



DEGRADAÇÃO DE FIBRAS DE POLIARAMIDA EM INTEMPERISMO NATURAL E EM LAVAGEM CONVENCIONAL

Arthur V. D. Machado^{1*}, Ruth M. C. Santana¹

*1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
Avenida Bento Gonçalves - Agronomia, Porto Alegre - RS, CEP 90650-001*

arthur.machado@ufrgs.br

RESUMO

Devido ao avanço tecnológico, fibras sintéticas têm sido cada vez mais acessíveis no mercado e são utilizadas em diversas aplicações convencionais e de engenharia. A poliaramida está dentro dessa categoria e ganha atenção especial principalmente devido às suas ótimas propriedades mecânicas combinado ao baixo peso e excelente estabilidade térmica. Neste trabalho, foi estudada a degradação de tecidos de poliaramida por dois métodos: intemperismo natural e lavagem convencional de roupas. Amostras do material foram expostas ao intemperismo natural na cidade de Porto Alegre, RS, por dois meses com monitoramento das condições meteorológicas. Para a lavagem das fibras foram executados 25 ciclos em lavadora de roupas convencional utilizando produtos de lavagem comerciais. Caracterização da morfologia e testes de propriedades mecânicas foram realizados nos tecidos e suas fibras. Os testes de colorimetria mostraram forte mudança na coloração e brilho das amostras degradadas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicam sinais de degradação das fibras, como craquelamentos e desfibrilação. Além disso, houve a diminuição da resistência à fratura e alteração do módulo de elasticidade. Os resultados obtidos demonstram que fibras de aramida são especialmente sensíveis à radiação solar e apresentam moderada resistência à água e produtos de lavagem.

Palavras-chave: *fibras, poliaramida, degradação, intemperismo, lavagem*

INTRODUÇÃO

A fibra de poliaramida, também conhecidas simplesmente como aramida, é a primeira fibra orgânica desenvolvida. O material foi primeiramente lançado com o nome de Nomex® em 1961 pela DuPont™. Dez anos depois, a empresa passou a comercializar o Kevlar®, material que se tornou ainda mais popular⁽¹⁻³⁾.

As aplicações desse material são, por exemplo, meios de transporte, equipamentos esportivos, proteção balística, equipamentos de extração de petróleo, entre outros. A aramida ainda possui resistência à chama e, portanto, é utilizada em vestimentas para bombeiros e mantas antichamas⁽¹⁻⁴⁾.

Características como baixo peso, ótimas propriedades mecânicas e de estabilidade térmica são responsáveis pelo sucesso dos produtos de poliaramida. A sua cadeia polimérica, composta por grupos amida e anéis aromáticos, conta com ligações de hidrogênio como forças intermoleculares e possui elevada cristalinidade. Esses fatores contribuem para as excelentes propriedades da poliaramida^(4,12).

Várias pesquisas confirmam que a poliaramida é um material extremamente sensível à luz sofrendo um processo de fotodegradação. Esse fenômeno é possível devido à oxidação do grupo carbonila (CO) e consequente separação da amida, gerando perda de massa molar e formação de outras funções orgânicas⁽⁵⁻¹⁰⁾.

Equipamentos de proteção individual como jaquetas de bombeiro, luvas resistentes a cortes e roupas para trabalho a quente utilizam a tecnologia da poliaramida e estão sujeitos ao desgaste, podendo diminuir sua proteção conforme o meio em que estão expostos. Considerando a radiação UV como um forte agente de degradação desses materiais, o presente trabalho visa comparar o desgaste de tecidos de poliaramida por intemperismo natural e por lavagem convencional de roupas, ambientes em que estarão expostos os produtos citados durante sua vida útil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

O material utilizado no estudo foi um tecido de poliaramida fornecido pela empresa Redelease. O tecido possuía dimensões de 0,1 x 1,30 m com uma espessura de 0,28mm e gramatura de 200g/m². As amostras foram cortadas em pedaços de tamanho e massa similares e separados de acordo com seu meio de degradação. Uma das amostras foi separada para ser usado como controle, sendo armazenado em local fechado e seco, sem exposição à luz. A perda de massa das amostras envelhecidas foi realizada por gravimetria.

Exposição à degradação

Para as amostras degradadas por lavagem (K-Lav), a lavadora trabalhou com ciclos de 30 minutos e foram utilizados produtos comuns de lavagem de roupas. É importante salientar que o alvejante utilizado nas lavagens foi do tipo não clorado, que conta na formulação com peróxido de hidrogênio ao invés do cloro, já conhecido como um degradante forte da poliaramida⁽¹¹⁾. Para maior proteção dos tecidos, foi utilizado um saco protetor (Figura 1-a) a evitar desgaste excessivo e perda de fios da fibra.

As amostras expostas ao intemperismo natural (K-Int) foram posicionadas em um plano inclinado a 45°, de acordo com a norma ASTM 1435-13⁽¹⁴⁾, no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em Porto Alegre (Figura 1-b) entre os meses de setembro e novembro de 2021 contemplando a temporada de primavera da cidade, conhecida por altas variações de temperatura e frequentes chuvas.

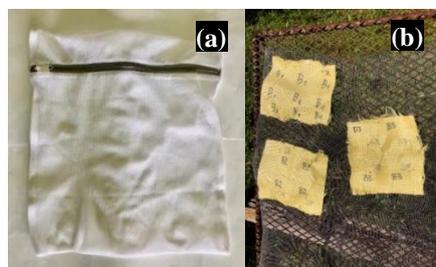


Figura 1: Saco de proteção para lavagem de tecidos delicados (a); Amostras em intemperismo natural, plano inclinado 45° (b).

O monitoramento das condições meteorológicas foi feito através do website do INMET⁽¹³⁾. Com os dados disponibilizados no website foram gerados o gráfico de evolução da precipitação e radiação solar durante o período de exposição (Figura 2).

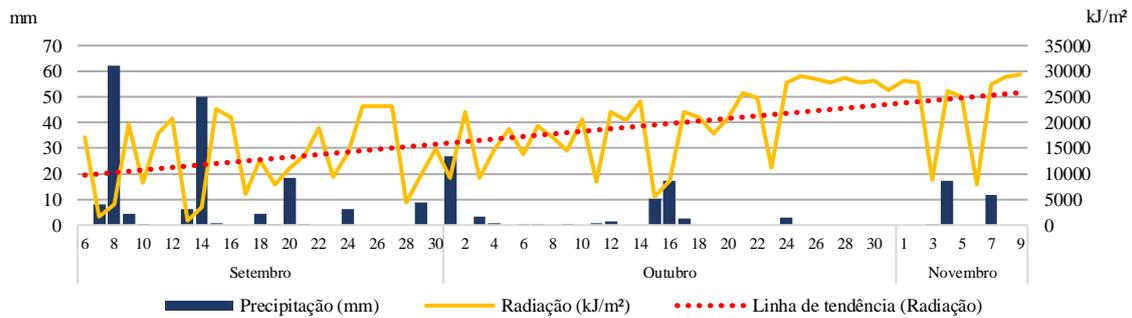


Figura 2: Monitoramento meteorológico durante o período de exposição: radiação solar em kJ/m² e precipitação em milímetros.

Colorimetria e análise visual

Para determinar a variação de cor superficial dos tecidos foi utilizado um espectrômetro Spectro-Guide, BYK, que converte dados espectrais em coordenadas de cor CIELAB (L , a e b). O parâmetro L mede a luminosidade da amostra, um alto valor de L significa maior claridade na cor da amostra. Os parâmetros a e b são coordenadas cromáticas e podem ser valores positivos ou negativos. Valores positivos de a apontam para o vermelho e valores negativos para a cor verde enquanto valores positivos de b apontam para o amarelo e valores negativos para o azul. O parâmetro *gloss* (G) também foi medido, indicando o brilho das amostras.

Ensaio mecânico

Um teste de tração de fibras foi realizado em uma INSTRON EMIC 23-5D utilizando com base na ASTM D3822M-14⁽¹⁵⁾. As fibras utilizadas para teste possuíam 100 mm de comprimento e foram coladas com uma resina epóxi sobre a superfície de um papel cartão com dimensões de 40 x 100 mm (Figura 3). No centro do papel cartão realizado um corte em formato circular de 30 mm. A célula de carga usada foi de 1000 N e a velocidade do ensaio de 5 mm/min.

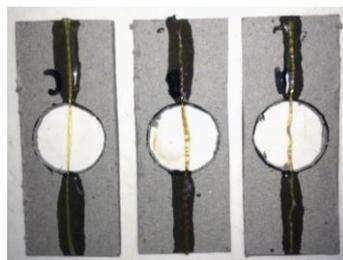


Figura 3: Corpos de prova para ensaio de tração, fibras coladas no papel cartão com resina epóxi.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de fibra foram metalizadas com ouro e coladas em stubs para análise de microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram obtidas com um MEV modelo JOEL 6060 utilizando 10 kV e diferentes ampliações de 1000x e 5000x.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perda de massa

O resultado de perda de massa das amostras avaliadas é mostrado na Figura 4. As amostras K-Lav submetidas a vários ciclos de lavagem foram as que obtiveram a maior perda (5,50%) e

maior desvio padrão, fato que pode ser atribuído às maiores forças mecânicas e abrasivas que atuavam sobre o tecido dentro da máquina. As amostras K-int expostas ao intemperismo natural tiveram uma menor perda de massa (4,70%). Para fins de comparação, a amostra controle também apresentou perda de massa, porém bem inferior aos demais, apenas de 0,48%. Esse valor pode ter sido influenciado pela umidade absorvida pelo tecido nos diferentes dias de pesagem.

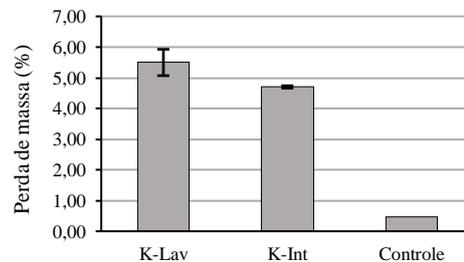


Figura 4: Percentual da perda de massa após degradação dos tecidos de poliaramida

Colorimetria e análise visual

Os resultados de colorimetria da amostra controle e das envelhecidas são mostrados na Figura 5. As amostras apresentaram uma mudança considerável em todos os parâmetros. De forma geral, após envelhecidos, os tecidos escureceram (*L* diminuiu). Com diminuição da cor amarela com tom avermelhado nas amostras degradadas e uma pequena perda no brilho. As amostras expostas ao intemperismo natural tiveram essas mudanças com maior magnitude. Imagens de microscópio óptico, Figura 6, evidenciam as alterações descritas.

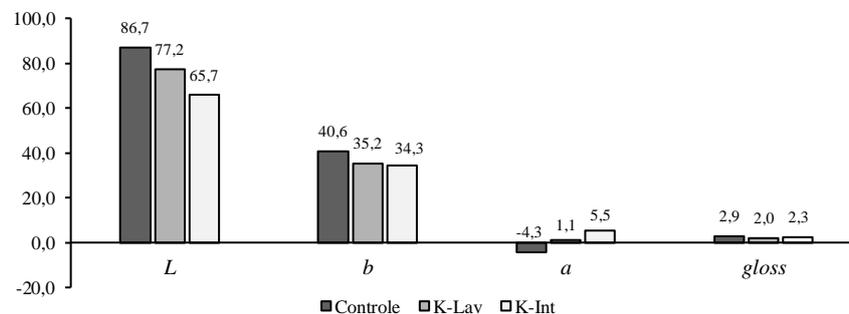


Figura 5: Resultados de colorimetria da amostra controle e das envelhecidas, sendo *L* luminosidade, *b* cromaticidade amarelo/azul, *a* cromaticidade verde/vermelho e *gloss* brilho.

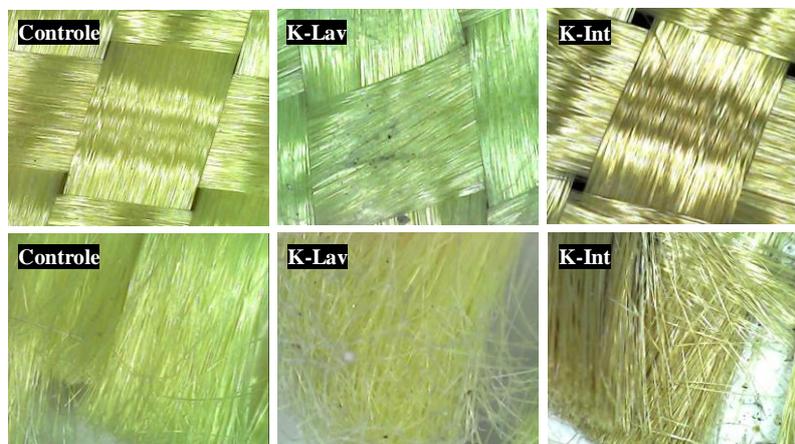


Figura 6: Imagens da superfície e extremidade dos tecidos no microscópio óptico

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 7 mostra as micrografias da superfície das fibras controle e das envelhecidas obtidas por MEV em diferentes ampliações. Nas imagens pode-se observar sinais claros de degradação, como os pequenos craquelamentos nas fibras da amostra K-Int e alta desfibrilação na amostra K-Lav. O material de controle apresenta superfície relativamente lisa sem muitos defeitos.

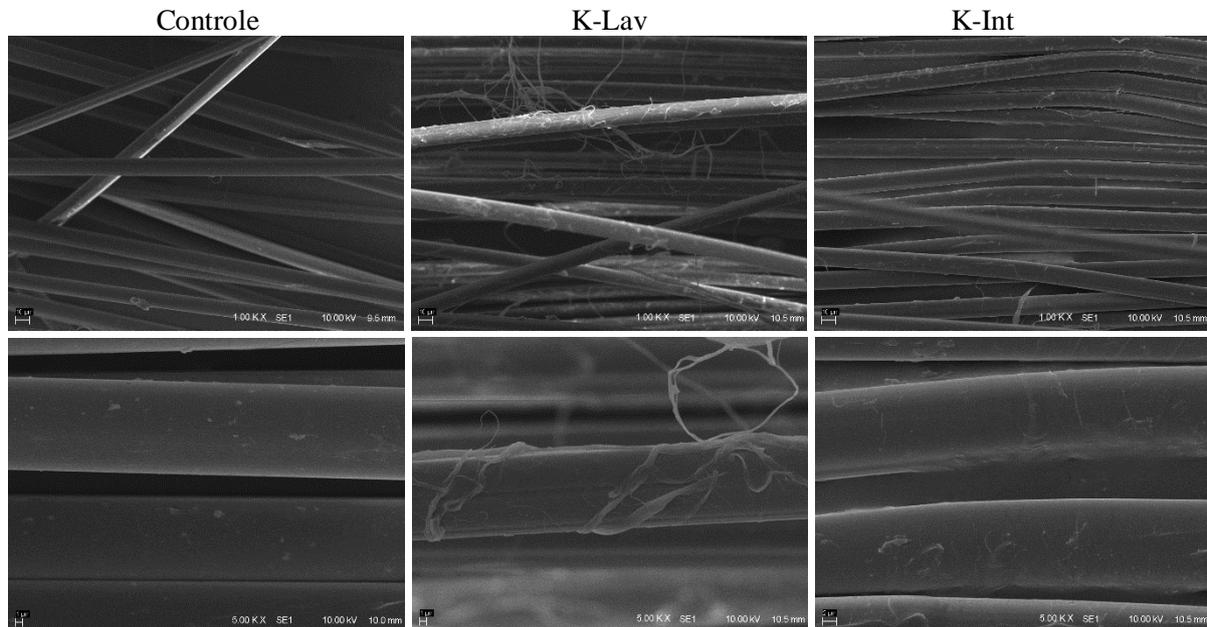


Figura 7: Imagens de MEV das amostras controle e envelhecidas em duas ampliações, 1000x e 5000x.

Propriedades Mecânicas

Os resultados dos ensaios de tração são mostrados na Figura 8. Foi optado por usar os dados de força de ruptura em N, já que as fibras foram retiradas do mesmo tecido e possuíam diâmetro de fio similares. Pelo mesmo motivo, os valores de módulo de elasticidade levam em consideração o diâmetro do fio que foi considerado como 1 mm, pois esse era o valor mínimo que o programa da máquina de ensaios de tração aceitava.

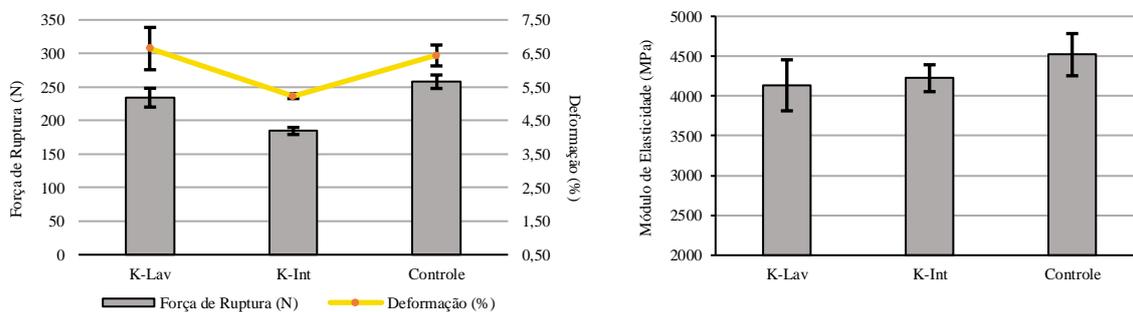


Figura 8: Propriedades mecânicas dos tecidos de poliaramida: força de ruptura e deformação à esquerda; módulo de elasticidade à direita

Observa-se que as amostras expostas K-Int obtiveram menor desempenho no ensaio de tração, rompendo com a menor carga e obtendo a menor deformação. Ainda assim, essas amostras apresentaram menor perda no módulo de elasticidade quando comparado as amostras K-Lav que, por sua vez, apresentou valor de deformação ainda maior que a amostra controle. Isso

talvez seja devido a uma possível plastificação das cadeias de poliaramida em contato com a água que, assim como o polímero, possui forças secundárias de ligação de hidrogênio.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram fortes alterações das fibras de poliaramida após o período de envelhecimento, com perdas de massa, mudanças na coloração do produto e perdas nas propriedades mecânicas. Apesar das imagens de MEV indicarem maior desfibrilação nas amostras separadas para lavagem convencional, estas apresentaram perdas em menor escala, demonstrando que o material de poliaramida oferece alguma resistência à degradantes como água e produtos de limpeza. Os tecidos expostos ao intemperismo sofreram alterações de maior magnitude, principalmente quanto à resistência e coloração das amostras. Conclui-se que tecidos de poliaramida são consideravelmente mais sensíveis à radiação solar do que a produtos de limpeza comumente utilizados em lavadoras de roupas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de deixar registrado o agradecimento ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelos recursos fornecidos para obtenção dos resultados e suporte durante o período do estudo.

REFERÊNCIAS

1. ERTEKIN, M. Aramid fibers. In: *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*. Ege University, Izmir, Turkey: Woodhead Publishing, 2017. p. 153–167.
2. REBOUILLAT, S. ARAMIDS: “Disruptive”, open and continuous innovation. In: CHEN, X. (Ed.). *Advanced Fibrous Composite Materials for Ballistic Protection*. DuPont International Operations, Geneva, Switzerland: Woodhead Publishing, 2016. p. 11–70.
3. BHATNAGAR, N.; ASIJA, N. Durability of high-performance ballistic composites. In: BHATNAGAR, A. (Ed.). *Lightweight Ballistic Composites*. Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi, India: Woodhead Publishing, 2016. p. 231–283.
4. MAO, N. High performance textiles for protective clothing. In: LAWRENCE, C. A. (Ed.). *High Performance Textiles and Their Applications*. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013. p. 91–143.
5. DAVIS, R. et al. Accelerated weathering of polyaramid and polybenzimidazole firefighter protective clothing fabrics. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 9, p. 1642–1654, set. 2010.
6. ZHANG, H. et al. Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPTA fiber. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 11, p. 2761–2767, nov. 2006.
7. NASCIMENTO, R. F. et al. Influence of UV radiation and moisture associated with natural weathering on the ballistic performance of aramid fabric armor. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 5, p. 10334–10345, 1 set. 2020.
8. SAID, M. A. et al. Investigation of ultra violet (UV) resistance for high strength fibers. *Advances in Space Research*, v. 37, n. 11, p. 2052–2058, jan. 2006.
9. HOUSHYAR, S. et al. The impact of ultraviolet light exposure on the performance of polybenzimidazole and polyaramid fabrics: Prediction of end-of-life performance. *Journal of Industrial Textiles*, v. 48, n. 1, p. 77–86, 7 ago. 2017.
10. KONARZEWSKI, V. H. C.; SPIEKEMANN, F. L.; SANTANA, R. M. C. Natural ageing of polyaramide fiber from ballistic armor. *Polímeros*, v. 29, n. 1, 2019.
11. DUPONT. Kevlar® laundering guide for cut-resistant apparel. [S.l.]. DuPont, 2020. Disponível em: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/personal-protection/public/documents/en/DuPont%20Kevlar%20Laundering%20Guide%20for%20Cut%20Resistant%20Apparel%20.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2022.

12. DUPONT. Technical Guide for Kevlar® Aramid Fiber. [S.l.]. DuPont, 2017. Disponível em: https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/safety/public/documents/en/Kevlar_Technical_Guide_0319.pdf. Acesso em: 26 ago. 2022.
13. INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Plataforma do INMET. Porto Alegre: INMET, 2021. Disponível em: <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A001>.
14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D1435-13: standard practice for outdoor weathering of plastics. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013.
15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D3822M-14: standard test method for tensile properties of single textile fibers. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2020.

NATURAL WEATHERING AND CONVENCIONAL WASHING DEGRADATION OF POLYARAMID FIBERS

ABSTRACT

Through technology advancement, synthetic fibers are becoming more affordable and are used in many applications both conventional and advanced. Polyaramid fibers are in that category and have been gaining some attention due to their excellent mechanical properties combined with low weight and thermal stability. In this work, polyaramid fiber degradation was studied under two circumstances: natural weathering and conventional washing. Material samples were exposed to natural weathering in the city of Porto Alegre, RS, for two months with meteorological conditions being monitored. For the other method, it was performed 25 washing cycles using commercially available cleaning products. Morphology characterization and mechanical tests were performed in the fabrics and their fibers. The colorimetric test showed changes in color and brightness of the samples. Scanning electronic microscopy (SEM) images indicate degradation signs in the fibers like cracks and defibrillations. In addition, there were losses in breaking strength and elastic modulus. The obtained results showed that polyaramid fibers are especially sensible to UV radiation and present some resistance to water and cleaning products.

Keywords: *fibers, polyaramid, degradation, weathering, washing.*