

Vera L. Lourenço, Margarete F.P. Azevedo (AQI)
Antônio P. Del'Arco (AMR)

Centro Técnico Aeroespacial/IAE - São José dos Campos/SP

ABSTRACT

Polyacrylonitrile fibers (CTA and Courtaulds) were analysed by Thermomechanical Analysis (TMA). The effect of thermal treatments over the thermomechanical behavior of the fiber Courtaulds as well as the dimensional constraint imposed during such treatment were evaluated. The results show the fibers have a different thermomechanical behavior and the fiber Courtaulds had a more stabilized structure.

INTRODUÇÃO

A Análise Termomeicânica (TMA) é muito útil no estudo e caracterização de fibras pois as variáveis operacionais em TMA, tempo, temperatura, atmosfera e carga aplicada, estão intimamente relacionadas às condições de processamento de fibra¹.

Fibras de Carbono (FC) são utilizadas em materiais compostos estruturais de alto desempenho. No Brasil estudos estão sendo realizados no sentido de obtenção de tecnologia nacional para a fabricação de FC a partir de copolímeros de Poliacrilonitrila (PAN), muito utilizada mundialmente. Após a fiação, a fibra é estirada e submetida a secagem, que é seguida das etapas de pré-oxidação, ciclização (acima de 200°C) e carbonização (acima de 1000°C)². A fibra PAN nacional, embora tenha propriedades mecânicas semelhante à fibra importada, fornece uma fibra de carbono com propriedades mecânicas inferiores.

Este trabalho faz parte de um estudo de caracterização de estrutura e propriedades das fibras nacionais, visando esclarecer e melhorar seu comportamento termomeicânico.

EXPERIMENTAL

As fibras PAN-CTA foram obtidas em planta piloto por fiação em DMF e secas sob tensão em placa aquecedora, em processo contínuo, sob atmosfera de ar. A fibra Courtaulds, denominada PAN 932 foi utilizada como padrão. As análises Termomeicânicas foram realizadas no Analisador Térmico TA 9900 Du Pont, com módulo TMA 943, a 5°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. 15 mm de fibra eram presos ao sensor por esferas de alumínio em suas extremidades, sem carga. As fibras, com as extremidades presas ou não, foram colocadas em tubos de quartzo e submetidas a tratamentos térmicos no forno do módulo TGA 951 sob atmosfera de nitrogênio ou ar, por 30 min, a 100, 120, 143 e 164 °C. Após o resfriamento, as fibras foram analisadas novamente no TMA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva TMA da fibra PAN 362 (figura 1) é semelhante a encontrada na literatura³, com duas regiões de encolhimento (deslocamento positivo). O encolhimento até 200 C reflete movimentos microbrownianos de segmentos de cadeias na região amorfa que ainda está restrita pela existência de regiões cristalinas^{3,4}. A temperatura de transição vítrea (Tg) ocorre em 96 °C (inflexão na curva). O encolhimento entre 200 e 300 °C é devido aos processos de ciclização e demais alterações químicas na fibra, embora efeitos físicos ainda possam estar presentes.

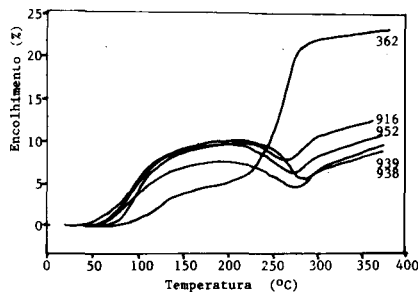


Figura 1 - Curvas TMA de fibras PAN sem Tratamento

As fibras PAN-CTA (figura 1) exibiram Tg mais baixas que a fibra PAN 362, com encolhimento mais acentuado, talvez indicando maior teor de região amorfa. O segundo encolhimento é bem menor que para a fibra 362, sendo precedido por uma região de alongamento, provavelmente devido ao alívio de tensões residuais internas não fixadas durante o estiramento.

Resultados anteriores^{5,6} indicaram que as diferenças observadas devem ser oriundas das condições de processamento. Após a fiação, as fibras são submetidas a processos de estiramento e tratamentos térmicos que induzem à orientação e fixação da microestrutura, fator determinante das propriedades finais da fibra de carbono. O encolhimento longitudinal da fibra com orientação preferencial deve ser inibido durante a estabilização para preservar a orientação. O encolhimento entrópico é fortemente influenciado pela presença de restrição ou estiramento na fibra, enquanto o encolhimento químico não, desde que o encolhimento TMA seja medido em fibras não sujeitas a carga.

Desta forma passou-se ao estudo do efeito do tratamento térmico sobre o comportamento TMA das fibras PAN, com e sem restrição dimensional. As fibras PAN 362 e PAN 916 foram submetidas a tratamento térmico, em atmosfera de nitrogênio ou ar. A fibra PAN-916 será descrita na parte II deste trabalho.

A curva TMA da fibra PAN 362 aquecida até 120 °C não apresentou mudanças significativas em relação à amostra não tratada termicamente, quer estivesse presa ou livre durante o tratamento térmico, indicando uma estrutura estabilizada termicamente. Acima desta temperatura (figura 2) observa-se encolhimento menor na região de Tg, especialmente na fibra deixada livre durante o tratamento térmico. A fibra livre já encolheu o que deveria encolher até a temperatura de tratamento térmico e por isso o encolhimento inicial é pequeno até se aproximar dessa temperatura. No entanto em todos os casos o intervalo de temperatura (225-275°C) e a amplitude máxima da segunda contração permaneceu praticamente constante, indicando que somente alterações físicas e não químicas estão presentes.

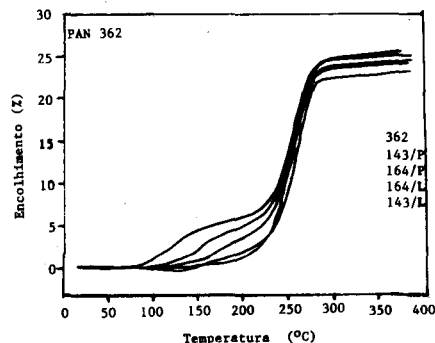


Figura 2 - Curvas TMA de fibra PAN-362 com Tratamento Térmico

CONCLUSÃO

As fibras PAN-CTA têm comportamento termomeicânico diferente da fibra PAN 362.

Os resultados sugerem que a etapa de fixação da orientação é determinante no comportamento TMA da fibra.

A fibra PAN-362, tratada termicamente em nitrogênio, somente apresenta alterações de comportamento acima de 120 °C, indicando uma estrutura estabilizada termicamente.

REFERÊNCIAS

1. Turi, E.A., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New York (1981), pp 731-750.
2. Jain, M.K., Abhiraman, A.S., J. Mater. Sci. (1987), 22, 278
3. Fitzer, E., Frohs, W., Heine, M., Carbon (1986), 24, 387
4. Qian, B., Yang, P., Tian, H., Hu, P., J. Polym. Eng. (1985), 5(1), 65.
5. Campos, E.A., "Relatório Técnico EDQ/019/90", CTA/ IAE, São José dos Campos (1990).
6. Del'Arco, A.P., Simal, A.L., trabalho apresentado no IX CBECIMAT (1990).
7. Muller, T., Tese de Doutorado, University of Karlsruhe (1973).