

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

MARCOS ANTONIO FERNANDES FEITOSA

**Compatibilização de Blenda Polimérica de
Poliamida 6,6 / Polietileno de Baixa Densidade
Utilizando Radiação Ionizante de Feixe de Elétrons**

São Paulo

2008

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

MARCOS ANTONIO FERNANDES FEITOSA

**Compatibilização de Blenda Polimérica de
Poliamida 6,6/Polietileno de Baixa Densidade
Utilizando Radiação Ionizante de Feixe de Elétrons**

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

Orientador: Dr. Eddy Segura Pino

São Paulo

2008

S121d Feitosa, Marcos Antonio Fernandes
Compatibilização de Blenda Polimérica de Poliamida 6,6 / Polietileno de Baixa Densidade Utilizando Radiação Ionizante de Feixe de Elétrons / Marcos Antonio Fernandes Feitosa; orientador: Dr. Eddy Segura Pino – São Paulo-SP, 2008.
xxf.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo

1. Blendas Poliméricas 2. Compatibilização 3. Radiação Ionizante
I. Título

CCD -

DEDICO ESTE TRABALHO AOS MEUS PAIS
EDMUNDO E TEREZA E AOS MEUS FILHOS
KAROLINA, GALILEU E ÁTILA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof° Dr. Eddy Segura Pino, pelo apoio científico, técnico e acadêmico na orientação deste trabalho.

À Msc. Maria Aparecida Colombo pelo apoio técnico em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof° José Angelo Bortoloto pela confiança e motivação para realização deste trabalho.

À Prof° Dra. Claudia Giovedi Motta pela ajuda científica e acadêmica para realização deste trabalho.

Ao Prof° Dr Hélio Wiebeck pela colaboração e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Prof° Dr. Francisco Rosário pela ajuda na realização dos ensaios mecânicos e de análise térmica, além da preparação da blenda polimérica.

À Ticona Polymers Ltda por meio do Sr. Bruno Balico, pelo apoio na preparação de amostras para a realização dos ensaios mecânicos.

À Maria Alina Aniceto de Almeida pela colaboração e ajuda na elaboração do texto deste trabalho.

À todos os colegas e amigos que, de alguma forma, contribuíram para a construção deste projeto.

À minha família pelo aconchego e carinho.

Aos professores e colegas de curso, pois juntos trilhamos uma etapa importante de nossas vidas.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização e finalização deste trabalho.

"O Temor do Senhor é o princípio do saber,
mas os loucos desprezam a sabedoria e o ensino."

(PV. 1 : 7)

F. Busca de informação: FEITOSA, Marcos Antonio Fernandes. Compatibilização de Blenda Polimérica de Poliamida 6,6 / Polietileno de Baixa Densidade utilizando Radiação Ionizante de Feixe de Elétrons. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo.

RESUMO

A indústria de plástico tem reconhecido que novos materiais podem ser produzidos por meio da mistura de polímeros dando origem às chamadas blendas poliméricas. Estes materiais, em geral, apresentam uma melhoria das propriedades em relação às dos polímeros que formam a blenda. Frequentemente, as blendas são produzidas a partir de polímeros imiscíveis, os quais apresentam fases, microestruturas ou morfologias diferentes.

A melhoria da miscibilidade entre os componentes da blenda, o que leva a um melhor desempenho, denomina-se compatibilização. Esta compatibilização pode ser feita por meio de processos químicos ou utilizando radiação ionizante.

O presente trabalho tem como objetivo central o estudo do efeito da radiação ionizante de feixe de elétrons na blenda polimérica formada por poliamida PA 6,6 e polietileno de baixa densidade PEBD na proporção, respectivamente, de 75%/25% em peso, quando esta é submetida a diferentes doses de radiação no intervalo entre 50 kGy e 250 kGy.

O efeito da compatibilização, induzida pela radiação ionizante, foi avaliado por meio de ensaios mecânicos que mostraram uma melhoria nas suas propriedades de tração e dureza e pela diminuição da resistência ao impacto das amostras irradiadas. Este comportamento mecânico pode ser atribuído à ação combinada da reticulação induzida na estrutura molecular dos polímeros que formam a blenda e ao aumento da miscibilidade destes componentes na blenda irradiada. O grau de compatibilização induzido pela radiação ionizante foi avaliado determinando-se as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos componentes da blenda por meio de análise dinâmico mecânica (DMA). Dos resultados obtidos constatou-se que os valores de T_g dos polímeros PA 6,6 e PEBD se aproximaram em 8°C, indicando que a radiação ionizante produziu efeito de compatibilização na blenda irradiada.

Palavras-Chave: blendas poliméricas, compatibilização, radiação ionizante, miscibilidade.

F. Information seeking: Compatibilization of Polyamide 6.6 and Low Density Polyethylene Polymeric Blend Using Electron Beam Ionizing Radiation. Dissertação (Mestrado - em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

The plastic industry has recognized that mixture of polymers, called polymeric blends, yields new materials with improved properties and better features of those of the polymer blended. In most of the cases, blends are formed by immiscible components presenting separated phases, micro-structures or morphologies. One of the main factors for good mechanical performance is the interfacial adhesion of the blend components. The improvement of miscibility between the polymer components and the enhancement of blend performance is denominated of compatibilization. This compatibilization can be achieved by chemical methods or using ionizing radiation. The present work has as a main objective the study of the effect of the ionizing radiation from electron beam in the compatibilization of the polyamide (PA) 6.6 and low density polyethylene (LDPE) 75%/25% wt blend, in the range of applied doses from 50 to 250 kGy. The compatibilization effect was evaluated by mechanical test, which has shown improvement in the tensile strength and hardness properties and a reduction of the impact resistant. This mechanical behavior can be considered as a combination effect of the cross-linking, induced in the molecular structure on the polymers, and the increase of the miscibility of the blend components. The degree of compatibilization was evaluated by the behavior of the glass transition temperatures (T_g) for the blend components obtained by dynamic mechanical analysis (DMA) measurements. The results have shown that the values of T_g for PA 6.6 and LDPE get near by 8°C, showing that the ionizing radiation have promoted a compatibilization effect on the irradiated blend.

Key words: polymer blends, compatibility, ionizing radiation, miscibility.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 01 - Grânulos de Poliamida 6,6 utilizados na Blenda PA 6,6/PEBD	24
Figura 02 - Grânulos de PEBD utilizados na Blenda PA 6,6/PEBD.....	27
Figura 03 - Misturador vertical utilizado para a obtenção da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%).....	28
Figura 04 - Esquema de uma extrusora	29
Figura 05 - Extrusora Dupla Rosca Co-Rotante-EB-DRC-40 utilizada na extrusão da Blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%).....	30
Figura 06 - Dupla Rosca Co-Rotante.....	31
Figura 07 - Dupla Rosca	31
Figura 08 - Máquina Injetora Modelo Primax 65R utilizada para Injeção do corpo de prova da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%).....	33
Figura 09 - Acelerador de Elétrons Dynamitron JOB – 188, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN.....	34
Figura 10 - Dinamômetro (equipamento utilizado na realização de ensaios de Resistência à Tração)	36
Figura 11 - Tensão na Ruptura da Benda PA 6,6/PEBD (75%/25%) em função da dose de radiação aplicada.....	40
Figura 12 - Deformação na Ruptura da Blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%) em função da dose aplicada.....	41
Quadro 01 –Compatibilidade e incompatibilidade entre misturas miscíveis e imiscíveis.....	21
Quadro 02 - Resistência ao impacto Izod com entalhe, de amostras da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%) não irradiadas e irradiadas a diferentes doses de radiação.....	42
Quadro 03 - Dureza Shore D nas amostras da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%) não irradiadas e irradiadas a diferentes doses de radiação.....	43
Quadro 04 - Valores de Tg para os polímeros PA 6,6 e PEBD na blenda PA 6,6/PEBD 75%/25% em função da dose de radiação.....	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos.....	16
1.2 Metodologia.....	16
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	17
2.1 Blendas Poliméricas.....	17
2.1.1 Blendas poliméricas imiscíveis.....	19
2.1.2 Blendas poliméricas imiscíveis.....	19
2.1.3 Compatibilidade.....	20
3 A RADIAÇÃO IONIZANTE.....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 Materiais	23
4.1.1 Poliamida 6,6.....	24
4.1.2 Polietileno de baixa densidade.....	25
4.2 Método	27
4.2.1 Preparação das misturas da blenda.....	27
4.2.2 Extrusão e granulação da blenda.....	29
4.2.3 O Processo de injeção dos corpos de prova.....	32
4.2.4 Irradiação das amostras.....	34
4.2.4.1 Acelerador de Elétrons.....	34
4.2.5 Ensaio Mecânicos	35
4.2.6 Resistência à tração (ASTM-D- 638).....	36
4.2.7 Dureza Shore (ASTM –2240).....	38
4.2.8 Resistência ao impacto Izod com entalhe (ASTM – D – 256).....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 Temperatura de Transição Vítreas	44
6 CONCLUSÕES.....	46
7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	48

1 INTRODUÇÃO

Blendas poliméricas são materiais desenhados e produzidos pela mistura de dois polímeros para obter novos materiais com propriedades intermediárias àquelas dos polímeros misturados. Por considerações termodinâmicas, freqüentemente os polímeros de uma blenda são imiscíveis, ou seja, eles apresentam fases separadas formando microestruturas ou morfologias que são produtos da imiscibilidade da blenda.

A adesão interfacial dos componentes de uma blenda é um fator importante para a melhora do seu desempenho mecânico e de outras propriedades visando à sua utilização final.

A melhora da miscibilidade dos componentes poliméricos de uma blenda se denomina compatibilização. A compatibilização pode ser atingida por meio de processos químicos, nos quais se utilizam copolímeros, copolímeros enxertados, ou por emprego de outras técnicas, como a radiação ionizante.

A radiação ionizante induz nos polímeros, a formação de espécies químicas altamente reativas, como radicais livres e íons, que iniciam reações químicas e modificam a estrutura molecular, com a formação de ligações cruzadas ou reticulações e cisão das cadeias, dependendo das doses de radiação aplicadas. (SPADARO, G., 1993; CURTO, 1990)

As maiores vantagens dessas blendas são a grande variedade e a versatilidade de suas aplicações, que, somadas à facilidade de processamento, possibilitam a produção dos mais diversos produtos, tornando-as competitivas em relação a outros materiais.

Atualmente, devido à preocupação com o impacto ambiental, exige-se um maior grau de responsabilidade nos processos que envolvem os materiais plásticos englobando todo o seu ciclo de vida. Tal fato tem induzido engenheiros e pesquisadores a incluírem os materiais reciclados no desenvolvimento de compostos termoplásticos, seja como compatibilizantes entre materiais virgens, ou na combinação ou adição de compostos virgens. Tais processos necessitam de um rigoroso controle que obedeça às leis e regulamentos de proteção ambiental.

Blendas poliméricas produzidas com a mistura de materiais de alto valor agregado como os termoplásticos de engenharia e poliamidas (PA) e poliolefinas de baixo custo como o polietileno (PE) são sistemas poliméricos importantes para obter materiais com uma ampla gama de propriedades físicas, químicas e mecânicas a baixo custo e ainda oferecem a possibilidade de reciclagem desses materiais. As poliolefinas melhoram as propriedades mecânicas das poliamidas e as poliamidas aumentam a resistência e a permeabilidade ao oxigênio, resultando assim, num material adequado para a indústria de embalagens.

As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis. As blendas são miscíveis quando a união dos pares poliméricos resulta numa solução sólida homogênea e, quando mantidos os limites de composição e temperatura, obtém-se total compatibilidade entre os componentes, assim, as misturas apresentam uma única fase, ou seja, há total compatibilidade entre os elementos que compõem a mistura.

Porém, quando as blendas são imiscíveis, as misturas apresentam mais de uma fase; pode ocorrer incompatibilidade interfacial ou incompatibilidade

total (MANO, 1991), o que significa a tendência à separação de fases e à formação de diferentes microestruturas ou morfologias.

A morfologia gerada durante o processo de mistura mecânica de uma blenda imiscível determina as suas propriedades físicas e será influenciada pelas propriedades dos componentes das blendas, ou seja, a reologia apresentada pela composição dos elementos quando submetidos às condições de processamento utilizadas na mistura.

Segundo (Akcelrud, 2006), o objetivo principal da pesquisa nessa área é tornar compatíveis os sistemas incompatíveis, procurando melhorar a razão custo/desempenho de plásticos comerciais. Esta compatibilização entre diferentes polímeros pode ser obtida por meio de outras técnicas, como a radiação ionizante.

A poliamida 6,6 e o polietileno de baixa densidade (PEBD) formam uma blenda imiscível devido às suas diferentes estruturas moleculares.

As poliamidas são usualmente utilizadas na engenharia, por possuírem características que combinam algumas propriedades especiais, como estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química. Por outro lado, as poliamidas são altamente higroscópicas e sensíveis ao entalhe, isto é, são dúcteis quando não entalhadas, mas fraturam de maneira frágil quando entalhadas, devido à sua baixa resistência à propagação da trinca. (KOHAN, M.I. , 1973)

Essa diferença entre as estruturas químicas da poliamida e do polietileno torna-os altamente imiscíveis. Entretanto, a aplicação de radiação ionizante na poliamida 6,6 promove alterações mecânicas que só poderiam ser obtidas por meio de processos de aditivação (COLOMBO, 2004). Assim, espera-se

que este tipo de processamento possa melhorar a compatibilização de blendas poliméricas formadas por poliamida 6,6 e PEBD.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito da compatibilização induzida pela radiação ionizante na blenda PA 6,6/ PEBD 75%/25% em peso.

A avaliação das possibilidades de aplicações industriais específicas para a blenda estudada de acordo com os resultados obtidos e a possibilidade de utilizar a radiação ionizante como um processo alternativo para substituir aditivos e/ou cargas adicionados com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas desse material foram objetivo do estudo realizado.

1.2 Metodologia

A metodologia aplicada na realização deste trabalho foi uma combinação da pesquisa bibliográfica e da pesquisa aplicada, o estudo da matéria-prima específica e análise de pontos relevantes, como ensaios mecânicos, físicos e químicos normalizados.

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 Blendas Poliméricas

Segundo (Utracki e Weiss 1989), a classificação das blendas poliméricas pode ser feita a partir dos três métodos existentes para a sua obtenção: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido.

No processo de obtenção de blendas por solução, são preparadas soluções individuais dos polímeros em um solvente comum, com posterior mistura das soluções nas proporções desejadas. O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, que normalmente é feita por meio da formação de um filme e posterior secagem à temperatura ambiente, sob aquecimento em estufa ou sob vácuo. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e geralmente é desenvolvida em laboratório.

As blendas obtidas por processo de reticulados poliméricos interpenetrantes (*IPN ou interpenetrating networks*) são preparadas por uma mistura polimérica, na qual os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Quando somente um dos constituintes está na forma reticulada, este tipo de blenda é conhecido como semi-IPN.

As blendas obtidas por mistura mecânica no estado fundido ou *melt blending* são preparadas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido. A mistura mecânica, que envolve aquecimento e alto cisalhamento, é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala.

Apenas a mistura entre os dois polímeros não garante a formação de uma blenda com as propriedades desejadas. Uma das características importantes a serem consideradas em uma blenda polimérica é a miscibilidade ou grau de interação entre seus componentes, o que corresponde ao nível de mistura molecular entre os polímeros ou fases constituintes do sistema. (HAGE, PESSAN, BASSANI, 2001)

A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determinam direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido. (PAUL, D.R. e NEWMAN, 1978)

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela variação da energia livre de mistura, por meio da equação de energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

onde: ΔG_m = é a variação molar de energia livre de mistura;

ΔH_m é a variação entalpia molar de mistura;

T é a temperatura absoluta;

ΔS_m é a variação de entropia molar de mistura.

- Se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, havendo duas ou mais

fases presentes;

- Se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio termodinâmico;
- Se $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível, constituído por uma única

fase.

2.1.1 Blendas poliméricas miscíveis

As blendas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular. (UTRACKI e WEISS, 1989).

A miscibilidade de dois componentes poliméricos quaisquer é função de três parâmetros: sua compatibilidade, a proporção relativa em que se encontram, e as condições de temperatura e pressão a que são submetidos, ao longo de determinados tempos (MANO, 1991).

A miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema determinam direta ou indiretamente o comportamento do novo material desenvolvido.

A dispersão ao grau máximo, em nível molecular, acarreta a miscibilidade dos polímeros.

2.1.2 Blendas poliméricas imiscíveis

A blenda polimérica imiscível pode apresentar diferentes tipos de morfologias de fases, entre elas, uma fase dispersa numa matriz contínua, ou ambas as fases simultaneamente contínuas, conhecida como morfologia co-

contínua. (UTRACK e WEISS, 1999).

Ao contrário das blendas miscíveis, em que a compatibilidade é total, existindo apenas uma fase, pode ocorrer que o sistema apresente mais de uma fase com compatibilidade parcial ou incompatibilidade total entre os seus componentes. Quando a afinidade química é muito pequena, a adição de um terceiro componente de ação compatibilizante é fundamental.

Na mistura de dois componentes de natureza química diversa, de qualquer dimensão ou forma, para que ocorra uma interação, é essencial a existência de áreas de contatos entre eles. Quanto maior for essa área, tanto maior será a possibilidade de ocorrer uma interação de natureza física, química ou físico-química.

Assim, em uma mistura polimérica, os componentes podem interagir somente na interface, ocorrendo mais de uma fase imiscível com compatibilidade parcial.

2.1.3 Compatibilidade

Dois ou mais materiais termoplásticos diferentes, quando misturados com objetivos de uni-los, podem apresentar diversas respostas de compatibilização. Podem apresentar excelente compatibilização entre si, ocorrendo perfeita interação e revelando-se um único material; ou apresentar semi-compatibilidade ou interação incompleta, quando, em alguma instância, parte dos materiais se compatibilizam entre si e parte não, mostrando certo grau de separação ou nenhuma interação.

Durante esta ocorrência, torna-se fácil a identificação das distintas fases de cada material. O fato de existir semi-compatibilidade ou mesmo

incompatibilidade entre os materiais não significa que estes não possam ser misturados em determinadas condições que os tornem compatíveis e miscíveis.

O quadro 01 mostra os fatores que geram compatibilidade ou incompatibilidade entre misturas miscíveis ou imiscíveis.

Polímeros imiscíveis e Incompatíveis	Polímeros miscíveis e Compatíveis	Polímeros imiscíveis e Compatíveis
Estrutura molecular diferente	Estrutura molecular similar	Estrutura molecular diferente
Peso molecular diferente	Polaridade similar	Boa interação
Diferentes polaridades	Fase única	Duas fases
Duas fases	Nenhuma atração de interface	Baixa energia de interface

Quadro 01. Compatibilidade e Incompatibilidade entre misturas miscíveis e imiscíveis
Fonte: (Mano 2000)

A compatibilidade pode ser observada por meio de índice de refração, transparência ou translucidez da mistura, transição vítrea, microscopia eletrônica de varredura, comportamento dinâmico-mecânico, resistência à tração, impacto e dureza.

A blenda em estudo pode ser localizada nas descrições contidas no terceiro módulo.

3 A RADIAÇÃO IONIZANTE

A radiação ionizante pode ser classificada em eletromagnética e partícula com cargas elétricas, como elétrons. Esse tipo de radiação é emitido por elementos com núcleos atômicos instáveis ou pode ser produzido pelos equipamentos denominados fontes intensas de radiação, como aceleradores de elétrons. (SPINKS, 1990)

Será dada ênfase ao acelerador de elétrons que foi utilizado na irradiação das amostras de blendas PA 6,6/PEBD, estudadas neste trabalho.

A radiação ionizante induz nos polímeros a formação de espécies altamente ativas, como radicais livres e íons, os quais são responsáveis por mudanças estruturais e iniciam reações químicas com a formação de ligações cruzadas ou reticulações e outros efeitos. Além disso, estes elementos ativos também produzem, nas superfícies interfaciais, reações que, posteriormente, melhoram as propriedades de adesão entre os componentes das blendas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

No desenvolvimento da blenda polimérica, foram utilizados os seguintes materiais:

- Poliamida 6,6 (75%) A-216 Technyl, da Rhodia S.A.
- Polietileno de Baixa Densidade (25%), PB-208, da Politeo S.A.

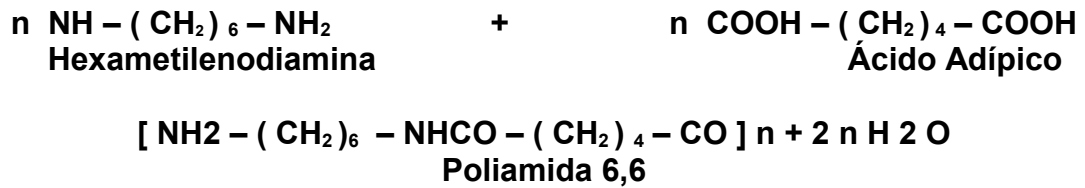
4.1.1 Poliamida 6,6

A poliamida 6,6 é um termoplástico semicristalino, de média viscosidade, higroscópico e que pode ser processado por moldagem por injeção.

Este polímero foi desenvolvido em 1935 por W.H.Carothers da E.I Dupont de Nemour e Co. As poliamidas 6,6 são caracterizadas pelo grupo amida (BILLMEYER , 1985).

Na estrutura da poliamida 6,6, é possível identificar o grupo amida, resultante da reação de policondensação entre os monômeros hexametileno diamina e o ácido adípico.

A fórmula estrutural da Poliamida 6,6 é:



Para obtenção da poliamida 6,6, coloca-se numa autoclave uma solução aquosa a 60% de sal Nylon com ácido acético, para que seja controlado o peso molecular do polímero formado, entre 9000 e 15000. O reator é fechado, em atmosfera inerte de nitrogênio, e a temperatura é elevada gradativamente até 200°C. Após esta etapa, uma pressão de 20 atm é aplicada, a temperatura é elevada gradativamente a 280° C, e então a pressão é reduzida.

O produto obtido neste processo é pastoso para que possa ser submetido ao processo de extrusão e granulação. Na figura 01, são apresentados os grânulos de poliamida 6,6 utilizada na blenda PA 6,6/PEBD.



Figura 01. Grânulos de poliamida 6,6 utilizados na blenda PA 6,6/PEBD
Catálogo Informativo Polietileno S/A, 2006.

4.1.2 Polietileno de baixa densidade

O polietileno é membro de uma série de compostos químicos chamados poliolefinas, cuja estrutura molecular é constituída pela repetição do mero: $-(CH_2)_n-$ e finalizado com grupos CH_3 . A polimerização do polietileno ocorre a partir do hidrocarboneto eteno, $CH_2=CH_2$. Submetido a determinadas condições de temperatura e pressão, a dupla ligação entre átomos de carbono pode ser rompida. O processo possibilita a união de moléculas de eteno, originando cadeias nas quais os átomos de carbono permanecem ligados entre si. (LEGUENZA, 2003)

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão está entre a faixa de 110 a 115°C. A espectroscopia na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. (BILLMEYER, 1985).

Em geral a cadeia intermolecular contém algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução. Pode ser identificada pela comparação entre a viscosidade de um polietileno ramificado e a de um polímero linear da mesma massa molecular. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalização, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos, tais como tamanho dos cristalitos (BILLMEYER, 1985).

O segundo mecanismo proposto para a formação de ramificações curtas no polietileno de baixa densidade (produzido via radicais livres) é a transferência de cadeia intramolecular. Essas ramificações curtas são principalmente n-butila, porém grupos etila e n-hexila, em menores proporções,

também são formados pela transferência de cadeia intramolecular.

Em relação à estrutura cristalina, o PEBD, quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristaltos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina.

O PEBD tem uma combinação notável de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas.

Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes. Além disso, solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam inchamento à temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas. A permeabilidade à água do PEBD é baixa quando comparada à de outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares, como álcool ou éster, é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares, como heptano ou éter dietílico.

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras.

Na figura 02, são apresentados os grânulos de PEBD utilizados na blenda PA 6,6/PEBD.



Figura 02. Grânulos de PEBD utilizados na blenda PA 6,6/PEBD
Catálogo Informativo Polietileno S/A, 2006.

4.2 Método

4.2.1 Preparação das misturas da blenda

No estado sólido, os polímeros de poliamida tendem a capturar moléculas de água, em razão de sua estrutura química (grupos amida): as poliamidas absorvem a água contida no ar ambiente. A absorção da umidade pelos grânulos depende essencialmente da umidade relativa (UR) do ar. Quanto mais alta a temperatura, maior a taxa de absorção de água, e quanto mais alta a umidade do ar, maior a taxa de absorção.

Para retirada de umidade, utiliza-se um secador, no qual o ar do processo é mantido em circuito fechado, e uma peneira molecular, que retira toda a umidade do ar. Assim, no seu acesso ao silo de material seco, encontra-se sempre,

à disposição, um constante ar pré-seco.

Durante o processamento de poliamidas, é fundamental que o teor de água seja inferior a 0,02%. A secagem efetiva pode ser realizada com desumidificador a uma temperatura de 80°C por um período de 4 horas.

A mistura dos componentes poliméricos é efetuada em misturadores a uma rotação constante de 60 rpm, em temperatura ambiente, por um período de 30 minutos. A figura 03 apresenta o misturador vertical utilizado para obtenção da mistura.



Figura 03 – Misturador vertical utilizado para obtenção da blenda PA6,6/PEBD (75%/25%)
Fonte: (Revista Plástico Moderno, setembro/2007)

4.2.2 Extrusão e granulação da blenda

O processo de extrusão é efetuado por meio de um equipamento denominado extrusora, o qual consiste essencialmente de um cilindro em cujo interior gira uma rosca sem fim. O movimento da rosca promove o transporte do material que vem do funil de alimentação por gravidade, preenchendo o espaço dos sulcos entre os filetes, transportando o material plastificado até a extremidade do cilindro. Durante esse transporte, o material é progressivamente aquecido, comprimido e finalmente forçado através do orifício de uma matriz.

Nas operações de mistura e processamento reativo de polímeros, o uso de extrusoras com dupla rosca tornou-se importante nos últimos anos devido à operação ser contínua e à versatilidade em projetar o barril com posições de alimentação variada e a rosca com diferentes elementos com uma configuração específica para cada aplicação. A escolha de cada elemento que compõe a rosca deve estar relacionada com a sua função em promover melhor mistura dispersiva ou distributiva, cisalhamento, degasagem, capacidade de transporte e com o tempo de residência (CANEVAROLO JR, S.V., 2002).

A figura 04 apresenta o esquema de uma extrusora evidenciando as suas partes principais.

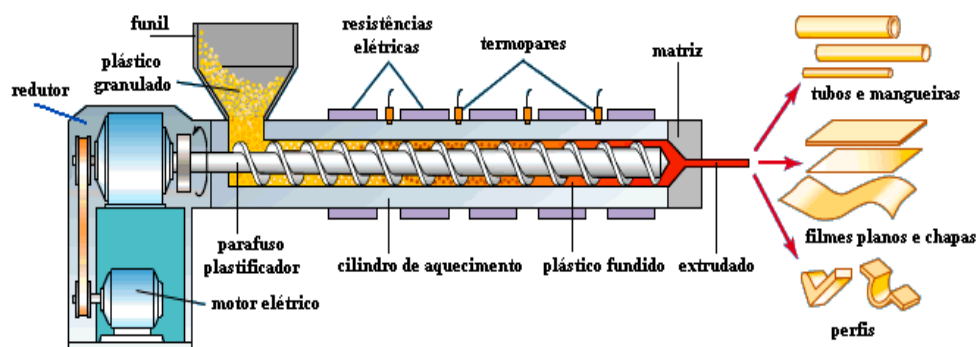


Figura 04 - Esquema de uma extrusora
Fonte: (Miotto Tecnologia em Extrusão)

Para extrusão da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%), foi utilizada uma extrusora de dupla rosca co-rotante com o diâmetro de 40 mm, operando com uma rotação de 180 rpm, na figura 05.

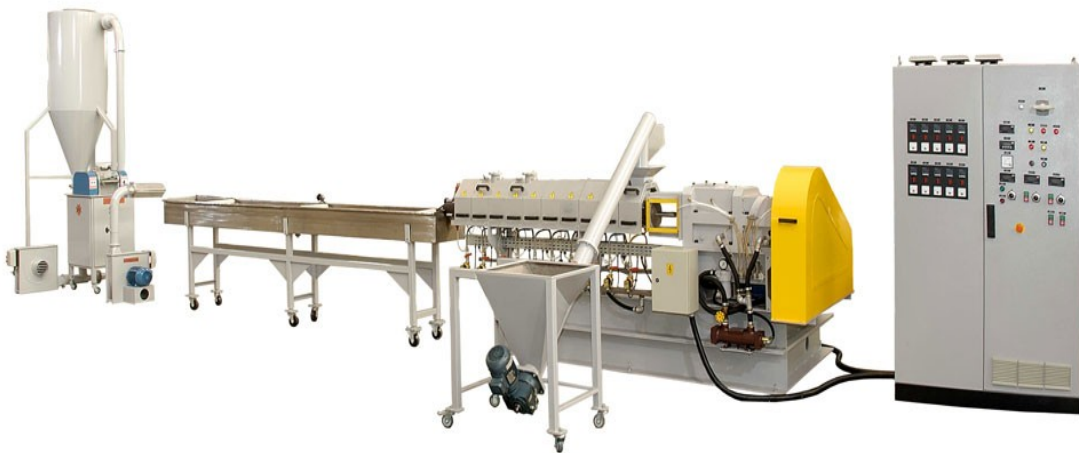


Figura 05 - Extrusora dupla rosca Co-Rotante-EB-DRC-40 utilizada na extrusão da Blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%).
Fonte: (Catálogo da Revista de Plástico, outubro, 2005)

A extrusora de dupla rosca é amplamente utilizada nos processos que envolvem materiais de difícil processamento assim como nas misturas de compostos poliméricos, pois oferece excelente poder de mistura. O material é transportado de uma rosca para a outra causando boa dispersão e alta taxa de cisalhamento no polímero, eliminando pontos sólidos e proporcionando boa homogeneização.

As figuras 06 e 07 ilustram partes de uma extrusora dupla rosca.

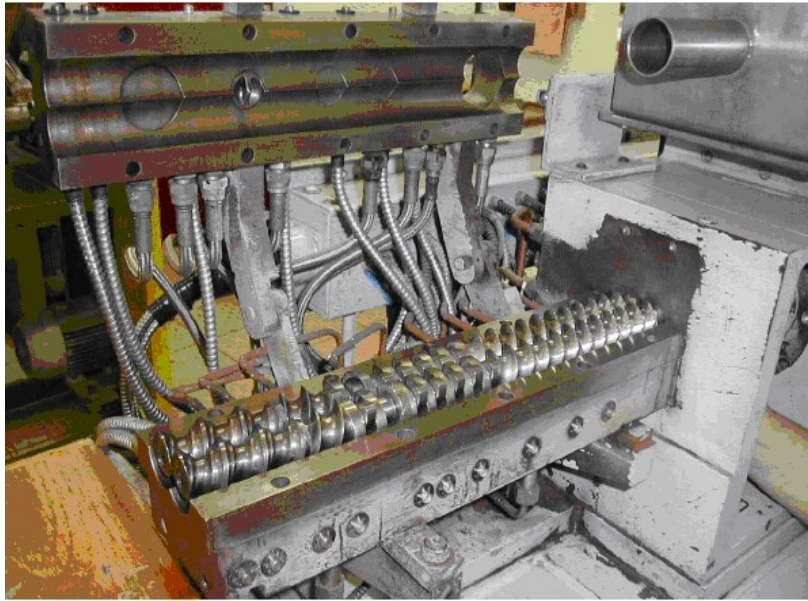


Figura 06 - Dupla Rosca co-rotante
Fonte: (Ticona Polymers 2008)

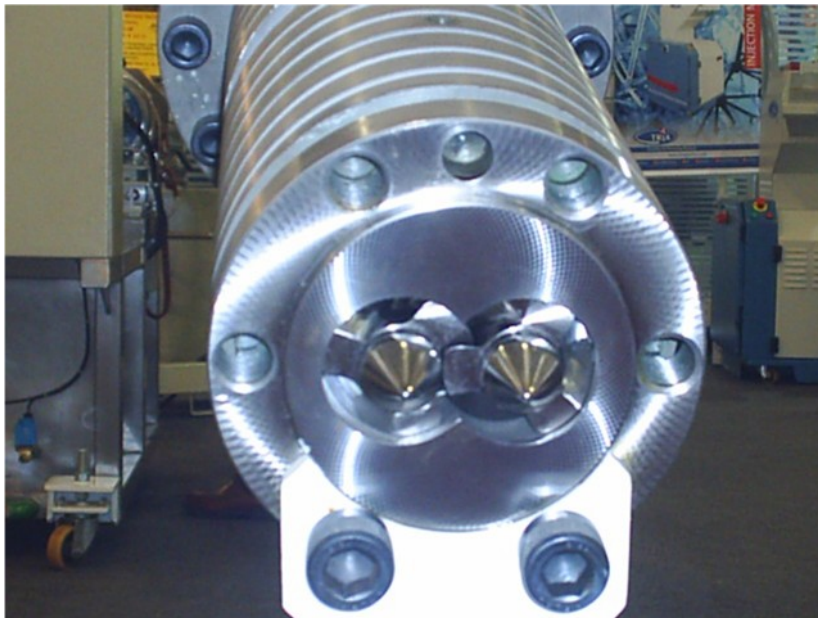


Figura 07 - Dupla rosca
Fonte: (Ticona Polymers 2008)

No processo de extrusão, foram utilizadas as seguintes temperaturas:

- Zona de Alimentação: 240°C
- Zona de Compressão: 250°C
- Zona de Dosagem: 260°C

Ao final do processo, o material extrusado foi resfriado numa banheira com água, posteriormente picotado em forma de granulado, e ensacado para a próxima etapa do processo em que deverá ser secado novamente e injetado a fim de obtermos os ensaios para especificação da blenda.

4.2.3 O Processo de injeção dos corpos de prova

O processo de moldagem por injeção é a maneira mais amplamente utilizada para transformar os grânulos num fluido viscoso e, depois, numa peça final, cujos parâmetros possuem muitas variáveis, tais como: temperatura, pressão, velocidade e tempo, fatores que determinam a repetibilidade do processo.

Há muitas alternativas para o projeto e o formato dos moldes, e, para determinação da sua geometria, utilizam-se simulações do preenchimento das cavidades. Estas simulações facilitam a determinação do tamanho e da posição dos canais de entrada, canais de alimentação, a localização de saída de gases e pinos extratores, e o projeto de canais de refrigeração.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos pelo processo de moldagem por injeção.

A máquina utilizada para obtenção das amostras tem as seguintes

características: modelo Primax 65R (Romi), força de fechamento de 65 toneladas e capacidade de 120 gramas, diâmetro da rosca de 45 mm; L/D 20: 1 taxa de compressão 3,5: 1, conforme a figura 08.



Figura 08 - Máquina Injetora Modelo Primax 65R utilizada para Injeção do corpo de prova da blenda PA6,6/PEBD (75/25%)
Fonte: Laboratório de Plásticos da Faculdade de Tecnologia da Zona Leste – FATEC – ZL, São Paulo

Os parâmetros utilizados no controle do processo de injeção dos moldes foram:

- Zona de Alimentação: 250°C
- Zona de Compressão: 255°C
- Zona de Homogeneização: 260°C
- Bico de injeção: 260°C
- Molde: 80°C

4.2.4 Irradiação das amostras

4.2.4.1 Acelerador de Elétrons

Para a irradiação das amostras utilizou-se o acelerador de elétrons Dynamitron JOB – 188, 1,5 MeV, 25mA, 37,5 kW do centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CTR-IPEN/SP). Para atingir uma irradiação homogênea nas amostras, os parâmetros de irradiação foram ajustados para:

- Energia dos elétrons: 1,322 MeV;
- Corrente elétrica dos elétrons: 5,21 mA;
- Taxa de dose: $22,42 \text{ kGy s}^{-1}$;
- Doses: 50, 100, 150, 200, 250 kGy.

A figura 09 apresenta o acelerador de elétrons Dynamitron JOB – 188 do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN.



Figura 09 - Acelerador de Elétrons Dynamitron JOB – 188 do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN.

4.2.5 Ensaio Mecânicos

Neste trabalho para avaliação das amostras da blenda, irradiadas e não irradiadas, foram realizadas determinações de acordo com as normas correspondentes aos ensaios:

- Resistência à tração: ASTM – D - 638;
- Dureza Shore D: ASTM - 2240;
- Resistência ao Impacto Izod: ASTM – D - 256, usando as amostras entalhadas.

As dimensões e geometrias das amostras foram determinadas pelas normas correspondentes para cada ensaio. Mas somente foi determinado que as espessuras foram de 3mm para obter irradiação homogênea, com doses iguais a entrada e saída após irradiação. O dimensionamento da espessura foi calculada tomando em consideração a limitação de penetração do acelerador de elétrons utilizado que com energia máxima de 1,5 MeV somente penetra 4mm num material com densidade de $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Antes da realização dos ensaios mecânicos as amostras foram acondicionadas em sala climatizada durante 40 horas a uma temperatura de $23\pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50\pm 1\%$. Todos os ensaios mecânicos foram realizados utilizando 10 amostras para cada dose de irradiação.

4.2.6 Resistência à tração (ASTM-D- 638)

A finalidade deste ensaio realizado nos materiais termoplásticos é determinar a sua resistência à tração (NIELSEN, L. 1974). Esse ensaio é normalizado pela ASTM – D - 638, a qual estabelece os parâmetros de configuração do corpo de prova, a velocidade de ensaio e os pontos a serem analisados.

Na realização do ensaio de resistência à tração na blenda PA6,6/PEBD (75%/25%), foi utilizada a velocidade de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Na figura 10, é apresentado o dinamômetro, equipamento utilizado na realização de ensaios de resistência à tração.



Figura 10 – Dinamômetro, equipamento utilizado na realização de ensaios de Resistência à Tração.

O ensaio de resistência à tração tem a finalidade de avaliar e determinar a capacidade do material em resistir às forças de tração bem como

registrar graficamente o resultado da tração, analisando as forças e as deformações nos limites de proporcionalidade, escoamento e ruptura do corpo de prova.

As tensões, no ensaio de resistência à tração, foram realizadas utilizando-se a seguinte relação:

$$\sigma = F / A_0$$

Onde:

σ = Tensão

F = Força aplicada

A_0 = Área inicial da seção transversal do corpo de prova.

As deformações foram calculadas, utilizando-se a seguinte relação:

$$\varepsilon = \Delta L / L_0$$

Onde:

ε = Deformação;

ΔL = Variação no comprimento: $\Delta L = (L_f - L_0)$

L_0 = Comprimento inicial;

L_f = Comprimento final.

Os ensaios de resistência à tração foram efetuados na blenda PA6,6/PEBD (75/25%), em um dinamômetro Instron, a uma temperatura de 23°C, umidade relativa 50%, de acordo com a norma ASTM-D-638.

4.2.7 Dureza Shore (ASTM – 2240)

A finalidade deste tipo de ensaio é determinar a dureza por penetração em materiais plásticos rígidos.

Na análise da Blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%), foi utilizado o método Dureza Shore D da norma ASTM-D-2240.

O equipamento utilizado neste tipo de ensaio é o Durômetro Shore D.

A Dureza Shore está relacionada às propriedades das superfícies dos polímeros e tem importante significado na análise realizada em materiais rígidos.

4.2.8 Resistência ao impacto Izod com entalhe (ASTM – D - 256)

O ensaio de Resistência ao Impacto Izod com entalhe é realizado em materiais plásticos e materiais utilizados em isolamento elétrica. A norma ASTM-D-256 define este ensaio como a energia necessária para romper um corpo de prova por meio de um movimento impacto, pela unidade de espessura do corpo de prova. (ASTM-D-256, 2003)

A finalidade do entalhe é orientar a fratura e concentrar as tensões para fornecer um resultado homogêneo nos valores da energia necessária para deformar, iniciar a fratura e propagá-la pela seção transversal do corpo de prova.

A quantidade de energia absorvida está relacionada à fragilidade do material ao impacto.

Os corpos de prova foram preparados de acordo com a norma ASTM-D-256. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Controle de Qualidade – Ticona Polymers.

A resistência ao impacto dos corpos de prova é calculada com base na energia absorvida na espessura do corpo de prova.

$$RI = E_{ab}/e_{cp}$$

Onde:

RI = Resistência ao Impacto

E_{ab} = Energia Absorvida

E_{cp} = Espessura do corpo de prova

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 11 são apresentados os resultados do ensaio de resistência à tração realizado nos corpos de prova da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%), quando submetida a diferentes doses de radiação.

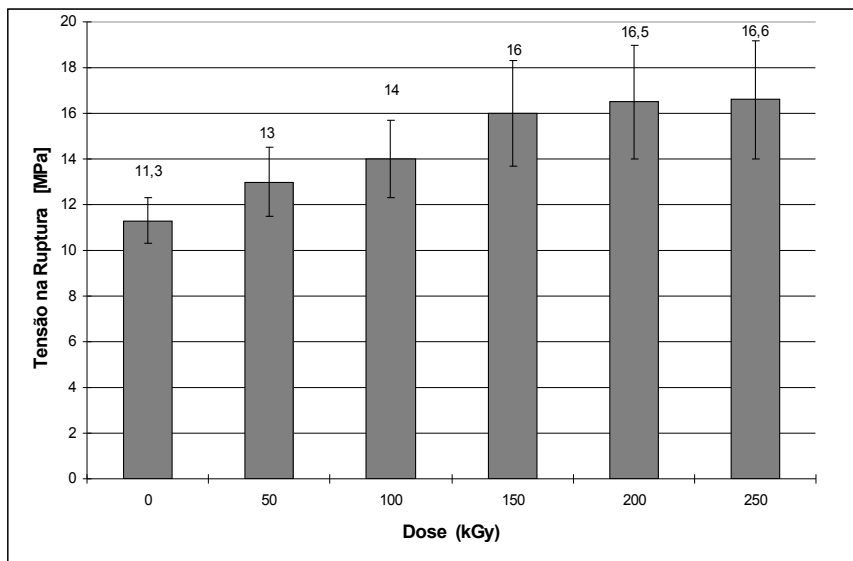


Figura 11 - Tensão na Ruptura da Blenda PA6,6/PEBD (75%/25%) em função da dose de radiação aplicada.

Nesta figura observa-se que a tensão a ruptura aumenta em forma contínua até 150 kGy, atingindo 16 MPa. Entre 150 kGy e 250 kGy, o valor da tensão a ruptura, dentro da taxa de erros, permanece constante. O aumento de tensão a ruptura de 0kGy até 150 kGy é aproximadamente de 47%. A taxa de erros nos ensaios de tensão foi de $\pm 10\%$.

A figura 12 mostra os resultados obtidos da deformação na ruptura observada na blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%), quando submetida a diferentes doses de radiação.

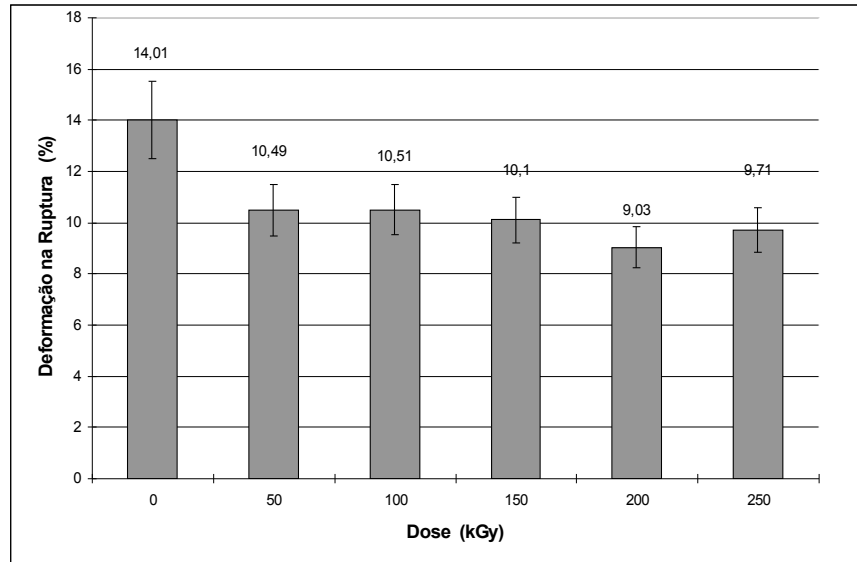


Figura 12 - Deformação na ruptura da blenda PA6,6/PEBD (75%/25%) em função da dose aplicada.

Pode-se observar que nesta figura, a deformação na ruptura diminui em 30,7% entre 0 e 150kGy. Entre 150kGy até 250kGy o valor da deformação permanece constante. Em forma geral, os ensaios de tensão na blenda analisada apresentam variações da tensão a ruptura e da deformação até a dose de 150kGy. Maiores doses não produzem variações sensíveis destas propriedades o qual indica que, as maiores modificações induzidas pela radiação ionizante somente são atingidas a 150kGy e que as maiores doses mantêm estas modificações sem apresentar indícios de cisão molecular do material irradiado.

Os resultados dos ensaios de impacto Izod realizados com amostras entalhados em função da dose de irradiação são apresentadas no quadro 02.

Dose [kGy]	Impacto Izod [kJ . m⁻²]
0	4,8 ± 0,3
50	4,6
100	4,5
150	4,3
200	4,2
250	4,2

Quadro 02 - Resistência ao impacto Izod com entalhe, de amostras da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%) não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação.

Pôde-se verificar que os valores de Impacto Izod diminuem em 13,2% quando são comparados os valores obtidos para as amostras não irradiadas e irradiadas até 150kGy.

Entre 150 e 250kGy, e dentro a taxa de erros, o valor de impacto Izod permanece constante. Os erros neste tipo de ensaio foram de $\pm 0,3 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ou aproximadamente de 5%.

A fragilidade induzida pela radiação foi máxima a 150 kGy. As maiores doses não apresentam indícios de cisão molecular nas amostras ensaiadas.

Os resultados obtidos nos ensaios de dureza shore D, nas blendas de PA 6,6/PEBD (75%/25%), são apresentados no quadro 03.

Dose [kGy]	Dureza Shore D
0	63 ± 5%
50	67
100	67
150	68
200	68
250	69

Quadro 03 - Dureza Shore D nas amostras das blendas PA 6,6/PEBD (75%/25%) não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

Nesta tabela pode-se observar que a dureza shore D aumenta em 9,5% até a dose de 150kGy. Entre 150 e 250kGy o valor da dureza permanece constante. Os erros foram de aproximadamente 5%.

O comportamento da blenda analisada em tensão, impacto e dureza mostrou que o efeito combinado de reticulação (cross-linking) e compatibilização induzida pela radiação ionizante nesta blenda atingiram seu máximo valor na dose de 150kGy. Os resultados obtidos entre 150 e 250kGy permaneceram constante e não apresentaram indícios de um processo de cisão molecular nas amostras analisadas.

5.1 Temperatura de Transição Vítrea

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um importante parâmetro físico nas aplicações industriais de materiais poliméricos que determina as condições de processamento e também a suas propriedades em serviço (EISENBERG, 1984). A T_g de um polímero, é a temperatura na qual as cadeias moleculares têm suficiente energia para vencer as forças de atração molecular e iniciar movimentações vibracionais e de translação. Em blendas poliméricas, as T_g permitem determinar o grau de miscibilidade de seus componentes. Assim, blendas completamente miscíveis apresentam uma única T_g , por outro lado, blendas totalmente imiscíveis apresentam duas T_g (PANAYIOTOU, 1986).

A T_g pode ser determinada por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou análise dinâmico mecânico (DMA). DMA é uma técnica útil na caracterização de materiais poliméricos. Nesta técnica, se determina os módulos dinâmicos em função da temperatura, em amostras vibrando a um determinada frequência. Os polímeros apresentam mudanças dos módulos característicos e os picos de absorção de energia a uma determinada temperatura. Um destes picos de absorção de energia é $\text{Tan}\delta$ que é a relação entre a energia dissipada em forma de calor por ciclo e a energia elástica recuperável por ciclo (Wetton, 1978). A temperatura que corresponde ao valor máximo, $\text{Tan}\delta_{\text{max}}$, tem sido identificado como a temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO JR. 1991).

Os ensaios de DMA foram realizados com amostras de dimensões $50 \times 8 \times 3 \text{ mm}^3$, utilizando o DMA 242 Netzch Analyzer segundo a norma ASTM-D-5023. O intervalo de temperatura avaliado foi de -50°C a 100°C , com velocidade de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a uma frequência de 1Hz e

amplitude de medida de $60\mu\text{m}$.

No quadro 04, são apresentados os valores de T_g obtidos por meio de DMA, para os polímeros PA 6,6 e PEBD na blenda PA 6,6/PEBD 75%/25%, além da diferença entre os valores de T_g dos dois polímeros.

Dose [kGy]	T_g PA 6,6 [°C]	T_g PEBD [°C]	T_g (PA 6,6 - PEBD) [°C]
0	70	-17	87
50	61	-18	79
100	63	-19	82
150	60	-18	78
200	62	-17	79
250	62	-17	79

Quadro 04 - Valores de T_g para os polímeros PA 6,6 e PEBD na blenda PA 6,6/PEBD 75%/25% em função da dose de radiação.

A partir dos resultados obtidos, é possível observar que a diferença entre os valores de T_g dos polímeros PA 6,6 e PEBD diminui com o aumento da dose de radiação. Este decréscimo atinge o valor de 8°C entre as amostras não irradiadas e irradiadas com 150 kGy . Este comportamento das T_g é uma indicação de que a radiação ionizante induziu processo efetivo de compatibilização na blenda irradiada, até dose de 150 kGy . Entre 150 kGy e 250 kGy o decréscimo permanece constante 8°C .

6 CONCLUSÕES

O efeito da compatibilização da blenda PA 6,6/PEBD 75%/25% em peso, induzido pela radiação ionizante de feixe de elétrons, foi avaliado por meio do desempenho de suas propriedades mecânicas em ensaios de tração, dureza e impacto e pelo grau de compatibilização indicado pelas temperaturas de transição vítreas dos componentes da blenda em medições utilizando os ensaios de DMA.

A melhoria de suas propriedades de tração e dureza e a diminuição da resistência ao impacto é atribuída à ação combinada da reticulação e do aumento da miscibilidade dos componentes da blenda irradiada.

O grau de compatibilização foi avaliado pela determinação da temperatura de transição vítrea dos componentes da blenda que indicou que elas se aproximaram em 8°C comparando-se as amostras não irradiadas e as irradiadas com dose de 150 kGy. Estes resultados indicam que a radiação ionizante produziu compatibilização efetiva na blenda irradiada, até dose de 150kGy.

Esse efeito de compatibilização é geralmente atribuído a interações químicas de grupos funcionais oxidados, principalmente de grupos carboxílicos, induzidos nas cadeias de polietileno e da poliamida irradiada.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Blendas poliméricas são materiais que por suas excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas têm diversas aplicações industriais.

A utilização da radiação ionizante, como uma técnica alternativa no processamento de blendas, abre caminho para o estudo de outros aspectos relacionados aos efeitos induzidos pela radiação ionizante na estrutura cristalina dos componentes da blenda, na formação de estruturas reticuladas na superfície do material irradiado, na melhoria da dispersão dos componentes da blenda, na distribuição dos componentes no processo de compatibilização, bem como no estudo dos processos de cisão induzidos por altas doses de radiação.

Pelas considerações acima expostas, fazem-se as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Estudo da cisão induzida pela radiação ionizante em altas doses, na blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%);
- Estudo das propriedades de superfície da blenda PA 6,6/PEBD (75%/25%) irradiada, com posterior imersão do material em líquidos específicos ou em meios químicos altamente agressivos;
- Estudo da estabilidade dimensional da blenda irradiada em ambientes com alto teor de umidade e em baixas e altas temperaturas;
- Estudo comparativo da viabilidade econômica na utilização da radiação ionizante na compatibilização de blendas poliméricas em relação a outras técnicas utilizadas com a mesma finalidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKCELRUD LENI; **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Manole, pág 19, 2006
- AMERICAN NATIONAL STANDART; **DMA in Three Point Bending Tests**. 2003, (ASTM-D5023).
- AMERICAN NATIONAL STANDART; **Standard test method for Impact of plastic**. 2003, (ASTM-256).
- AMERICAN NATIONAL STANDART. **Standards test method for Hardness of plastic**, 2003, (ASTM-D2240).
- AMERICAN NATIONAL STANDART. **Standard test method for tensile properties - of plastic, 2003**, (ASTM-D-638, 77 a).
- BILLMEYER, FRED, W., *Texbook of Polymers*; Jr. Willey & Sons, 1985.
- CANEVAROLO JR, S.V. **Análise Dinâmico-Mecânico para Sistemas Poliméricos, Parte 1 – O amortecimento** (Tan δ). Seção Tecno-Científica – ABPol – Maio 1991.
- CANEVAROLO JR, S.V. **Ciências dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- Catálogo Informativo Polietileno S/A, 2006.
- Catálogo da Revista de Plástico, outubro, 2005.
- Catálogo Máquina Injetora Romi do Brasil S.A. 2006.
- COLOMBO, M. A. da S. **Estudo do Efeito da Radiação Ionizante sobre as Propriedades Mecânicas da Poliamida 6,6**. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações (IPEN – USP), pág. 20, 2004.

CURTO, D.; VALENZA, A. e LA MANTIA, F.P. **Blends of Nylon 6 with a Polyethylene Functionalized by Photooxidation**, Journal of applied Polymer Science, 39pp 865-873.1990.

EISNBERG, A., The Glassy State and Glass Transition. In: **Physical Properties of Polymers**, American Chemical Society, Washington DC, 1984.

HAGE, E; PESSAN, Luiz Antonio; BASSANI, Adriane. Propriedades mecânicas nylon-6/acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) compatibilizadas com copolímero acrílico reativo. In, 6° Congresso Brasileiro, 2001. Gramado – RS. 6° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001 v. 01 p. 175-176.

KOHAN, M. I. **Nylon Plastics**. John Wiley & Sons:New York, 1973.

Laboratório de Plásticos da Faculdade de Tecnologia da Zona Leste – FATEC – ZL, São Paulo.

LEGUENZA, E. L. **Comportamento Dielétrico, Viscoelástico e Físico-químico do polietileno Reticulado Envelhecido sob Condições de Múltiplo Estresse**. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 2003.

MANO, E.B. **Polímeros: Como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991.

MANO, E.B. **Introdução a Polímeros**, São Paulo Edgard Blucher Ltda, 2000.

Miotto Tecnologia em Extrusão, figuras.

NIELSEN, L. **Mechanical Properties of Polymers and composites**. v.2 New York: Mancel Decken FN, 1974.

PANAYIOTOU, C. G. **Glass Transition Temperatures in Polymer Mixtures**, Polymer Journal, Vol. 18, No. 12, pp 895-902, 1986.

PAUL, D.R.; NEWMAN, S., **Polymer Blends**. Eds. Academic Press: New York, 1978.

SPADARO, G; ACIERNO, D.; DISPENZA; CADERARO, E. and VALENZA, A.

Physical and Structural Characterization of Blends Made Polyimide 6 and gamma Irradiated Polyethylene, Radiat. Phys, Chem. vol.48 1996.

SPINSKS, J.W.T. WOODS, R.J. **Na Introduction to Chemistry**. New York: John Willey & Sons, 1990.

Revista Plástico Moderno, setembro, 2007.

Ticona Polymers, 2008.

UTRACKI AND WEISS. **Multiphase Polymers Blend and Ionomers Acs Symposium**. Editors, 1989, pág. 101, chapter 16.

WETTON, R. E., **Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems**. In: Development in Polymer Characterization, J.V. Dawkis, ed., v.5, Elsevier Applied Science Pub., London, 1978.