

Caracterização Térmica de Fios de Poliaramida

Nicolas T. Boukouvalas, Hélio Wiebeck
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP

Resumo: A poliaramida (aramida) é um polímero de alto desempenho, cujas principais características são a elevada tenacidade, baixo alongamento e resistência ao calor. Devido ao desconhecimento do mercado em geral a respeito de materiais têxteis, metodologia de ensaios e a nomenclatura utilizada nesta família de materiais, invariavelmente ocorrem erros na escolha da qualidade do produto a adquirir. O uso de equipamentos inadequados para caracterização deste material pode levar a erros de interpretação. Este trabalho visa a melhor informar sobre este mercado, e discutir análises já realizadas. O gráfico tensão x deformação da poliaramida obtido em equipamento e garras corretas é linear, o que não ocorre se o equipamento de tração equipado com garras não for preparado para ensaios de tração de fios têxteis. Em análise termogravimétrica, verificou-se que a taxa de elevação de temperatura mais adequada é de aproximadamente 3 °C/min. A degradação da poliaramida se inicia a aproximadamente 510 °C, pela decomposição térmica das ligações simples, seguida da decomposição térmica dos anéis aromáticos a aproximadamente 525 °C, sendo que a temperatura de degradação térmica completa ocorre a cerca de 575 °C.

Palavras-chave: *Aramida, tensão, infravermelho.*

Characterization of Aramid Yarns

Abstract: Polyaramid (aramid) is a high performance polymer, whose main characteristics are its high tenacity, low elongation and good heat resistance. Owing to the lack of familiarity of the market with textile materials, methods of analysis and the nomenclature used for this family of materials, errors in the choice of the product quality are common. The inadequate use of equipment in the characterization of this material may lead to errors of interpretation. This work aims to inform about this market, and discuss results of previous analyses. A stress x strain graph of polyaramid is linear if obtained with adequate equipment and fixtures, which is not the case if the equipment and fixtures are not suitable for textile yarns. In the thermo-gravimetric analysis, the best heating rate was approximately 3 °C/min. Degradation started at 510 °C with breaking of single bonds, which was followed by degradation of aromatic rings at 525 °C. Complete thermal degradation occurred at 575 °C.

Keywords: *Aramid, stress, infra-red.*

Introdução

A poliaramida (aramida) é um polímero de alto desempenho, onde a elevada tenacidade, baixo alongamento e resistência ao calor são algumas de suas principais características^[1]. Este tipo de matéria prima não é fabricado no Brasil e não são previstas normas específicas para a determinação da qualidade do material. Desta forma, a principal forma de avaliação do material é mediante o gráfico tensão x deformação. Embora este método seja bastante confiável para o caso de filamentos contínuos de poliaramida de uso balístico, outros tipos de poliaramida são encontrados no mercado e sua correta caracterização se faz necessária, pois há diversas qualidades adequadas a mercados e aplicações diferentes.

O método de ensaio de tração nos fios de poliaramida pode ser discutível, pois este tipo de material, devido à sua alta tenacidade, pode apresentar escorregamento nas garras dos equipamentos, apresentando, por exemplo, falsa plasti-

cidade e também valores de propriedades mecânicas inferiores ao real^[2].

O gráfico da Figura 1, apresenta-se linear, e o mesmo dá indicação de fios devidamente tracionados que apresentam linearidade, e indicação de fios que sofreram algum escorregamento ou ruptura irregular das fibras que compõe o fio durante o tracionamento^[2].

Outra grande dificuldade existente no mercado referente a materiais têxteis de poliaramida, é o desconhecimento geral no mercado, das formas de apresentação destes artigos têxteis, assim como as propriedades físicas e químicas do material. Este material é comumente adquirido apenas confiando-se na palavra do fabricante/fornecedor.

Alguns dos métodos de caracterização que podem ser utilizados são: solubilização do polímero em solvente específico, espectroscopia na região de infravermelho, curva de raios X, análise termogravimétrica.

Este trabalho visa informar melhor a respeito das formas comerciais de fornecimento da poliaramida e alguns

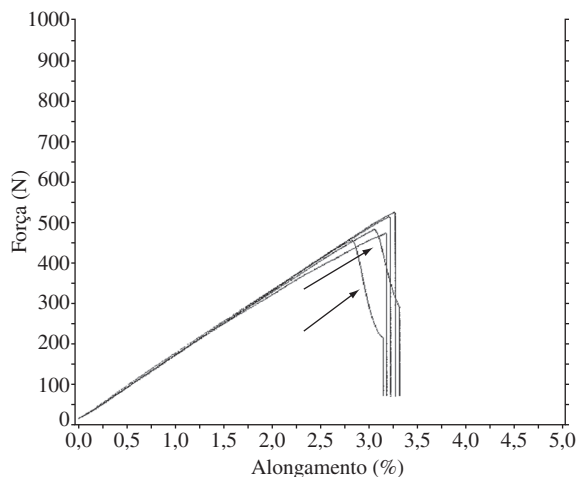


Figura 1. Gráfico força x alongamento percentual fornecido pelo equipamento de ensaios de tração USTER TENSORAPID 3, de ensaio realizado com fios de trama de tecido de poliaramida de fios multifilamentos, título 3300 dTex^[2]. Obs.: As setas indicam que os fios representados por estas curvas sofreram escorregamento durante o ensaio.

métodos de ensaio, assim como apresentar dados obtidos em alguns materiais analisados, permitindo comparações futuras.

Apresentamos abaixo algumas das formas comerciais de fornecimento da poliaramida e algumas de suas principais aplicações:

- Fibras cortadas com comprimento pré-determinado – Principais aplicações: carga de reforço em matrizes poliméricas, fabricação de fios têxteis, isolamento térmico^[3];
- fios fiados – Tratam-se de fios têxteis produzidos a partir de fibras cortadas, onde o processo consiste em entrelaçar fibras de comprimento definido mediante torção e estiramento de forma a definir seu Título^[4]. Principais aplicações: tecidos, fios de costura para materiais técnicos;
- fios multifilamentos contínuos – Principais aplicações: tecidos, fios de costura para materiais técnicos, reforço de cabos de telefonia e eletricidade;
- tecidos produzidos a partir de fios de fibras cortadas (fiados) – Principais aplicações: isolamento térmico, esteiras transportadoras, roupas e luvas para proteção térmica;
- tecidos produzidos a partir de fios multifilamentos contínuos – Principais aplicações: proteção balística, isolamento térmico, cintas de transporte de cargas, esteiras transportadoras, compósitos, roupas e luvas para proteção térmica; e
- feltros e falsos tecidos – Principais aplicações: isolamento térmico, filtração (onde se requer resistência à abrasão, química e a altas temperaturas), proteção balística (quando orientados e agregados a um substrato), compósitos, esteiras transportadoras, roupas e luvas para proteção térmica.

Deve-se ter cuidado especial quando se trata de materiais para proteção balística. Estes, certamente, devem ser preparados a partir de fios multifilamentos contínuos, pois sua tenacidade é maior que a de fios fiados^[2,5].

De preferência, o primeiro método de avaliação das poliaramidas deve ser o método por dissolução, de forma a evitar gastos com diversos ensaios desnecessários.

Quando se avaliam fibras cortadas, o que geralmente importa é o diâmetro e o comprimento médio das fibras. Estes dois parâmetros são diretamente responsáveis pelas propriedades físicas de fios e conseqüentemente de tecidos produzidos a partir deste material. Do mesmo modo, quando aplicadas como reforços em matrizes poliméricas, é de extrema importância o controle do diâmetro e do comprimento, que deverá ser definido de acordo com o tipo de aplicação final.

Ao avaliar fios fiados, estuda-se principalmente o Título, o número de torções por metro, e a carga de ruptura destes.

O Título é uma unidade de medida do setor têxtil, o qual representa a finura de um fio. Mais precisamente, o Título é a densidade linear do fio, que pode ser apresentada em massa por unidade de comprimento, título direto, ou comprimento por unidade de massa, título indireto. As unidades mais utilizadas são o Tex, o qual é a unidade internacional, e o Título Métrico. O Título Tex equivale à massa em gramas do fio com 1000 m de comprimento. Usualmente, em fios fiados, utiliza-se o Título Métrico, cuja sigla é Nm, onde este é definido pelo comprimento, em metros, de um fio com a massa de um grama. Existem outras unidades, como exemplo, temos o Denier e o Título inglês (de sigla Ne) entre outros, sendo que todas podem ser diretamente convertidas mediante o uso de fórmulas matemáticas. Fios fiados apresentam variadas formas de secção transversal e diversos tipos de irregularidades, conseqüentemente, o diâmetro não é a melhor forma de representá-lo^[4].

A carga de ruptura de fios fiados, é geralmente apresentada na forma de RKM, resistência kilométrica, que equivale ao comprimento teórico de fio que se fosse suspenso por uma de suas extremidades romperia pela ação de seu próprio peso. Esta unidade de medida é utilizada no setor têxtil pela sua maior praticidade, e equivale à Tenacidade expressa em g/tex^[4].

A principal forma de avaliar os fios multifilamentos contínuos é mediante o ensaio de tração, que deve ser realizado em equipamento próprio para ensaio de fios têxteis, o qual apresenta garras específicas para tracionamento de fios, pois geralmente este tipo de material é utilizado em produtos que requeiram alta tenacidade dos fios. Devido à superfície dos fios multifilamentos de poliaramida apresentar-se muito lisa, e aos equipamentos de tração de fios têxteis geralmente não apresentarem garras específicas para ensaio, é usual ocorrer o escorregamento dos fios nas garras, que, por fim, apresenta um gráfico tensão x deformação com curva característica de materiais com acentuada deformação plástica. Esse escorregamento pode ser evitado mediante um nó nas extremidades dos fios logo após as garras do equipamento. Este procedi-

mento faz com que o nó evite o escorregamento, pois este não passa por entre as garras^[4].

Da mesma forma que nos fios fiados, os fios multifilamentos são avaliados quanto ao seu título, sendo que para fios multifilamentos é mais adequado o uso do Título expresso em Tex.

É também de grande utilidade o uso de espectrômetros por infravermelho. Na Figura 2, pode-se observar um gráfico obtido a partir de fios de filamentos contínuos de poliaramida marca Kevlar, da DuPont, utilizados na fabricação do tecido ASA 770, da empresa Teadit, tecido este utilizado na fabricação de placas de proteção balística. A Tabela 1 apresenta tentativa de atribuição para o referido material^[2].

Uma outra forma de caracterizar a poliaramida, é mediante a curva de raios X, como apresentado na Figura 3 obtido a partir de fios multifilamentados. Por razões técnicas, não é possível a análise apenas da poliaramida, sendo necessário o uso de um adesivo. Foi utilizado o equipamento Philips X'PERT MPD (LMPSol-PQI-USP) para as análises. As

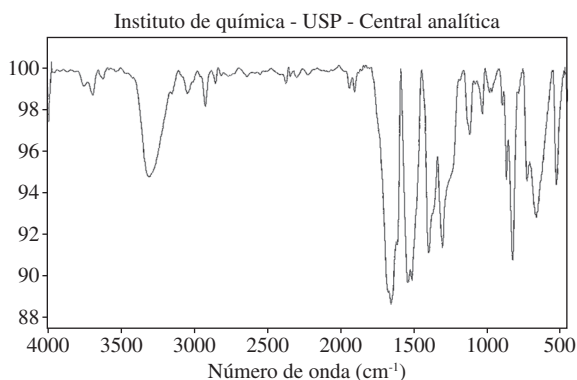


Figura 2. Gráfico gerado pelo equipamento de espectrometria por infravermelho após análise de poliaramida dos fios multifilamentos^[2].

Tabela 1. Tentativa de atribuição para multifilamentos de poliaramida.

Banda	Nº de onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Tentativa de atribuição
A	3312	média a forte	N-H estiramento
		média	N-H estiramento
		-	pode ser também interferência de umidade
B	3047	média a fraca	C-H aromático, estiramento
C	1655	forte	amida I, sobreposição de C=O estiramento mais - N - C = O
D	1614	forte	N-H bending
E	1542-1513	forte	amida II, N - H e C - N do grupo C-N-H e aromáticos estiramento
F	1398	média	
G	1303	média	
H	1250	média	interação da deformação N-H e estiramento C-N
I	1114	fraca	C-N estiramento
J	1030	fraca	C-N estiramento
K	866	média	
L	822	média	
M	723	média	
N	661	média	

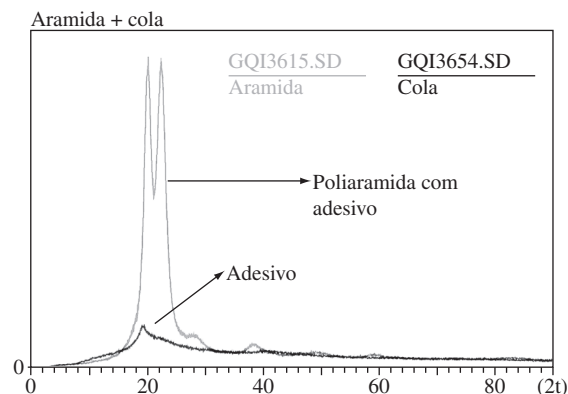


Figura 3. Curva de difração de raios X de amostra de poliaramida dos fios multifilamentos^[2].

condições de operação foram as seguintes: ânodo de cobre, operando a 40 kV-40 mA; as varreduras foram executadas entre 2 e 90°(2θ), em passos de 0,02°(2θ), com tempo de permanência em cada passo de 1 s^[2].

Em razão do adesivo apresentar um pico na mesma região da poliaramida sob as mesmas condições de ensaio, foi realizado ensaio somente com o adesivo, possibilitando uma comparação entre as curvas. O pico intenso verificado na curva da poliaramida com o adesivo indica a presença de fase cristalina^[2].

A análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são duas formas de caracterização de grande importância para a poliaramida, pois, devido à grande resistência térmica da poliaramida quando comparada a outros polímeros comerciais, a partir de gráficos obtidos mediante as duas análises, pode-se determinar a temperatura de degradação térmica, acima de 300 °C^[1], assim como verificar o início da fusão e a degradação térmica das partes

amorphas e cristalinas do material^[6]. A poliaramida não funde de modo convencional, pois a fusão ocorre simultaneamente com a decomposição. Verifica-se um pico endotérmico em valores próximos de 400 a 550 °C^[1].

Experimental

Materials

Foram utilizados tecidos de poliaramida fabricados pela empresa Teadit.

O tecido de fios fiados utilizado apresenta código KV-443 ACE, e o tecido de fios multifilamentos contínuos apresenta o código ASA-770.

Metodologia

Análise termogravimétrica

Para a análise termogravimétrica, foram separadas pequenas secções de filamentos de uma amostra de fio multifilamento contínuo do tecido ASA-770. As amostras foram dispostas no cadinho do equipamento marca TA, modelo SDT-Q600, em atmosfera de ar isento de contaminantes, com gradientes de elevação de temperatura inicialmente de 20 °C/min e posteriormente 3 °C/min.

Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em um equipamento INSTRON 5567. Este ensaio foi realizado com garras não usuais para o ensaio de fios têxteis, onde a intenção é a de comparar o gráfico obtido neste ensaio com gráfico anteriormente obtido mediante o uso de equipamento adequado, apresentando as diferenças e usuais erros.

Resultados e Discussão

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam gráficos obtidos em equipamento de análise termogravimétrica. Em razão da poliaramida apresentar o ponto de fusão muito próximo do ponto de degradação térmica, é adequado que a taxa de elevação de temperatura seja baixa. Inicialmente, foi realizado ensaio com taxa de 20 °C/min. Nesta condição, o gráfico obtido não apresenta boa definição das curvas. A taxa ideal encontrada durante nossos ensaios foi de 3 °C/min. Conforme a Figura 4, sugere-se que ocorra o início da degradação da poliaramida a aproximadamente 510 °C, com perda de massa, decorrente da decomposição térmica das ligações simples, seguido pela decomposição térmica dos anéis aromáticos a aproximadamente 525 °C, sendo que a temperatura de degradação térmica completa ocorre a aproximadamente 575 °C.

Os ensaios de tração apresentaram resultado não desejado causado pelo escorregamento dos fios nas garras. As garras utilizadas não são adequadas para análise de fios têxteis, pois a área de contato entre garra e fios é pequena.

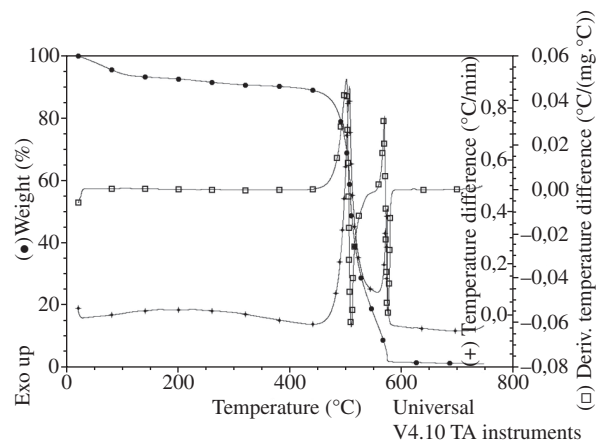


Figura 4. TG e DTA da poliaramida dos fios multifilamentos com taxa de elevação de temperatura de 3 °C/min.

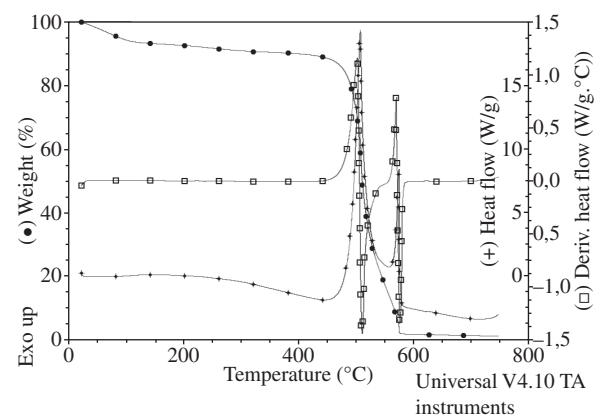


Figura 5. TG e DSC de poliaramida dos fios multifilamentos com taxa de elevação de temperatura de 3 °C/min.

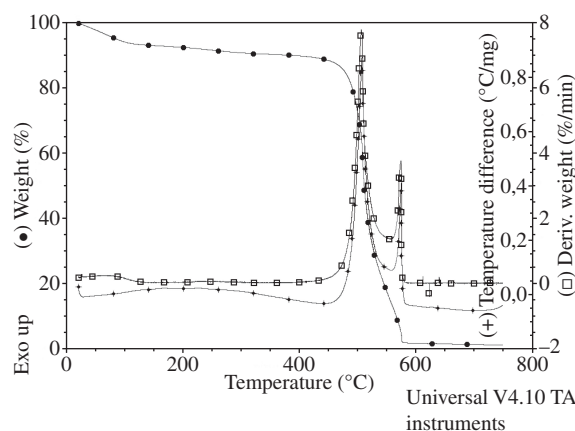
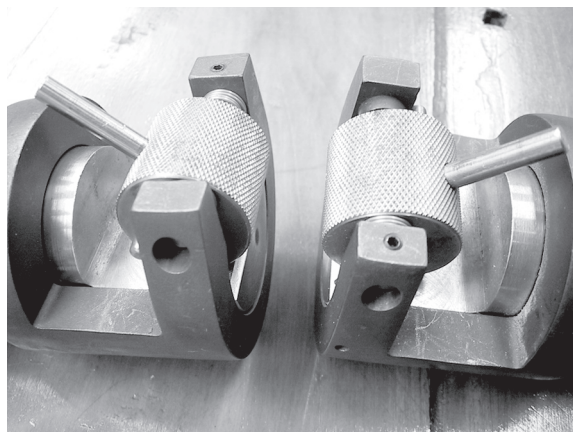
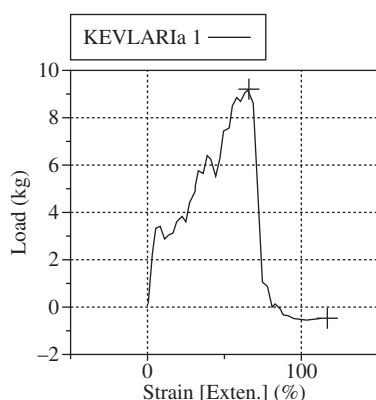


Figura 6. TG, DTA e DTG da poliaramida dos fios multifilamentos com taxa de elevação de temperatura de 3 °C/min.

A Figura 7a apresenta foto das garras utilizadas. A Figura 7b apresenta o gráfico gerado pelo equipamento utilizado. Verifica-se no gráfico que a curva tensão x deformação não é linear, diferentemente do esperado de acordo com a Figura 1. Os picos de tensão apresentados durante a aplicação de carga podem ser causados pelo momentâneo aumento de atrito entre os fios e as garras, os quais declinam rapidamente quando



(a)



(b)

Figura 7. a) Garras do equipamento INSTRON 5567; e b) Gráfico carga de ruptura x alongamento gerado pelo equipamento INSTRON 5567 de tração de fios multifilamentos de poliaramida

ocorrem escorregamentos entre filamentos e garras. Outra influência indesejada da garra utilizada é o possível cisalhamento do fio causado pelo perfil da superfície da garra, que é cortante, podendo causar ruptura de fibras durante a tração antes que a mesma esteja submetida à sua carga máxima.

Conclusões

Para que uma análise termogravimétrica apresente-se devidamente definida, a taxa de elevação de temperatura ideal para a análise é de 3 °C/min, onde, para a poliaramida

originária do tecido ASA-770, da empresa TEADIT, parte de um fio 3300 dTex da DuPont, a temperatura de início de decomposição térmica das ligações simples ocorre a aproximadamente 510 °C, seguida pela decomposição térmica dos anéis aromáticos a partir de 525 °C, sendo que a temperatura de degradação térmica completa ocorre a aproximadamente 575 °C.

Ensaio de tração em fios de poliaramida devem ser realizados em equipamentos de tração que possuam garras específicas para ensaio de fios, sendo que, quando necessário, deve-se proceder a algum artifício que reduza a possibilidade de escorregamento dos fios. Este artifício pode ser um simples nó nas extremidades do fio. Outros equipamentos podem apresentar falsas informações por não se apresentarem adequados a este tipo de material.

Referências Bibliográficas

1. Zimmerman, J. - "Polyamides, aromatic", in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v. 11, 2. ed., John Wiley, New York (1990).
2. Boukouvalas, N. T. - "Estudo do Comportamento Mecânico a Impactos de Alta Energia em Compósitos Poliméricos", Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2001).
3. Du Pont Fibers. - "Kevlar Aramid Fiber". s.n., Technical Guide (1992).
4. Araújo, M.; Melo & Castro, E. M. - "Manual de Engenharia Têxtil", v. II, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1984).
5. Boukouvalas, N. T.; Valera, T. S.; Wiebeck, H.; Toffoli, S. & Xavier, C. "Estudo comparativo de resistência ao impacto balístico de tecidos de aramida de fios fiados e multifilamentos", in: anais do 5° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, n° 466, Águas de Lindóia (1999).
6. Canevarolo Jr, S. V. (coord.. edição); "Técnicas de Caracterização de Polímeros", Artliber Editora, São Paulo (2003).

Enviado: 22/02/07

Reenviado: 04/04/07

Aceito: 01/06/07