitos para Reparos de Dutos Terrestres*", Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Garrel, M.G. I, Shih, A.J., Ma, B. , Lara-Curzio, E., Scattergood, R.O., 2003, "*Mechanical properties of Nylon bonded Nd-Fe-B permanent magnets*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 257, p.p. 32-43.

Georgaki, A.X., Koulouri, E.G., Kallitsis, J.K., 1996, "*Reactive compatibilization of aliphatic polyamides with functionalized polyethylenes*", Polymer, Vol.16, pp 4185.

Groves, S., 2001, "*Progress towards a better understanding of the performance of polyamide 11 in flexible pipe applications*", In: 20<sup>th</sup> International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (OMAE), MAT-3570, Rio de Janeiro, Brasil.

Guo, T.Y., Song, M.D., Hao, G.J., Zhang, B.-H., 2001, "*Compatibility and mechanical properties of polyamide-6/polystyrene/diblock poly(styrene-b-ethylene oxide) copolymer blends*", European Polymer Journal, Vol. 37, pp. 241-246.

[http://www2.petrobras.com.br/minisite/relatorio\\_anual/informacoes/glossario.stm](http://www2.petrobras.com.br/minisite/relatorio_anual/informacoes/glossario.stm). Site visitado em fevereiro de 2005.

[http://www2.petrobras.com.br/minisite/relatorio\\_anual2003/negocios/exploracaoeproducaoobrasil.stm](http://www2.petrobras.com.br/minisite/relatorio_anual2003/negocios/exploracaoeproducaoobrasil.stm). Site visitado em março de 2005.

Jacques, B., Werth, M., Merdas, I., Thominet, F., Verdu, J., 2002, "*Hidrolitic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water*", Polymer, v. 43, pp 6439-6447.

Jolly, L., Tidu, A., Heizmann, J.J., Bolle, B., 2002, "*Microestrutura evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension*", Polymer, Vol. 43, pp. 6839-6851.

Konishi, R., Ito, M., 2004, "*Relation between ductility and segmental mobility of nylon-6*", Polymer, Vol. 45, pp. 5191-5198.

---

Koulouri, E.G., Georgaki, A.X., Kallitsis, J.K., 1996, "*Reactive compatibilization of aliphatic polyamides with functionalized polyethylenes*", *Polymer*, v.16, pp 4185.

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, cap. 1-3, pp. 13-16.

Lima, E.C.P.; Ellwanger, G.B., Jacob, B.P., 2002, *Apostila de Tecnologias de Exploração de Petróleo*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Liu, T., Lim, K.P., Tjiu, W.C., Pramoda, K.P., Chen, Z., 2003, "*Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites*", *Polymer*, v.44, pp. 3529-3535.

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.

Marco F., F., 2002, "*Propagação de trincas de fadiga em juntas soldadas circunferências de aço API 5L grau X-65 para utilização em risers rígidos*", Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Margoles, J.M., Dekker, M., 1976, "*Engeneering Thermoplastics*", 1<sup>st</sup> ed., London, Inc.

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 pH 7 Water Enviroment*", *Macromolecules*. Vol. 35, pp. 2784-2798.

Miles, D.C., Breston, J.H., 1965, "*Polymer Technology*", 1<sup>st</sup> ed., Temple Press Books, London.

Moore, G.R., Kline, D.E., 1984, "*Properties and Processing of polymers for Engineers*", Society of Plastics Engineers Inc, EUA.

---

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.

Murphy, N.S., Bray, R.G., 2003, "*Structure and properties of polyamide 6 and 4-aminomethylcyclohexane carboxylic acid copolymers with an unusually short helical pitch for nylons*", *Polymer*, v.44, pp. 5387-5396.

Nelson, W.E., 1976, "*Nylon Plastics Technology*", 1<sup>st</sup> ed., The Plastics and Rubber Institute, London.

Paris, Y.S., Kapur, S., Rogers, C.E., Baer, E., 1972, "*Effect of orientation, anisotropy, and water on the relaxation behavior of nylon 6 from 4.2 to 300°C*", *J. Polymer Science: Part A2*, v.10, pp. 1305.

Puffr, R., Sebenda, J., 1967, "*On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII.\* The Mechanism of Water Sorption in polyamides*", *J. Polymer Science: Part C*, v.16, pp. 79-93.

Ramazani, A., Mousavi, S.A., 2005, "*Investigation of vacuum annealing effects on physical-mechanical properties of thermoplastic parts*", *Materials and Design*, v. 26, pp. 89-93.

Ramesh, C., Gowd, E.B., 2001, "*High-Temperature X-ray Diffraction Studies on the Crystalline Transitions in the  $\alpha$ - e -Forms of Nylon-6*", *Macromolecules*, v.34, pp. 3308-3313.

*Rilsan Polyamide Liner Design Guide*. Philadelphia: ATOFINA Chemicals, 2001, pp. 5-10.

Rocha, D.M., 1997, "*Um estudo sobre ajuste de parâmetros e tratamento de incertezas no projeto de risers flexíveis*", Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Rosen, S.L., 1993, "*Fundamental Principles of Polymer Materials*", 2<sup>nd</sup> ed., Ed J. Wiley, New York.

---

Santos, M., 2004, "*Utilização de Método ultra-Sônico na Avaliação da Degradação de Náilon-11*", 4o Encontro Nacional de Estudante de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP.

Serpe, G., Chaupart, N. and Verdu, J., 1997, "*Ageing of polyamide 11 in acid solutions*", Polymer, v.38, pp. 1911-1917.

Sobrinho, L., 2005, "*Desenvolvimento de Matriz Polimérica de Material Compósito visando Reforço de Dutos Flexíveis*", Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Souza, A.P.F., 2002, "*Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa*", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Souza, J.R.M., 1999, "*Análise numérica de risers flexíveis*", Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

Vignoles, M.A. 2002, "*Análises determinística e aleatória no cálculo da vida à fadiga das armaduras metálicas de risers flexíveis*", Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Vilas, L., 2005, "*Material didático, referente à disciplina introdução à engenharia de petróleo e gás, do curso de especialização em Engenharia de Petróleo de Gás – UFF/IBEC*", Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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*", OMAE2002-28570, Oslo, Noruega.

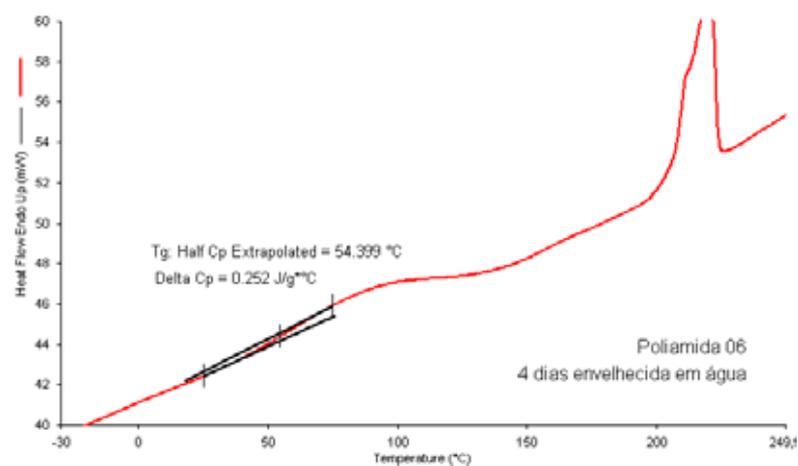
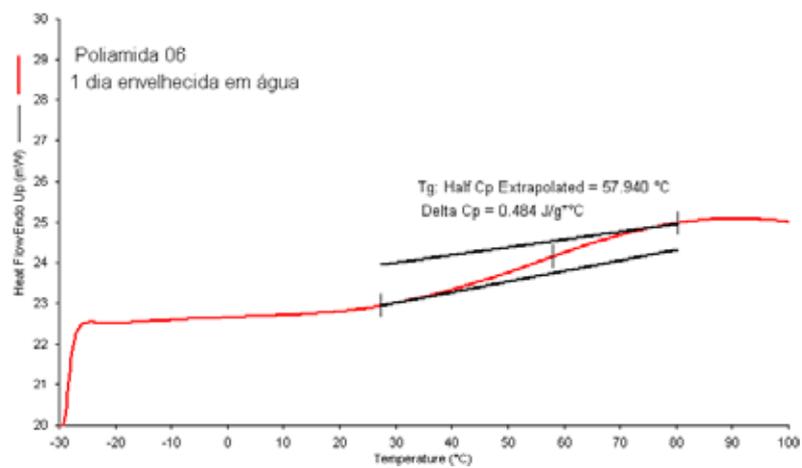
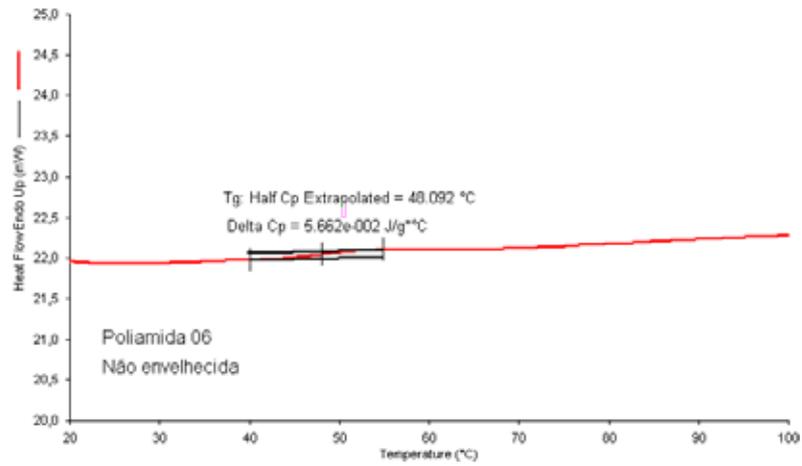
Yu, H.H., 1998, "*Crystal phase transformation in nylon 11*", Materials Chemistry and Physics", Vol.56, pp. 289-293.

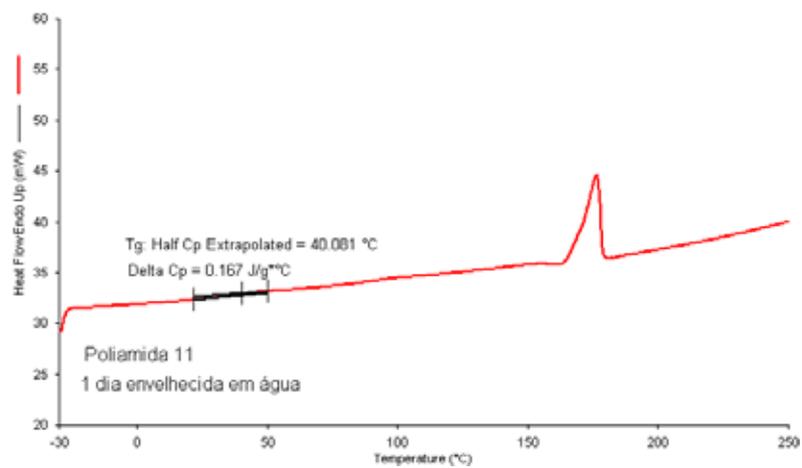
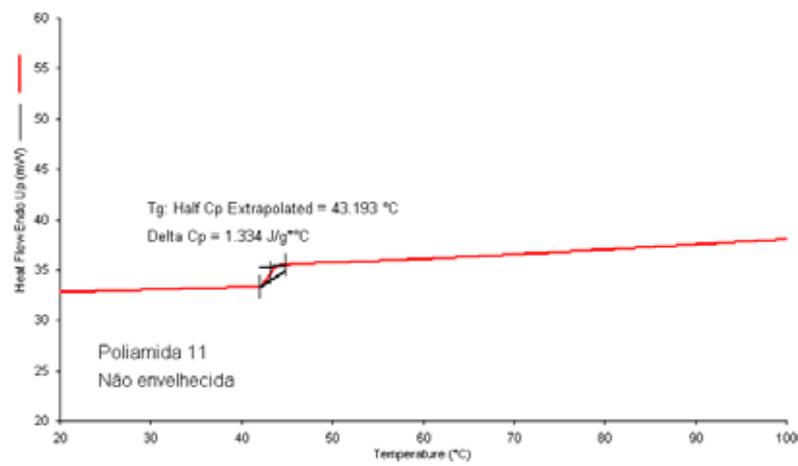
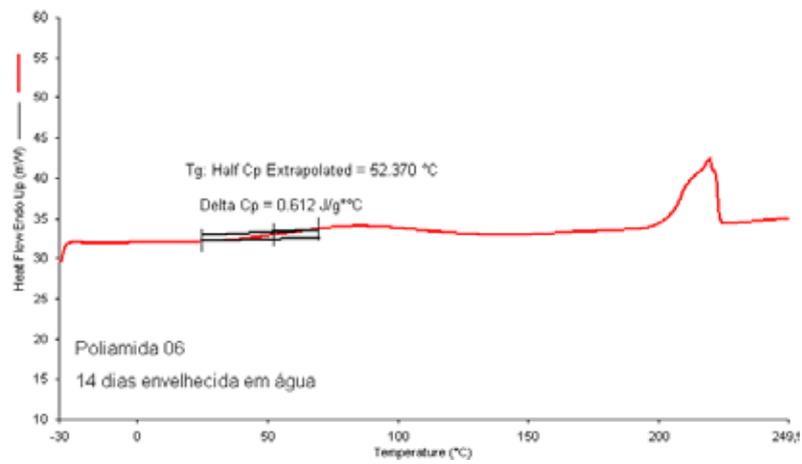
---

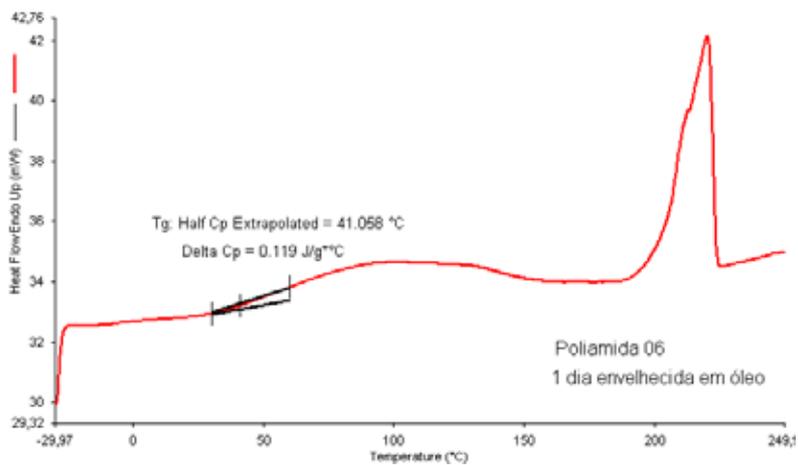
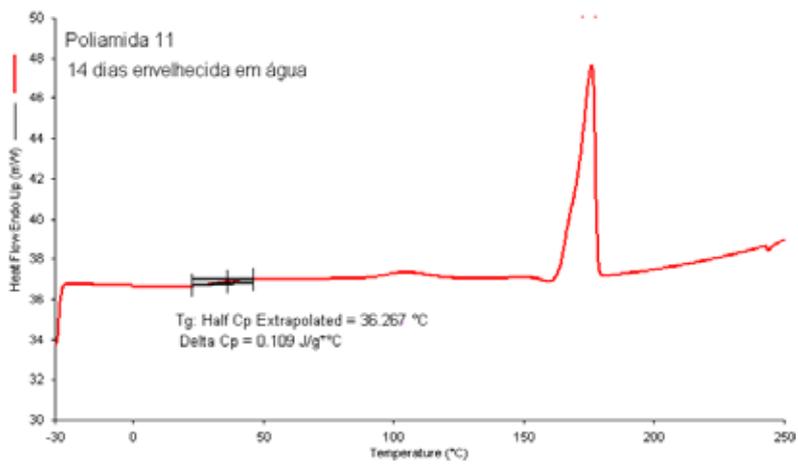
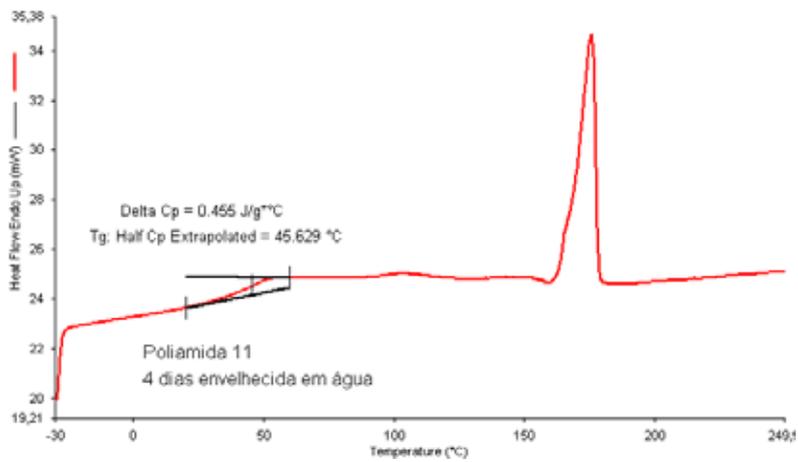
Beltrão, M.S.S, 2005, "*Sinterização em estado sólido de carbeto de silício em presença de carbeto de boro, carbono*", Tese de Mestrado, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro , RJ, Brasil.

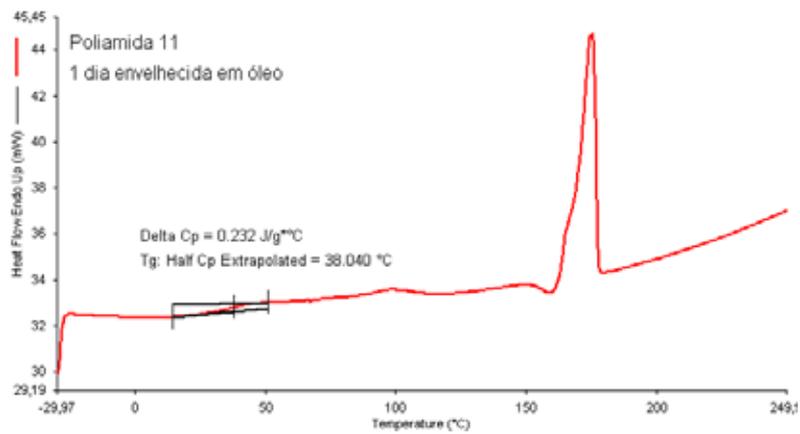
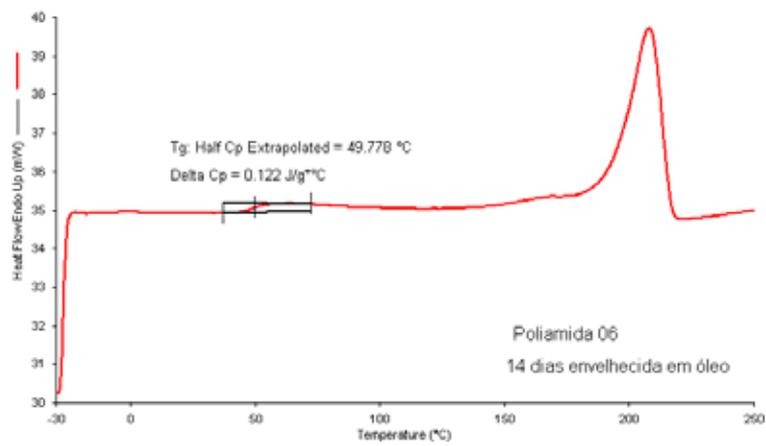
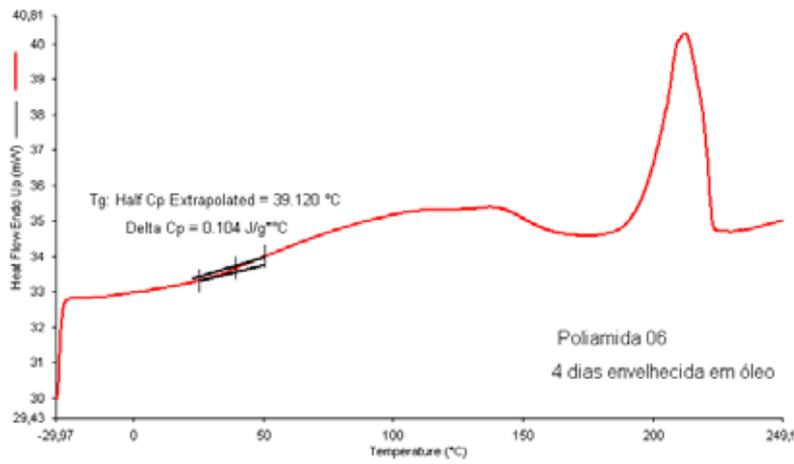
## ANEXO I

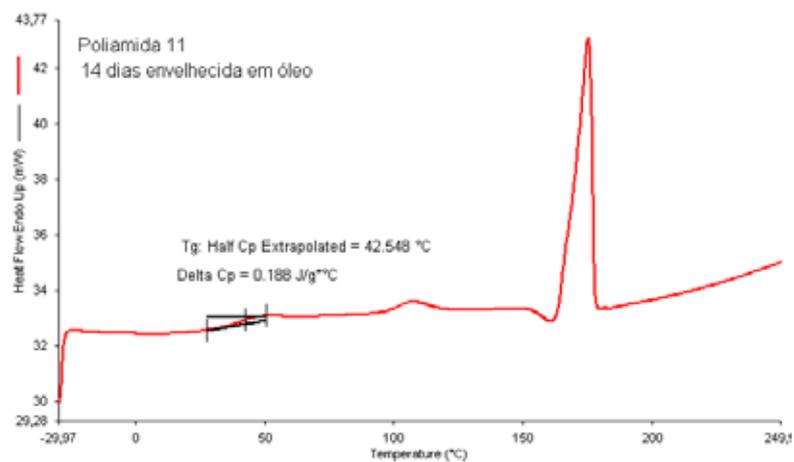
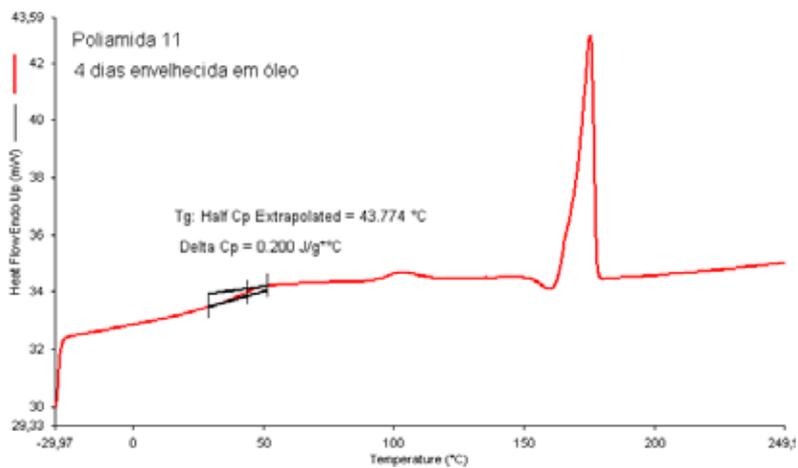
- CÁLCULO DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_g$ ).











## ANEXO II

### • CURVAS OBTIDAS ATRAVÉS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO.

