

ERICH YONEYAMA

CARACTERIZAÇÃO DA POLIAMIDA 66 NO PROCESSO DE
FIAÇÃO

SÃO PAULO 2007

ERICH YONEYAMA

CARACTERIZAÇÃO DA POLIAMIDA 66 NO PROCESSO DE
FIAÇÃO

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.

Área de Concentração: Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof^ª. Dra. Wang Shu Hui

São Paulo 2007

Agradecimentos

À professora Dra. Wang Shu Hui por apoio, incentivo e orientação para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Thomaz Canova, gerente de R&D da Rhodia Poliamida Ltda, por me conceder a possibilidade da realização deste trabalho, ser um dos responsáveis pela oportunidade deste importante estágio na minha carreira profissional e dividir horas no estúdio tocando um bom e velho rock'n'roll.

Ao meu tutor de estágio, amigo e gerente de Supply-Chain da Rhodia Poliamida Ltda. João L. Pacher por fazer destes últimos dois anos uma realização, pela confiança, desafios propostos e conversar que ocorreram em cada "happy-hour" às sextas-feiras.

Aos colegas de trabalhos Djalma, Anelita, Maria Helena, Daiana, Camila, Mariana e demais funcionários da Rhodia que convivi e me ensinaram muitas lições sobre a vida e a profissão.

Aos meus amigos que sempre pude contar e que me apoiaram em horas difíceis, em especial, Douglas, Lucy, Simone, Fernando e Leonardo.

Aos meus pais por sempre se preocuparem com o meu futuro e bem estar me ensinando a caminhar com as próprias pernas.

Aos colegas politécnicos que estiveram em sala de aula comigo e por diversas vezes me acompanharam em madrugadas de estudo e lazer.

E finalmente, à Tiyomi, a pessoa que entrou na minha vida de modo inesperado, mudou meus valores e dividiu muitos momentos de alegria e tristeza. Obrigado por ser a pessoa que entende todos os desafios deste longo processo de formação e acredita na minha paixão pela engenharia.

SUMÁRIO

RESUMO	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE DE FÍGURAS	4
ÍNDICE DE TABELAS	5
1. INTRODUÇÃO	6
1.1. HISTÓRICO SOBRE AS FIBRAS SINTÉTICAS	6
1.2. A CRIAÇÃO DO NYLON	7
2. POLIMERIZAÇÃO DO NYLON 66	9
2.1. SÍNTESE DE ÁCIDO ADÍPICO	9
2.2. SÍNTESE DE HEXAMETILENODIAMINA (HMD)	10
2.3. SAL NYLON	12
2.4. POLIMERIZAÇÃO DO SAL NYLON	12
3. PROCESSAMENTO DA POLIAMIDA 66	14
3.1. FIAÇÃO DO NYLON 66	14
3.2. PROCESSO DE ESTIRAGEM	16
4. CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS SINTÉTICA	18
4.1. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE LINEAR (TÍTULO)	18
4.2. ANÁLISE DE LIMPEZA TÊXTIL	18
4.3. MEDIDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL	19
4.4. MEDIDA DE DENSIDADE VOLUMÉTRICA	19
4.5. ABSORÇÃO DE ÁGUA	20
4.6. TESTES MECÂNICOS	21
4.7. RECUPERAÇÃO ELÁSTICA	22
5. ANÁLISE DA POLIAMIDA 66	23
5.1. COLETA DE AMOSTRA	23
5.2. DETERMINAÇÃO DE TÍTULO	23
5.3. ENSAIO DINAMOMÉTRICO	24
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE FIBRAS	34
6. CONCLUSÕES SOBRE O EXPERIMENTO	40
7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	43
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

RESUMO

A utilização técnica da poliamida 66 vem encontrando novas aplicações diariamente: reforços de pneus e mangueiras de alta pressão, cabos navais e, mais recentemente, construção de air-bags.

Este trabalho revisa as principais características envolvidas no processo de fiação e sua influência nas propriedades do polímero. Também são ilustrados os fundamentos dos principais métodos de caracterização de fibras adotados pela indústria.

Por fim, testes de densidade linear, ensaio de tração e microscopia eletrônica revelam a importante relação da organização macromolecular no comportamento mecânico da poliamida 66.

ABSTRACT

The technical use of polyamide 66 discovery new applications every day: tires reinforce and pressure hose, naval cables and, recently, air-bags construction.

This project recalls the principle aspects of dying process and its influence on polymer properties. It shows the fundamental methods to measure fiber characteristics adopted by industry.

Linear density and dynamometric tests along with electronic microscopy illustrate the importance of macromolecular organization mechanical behavior of polyamide 66.

ÍNDICE DE FÍGURAS

FIGURA 1.2 – Carothers e sua nova fibra 66	07
FIGURA 2.1 – Síntese do Ácido Adípico	09
FIGURA 2.2 – Síntese do HMD	11
FIGURA 2.4 – Polimerização do Sal Nylon	13
FIGURA 3.1 – Diferentes tipos de feiras.	14
FIGURA 3.2 – Estiradeira de Laboratório	16
FIGURA 3.3 – Efeito do processo de estiragem.	17
FIGURA 4.2 – Defeitos de Limpeza Têxtil.	18
FIGURA 4.3 – Microscopia de fibra de poliamida 66.	19
FIGURA 5.3 – Dinamômetro Instron 4465	25
FIGURA 5.3.1 – Ensaio dinamométrico da amostra 1.	26
FIGURA 5.3.2 – Ensaio dinamométrico da amostra 2.	27
FIGURA 5.3.3 – Ensaio dinamométrico da amostra 3.	28
FIGURA 5.3.4 – Ensaio dinamométrico da amostra 4.	29
FIGURA 5.3.5 – Ensaio dinamométrico da amostra 5.	30
FIGURA 5.3.6 – Ensaio dinamométrico da amostra 6.	31
FIGURA 5.3.7 – Ensaio dinamométrico da amostra 7.	32
FIGURA 5.3.8 – Ensaio dinamométrico da amostra 8.	33
FIGURA 5.4.1 – Feixe de fibras de poliamida 66.	34
FIGURA 5.4.2 – Diâmetro de fibra da amostra 4.	35
FIGURA 5.4.3 – Diâmetro de fibra da amostra 4	35
FIGURA 5.4.4 – Diâmetro de fibra da amostra 4	36
FIGURA 5.4.5 – Diâmetro de fibra da amostra 4	36
FIGURA 5.4.6 – Variação de diâmetro da amostra 2.	37
FIGURA 5.4.7 – Variação de diâmetro da amostra 2.	37
FIGURA 5.4.8 – Inclusão em fibra na amostra 2.	38
FIGURA 5.4.9 – Inclusão em fibra na amostra 2.	38
FIGURA 5.4.10 – Espectometria da poliamida 66, amostra 2.	39
FIGURA 5.4.11 – Espectometria de inclusão na amostra 2.	39
FIGURA 5.5.1 – Ensaio dinamométrico; comparação de amostras.	40
FIGURA 5.5.2 – Tração durante a ruptura.	41

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.4 – Densidade características de fibras.	20
TABELA 5.2 - Determinação de Titulo.	24
TABELA 5.3.1 – Ensaio dinamométrico da Amostra 1.	26
TABELA 5.3.2 – Ensaio dinamométrico da amostra 2.	27
TABELA 5.3.3 – Ensaio dinamométrico da amostra 3.	28
TABELA 5.3.4 – Ensaio dinamométrico da amostra 4.	29
TABELA 5.3.5 – Ensaio dinamométrico da amostra 5.	30
TABELA 5.3.6. – Ensaio dinamométrico da amostra 6.	31
TABELA 5.3.7 - Ensaio dinamométrico da amostra 7.	32
TABELA 5.3.8 - Ensaio dinamométrico da amostra 8.	33

1. INTRODUÇÃO

1.1. Histórico sobre as fibras sintéticas

O uso de fibras é tão antigo quanto à civilização humana. Traços dos primórdios desta utilização têm sido localizados em todo o mundo. Por milhares de anos, o seu uso foi limitado aos recursos naturais como o linho, o algodão, a seda, a lã e algumas fibras vegetais. A história da utilização das fibras pode ser então dividida em duas fases: fibras naturais e fibras artificiais.

A primeira publicação sobre fibra fibras sintéticas que se tem conhecimento foi em 1664. Robert Hook em seu livro "Micrografia e descrições fisiológicas de pequenos seres" levantou a idéia de produzir uma seda artificial através de uma massa gelatinosa.

Em 1885, o químico suíço Georges Audemars dissolveu a polpa de uma amoreira obtendo celulose. Conseguiu a formação de filamentos ao utilizar agulhas mergulhadas na solução e puxadas para fora, mas nunca lhe ocorreu extrudar a polpa por pequenos orifícios como ocorre na produção com feiras.

A primeira produção em escala comercial só veio a ocorrer em 1889 com o químico francês Count Hilaire. Sua fábrica foi instalada em Besancon, França, e lhe trouxe o título de pai da indústria de Rayon, nome adotado pela indústria têxtil a partir do ano de 1924.

Em 1893, Arthur D. Little, inventou outro produto a base de celulose – o acetato. Este foi inicialmente utilizado para produção de filmes os quais garantiram o desenvolvimento do cinema nos anos seguintes. A primeira indústria têxtil de acetato foi criada pela Celanese Company em 1924.

1.2. A criação do Nylon

Wallace Hume Carothers era professor em Harvard onde iniciou suas investigações sobre a estrutura química dos polímeros. A ele são creditados mais de cinquenta patentes, entre elas o Nylon 66 e o Neoprene.

No ano de 1928, foi convidado a integrar a equipe do recém inaugurado laboratório de desenvolvimento de materiais artificiais da Du Pont Company.

Três anos depois, Carothers divulgava a criação do novo material chamado 66 (devido a seu processamento através de dois compostos com seis átomos de carbono cada).



FIGURA 1.2 – Carothers e sua nova fibra 66

O Nylon trouxe uma revolução na indústria de fibras. O acetato e o rayon eram derivados da celulose de plantas, mas o nylon podia ser sintetizado completamente por meio de compostos petroquímicos.

Em 1939, a Du Pont inicia a produção do novo produto em escala industrial. A primeira grande aplicação foi a meia-calça exibida na San Francisco Exposition virando a sensação do evento.

O grande impulso ocorreu durante a Segunda Guerra, quando o Nylon substitui a seda produzida na Ásia para a fabricação de pára-quadras. O período foi marcado pela dificuldade de comércio entre o Japão e os Estados Unidos e fez a demanda do produto aumentar.

Hoje, suas aplicações vão muito além da indústria da moda. Entre os principais usos estão o reforço de materiais emborrachados (pneus, esteiras transportadoras, tubos flexíveis para alta pressão), cabos navais e de alpinismo, redes de pesca e fibras abrasivas. O nylon também é muito utilizado para realização de suturas em ferimentos, uma vez que é um material inerte ao organismo e não apresenta reação inflamatória como outros fios de sutura (ex.: vicryl, cat-gut, seda, algodão).

Várias são as histórias que explicam a etimologia dessa palavra. A mais famosa (ainda que não seja provada) conta que ele é assim chamado, pois a fábrica que inicialmente o produziu tinha sede tanto nos Estados Unidos ("New York") quanto na Inglaterra ("London"). Os criadores dessa fibra, diante da necessidade de dar-lhe um nome, decidiram juntar as iniciais de New York, com as três primeiras letras de London, dando origem à palavra NYLon.

2. POLIMERIZAÇÃO DO NYLON 66

2.1. Síntese de Ácido Adípico

O ácido adípico pode ser obtido de diversas fontes intermediárias como o benzeno, o fenol, a anilina, o ciclohexano, o ciclohexeno e outras como indicado na figura 2.1.

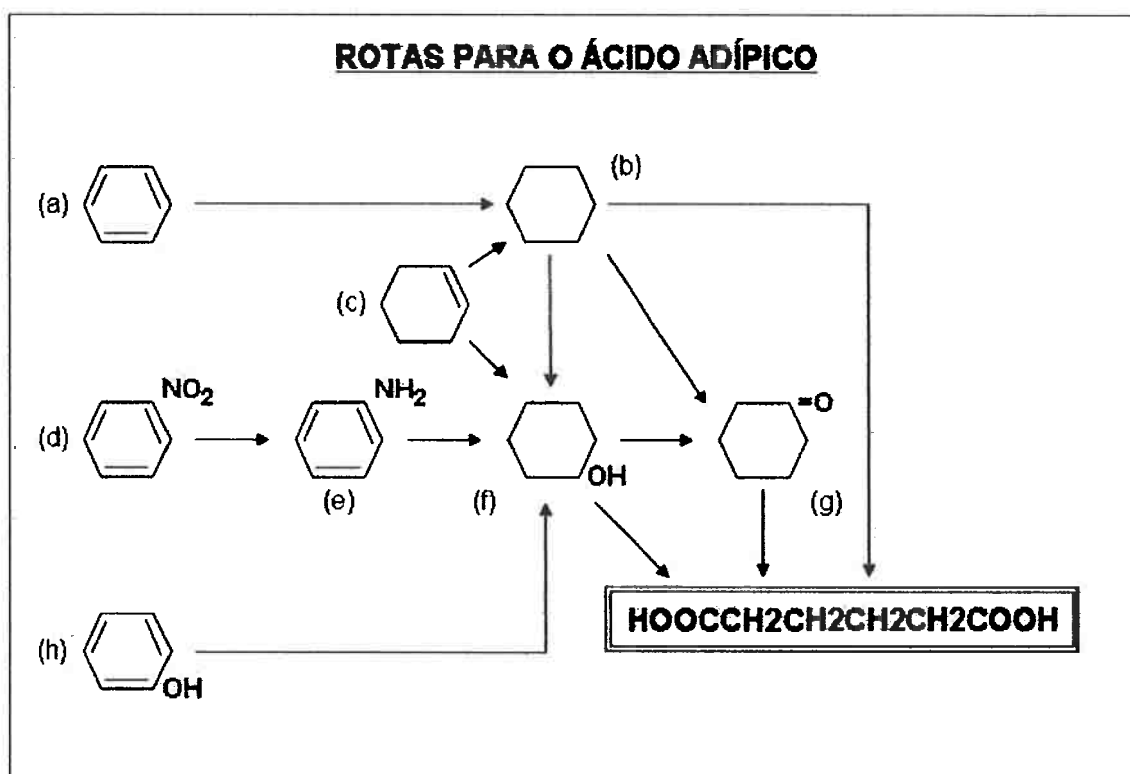


FIGURA 2.1 – Síntese do Ácido Adípico

Entretanto, apenas duas destas rotas são comercialmente importantes, a do ciclohexano (b) e ciclohexanol (f) que resultam no ácido adípico por oxidação. O ciclohexano (b) pode ser isolado do petróleo ou obtido em alto rendimento pela hidrogenação catalítica do benzeno (a); a oxidação em ácido acético, na presença de catalisador cloreto de cobalto e iniciador ciclohexano, a

temperaturas de 100 – 120° C e 10 atm de pressão dão um rendimento de aproximadamente 50%. Um método mais econômico envolve um processo de dois estágios em que o hidrocarboneto é oxidado ao ar (catalisador cobalto ou cobre) para resultar na mistura de ciclohexanol (f) e ciclohexanona (g) que é depois oxidado para o ácido adípico em rendimentos superiores a 80%, por tratamento com ácido nítrico em presença de vanádio e cobre.

O ciclohexanol (f) é também produzido em altos rendimentos pela hidrogenação catalítica do fenol (h) e da anilina (e) e facilmente oxidado até o ácido adípico por tratamento com ácido nítrico 68% em presença de catalisador como acetato de manganês ou por oxidação com ar. A ciclohexanona (g), que também pode ser reagente para produção do ácido pela oxidação com ar em presença do catalisador acetato de manganês, pode ser obtida do ciclohexanol (f) em oxidação direta com ar a 600° C na presença de prata.

Rowland Hill [7] estudaram outras rotas de produção do ácido adípico utilizando como fonte primária o acetileno e o formaldeído sobre alta pressão.

Para o uso na produção da poliamida, o ácido adípico deve ter um alto grau de pureza, particularmente livre de traços de ácidos e metais utilizados nas reações de oxidação catalítica. A purificação tem melhor rendimento através da recristalização em água quente.

2.2. Síntese de Hexametilenodiamina (HMD)

O hexametilenodiamina, outro intermediário para produção do Nylon 66 tem considerável atenção em seu método de síntese por apresentar maior custo nas matérias-primas que compõe o polímero. Uma das principais rotas de síntese é baseada no ácido adípico. Esta reação, contudo, caiu em desuso dado o baixo rendimento, desenvolvimento de processos mais econômicos de produção de ADN (via do butadieno e ácido cianídrico) e crescimento do próprio mercado de ácido adípico.

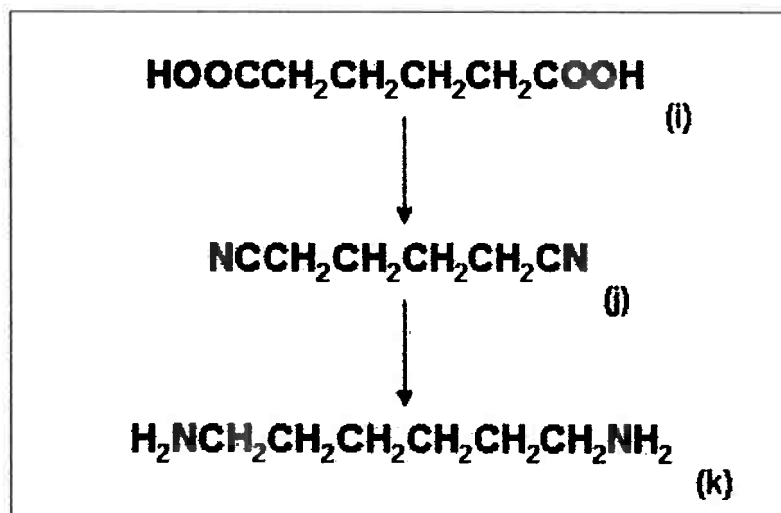


FIGURA 2.2 – Síntese do HMD

Para a síntese iniciada do ácido adípico (i), uma mistura de amônia e o ácido vaporizado passam por um estágio de desidratação podendo utilizar sílica gel ou fosfato de boro em temperaturas próximas a 300 – 375° C. A reação adipamida, que ao perder água forma adiponitrila (j). A adiponitrila obtida em rendimento próximo a 75% é purificada por destilação. A nitrila purificada é então hidrogenada para a obtenção do hexametilenodiamina (k) em processos contínuos ou por batelada. Um considerável excesso de amônia é essencial durante a hidrogenação para minimizar a formação de hexametileno-imina. A diamina é isolada por destilação a vácuo e, como na síntese de ácido adípico, uma alta pureza é necessária.

A síntese desenvolvida pela Du Pont envolve a cloração do butadieno para gerar os isômeros 1,4-dicloro-2-butadieno e 1,2-dicloro-3-butadieno. Os compostos tratados com cianeto de sódio formam o 1,4-diciano-2-buteno que, por hidrogenação catalisada, resulta na formação da adiponitrila, composto intermediário a formação do hexametilenodiamina. Este é um dos processos mais utilizados na América para produção comercial de diaminas.

Devido ao fato da diamina ser sólida a temperatura ambiente e pode reagir com o ar lhe causando coloração amarelada, é frequentemente armazenado em solução de metanol ou água, da qual se prepara o sal Nylon.

2.3. Sal Nylon

Para a produção da poliamida através do HMD e do ácido, os dois reagentes podem ser adicionados ao reator nas quantidades certas. Mas por diversos motivos, entre eles a facilidade de transporte da diamina, que é corrosiva e sofre coloração por influência da oxidação, além da necessidade da boa ponderação das quantidades de reagente, usualmente é produzido o Sal Nylon como matéria-prima para a fabricação do polímero.

Na preparação do sal, uma solução de 60-80% de hexametilenodiamina e 20% de ácido adípico é misturada em metanol efervescido. O sal então é precipitado e isolado do líquido refrigerado por centrifugação, lavado e seco.

Uma alternativa, onde é desejável um transporte em meio líquido, o sal pode ser preparado adicionando os dois componentes em água. Como uma solução aquosa de sal é utilizada no processo de polimerização, este método oferece grandes vantagens, especialmente a ausência de um processo de recuperação de solvente. Porém, como não há um processo de cristalização envolvido, impurezas podem permanecer na solução, obrigando o uso de reagentes de alta pureza.

2.4. Polimerização do Sal Nylon

Na produção do Nylon 66, uma solução aquosa 60% de sal Nylon é "corrida" num reator de aço inoxidável com adição de ácido acético para manutenção da viscosidade. O sistema pressurizado com nitrogênio é aquecido a temperaturas em torno de 250° C. Sobre estas condições, o grupo -CO_2^- do ácido adípico reage com o grupo -NH_3^+ do hexametilenodiamina através da polimerização por condensação (perda de H_2O) para formar a poliamida com peso molécula médio próximo de 10.000-20.000 g/mol.

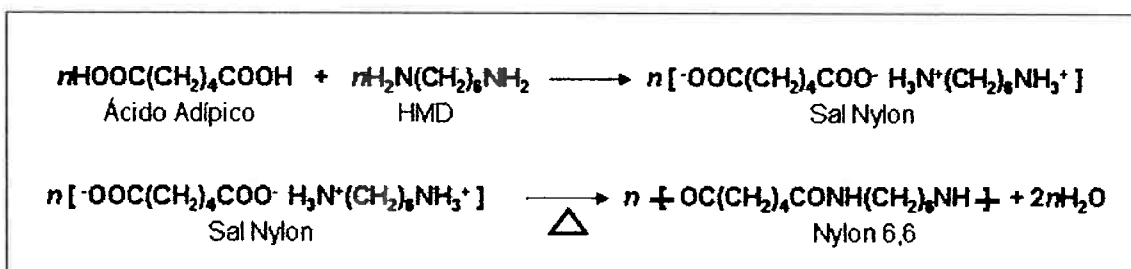


FIGURA 2.4 – Polimerização do Sal Nylon

O polímero formado é então extrudado em longos cabos, resfriados e fragmentados para a formação de "chips". Estes posteriormente são estocados e aguardam o carregamento em máquinas de fiação. Mais raras são as plantas industriais com processo contínuo de fiação, onde não existe a etapa de produção de "chips". Como no caso da Rhodia Poliamida Ltda. – divisão de fios industriais, localizada na cidade de Santo André, é a única no grupo mundial a adotar o sistema contínuo de fiação, que possui um sistema onde após o processo de polimerização, o fundido é encaminhado as feiras que produzem os finos filamentos que formam o produto acabado.

3. PROCESSAMENTO DA POLIAMIDA 66

3.1 Fiação do Nylon 66

O processo de fiação, muito próximo ao método de extrusão utilizado na maioria dos plásticos, consiste basicamente em bombear o polímero fundido através de pequenos orifícios de uma feira. O líquido polimérico desce verticalmente da feira e é solidificado, geralmente em uma coluna de ar, na forma de fios e enrolado em bobinas em velocidade constante.

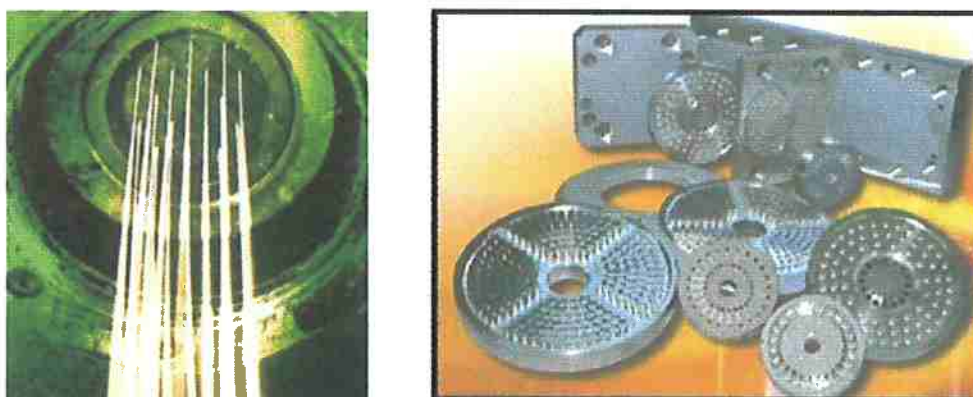


FIGURA 3.1 – Diferentes tipos de feiras.

Neste ponto, o material multifilamento tem aspecto físico próximo ao produto final, mas muito longe das propriedades físicas desejadas. As moléculas lineares da poliamida 66 estão em um estado desorganizado de orientação.

Para se atingir um paralelismo das macromoléculas, que influi profundamente nas propriedades mecânicas do fio, o processo de estiragem a quente (ou a frio) é necessário. Lembrando que o processo se baseia no fato dos fios não estirados podem ser estendidos irreversivelmente por várias vezes até que se consiga um paralelismo suficiente.

É importante lembrar que existe uma reação de oxidação do polímero, o qual dá cor amarelada ao material, sendo necessário uma atmosfera inerte de processamento durante toda fase líquida. Usualmente utiliza-se do gás nitrogênio.

Pouco antes da extrusão, o polímero precisa ficar em seu estado fundido e muitas mudanças podem ocorrer nesta etapa. Por exemplo, a redistribuição de peso molecular, a mudança de peso molecular médio, cristalização e decomposição térmica.

Nota-se que a utilização de nitrogênio remove água do fundido e, sobre estas circunstâncias, uma segunda etapa de polimerização pode ocorrer. Por outro lado, o uso de vapor pode resultar em despolimerização por hidrólise.

A decomposição térmica também leva a formação de cross-linking em muitos polímeros. O fato aumenta a viscosidade do fundido devido à formação de oligômeros e cria uma camada de muita baixa condutividade térmica. Para evitar o entupimento dos elementos filtrantes encontrados antes da fieira e melhorar rendimento do processo, limpezas para retirada deste gel são feitas periodicamente.

Para uma melhor manutenção das propriedades dimensionais do fio, uma bomba de polímero é essencial. Esta deve suportar trabalhos próximos aos 300° C, alta pressão e ter vazão com baixa variação.

Após passar pela bomba de polímero, o fundido flui por camadas de areia contidas em telas de fino "mesh" e corre pelos orifícios da fieira. Para facilitar a troca de fieiras, areia e telas, estes elementos são combinados no que chamamos de "package". A fieira é composta de inúmeros furos de ordem de décimos de milímetros. O tamanho dos canais e diâmetros dos furos deve ser muito bem controlado para assegurar um fluxo igual em cada orifício e a possibilidade de resfriamento igual de cada filamento.

Por estranho que possa parecer, o seção de cada filamento independe do diâmetro dos orifícios da fieira. Sua dependência é função principal do tipo de polímero, da vazão que a bomba trabalha, do número de furos e da velocidade com que o fio é bobinado após a refrigeração.

Filamentos de seção não circular podem ser feitos por furos de diferentes formatos, tomando-se cuidado para que a tensão superficial não

traga de volta o formato circular antes da solidificação. Exemplo: formato trilobal utilizado para fabricação de vestuário.

Logo após a solidificação do fio pela coluna de ar, aplica-se um lubrificante inerte que reduz a formação de eletricidade estática e as interações por atrito ao longo do percurso do fio até ser bobinado.

3.2 Processo de Estiragem

A estiragem de fibras sintéticas é um processo aparentemente simples. O maquinário consiste, essencialmente, de dois pares de rolos aquecidos. O primeiro par alimenta o fio de bobinas vindas do processo de fiação e o segundo par (com velocidade próxima a 4 vezes o primeiro par) estira o fio. O fio estirado é então coletado em uma nova bobina. O aquecimento dos rolos visa uma melhor orientação molecular das fibras. Considerando que uma bobina recém estirada tem uma forte tendência à contração, os suportes saídos deste processo costumam ser de metais.



FIGURA 3.2 – Estiradeira de Laboratório

Durante a estiragem da fibra, as moléculas poliméricas se tornam orientadas na direção do eixo da fibra, e pontes de hidrogênio são formadas entre o oxigênio do grupo carbonila e o hidrogênio do grupo amida de outra cadeia. Como dito antes, os efeitos de orientação da poliamida são dramáticos e resultam no aumento da tenacidade e resistência a tração.

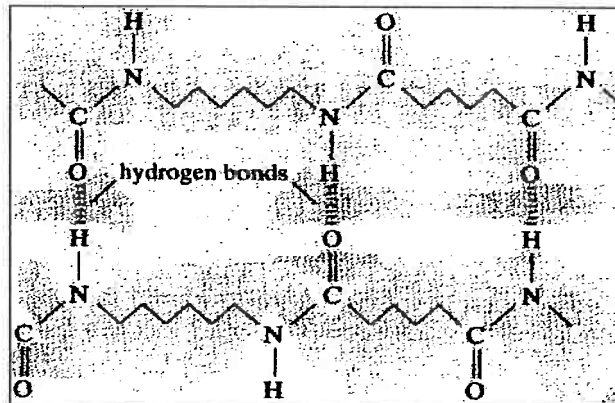


FIGURA 3.3 – Efeito do processo de estiragem.

Com o avanço da tecnologia empregada nas indústrias têxteis, a estiragem de fios evolui para um processo em diversas etapas. Atualmente, vários pares de rolos são utilizados para que uma diferença de velocidades muito bruta não resulte no rompimento do fio causando atrasos na produção.

4. CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS SINTÉTICA

4.1 Determinação de Densidade Linear (Título)

Uma caracterização tanto física como comercial dos fios é sua densidade linear, comumente chamada de título. Sua definição é simples e indica a massa do material por unidade de comprimento (unidade: 1tex = 1g/1.000m).

Para a determinação do título de um fio, o material é enrolado sob pequenas tensões (próxima a 0,5cN/tex) em comprimento estipulado. Pesa-se então a amostra para chegarmos a razão de massa por comprimento.

A unidade de medida que utilizaremos para caracterizar a densidade da poliamida 66 é o dtex (decitex), derivada do tex e equivalente a 1g/10.000m.

4.2 Análise de Limpeza Têxtil

Este ensaio visa a identificação de defeitos ao longo do fio. O fio sob pequenas tensões é passado por um equipamento próprio e sensível a variações de diâmetro. Nós, fios rompidos e alongados para fora do feixe são contabilizados para determinado comprimento.

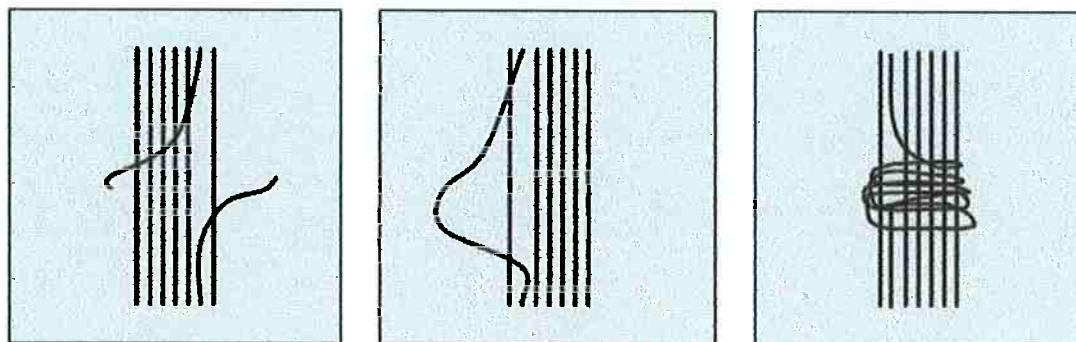


FIGURA 4.2 – Defeitos de Limpeza Têxtil.

4.3 Medida da Seção Transversal

Para fibras cilíndricas, a técnica é simples e envolve a utilização de microscópios e escala dimensional adaptada ao aparelho. Se a densidade da fibra é conhecida junto com seu título, a dimensão transversal pode ser facilmente calculada.

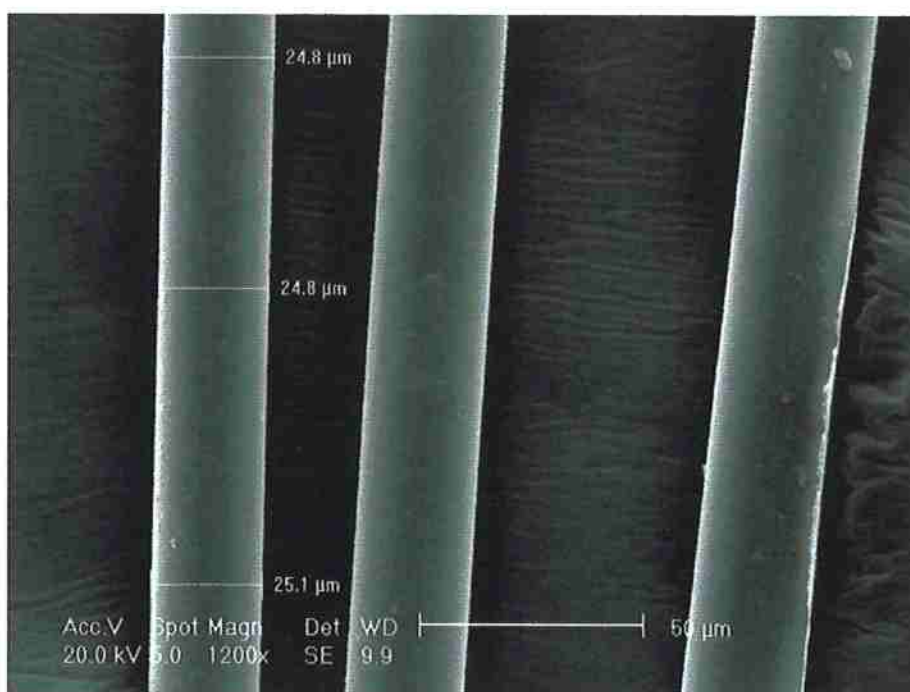


FIGURA 4.3 – Microscopia de fibra de poliamida 66.

4.4 Medida de Densidade Volumétrica

A massa de uma amostra é facilmente determinada pela sua pesagem em balança, porém a determinação do volume de fibras envolve certas dificuldades experimentais.

A medida de volume, conseqüentemente da densidade, depende da imersão da fibra e envolvimento completo do líquido ao seu redor. Em geral, os

melhores valores são obtidos com líquidos orgânicos como nitrobenzeno, tolueno, benzeno, etc.

Valores típicos de densidade e volume específico de fibras secas e a 65% de umidade relativa são dados na tabela X.X.

Fibre	Density (g/cm ³ , Mg/m ³)		Specific volume (cm ³ /g)	
	Dry	65% r.h.	Dry	65% r.h.
Cotton (lumen filled)	1.55	1.52	0.64	0.66
Viscose rayon	1.52	1.49	0.66	0.67
Secondary acetate, triacetate	1.31	1.32	0.76	0.76
Wool	1.30	1.31	0.77	0.76
Silk	1.34	1.34	0.75	0.75
Casein	1.30	1.30	0.77	0.77
Nylon 6.6, nylon 6	1.14	1.14	0.88	0.88
Terylene (and other polyester fibres)	1.39	1.39	0.72	0.72
Orlon (and other acrylic fibres)	1.19	1.19	0.84	0.84
Polypropylene	0.91		1.09	
Polyethylene, low-density	0.92		1.09	
Polyethylene, high-density	0.95		1.05	
Dynel (modacrylic)	1.29	1.29	0.78	0.78
Teklan (modacrylic)	1.34		0.75	
Polyvinyl chloride	1.4		0.71	
Polytetrafluoroethylene	2.2		0.45	
Glass	2.5	2.5	0.40	0.40

TABELA 4.4 – Densidade características de fibras.

4.5 Absorção de água

A umidade absoluta, h , da atmosfera é definida como a massa de água por unidade de volume do ar. Mas o termo mais conveniente, entretanto, é a umidade relativa H , dada por:

$$H = h/h_s \times 100\%$$

onde h_s é a umidade absoluta do ar saturado na mesma temperatura.

Quando uma fibra é colocada sob atmosfera, inicia-se o processo de absorção de água, ou perda de água em determinada taxa até que se atinja o equilíbrio.

O método gravimétrico [6] é base para medida de ganho, ou perda, de água. A amostra é pesada, seca e pesada novamente. A diferença de massa corresponde à umidade perdida. Não há dificuldade envolvida na primeira pesagem, porém a determinação da amostra seca envolve certas dificuldades.

Para obter um resultado preciso, a amostra deve ser exposta ao ambiente fechado contendo um eficiente agente secante em temperatura ambiente. Este método tem a desvantagem de ser extremamente lento. Como exemplo, Morton & Heartle [10] definem um período mínimo de quatro semanas para o tratamento completo de fibras de algodão.

O método usual para secagem da amostra utiliza estufas a 110°C. O aumento da temperatura aumenta consideravelmente a solubilidade da água no ar e diminui o tempo de ensaio. Entretanto, a umidade relativa não é nula e deixa um erro inerente ao experimento.

4.6. Testes Mecânicos

O comportamento mecânico das fibras têxteis – a resposta do material durante a aplicação de forças e deformação – é provavelmente a característica mais importante tecnicamente.

Para a padronização dos testes em torno de normas, estes são realizados sob deformação em taxas constantes. A análise da curva característica Tensão X Deformação nos mostra importantes informações sobre o comportamento da fibra:

- Módulo de Young (ou módulo de elasticidade).
- Tenacidade (tensão necessária para a quebra da fibra).
- Alongamento (máxima deformação até a quebra).

Os ensaios são executados com o auxílio de dinamômetros automatizados. Define-se a taxa de deformação enquanto é acompanhada a tensão (ou tração) necessária para tal resposta.

4.7 Recuperação Elástica

A extensão permanente de fibras quando estas são deformadas é importante propriedade, principalmente nos casos onde sua aplicação envolve ciclos repetidos de carga como no caso de pneus.

A recuperação elástica (seu comportamento depois de removidas as tensões aplicadas) é definida pela a ASTM como a tendência da amostra de recuperar suas dimensões originais.

Seu cálculo é realizado pela razão entre o comprimento recuperado após a extensão e a extensão total que a amostra foi submetida.

$$\text{Recuperação elástica} = \frac{\text{comprimento recuperado}}{\text{extensão total}}$$

Claramente, este comportamento tem grande influência sobre o tempo de permanência da tensão aplicada antes da sua retirada. E demonstra que este é um caso especial do fenômeno de histerese.

O nylon apresenta a melhor recuperação elástica dentre as principais fibras têxteis. Mesmo próximo ao ponto de ruptura, sua recuperação fica em torno de 70%. Isto mostra a superioridade desta fibra em resistir a danos permanentes.

5. ANÁLISE DA POLIAMIDA 66

5.1 Coleta de Amostra

As amostras analisadas neste trabalho são fabricadas em poliamida fornecida pela empresa Rhodia Poliamida Ltda. O produto é designado como Industrial Yarn 1880/280, sendo que cada amostra é um fio composto por 280 filamentos (ou fibras). Durante a coleta, também foram extraídos os seguintes dados:

Amostras 1 a 4:

- Data da coleta: 19/06/2007.
- Hora da coleta: 11h00min.
- Umidade Relativa do Ar: 62,9%.
- Temperatura Ambiente: 22,2°C.

Amostras 5 a 8:

- Data da coleta: 22/06/2007.
- Hora da coleta: 09h00min.
- Umidade Relativa do Ar: 61,5%.
- Temperatura Ambiente: 22,0°C.

5.2 Determinação de Título

Para a determinação da densidade linear (título do fio), utiliza-se um tambor com perímetro de $1,000 \pm 0,004\text{m}$ associado a um contador de giro. Este tambor ainda conta com motor elétrico de baixa rotação e parada automática após uma quantidade de voltas programadas.

As amostras são desenroladas das bobinas e 100m são coletados no tambor a medida que este gira. Ao final cada amostra é pesada em balança analítica com precisão de 0,005g para o cálculo do título através da fórmula a seguir:

$$TÍTULO = (10.000m/L) dtex,$$

sendo $1dtex = 1g/10.000m$

Para as condições de ensaio, cada amostras permaneceu em repouso por 2 horas, em ambiente controlado à (20 ± 2) °C e umidade relativa (65 ± 4) %.

Os resultados estão apresentados na tabela 5.2.

Número da Amostra	Peso (g)	Título (dtex)
1	19,298	1930
2	19,292	1929
3	19,552	1955
4	19,598	1960
5	19,544	1954
6	19,539	1954
7	19,522	1952
8	19,441	1944

TABELA 5.2 - Determinação de Título

5.3 Ensaio Dinamométrico

Para o experimento em questão, foi utilizado o dinamômetro modelo 4465 fabricado pela Instron Ltda. com capacidade de carga de 500N.

As amostras permaneceram em repouso por 2 horas, em ambiente controlado à (20 ± 2) °C e umidade relativa (65 ± 4) %.

Após o decorrer do intervalo, cada uma das 8 amostras, submetidas ao teste de determinação de título, é prendida às garras do aparelho e submetida ao ensaio sob as seguintes condições:

- Comprimento inicial: (500 ± 3) mm
- Pré-tensão inicial: 0,005cN
- Velocidade de deformação constante: 500m/min

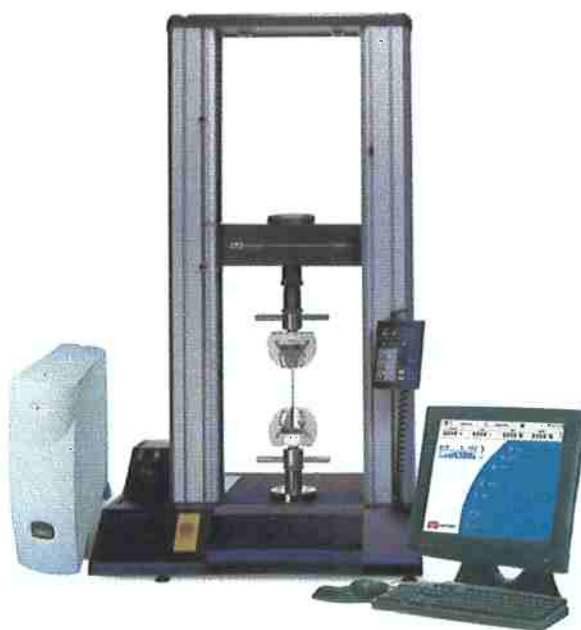


FIGURA 5.3 – Dinamômetro Instron 4465

Através do software que acompanha o aparelho, são registrados os pontos de 36N, 45N, 66N, 88N e a Tensão de Ruptura com as respectivas deformações em percentagem.

O cálculo da tenacidade é feito com o auxílio da seguinte expressão:

$$\text{Tenacidade} = \frac{\text{Tensão de Ruptura (cN)}}{\text{Título (tex)}}$$

Cinco ensaios foram repetidos para cada amostra. O respectivo gráfico e o cálculo da tenacidade são construídos com os valores médios.

AMOSTRA 1 - 1930 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	178,1	5,926	6,779	8,498	9,854	11,132	22,08
2	177,3	5,887	6,741	8,459	9,812	11,089	19,50
3	172,8	5,980	6,835	8,552	9,907	11,193	18,83
4	169,9	5,992	6,842	8,556	9,914	11,216	19,00
5	171,4	6,004	6,853	8,562	9,913	11,195	18,58
MÉDIA	173,9	5,958	6,810	8,525	9,880	11,165	19,60

TABELA 5.3.1 – Ensaio dinamométrico da Amostra 1.

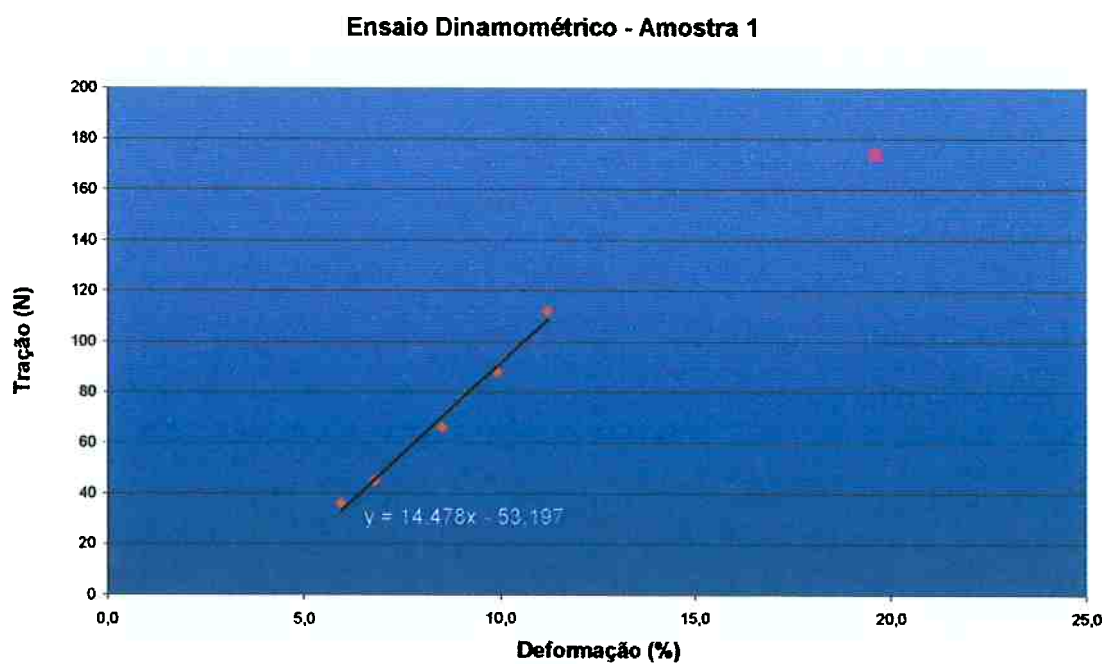


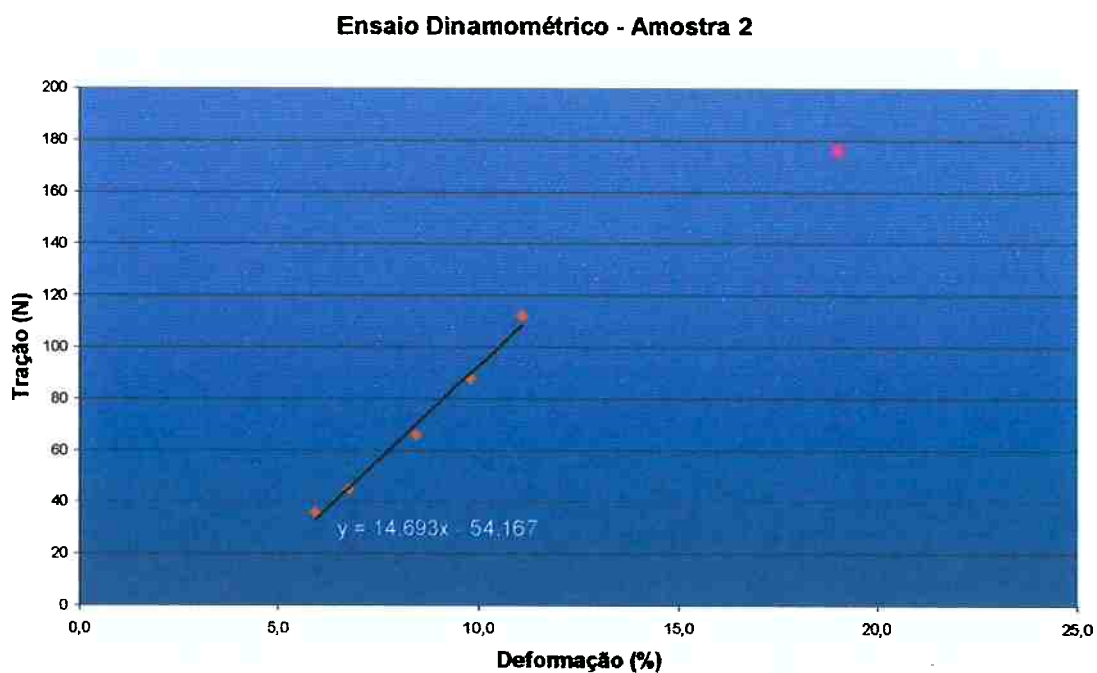
FIGURA 5.3.1 – Ensaio dinamométrico da amostra 1.

Tenacidade da amostra 1: 0,090cN/tex

AMOSTRA 2 - 1929 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	175,7	5,936	6,775	8,470	9,808	11,081	19,00
2	175,5	5,878	6,718	8,409	9,740	11,009	19,17
3	173,5	5,922	6,762	8,450	9,783	11,045	18,42
4	176,4	5,987	6,817	8,490	9,809	11,059	18,82
5	178,8	5,962	6,803	8,499	9,936	11,101	19,67
MÉDIA	176,0	5,937	6,775	8,464	9,815	11,059	19,02

TABELA 5.3.2 – Ensaio dinamométrico da amostra 2.



Tenacidade da amostra 2: 0,091cN/tex

AMOSTRA 3 - 1955 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	170,3	6,093	6,935	8,632	9,967	11,231	17,50
2	174,8	6,250	7,102	8,819	10,174	11,458	19,58
3	176,6	6,085	6,927	8,620	9,956	11,220	19,25
4	175,4	6,116	6,957	8,654	9,992	11,258	18,92
5	176,7	6,016	6,858	8,548	9,879	11,139	19,08
MÉDIA	174,8	6,112	6,956	8,655	9,994	11,261	18,87

TABELA 5.3.3 – Ensaio dinamométrico da amostra 3.

Ensaio Dinamétrico - Amostra 3

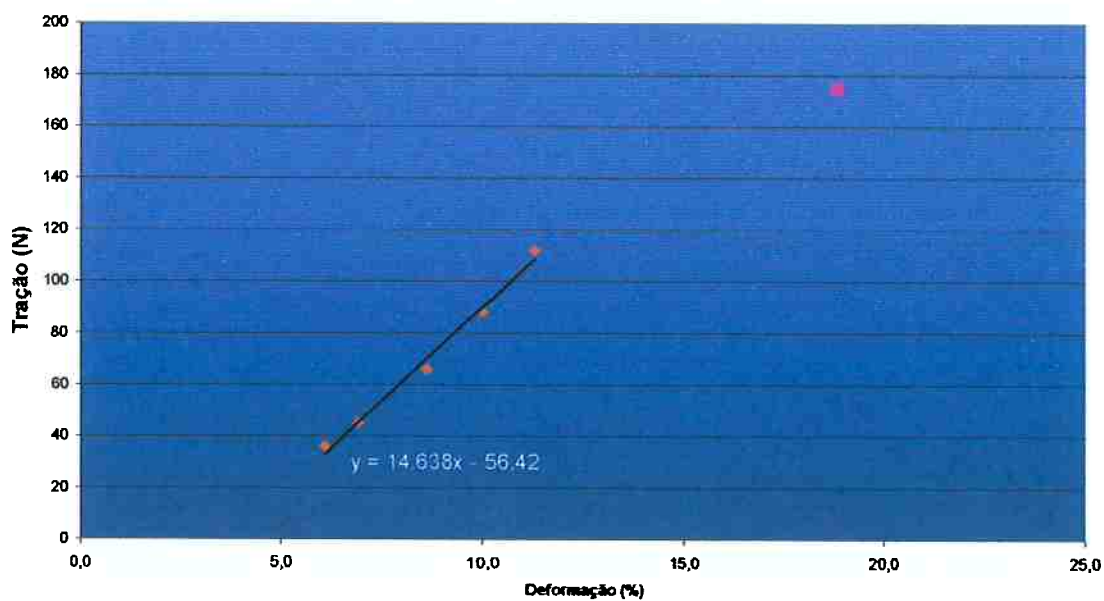


FIGURA 5.3.3 – Ensaio dinamométrico da amostra 3.

Tenacidade da amostra 3: 0,089cN/tex

AMOSTRA 4 - 1960 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	161,7	6,310	7,166	8,895	10,279	11,650	18,92
2	163,5	6,401	7,256	8,992	10,393	11,785	19,25
3	163,6	6,317	7,165	8,882	10,258	11,601	18,83
4	163,3	6,246	7,084	8,778	10,133	11,456	18,42
5	163,4	6,277	7,119	8,826	10,194	11,530	18,33
MÉDIA	163,1	6,310	7,158	8,875	10,251	11,604	18,75

TABELA 5.3.4 – Ensaio dinamométrico da amostra 4.

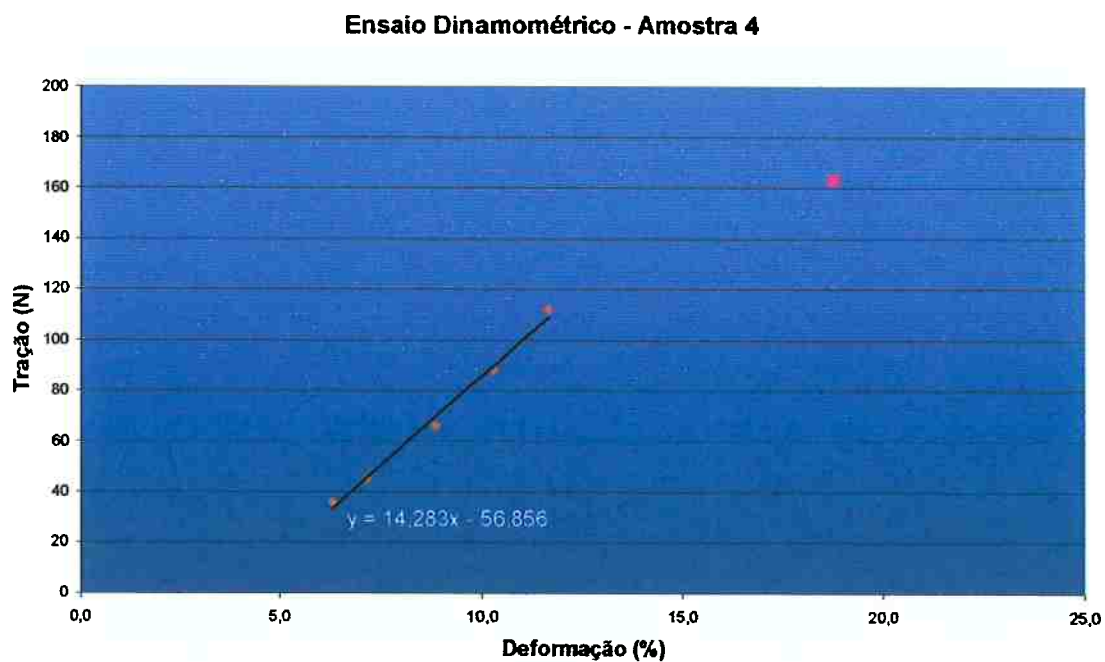


FIGURA 5.3.4 – Ensaio dinamométrico da amostra 4.

Tenacidade da amostra 4: 0,083cN/tex

AMOSTRA 5 - 1954 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	162,7	6,123	6,966	8,677	10,036	11,354	18,22
2	161,5	6,216	7,059	8,777	10,150	11,482	18,05
3	165,1	6,281	7,164	8,876	10,264	11,627	19,69
4	162,1	6,291	7,141	8,878	10,268	11,639	19,15
5	163,9	6,276	7,130	8,874	10,271	11,649	19,71
MÉDIA	163,1	6,237	7,092	8,816	10,198	11,550	18,96

TABELA 5.3.5 – Ensaio dinamométrico da amostra 5.

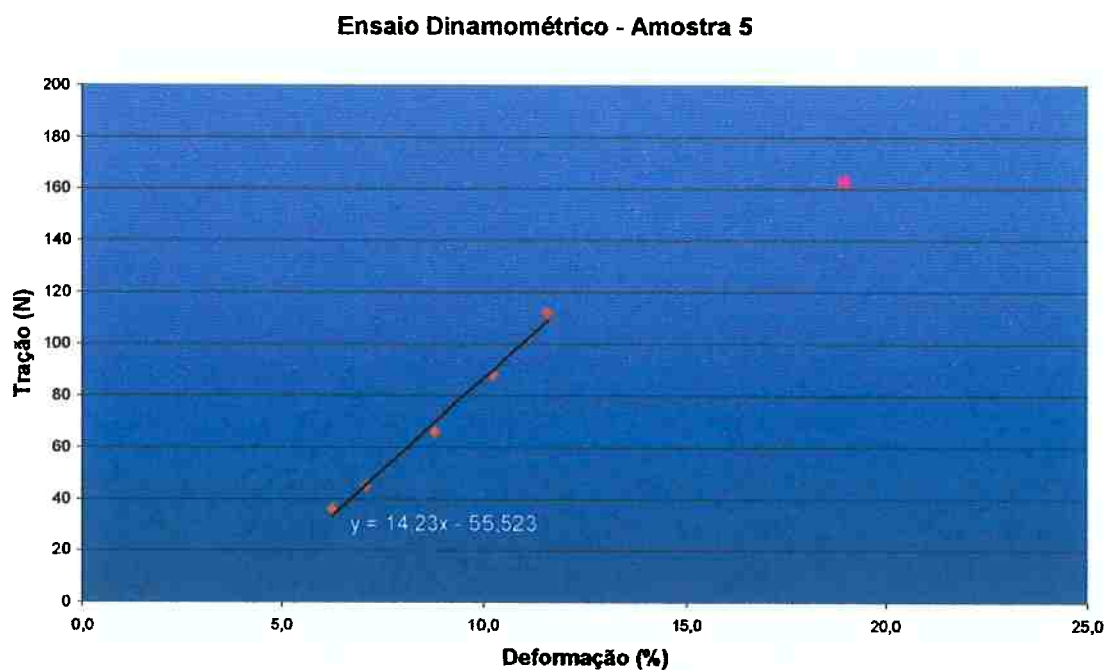


FIGURA 5.3.5 - Ensaio dinamométrico da amostra 5.

Tenacidade da amostra 5: 0,083cN/tex

AMOSTRA 6 - 1954 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	171,5	6,295	7,141	8,861	10,229	11,546	19,97
2	170,3	6,317	7,155	8,862	10,220	11,524	20,06
3	172,9	9,178	7,018	8,720	10,069	11,355	19,47
4	171,9	6,229	7,066	8,764	10,113	11,407	20,36
5	172,0	6,315	7,159	8,865	10,213	11,495	19,60
MÉDIA	171,7	6,867	7,108	8,814	10,169	11,465	19,89

TABELA 5.3.6. – Ensaio dinamométrico da amostra 6.

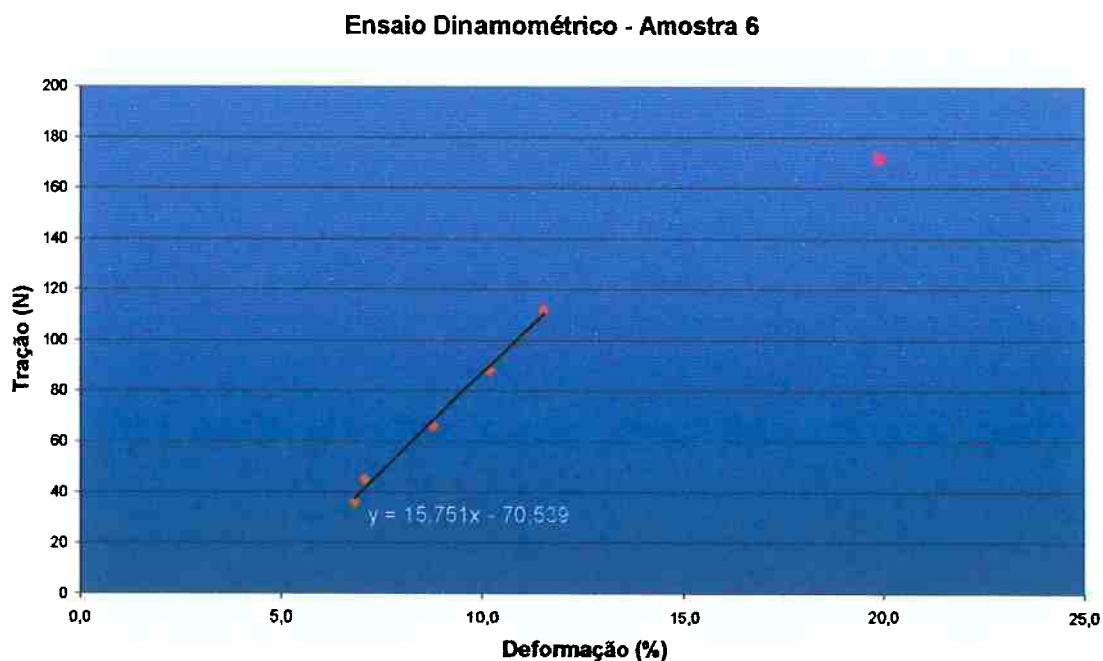


FIGURA 5.3.6 – Ensaio dinamométrico da amostra 6.

Tenacidade da amostra 6: 0,088cN/tex

AMOSTRA 7 - 1952 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	174,6	6,209	7,056	8,766	10,111	11,386	19,88
2	173,1	6,083	6,927	8,629	9,967	11,227	18,18
3	173,3	6,303	7,151	8,860	10,204	11,475	19,57
4	172,7	6,296	7,138	8,843	10,187	11,464	18,81
5	174,1	6,227	7,075	8,791	10,146	11,431	19,24
MÉDIA	174,1	6,224	7,069	8,778	10,123	11,397	19,14

TABELA 5.3.7 - Ensaio dinamométrico da amostra 7.

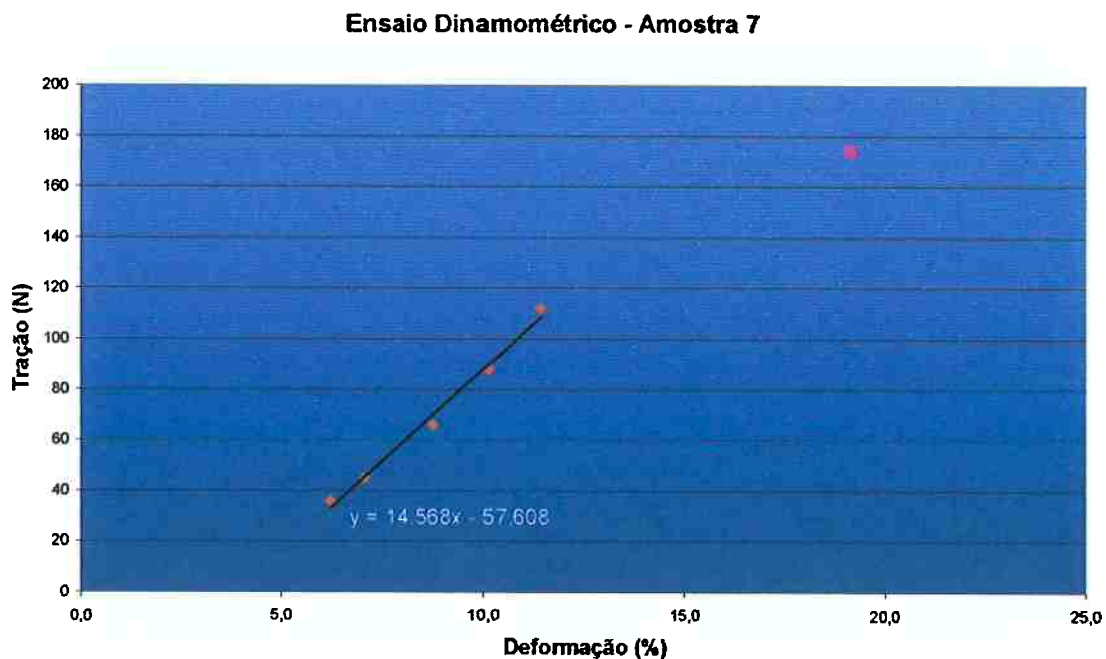


FIGURA 5.3.7 - Ensaio dinamométrico da amostra 7.

Tenacidade da amostra 7: 0,089cN/tex

AMOSTRA 8 - 1944 DTEX

Ensaio	Tração de Ruptura (N)	Alongamento em 36N (%)	Alongamento em 45N (%)	Alongamento em 66N (%)	Alongamento em 88N (%)	Alongamento em 112N (%)	Alongamento na Ruptura (%)
1	173,7	6,071	6,918	8,625	9,969	11,235	18,59
2	174,7	6,128	6,970	8,670	10,010	11,267	18,84
3	174,3	6,146	6,991	8,700	10,049	11,326	19,14
4	173,0	6,141	6,980	8,678	10,018	11,288	19,05
5	174,6	6,122	6,958	8,652	9,991	11,256	18,96
MÉDIA	174,1	6,122	6,963	8,665	10,007	11,274	18,92

TABELA 5.3.8 - Ensaio dinamométrico da amostra 8.

Ensaio Dinamométrico - Amostra 8

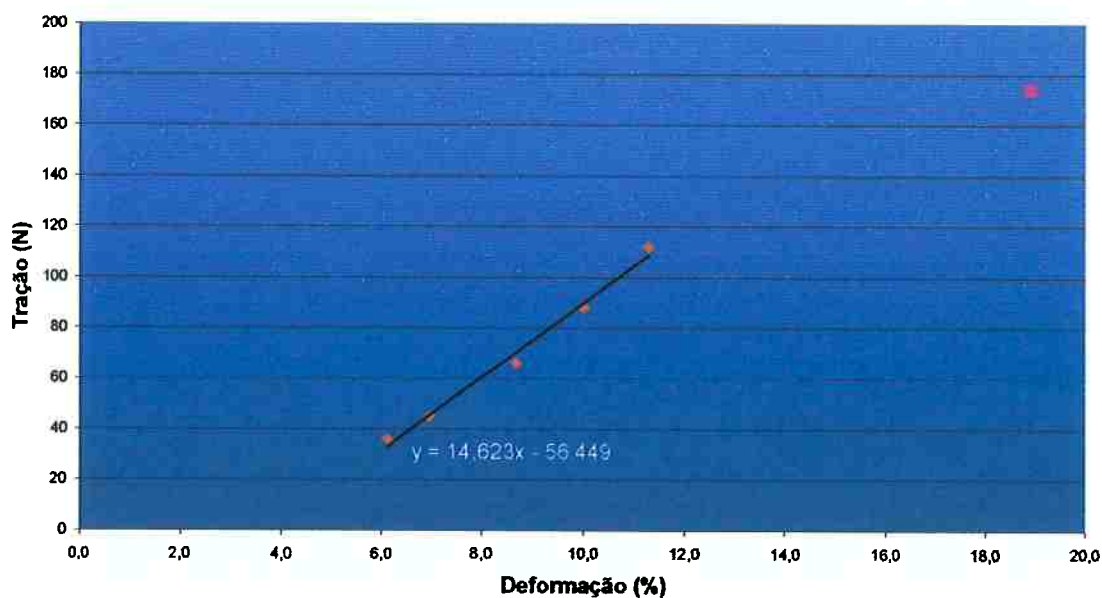


FIGURA 5.3.8 - Ensaio dinamométrico da amostra 8.

Tenacidade da amostra 8: 0,090cN/tex.

5.4 Microscopia Eletrônica de Fibras

A análise por microscopia foi realizada no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL – 30. O equipamento conta com microssonda EDAX para análise espectrométrica de Raios X e câmera EBSD para difração de elétrons retro-espalhados

A análise tem como objetivo a visualização de falhas do processo de fiação como filamentos com diâmetro demasiadamente pequeno, deformações e inclusões.

É comum a existência de inclusões resultantes da carbonização dos oligômeros durante o processo de polimerização. A formação destes deve-se ao gel formado indevidamente é acumulado nos reatores, tubulações, evaporadores e feiras. O desprendimento ocasional de pequenos fragmentos, capazes de atravessar os elementos filtrantes existentes no “package”, são extrudados e compõe o defeito conhecido popularmente como “ponto preto”. As inclusões são responsáveis, também, por diminuir a vida útil do “package” e causar a manutenção programada de equipamentos em intervalos menores.

Para o experimento, as amostras foram recobertas com ouro e colocadas sob vácuo no microscópio.

A figura 5.4.1 mostra as fibras de poliamida por duas técnicas distintas: microscopia eletrônica por elétrons retro-espalhados (BSE) e por elétrons secundários (SE).

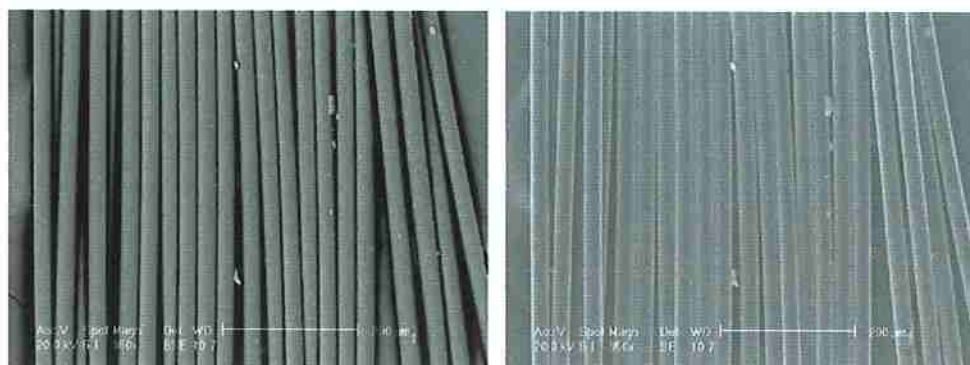


FIGURA 5.4.1 – Feixe de fibras de poliamida 66.

As Figuras 5.4.2-5.4.5 foram obtidas por microscopia de elétrons secundários e determinam o diâmetro de diversas seções das fibras de poliamida na amostra 4.

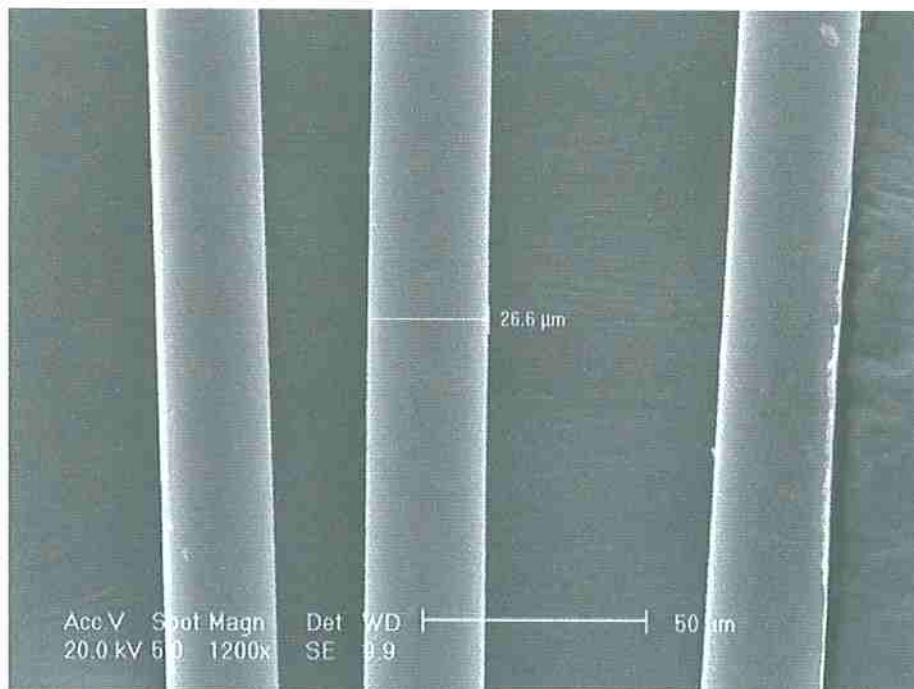


FIGURA 5.4.2 – Diâmetro de fibra da amostra 4.

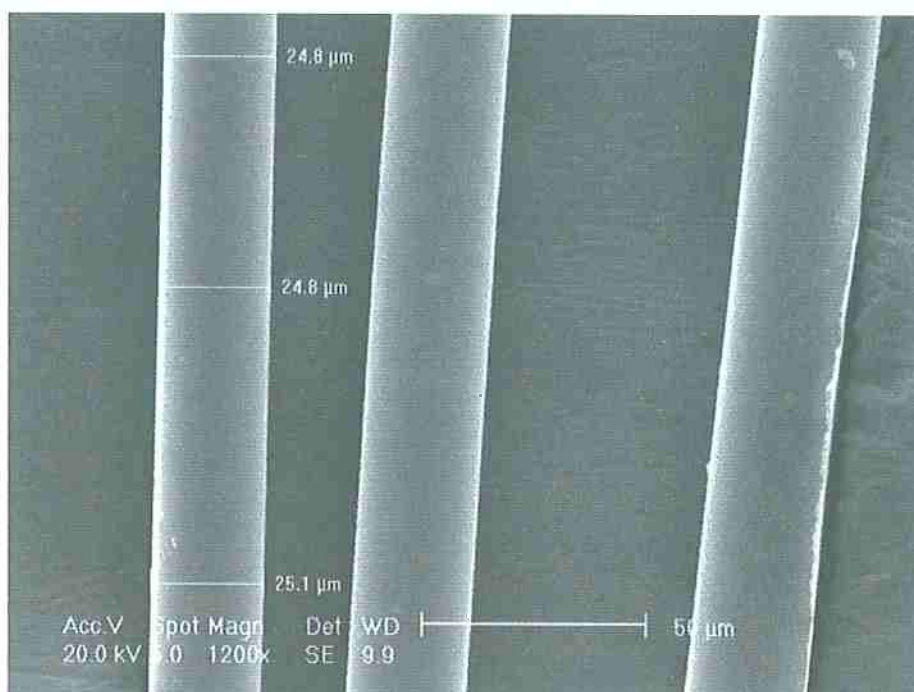


FIGURA 5.4.3 – Diâmetro de fibra da amostra 4



FIGURA 5.4.4 – Diâmetro de fibra da amostra 4



FIGURA 5.4.5 – Diâmetro de fibra da amostra 4

A microscopia eletrônica permite a identificação de diferentes defeitos nas fibras de poliamida. As figuras 5.4.6-5.4.9 trazem a imagem destes defeitos, particularmente, encontrados na amostra 2.

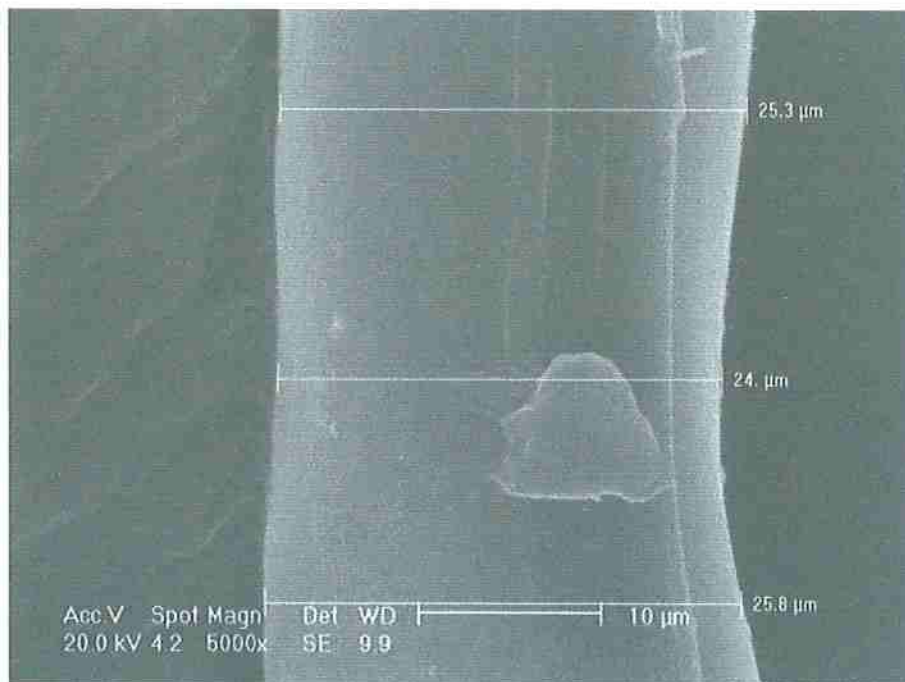


FIGURA 5.4.6 – Variação de diâmetro da amostra 2.

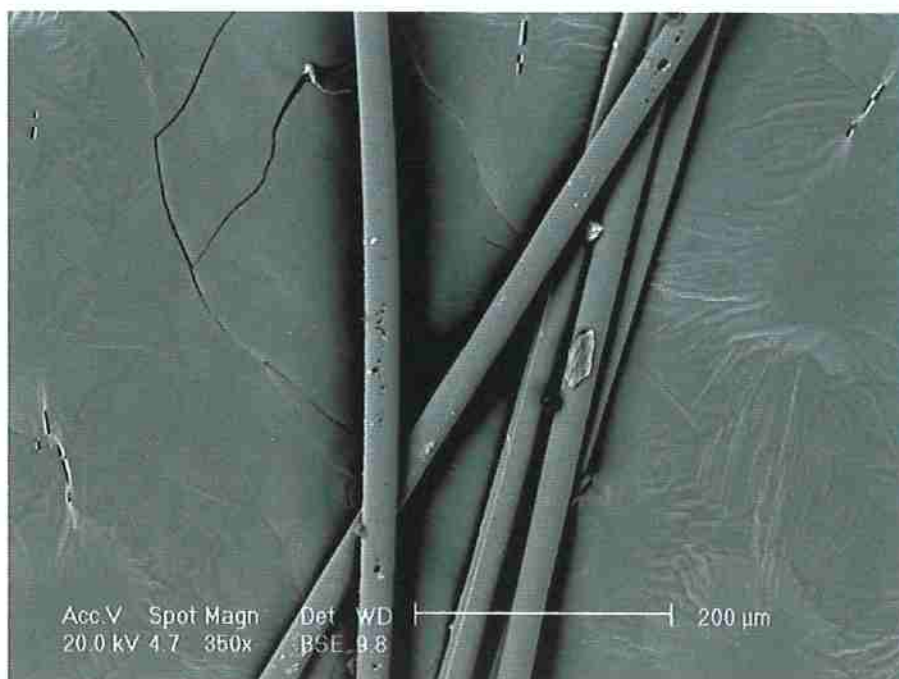


FIGURA 5.4.7 – Variação de diâmetro da amostra 2.

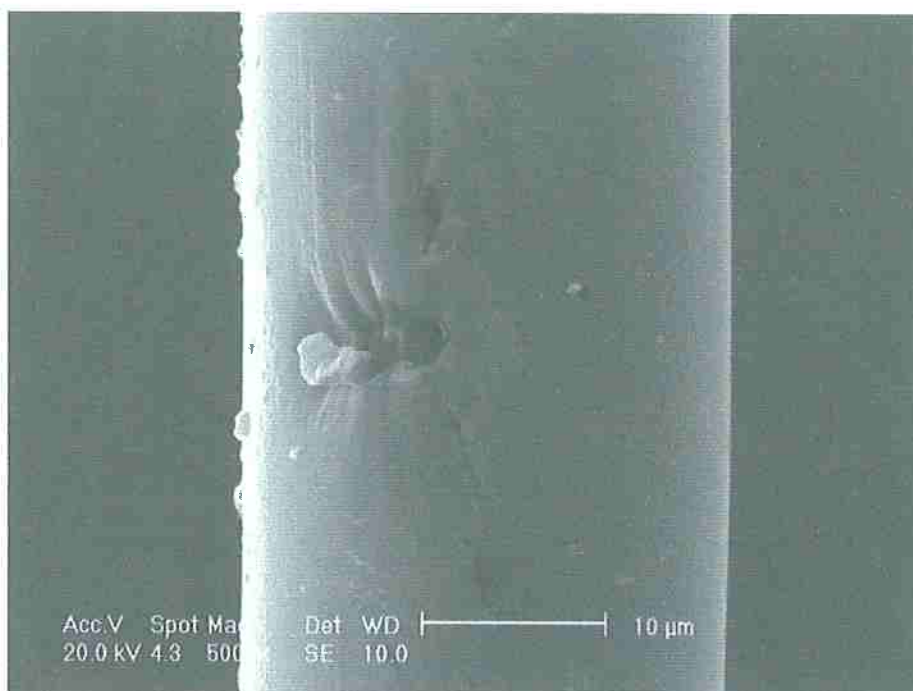


FIGURA 5.4.8 – Inclusão em fibra na amostra 2.

Um melhor estudo das inclusões é feito através da microanálise espectrométrica do defeito apresentado na figura 5.4.9. A espectrometria da matriz (poliamida 66) é comparada com a da inclusão – figuras 5.4.10 e 5.4.11, respectivamente.

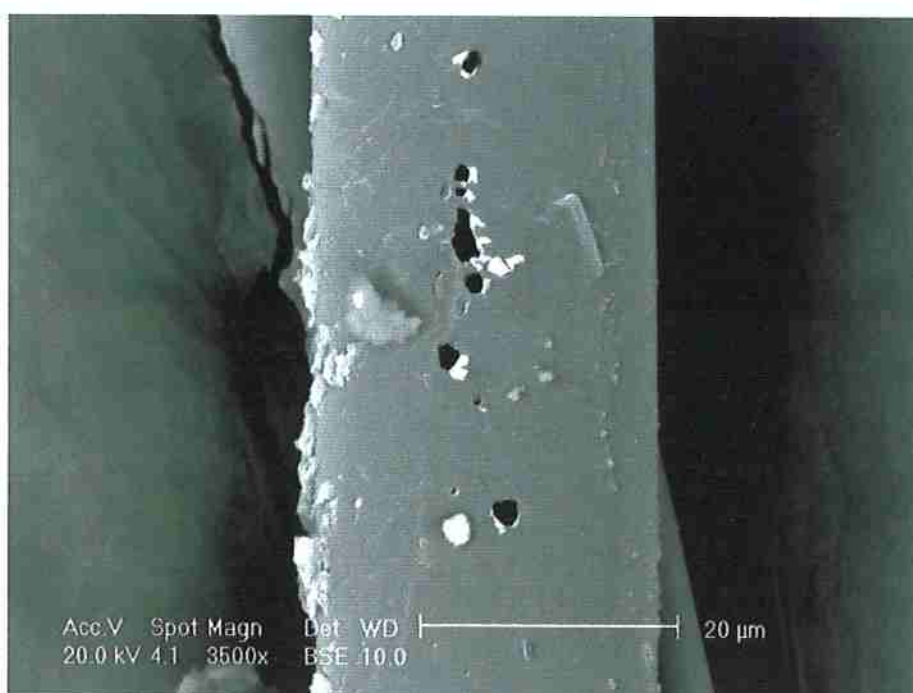


FIGURA 5.4.9 – Inclusão em fibra na amostra 2.

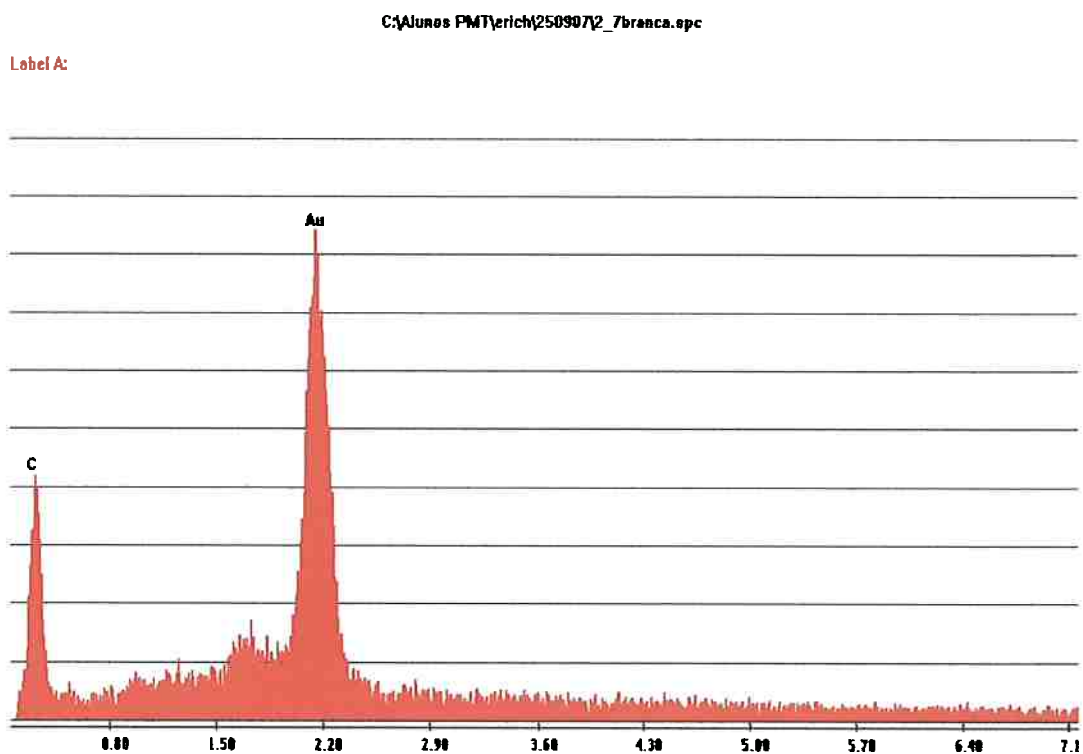


FIGURA 5.4.10 – Espectrometria da poliamida 66, amostra 2.

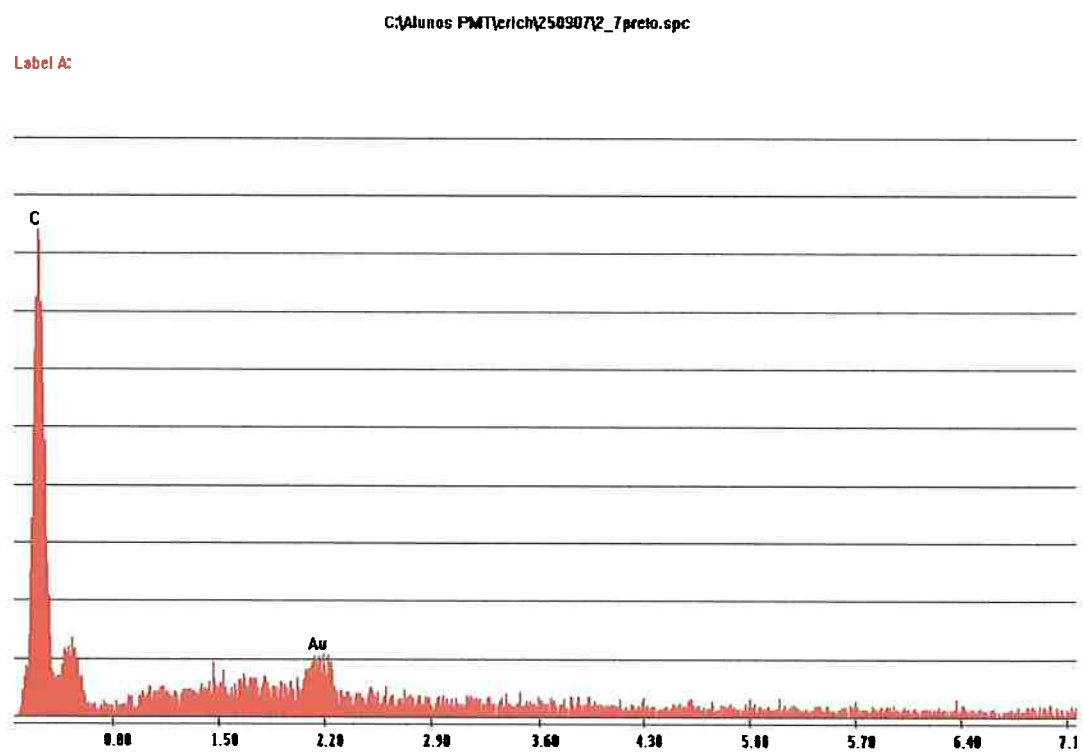


FIGURA 5.4.11 – Espectrometria de inclusão na amostra 2.

6. CONCLUSÕES SOBRE O EXPERIMENTO

Ao analisarmos os ensaios dinamométricos, notamos que as curvas apresentadas nos primeiros pontos de deformação têm seu coeficiente angular aumentado. Isso determina o aumento do módulo de Young (E), definido como a razão da tensão pela deformação na zona de comportamento elástico. Fato bastante coerente, já que o ensaio é um processo de estiragem e alinhamento das macromoléculas da poliamida. Assim, uma maior orientação das cadeias poliméricas produz uma maior resistência à deformação (tenacidade) e a quebra do fio.

A figura 5.5.1 traz o gráfico ampliado do comportamento médio de cada amostra na zona elástica.

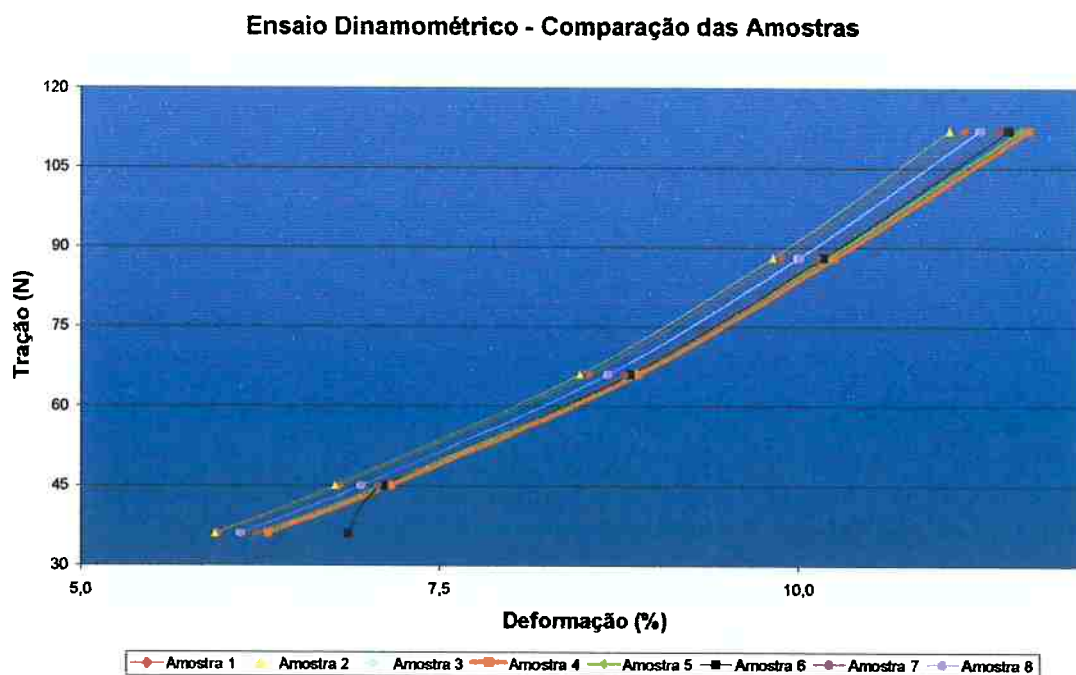


FIGURA 5.5.1 – Ensaio dinamométrico; comparação de amostras.

A figura 5.5.2 visualiza os pontos de ruptura das diferentes amostras. Ao notarmos os pontos com menor resistência à tração no momento da ruptura, associamos estes à figura 5.5.1. Conclui-se novamente que os as

fibras com maior alongamento sob mesma quantidade de tração (menor orientação molecular) são também as fibras com menor resistência à tração no momento da ruptura.

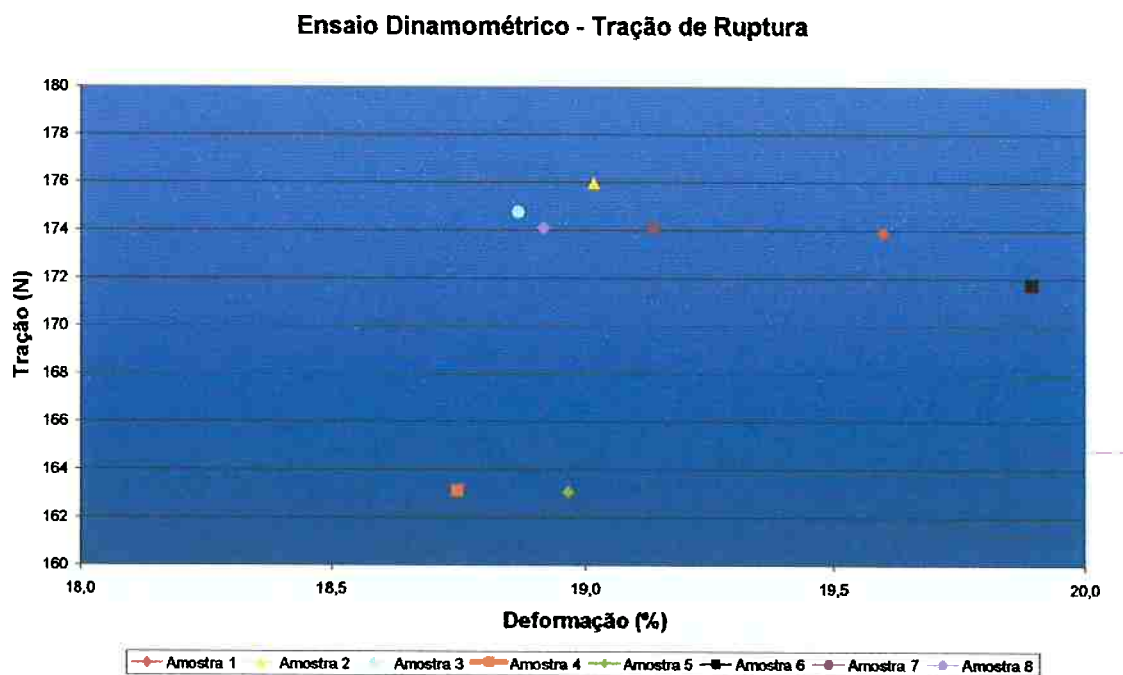


FIGURA 5.5.2 – Tração durante a ruptura.

O estudo para caracterizar as inclusões foi executado através da espectrometria da fibra da poliamida e da inclusão. No primeiro caso, notam-se picos de carbono devido ao composto polimérico e picos de ouro, consequência da deposição do metal sobre a fibra.

Entretanto, nota-se a presença do elemento carbono em maior concentração na análise da inclusão – Figura 5.4.11. Fato esperado, pois o defeito em estudo resulta da carbonização de oligômeros formados no processo de polimerização da poliamida 66.

Ao compararmos as análises microscópicas, identificamos que a amostra 2, embora apresente maior quantidade de defeitos em relação à amostra 4, também apresenta a maior tenacidade. O fato de encontrarmos pequenos defeitos em cada fibra, num universo de 280 filamentos que compõe o fio, não traz influência significativa nas propriedades mecânicas.

O mesmo pode-se dizer sobre a densidade linear. A tenacidade do fio e resistência a quebra esta sob forte influência do arranjo molecular, mas pouco influenciado pelo título.

7. Sugestões para próximos trabalhos

Como vimos neste trabalho, o grau de cristalinidade e orientação molecular é fator importante nas propriedades mecânicas finais da poliamida 66. Para tanto, sugere-se o estudo aprofundado das relações de organização macromolecular e as características dinamométricas dos fios.

Não foi abordada neste trabalho a influência das condições de processo nas características físicas do polímero. Abre-se assim um tema para otimização de processo.

8. Referências Bibliográficas

- [1] AVERRET, R. D. & REALFF, M. L. **Mechanical Behavior of nylon 66 fiber under monotonic and cyclic load.** Composite Science and Technology v.66, 2006. p. 1671-1681.
- [2] BROWN, W. H. **Introduction to Organic Chemistry.** 2nd ed. Orlando: Saunders College Publishing. p 420-422.
- [3] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering An Introduction.** 5th ed. Salt Lake City: John Wiley & Son, Inc. p.496-507.
- [4] MANO, E. B & MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros.** 2^a ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher Ltda. p. 107-119.
- [5] MORTON, W. E. & HEARLE, W. S. **Physical Properties of Textile Fibres.** 2nd ed. London: The Textile Institute and Butterworth & Co, 1975. p.124-134, p. 154-156, p. 159-165, p. 265-275, p. 322-329.
- [6] POPOVIC, B. JOVANAVIC, R. DZUNUZOVIC, E. & JOCIC. D. **Structural Changes and Ageing of PA66 Textured Yarn.** Macromolecular Materials and Engineering, 2005. p143-148.
- [7] ROWLAND, Hill. **Fibres from synthetic polymers.** 1st ed. Manchester: Elsevier Publishing Company. p.118-127, p.363-377, p. 414-343.
- [8] VASANTHAN, N., KOTEK, R., JUNG, D. W., SHIN, D. & TONELLI, A. **Lewis acid-base complexation of polyamide 66 to control hydrogen bonding, extensibility and cristanillity.** Polymer v.45, 2004. p. 4077-4085.
- [9] **A short history of manufactured fibers.** Disponível em: <<http://www.fibersource.com>>. Acesso em 18 de dezembro de 2007.