

CINÉTICA ISOCONVERSIONAL – DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA POLIAMIDA-6 E -6.6 – ESTUDO DE CASO

Humberto Polli ¹; Antônio S. Araújo ²

¹ UFBA - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Rua Barão de Jeremoabo, 147 Campus Universitário de Ondina CEP: 40.170-115, Salvador - BA – Brasil

² UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Av. Sen. Salgado Filho, 3000, Lagoa Nova, CEP: 59072-970, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil

Palavras-Chave: Análise Térmica, Isoconversão, Energia de Ativação

Introdução

Metodologias isoconversionais têm sido usadas em análise cinética de degradação térmica de sólidos, a partir de dados gerados por análise termogravimétrica (TGA) ou calorimetria diferencial (DSC). São métodos de “modelo livre”, não requerendo que um modelo cinético seja pré definido. Permite avaliar o triplo cinético energia de ativação, fator pré-exponencial e um modelo de reação, além de prever a cinética e o mecanismo de um processo ¹⁻⁵.

Tem base em avaliar a dependência da energia de ativação isoconversional (E_α) em função da conversão, α , que assume que a taxa do processo pode ser aproximada por uma equação de uma única etapa:

$$\text{Eq. 1: } \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{(-E/RT)}f(\alpha)$$

sendo α a conversão do reagente em produtos, t o tempo, T a temperatura absoluta, R a constante dos gases, $k(T)$ a constante da taxa de Arrhenius, A o fator pré-exponencial, E a energia de ativação e $f(\alpha)$ o modelo de reação.

A E_α é definida a partir da derivada isoconversional da Eq. (1):

$$\text{Eq. 2: } E_\alpha = -R \left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}} \right]_\alpha$$

onde o subscrito α indica valores de uma conversão específica.

A equação (2) origina o método isoconversional de Friedman ⁶, um dos mais comuns:

$$\text{Eq. 3: } \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}$$

Se a taxa do processo seguir a eq. (1), $E_\alpha = E$, uma constante independente de α . Se a taxa do processo incluir mais de uma etapa, duas por exemplo, a E_α geralmente não se mantém constante. Então:

$$\text{Eq. 4: } \frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)f_1(\alpha) + k_2(T)f_2(\alpha)$$

Neste caso, a derivada isoconversional gera a E_α como:

$$\text{Eq. 5: } E_\alpha = \frac{E_1 k_1(T) f_1(\alpha) + E_2 k_2(T) f_2(\alpha)}{k_1(T) f_1(\alpha) + k_2(T) f_2(\alpha)}$$

Ou seja, a E_α é dependente de α e T . Esta é, portanto, a E variável comumente encontrada quando um método isoconversional é aplicado a um processo multietapas, cujo significado físico é de um valor efetivo diretamente ligado às E das etapas individuais, de acordo com a Eq. (4).

Em termos práticos, a Eq. (4) diz que para um mecanismo de duas etapas os valores experimentais de E_α mudam com α e, um gráfico isoconversional de $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ versus $1/T_\alpha$ (Eq. 3) não será linear, pois E_α dependerá de T , conforme Eq. (4), dependência que não existem em processos de etapa única. Por causa disso, os métodos isoconversionais fornecem uma solução exata da Eq. (1). No caso de processo multietapas, eles fornecem uma solução aproximada, cuja precisão depende da aproximação usada em um processo de etapa única (Eq. 1) para a taxa real do processo de várias etapas. Como resultado, a E_α experimental representa

o valor médio sobre a faixa de temperatura, ΔT_α , determinado pelo conjunto dos valores de T_α correspondentes à mesma conversão em diferentes taxas de aquecimento, β . Como T_α depende de β , os valores de E_α também dependem de β , o que é verdadeiro para processos multietapas.

Métodos isoconversionais podem ser representados pela equação:

$$\text{Eq. 6: } \ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = \text{Const} - C\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right)$$

se $B = 0$ e $C = 1,052$ surge o método Ozawa-Flynn-Wall⁷⁻⁹; se $B = 2$ e $C = 1$ surge o método de Kissinger, Akahira e Sunose¹⁰, que são métodos integrais rígidos, cujas equações resultam da integração da Eq. (1) de 0 a T_α , assumindo que E_α é constante durante a conversão, fato que os tornam rígidos, não podem ser alterados. Se E_α variar, esses métodos implicam em erro na E_α de até uns 30%. Isso não ocorre nos métodos isoconversionais precisos, como o método diferencial de Friedman ou um método integral flexível.

Um método integral flexível permite selecionar limites estreitos de integração, o que elimina o erro causado pela variação em E_α . Um exemplo desse método foi descrito por Vyazovkin^{11, 12, 13, 14}, muito usado nas últimas duas décadas, definido por:

$$\text{Eq. 7: } \Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]}$$

equação derivada da Eq. (1), onde n é o número total de experimentos, J é avaliado em pequenos intervalos de mudança de E_α , e os índices i e j indicam o conjunto de experimentos realizados em várias taxas de aquecimento:

$$\text{Eq. 8: } J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] \equiv \int_{t_\alpha - \Delta_\alpha}^{t_\alpha} e^{[-E_\alpha/RT(t)]} dt$$

O valor de E_α é determinado como o valor que minimiza a função $\Phi(E_\alpha)$ usando um conjunto de n experimentos realizados sob diferentes programas de temperatura, $T_i(t)$, e uma integração numérica em relação ao tempo, t . Para cada i ésimo programa de temperatura, o tempo $t_{\alpha,i}$ e a temperatura $T_{\alpha,i}$ relacionados aos valores selecionados de α são determinados por uma interpolação precisa usando um algoritmo Lagrangiano¹⁵.

Este estudo visa determinar a E_α da PA-6 e PA6.6 com o método de Vyazovkin. A aplicação inicial das poliamidas (PA) foi para produção de fibras, em seguida como plástico de engenharia. São caracterizadas pelo grupo amida [-C(O)-NH] na macromolécula. Compreendem vários tipos, dependendo dos monômeros usados na fabricação: PA-6, poliadição da ϵ -caprolactama; a PA-6.6, policondensação entre a hexametilenodiamina e ácido adípico. Juntas, representam cerca de 90% do uso comercial. O grupo amida, polar permite a formação de ligações de H entre as macromoléculas, originando uma estrutura cristalina (polímero semicristalino), a PA-6.6 possui grau de cristalinidade (DC) de 35-60%, enquanto a PA-6, 20-45%. As massas molares médias são: PA-6 de 10.000 a 35.000 g.mol⁻¹; PA-6.6 de 10.000 a 30.000 g.mol⁻¹¹⁶.

Material e Métodos

As PA-6 e PA-6.6, de uso como plástico de engenharia, foram obtidas no mercado, sendo de fabricação Rhodia, Solvay Group (Brasil). São de cor natural, não reforçadas, no formato de pellets, cortados em frações muito pequenas para este trabalho. Previamente, foram desumidificadas em equipamento SRE Industry (Brasil), com ponto de orvalho de -40°C, por 4 h a 80°C sendo, posteriormente, mantidas em um frasco dessecador sob vácuo.

A massa molar média, \overline{M}_n , foi obtida a partir da equação $\overline{M}_n = 13000([\eta]^{1,39})$ (Eq. 9)¹⁷, que se relaciona com a viscosidade intrínseca, η , de soluções de PA alifáticas em ácido fórmico. A viscosidade intrínseca foi determinada a partir da medida dos tempos de escoamento de seis soluções, em diferentes concentrações, de PA-6 e seis soluções de PA-6.6 em ácido fórmico 90% Merck, em um viscosímetro Ubbelohde, n° 2, Schott Mainz (Alemanha), de acordo com ASTM-D-446, na T de 25,00°C±0,02°C, mantido em um banho termostático.

As temperaturas de transição e dados calorimétricos foram obtidos em um calorímetro DSC 2910, de fluxo de calor, TA Instruments (EUA), calibrado a partir da temperatura do pico de fusão do Índio (99,999%), Sigma-Aldrich, de 156,6°C e calor específico de fusão de 3,263 kJ.mol⁻¹, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O programa de análise foi: a) 1º aquecimento de T_{amb} a 300°C e taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹; b) resfriamento com taxa de 20°C.min⁻¹; c) 2º aquecimento de 30°C a 300°C e taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹. O ensaio foi realizado em atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL.min⁻¹. Foi usada uma massa de cerca de 10,000 mg de amostra, pesada em cadinho de alumínio, 20µL, com tampa. Os dados foram determinados a partir do 2º aquecimento. A T_g e T_m são os valores médios da inflexão da curva. O calor de fusão, ΔH_m, foi calculado pela integração do pico de fusão. O grau de cristalinidade (DC) foi obtido a partir da equação ¹⁸:

$$\text{Eq. 10: } DC(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f^0}$$

onde ΔH_f⁰ são os valores para uma PA 100% cristalina: ΔH_f⁰ = 230,0 J.g⁻¹ para a PA-6 ¹⁸, e 255,4 J.g⁻¹ para PA-6,6 ¹⁹.

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador TGA Mettler-STGA 851 (Alemanha) com o *software* do modelo isoconversional de Vyazovkin ¹¹, na faixa de temperatura de 30 a 900°C, sob atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL.min⁻¹. Cerca de 8.000 a 10.000mg de amostra foi pesada em cadinho de platina de 70µL. As taxas de aquecimento usadas foram de 5, 10 e 20°C.min⁻¹. Antes das análises, três corridas foram realizadas, com o cadinho vazio, em cada taxa de aquecimento para avaliar a repetibilidade, ou seja, o grau de concordância entre as medições do mesmo tipo realizadas com o mesmo equipamento de medição, cujos resultados indicaram que o desvio da linha média zero, entre as análises em cada taxa de aquecimento, resultou em uma dispersão menor que 0,16% na repetibilidade.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta dados que caracterizam as amostras. A figura 1 mostra as curvas de fluxo de calor versus a T obtidos por DCS.

Tipo	[η]	\overline{Mn} (g.mol ⁻¹)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)	DC (%)
PA-6	1,51	23.053	61,15	206,55	71,3	31,0
PA-6.6	1,28	18.322	69,55	244,15	103,2	40,4

Tabela 1: características físico-químicas das amostras estudadas

As curvas termogravimétricas, TG, da PA-6 e PA-6.6 são mostradas na figura 2. Entre 80°C até 120°C, cerca de 1,5% a 2,2% de massa foi perdida na degradação da PA-6 e, entre 80°C até 100°C, a perda de massa é da ordem de 1,5% até 1,8% para a PA-6.6. A perda inicial de massa pode ser atribuída à volatilização de umidade residual (água ligada ao retículo cristalino), uma vez que as PA são polímeros altamente higroscópicos, além de espécies voláteis (oligômeros de baixa massa molar, como dímeros até tetrâmeros) oriundas da reação de polimerização ^{20, 21, 22, 23}. A partir de cerca de 120°C, até cerca de 320°C, a PA-6 atinge uma perda de massa da ordem de 2,5%, enquanto a PA-6.6 perde 2,5% desde cerca de 100°C até cerca de 330°C.

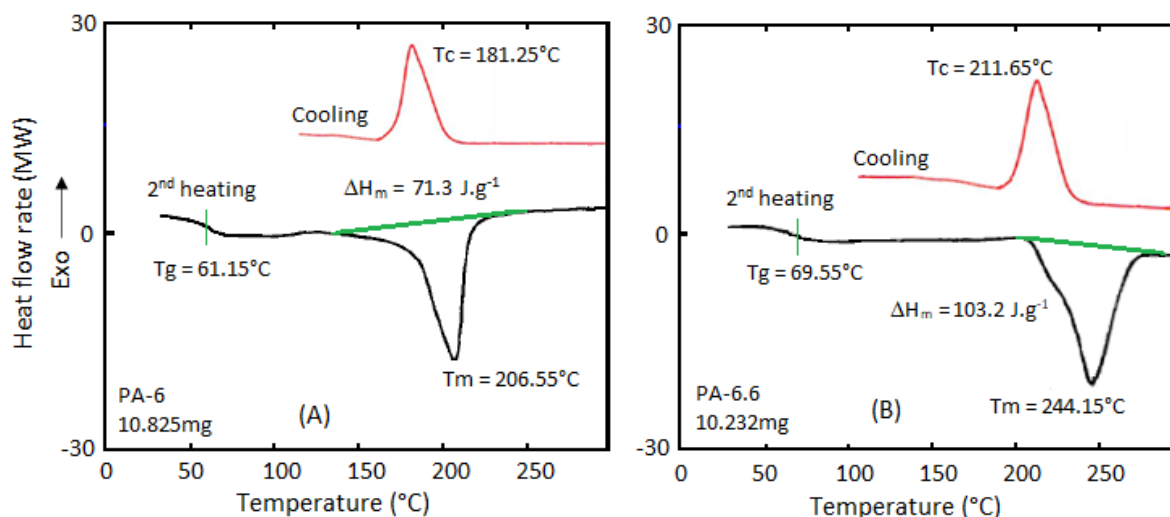


Figure 1: curvas calorimétricas para PA-6 (A) e PA-6.6 (B)

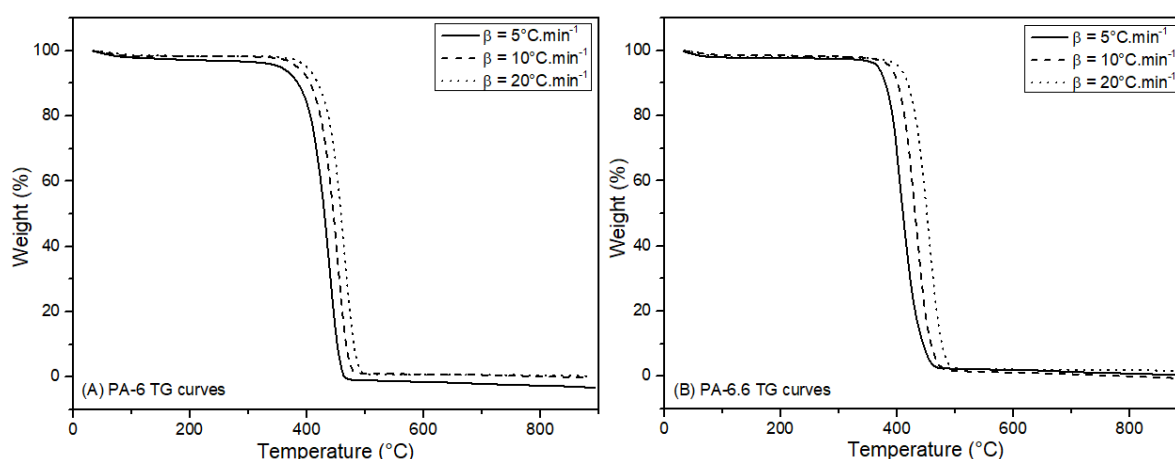


Figure 2: curvas TG para PA-6 (A) e PA-6.6 (B) em diferentes taxas de aquecimento

A partir de cerca de 320°C a PA-6 degrada em um único evento até cerca de 490°C, com geração de resíduo de cerca de 1,0%. A PA-6.6 degrada também em evento único, a partir de cerca de 330°C até cerca de 490°C, com geração de resíduo da ordem de 2,2%. Não há consenso na literatura sobre qual ligação na cadeia polimérica das PA alifáticas sofre cisão devido ao calor, se a ligação amida $[-C(O)-NH]$ ou a ligação alquil-amida $[CH_2-NH]$. Há indícios de que a ligação amida é mais sujeita à hidrólise, uma vez que moléculas de água são muito prováveis de estarem presentes na rede cristalina das PA^{20, 21}. A degradação da PA-6 gera produtos como: amida, nitrila e vinila, além de isocianato, caprolactama, amônia e CO_2 ^{20, 23}. Estruturas reticuladas também são geradas, pois a cisão da ligação alquil-amida é altamente provável^{20, 21, 22}. Em temperaturas mais altas, é provável que grupos nitrila conjugados $(-C=C-C=C-)$, sejam formados, o que provavelmente é a fonte da pequena quantidade de resíduo formada na PA-6²⁰. Na PA-6.6, CO_2 e água são os principais produtos gasosos gerados, também amônia, ciclopentanona e *t*-amidas foram detectadas^{21, 22, 23}. Acima de 500°C, foi reportado que ocorre formação de uma fração de gel insolúvel, devido à geração de cadeias reticuladas^{24, 25, 26}.

Para determinar a E_a , foi definida a faixa de temperatura entre 350°C e 500°C, onde praticamente toda a conversão ocorre. A partir das curvas TG, foram gerados os gráficos isoconversionais, figuras 3 e 4. A figura 3 apresenta as curvas de α versus T, nas três taxas de aquecimento, β , usadas no estudo. As curvas apresentam forma sigmoide, características da degradação de inúmeros polímeros²⁷, onde $f(\alpha)$ varia não linearmente com T (ou tempo, *t*), Eq. 1.

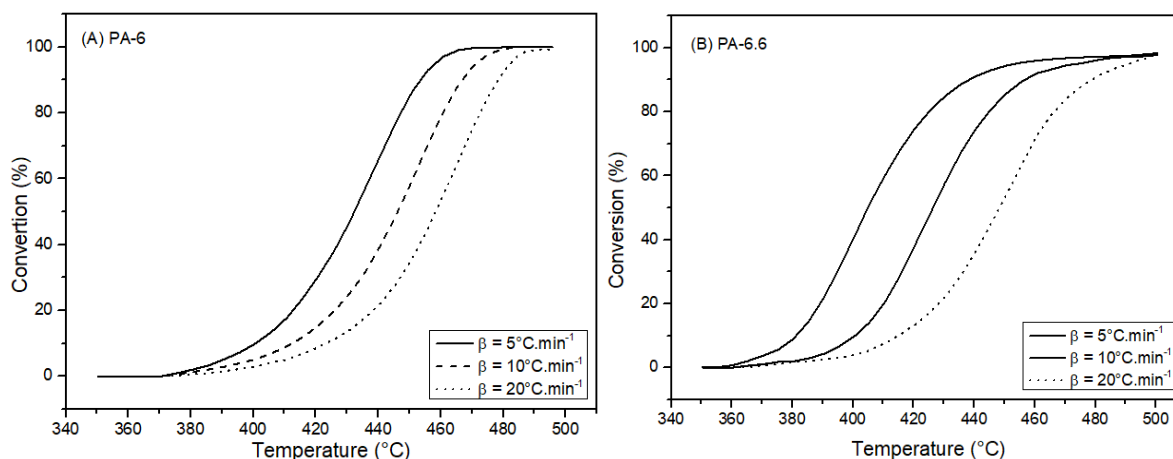


Figure 3: Curva isoconversional da dependência de α com a T para a PA-6 (A) e PA-6.6 (B)

A forma sigmoide está de acordo com modelos de cinética heterogênea baseados na aparente ordem de reação, onde a da/dt é constante no início e no fim do processo, aumentando progressivamente na etapa de degradação. De fato, a maioria das reações de degradação térmica de polímeros (em estado sólido) apresentam cinética heterogênea de 1ª ordem, que seguem o modelo de Avrami-Erofeev, A_n , descrita pela equação $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k(t - t_0)$ (Eq. 11), oriunda da equação geral da lei de potências, $\alpha^{1/n} = kt$ (Eq. 12), sendo n a ordem de reação, k a constante de reação, t_0 o tempo inicial e t o tempo em um determinado momento do processo. Para reações de 1ª ordem, $n = 1$, a Eq. 11 torna-se $[-\ln(1 - \alpha)] = k(t - t_0)$ (Eq. 12), que resulta em $(1 - \alpha) = f(\alpha)$ (Eq. 12), tornando o modelo A_n igual ao modelo F_1 , modelo de Mapel, de uma reação de 1ª ordem^{27, 28}.

A Eq. 12 (modelo F_1) descreve um decaimento unimolecular, quer dizer, uma nucleação instantânea seguida por um crescimento unidimensional^{27, 28}. Muitas reações que envolvem sólidos, por exemplo reações de degradação térmica, ocorrem preferencialmente na superfície do sólido, ou nas regiões de contato direto entre as fases reagente / produto (interface de reação), criada por um processo de nucleação aleatória em que cada núcleo avança, ou seja, reage por crescimento do produto. Predominantemente a nucleação ocorre nas faces do reagente onde, acredita-se, existem imperfeições ou contaminantes, locais de alta reatividade. No caso das PA, assim como na maioria dos polímeros semicristalinos, a existência de imperfeições na região cristalina, a existência de água de retículo e de contaminantes devido à reação de polimerização, são altamente prováveis, sendo ótimos locais para início da nucleação. Associado a isso, as ligações amida e alquil-amida, também são fortes candidatas a iniciarem a nucleação^{20, 21}.

A figura 4 apresenta as curvas da dependência isoconversional tempo-temperatura com a conversão, obtidas a partir de dados de TG. Essas curvas demonstram que o tempo para a degradação das PA diminui rapidamente em função do aumento da temperatura. Por exemplo, a PA-6 perde 10% de sua massa como consequência da degradação térmica se mantida a 375°C por cerca de 15 min, ou mantida a 400°C por 3 min (curva 1 na figura 4 A). No caso da PA-6.6, 10% de sua massa é perdida se mantida a 375°C por aproximadamente 6 min (curva 1 na figura 4 B), ou a 400°C por 2 min (curva 1 na figura 4 B). Uma degradação, mesmo que em baixos níveis, impacta significativamente nas características do polímero, notadamente mecânicas, contribuindo rapidamente para um colapso estrutural de uma aplicação.

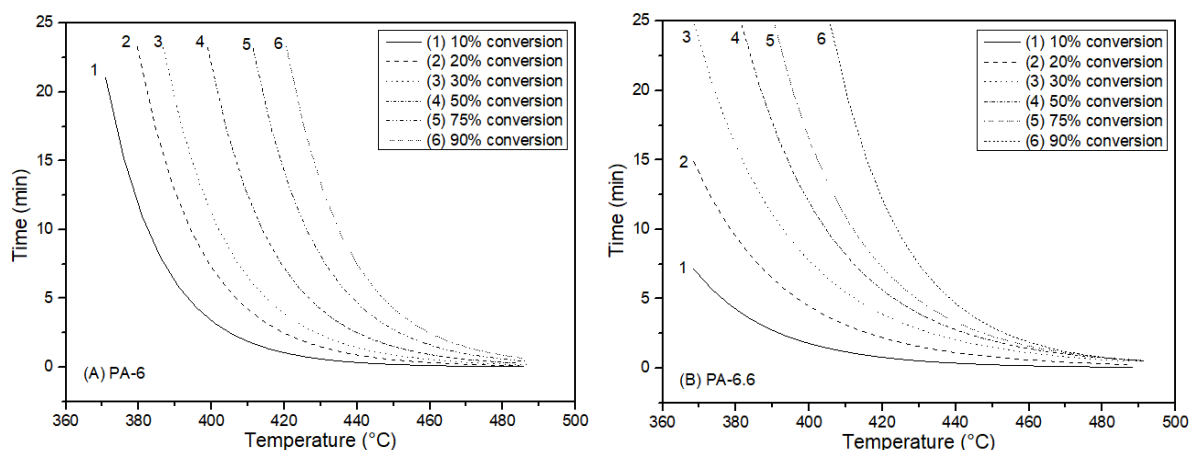


Figure 4: Curva isoconversional da dependência tempo-temperatura em função do grau de conversão para a PA-6 (A) e PA-6.6 (B)

Esses resultados demonstram que a PA-6.6 é um pouco mais resistente termicamente que a PA-6. Por que? A alta T_m das PA é função da energia da interação por pontes de H entre as macromoléculas, e o grau de cristalinidade, o que faz com que retenham elevada resistência entre a T_g e a T_m . Na PA-6.6, a diferença entre a T_m e a T_c (figura 1) é de cerca de 35°C e, na PA-6, de cerca de 25°C, o que significa que a PA-6.6 cristaliza mais que a PA-6 durante o resfriamento, devido a isso, seu grau de cristalinidade é maior, e maior também será a energia da interação de H, fatos que contribuem para sua maior resistência térmica ¹⁶.

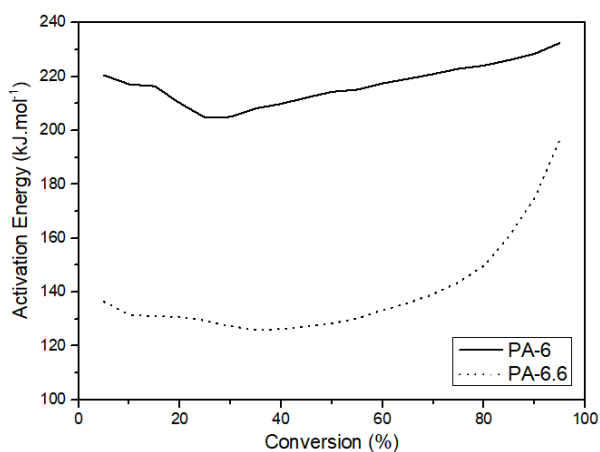


Figure 5: Curva da E_α em função da conversão

A figura 5 mostra a dependência da E_α em função de α : E_α PA-6 = $214,5 \pm 8,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,9887$); PA-6.6 = $139,9 \pm 6,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,9819$), valores médios no intervalo de α entre 10% e 90%. Tais valores estão de acordo com os reportados pela literatura ²¹. Foi observado que E_α da PA-6 é maior no início do processo ($\alpha = 10\%$), e cai até cerca de 25% de conversão e, em seguida, aumento linear e progressivo até o fim do processo. Na PA-6.6, a E_α também é maior no início do processo, e cai até cerca de 40% de conversão, e aumenta de forma progressiva, porém não linear, até o final do processo. Isso demonstra que a E_α é dependente de α e T , denotando que o processo é de multietapas, com pelo menos dois mecanismos diferentes. O fato da E_α do início do processo ser mais elevada pode ser atribuído à forte e alta quantidade de interações de H entre as cadeias poliméricas da PA. Embora apresentem boa estabilidade térmica, as PA tendem a se degradar quando mantidas por longos períodos de tempo em altas temperaturas. Este é particularmente o caso do PA-6.6, onde um dos comonômeros, o ácido adípico, pode ciclizar, levando à cisão da cadeia e, conseqüentemente, à queda da massa molar

e geração de ciclopentanona e derivados, além de alta evolução de CO₂ e NH₃, em seguida reticulando e originando um gel insolúvel.

Conclusões

Este estudo destaca a influência da conversão e da temperatura sobre a energia de ativação isoconversional de um processo de degradação térmica. A análise isoconversional foi aplicada no estudo de duas PA alifáticas, PA-6 e PA-6.6 para determinar a energia de ativação isoconversional, a partir de dados da degradação térmica obtidos por análise termogravimétrica. A E_{α} da PA-6 foi de $214,5 \pm 8,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, R^2 de 0,9887; da PA-6.6, E_{α} foi de $139,9 \pm 6,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $R^2 = 0,9819$. Para ambas PA estudadas, a E_{α} é maior no início do processo ($\alpha = 10\%$), caindo em seguida ($\alpha = 25\%$ até 40%) e, voltando a aumentar (α acima de 30 a 40%). Foi observado que a E_{α} é dependente da conversão e da temperatura, denotando que o processo ocorre em multietapas, com pelo menos dois mecanismos diferentes. A cinética do processo indica ser uma reação de 1ª ordem, modelo F₁, de nucleação instantânea seguida por um crescimento unimolecular de direção única. Diferentes métodos cinéticos, isoconversionais ou não, reportados pela literatura, produziram resultados variados da energia de ativação, o que evidencia a importância da escolha de um método que se adapte às características de um determinado material. Os métodos isoconversionais, usados para analisar dados experimentais obtidos de processos que envolvem variação de temperatura ou tempo, permitem obter dados cinéticos, como E_{α} , além de permitir uma compreensão maior dos mecanismos de reação, oferecendo informações valiosas sobre as barreiras de energia que devem ser superadas para que uma reação ocorra. Além disso, os métodos isoconversionais são modelos de cinética livre, o que os tornam particularmente úteis quando o mecanismo de reação é desconhecido ou complexo, auxiliando a identificar se um processo envolve várias etapas ou não. Importante comentar que a cinética isoconversional não se limita unicamente em determinar a E_{α} , mas também determinar o fator pré-exponencial e a ordem de reação, não abordados neste trabalho.

Referências

1. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers; *Macromol. Rapid Commun.*, 27 (2006).
2. Vyazovkin, S.; *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*; Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
3. Vyazovkin, S.; Isoconversional kinetics of polymers: the decade past; *Macromol. Rapid Commun*, 38 (2017) 1600615.
4. Vyazovkin, S.; Modern isoconversional kinetics: from misconceptions to advances, in: S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick (Eds.), *Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*, Elsevier, 2018.
5. Tarani, E.; Chrissafis, K.; Isoconversional methods: A powerful tool for kinetic analysis and the identification of experimental data quality; *Thermochimica Acta*, 733, (2024), 179690.
6. Friedman, H. L.; Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic; *J. Polym. Sci. Part C 6* (1964).
7. Ozawa, T; A new method of analyzing thermogravimetric data; *Bull. Chem. Soc. Japan* 38 (1965).
8. Flynn, J. H.; Wall, L. A.; A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data; *J. Polym. Sci. C 4* (1966).
9. Flynn, J. H.; Wall, L. A.; General treatment of the thermogravimetry of polymers; *J. Res. Nat. Bur. Stand., Part A* 70 (1966).
10. Akahira, T.; Sunose, T.; Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials; *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, 16 (1971).
11. Vyazovkin, S.; Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy; *J. Comput. Chem.* 22 (2001).
12. Sbirrazzuoli, N.; Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $G(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way; *Thermochim. Acta* 564 (2013) 59–69.
13. Vyazovkin, S.; Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature; *J. Comput. Chem.* 18 (1997) 393–402.
14. Sbirrazzuoli, N.; Vincent, L.; Vyazovkin, S.; Comparison of several computational procedures for evaluating the kinetics of thermally stimulated condensed phase reactions; *Chemometr. Intell. Lab.* 54 (2000) 53–60.

15. Sbirrazzuoli, N.; Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat? *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 1592–1597.
16. Palmer, R. J.; *Polyamides Plastics in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Vol 3; p. 618-642; John Wiley & Sons, Inc, EUA, 2004.
17. Taylor, G. B.; The Relation of the Viscosity of Nylon Solutions in Formic Acid to Molecular Weight as Determined by End-Group Measurements; *J. Am. Chem. Soc.*; 69, 635 (1947).
18. Khanna, Y. P.; Kuhn, W. P.; Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations; *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics*, 35, 2219 (1997).
19. Qiu, W.; Habenschuss, A.; Wunderlich, B.; The phase structures of nylon 6.6 as studied by temperature-modulated calorimetry and their link to X-ray structure and molecular motion; *Polymer*, 48, 1641 (2007).
20. Levchik, S. V.; Costa, L.; Camino, G.; Effect of the Fire-retardant, Ammonium Polyphosphate, on the Thermal Decomposition of Aliphatic Polyamides: Part II—Polyamide 6; *Polym. Degrad. Stab.*, 36, 229 (1992).
21. Levchik, S. V.; Weil, E. D.; Lewin, M.; Review of Thermal Decomposition of Aliphatic Nylons; *Polym. Int.*, 48, 532 (1999).
22. Holland, B. J.; Hay, J. N.; Thermal Degradation of Nylon Polymers; *Polym. Int.*, 49, 943 (2000).
23. Herrera, M.; Matuschek, G.; Ketrup, A.; Main Products and Kinetics of the Thermal Degradation of Polyamides; *Chemosphere*, 42, 601 (2001).
24. Schaffer, M. A.; McAuley, K. B.; Marchildon, E. K.; Cunningham, M. F.; Thermal Nonoxidative Degradation of Nylon 6.6; *J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews*, 40, 4, 233 (2000).
25. Levchik, S. V.; Costa, L.; Camino, G.; Effect of the Fire-retardant Ammonium Polyphosphate on the Thermal Decomposition of Aliphatic Polyamides. Part III—Polyamides 6.6 and 6.10; *Pol. Degrad. Stab.*, 43, 43 (1994).
26. Schaffer, M. A.; McAuley, K. B.; Marchildon, E. K.; Cunningham, M. F.; Thermal Degradation Kinetics of Nylon 6.6: Experimental Study and Comparison with Model Predictions. *Macromol. React. Eng.*, 1, 563 (2007).
27. Galwey, A. K.; Brown, M. E.; in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry; Kinetic Background to Thermal Analysis and Calorimetry*; vol I; cap 3; Brown, M. E. e Gallagher, P. K. editores; Elsevier Science Inc., The Netherlands, 1998.
28. Vyazovkin, S.; Isoconversional methods: The many uses of variable activation energy; *Thermochemica Acta* 733 (2024) 179701.