

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE MATERIAIS

**“ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DO
PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FIBRAS DE
CARBONO A PARTIR DA ESTABILIZAÇÃO
OXIDATIVA DAS FIBRAS DE
POLIACRILONITRILA”**

AUTOR: *Antonio Pascoal Del'Arco Junior*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Edison Bittencourt*

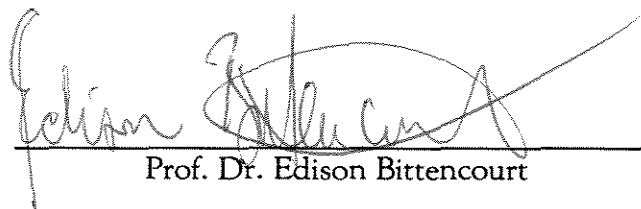
CO-ORIENTADOR: *Dr. José Luis Gomes da Silva*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Outubro/97



Tese defendida e aprovada em 30 de Outubro de 1997 pela banca examinadora
constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt



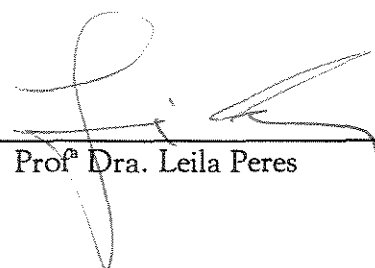
Prof. Dr. Carlos de Moura Neto



Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo

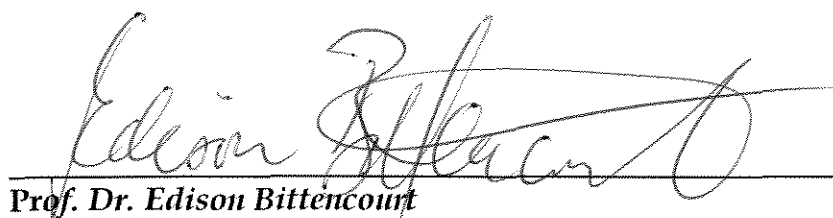


Prof. Dr. Sérgio Persio Ravagnani



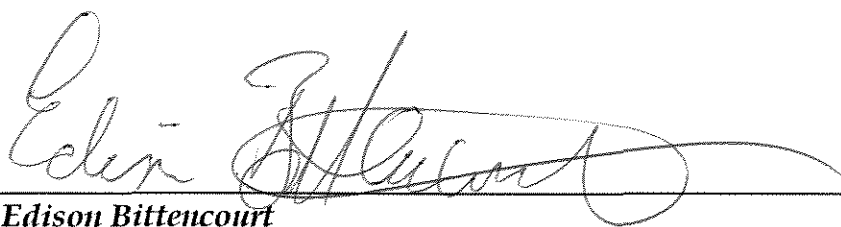
Profª Dra. Leila Peres

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engº Antonio Pascoal Del'Arco Junior e aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de Outubro de 1997.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line. The signature is stylized with large, flowing letters and a long horizontal stroke extending to the right.

Prof. Dr. Edison Bittencourt
Orientador

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engº Antonio Pascoal Del'Arco Junior e aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de Outubro de 1997.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Edison Bittencourt
Orientador

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'José Luis Gomes da Silva', written over a horizontal line.

Dr. José Luis Gomes da Silva
Co-Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao Ministério da Aeronáutica, ao Centro Técnico Aeroespacial - Instituto de Aeronáutica e Espaço - Divisão de Materiais, à CAPES, a UNICAMP - Faculdade de Engenharia Química, por proporcionarem os apoios técnico e financeiro tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação inteligente, apoio e incentivo.

Ao Dr. José Luis Gomes da Silva, amigo e irmão de todas as horas, pela brilhante co-orientação, paciência, dedicação.

Ao Prof. Dr. Hazim Ali Al-Qureshi, pela grande amizade, incentivo e apoio.

Ao Dr. Sergio Persio Ravagnani pela solicitude e incentivo no transcorrer deste trabalho.

Ao Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo, pela amizade e apoio.

Ao Prof. Luiz Carlos Rossato, pela colaboração e profícuas discussões no desenvolvimento do modelo matemático.

Aos Técnicos João Batista Damasceno e Vicente Ferreira Pinto, pela ajuda, amizade e colaboração na execução deste trabalho.

Ao MC. Mário Lima de Alencastro Graça e a MC. Elizabeth Godoy Cezar Salgado, pela colaboração nas observações por microscopia eletrônica de varredura.

Às Dras Marta Takahashi e Rita Dutra, Técnico Milton Diniz, pela colaboração nas caracterizações por espectroscopia no infravermelho.

À Dra. Vera Lourenço, Química Eunice Campos, Técnica Margarete Azevedo, pela colaboração na caracterização por análises térmicas.

Aos Engº João Manoel, Engº Cláudio Dremer, Engª Sônia Cabral e Engª Maria Luiza Aleixo, da PETROBRÁS-CENPES, pelo apoio e colaboração na realização das análises elementar orgânica e ressonância magnética nuclear.

Aos amigos MC. Gilton Esperidião Ferreira, MC. Carlos Alberto Alves Cairo, MC. Tetunori Kajita e aos Técnicos Rogério Duque Gonçalves, José Carlos Troni, Dario Sumizo Yamagishi, Roseli de Fátima Cardoso e Leonildo Gênova, pelo incentivo, amizade e colaboração.

A Sra. Miriam Auxiliadora Saldanha Laurindo pela amizade, colaboração e apoio na programação gráfica.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, particularmente à Chefia da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço e em especial ao Maj. Av. Walter Ricardo Gallette, pela grande amizade e apoio logístico.

Ao Grande Arquiteto do Universo que iluminou essa caminhada colocando ao meu lado as pessoas certas na hora certa.

À minha esposa Jussara, pela paciência,
compreensão e amor, e a meus pais,
sem os quais não chegaria aqui.

ÍNDICE

NOMENCLATURA E SÍMBOLOS	IX
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 PROPRIEDADES DA POLIACRILONITRILA	6
3.2 INFLUÊNCIA DA FIAÇÃO NA FORMAÇÃO DA FIBRA DE PAN	7
3.2.1 FIAÇÃO VIA SECA.....	8
3.2.2 FIAÇÃO VIA ÚMIDA	9
3.3 ESTRUTURA E MORFOLOGIA DA PAN.....	13
3.4 CONVERSÃO DE PAN EM FIBRA DE CARBONO.....	19
3.5 ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA DA PAN.....	23
3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES DAS FIBRAS DE CARBONO	31
3.7 ENCOLHIMENTO DAS FIBRAS DURANTE SUA TRANSFORMAÇÃO EM FIBRA DE CARBONO	36
3.8 CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS DE CARBONO.....	39
3.8.1 TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS DURANTE O PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO	44
3.8.1.1 TRANSFORMAÇÕES DURANTE A ESTABILIZAÇÃO OXIDATIVA.	45
3.8.1.2 TRANSFORMAÇÕES DURANTE A CARBONIZAÇÃO	45

4. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DAS FIBRAS DE PAN.....	47
4.1 TEORIA DA DIFUSÃO EM UM CILINDRO	47
4.2 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO TERMO-OXIDATIVO DE FIBRAS DE PAN SEGUNDO GROVE III.....	48
4.3 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO.....	49
5. MATERIAIS E MÉTODOS	58
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS.	58
5.1.1. FIBRA DE POLIACRILONITRILA (PAN)	58
5.1.2. FIBRA DE PAN OXIDADA (PANOX).....	59
5.1.3. FIBRAS DE CARBONO	59
5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	64
5.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	64
5.3.2 ANÁLISE ELEMENTAR ORGÂNICA	65
5.3.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	66
5.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	67
5.3.5. ANÁLISES TÉRMICAS	68
5.3.5.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	68
5.3.5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	68
5.3.5.3. ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA).....	69
5.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	69
5.3.7. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA	70
5.3.8 RESISTÊNCIA E MÓDULO DE ELASTICIDADE EM TRAÇÃO	70
5.3.8.1 OBSERVAÇÃO POR MEV DA DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE O ₂ REAGIDO	73

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
6.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	75
6.2 ANÁLISE ELMENTAR ORGÂNICA (CHN)	83
6.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	83
6.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	87
6.5 ANÁLISES TÉRMICAS	93
6.5.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	93
6.5.2 ANÁLISE TERMOMECAÂNICA (TMA)	98
6.5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	101
6.6 CONCENTRAÇÃO DO OXIGÊNIO DIFUNDIDO.....	104
6.6.1 CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO REAGIDO	106
6.7 MICOSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	109
6.8 MASSA ESPECÍFICA	118
6.9 ANÁLISES DOS RESULTADOS DA RESISTÊNCIA E MÓDULO DE ELASTICIDADE EM TRAÇÃO DAS FIBRAS PAN; PANOX E FIBRAS DE CARBONO	122
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	130
8. CONCLUSÕES	132
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - FIAÇÃO VIA SECA	9
FIGURA 3.2 - FIAÇÃO VIA ÚMIDA	11
FIGURA 3.3 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL NO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO A) $(J_S/J_N) < 1$; B) $(J_S/J_N) < 1$; C) $(J_S/J_N) > 1$	13
FIGURA 3.4 - MODELO DA ESTRUTURA DA PAN.....	19
FIGURA 3.5 - CONVERSÃO DE PAN EM FIBRA DE CARBONO	22
FIGURA 3.6 - MODELO DE SEQUÊNCIA TEMPORAL DAS REAÇÕES NA ESTABILIZAÇÃO DA PAN.....	27
FIGURA 3.7 - SEQUÊNCIA DAS REAÇÕES DE ESTABILIZAÇÃO DA PAN EM AR.....	28
FIGURA 3.8 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA PAN ESTABILIZADA	29
FIGURA 3.9 - ARRANJO DOS PLANOS BASAIS GRAFÍTICOS.....	32
FIGURA 3.10 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO SOBRE O MÓDULO DE ELASTICIDADE DA FIBRA PAN	41
FIGURA 3.11 - INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO SOBRE A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DA FIBRA PAN.....	41
FIGURA 3.12 - MODELO DE ESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE FIBRAS DE CARBONO.....	42
FIGURA 3.13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA BIDIMENSIONAL DA CAMADA PLANA DA FIBRA DE CARBONO.....	43
FIGURA 3.14 - MODELO TRIDIMENSIONAL DA ESTRUTURA DA FIBRA DE CARBONO....	44
FIGURA 3.15 - ARRANJO DOS PLANOS BASAIS DA ESTRUTURA TURBOSTRÁTICA.....	46
FIGURA 4.1 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO MONOFILAMENTO.....	47

FIGURA 5.1 - CICLIZAÇÃO E DESIDROGENAÇÃO DA PAN	61
FIGURA 5.2 - OXIDAÇÃO DA PAN	62
FIGURA 5.3 - CARBONIZAÇÃO DA PAN.....	63
FIGURA 5.4 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO CORPO DE PROVA PARA TRAÇÃO EM MONOFILAMENTO	73
FIGURA 5.5 - DISPOSITIVO PARA FRATURA DOS MONOFILAMENTOS EM MEIO VISCOSO	74
FIGURA 6.1 - ESPECTROS DE FTIR DA PAN: A - DRIFT E B - PASTILHA DE KBr.....	75
FIGURA 6.2 - ESPECTROS DE FTIR DA PANOX (O ₂ LIVRE): A - DRIFT E B - PASTILHA DE KBr.....	77
FIGURA 6.3 - ESPECTROS DE FTIR DA PANOX (O ₂ COMPRIMIDO): A - DRIFT E B - PASTILHA DE KBr.....	78
FIGURA 6.4 - ESPECTROS DE FTIR DA PAN ESTABILIZADA EM N ₂	78
FIGURA 6.5 - ESPECTROS DE FTIR POR DRIFT DE: A - PAN; B - PANOX (O ₂ LIVRE); C - PANOX (O ₂ COMP.) E D - PAN (N ₂)	79
FIGURA 6.6 - ESPECTROS DE FTIR POR PASTILHA DE KBr DE: A - PAN; B - PANOX (O ₂ LIVRE); C - PANOX (O ₂ COMP.); D - PAN (N ₂)	80
FIGURA 6.7 - MOLÉCULA MODELO COM INDICAÇÃO DOS GRUPOS QUÍMICOS	85
FIGURA 6.8 - DIFRATOGRAMA DE R-X DA PAN	87
FIGURA 6.9 - DIFRATOGRAMA DA PANOX EM O ₂ LIVRE	88
FIGURA 6.10 - DIFRATOGRAMA DA PANOX EM O ₂ COMP.	89
FIGURA 6.11 - DIFRATOGRAMA DA PAN COM ÁREAS CRISTALINAS E NÃO CRISTALINAS	90
FIGURA 6.12 - DIFRATOGRAMA DA PAN COM AS ALTURAS DOS PICOS	91
FIGURA 6.13 - CURVA DE DSC INDICANDO TG DA PAN.....	93
FIGURA 6.14 - CURVA DE DSC INDICANDO TG DA PANOX O ₂ COMP.	94
FIGURA 6.15 - CURVA DE DSC INDICANDO TG DA PANOX O ₂ LIVRE	94

FIGURA 6.16 - CURVA DE DSC INDICANDO TG DA PAN N ₂	95
FIGURA 6.17 - CURVA DSC DE CICLIZAÇÃO DA PAN	96
FIGURA 6.18 - CURVA DSC APÓS ESTABILIZAÇÃO DA PANOX O ₂ LIVRE	97
FIGURA 6.19 - CURVA DSC APÓS ESTABILIZAÇÃO DA PANOX O ₂ COMP.	97
FIGURA 6.20 - CURVA DSC APÓS ESTABILIZAÇÃO DA PAN N ₂	98
FIGURA 6.21 - CURVA TMA DO ENCOLHIMENTO TÉRMICO DA PAN	99
FIGURA 6.22 - CURVA TMA DO ENCOLHIMENTO TÉRMICO DA PAN E PANOX ...	100
FIGURA 6.23 - CURVA TGA DA PERDA DE MASSA DA PAN	101
FIGURA 6.24 - CURVA TGA DA PERDA DE MASSA DA PAN E PANOX	102
FIGURA 6.25 - SIMULAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DIFUNDIDO NA FIBRA DE PANOX	105
FIGURA 6.26 - CONCENTRAÇÃO DO OXIGÊNIO REAGIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DO TRATAMENTO TÉRMICO	107
FIGURA 6.27 - SEÇÃO TRANSVERSAL DA PAN.....	110
FIGURA 6.28 - SEÇÃO TRANSVERSAL DA PANOX O ₂ LIVRE.....	111
FIGURA 6.28A - MAPEAMENTO DDA IMAGEM DE RAIO-X DO ELEMENTO OXIGÊNIO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DA PANOX O ₂ LIVRE	111
FIGURA 6.29 - SEÇÃO TRANSVERSAL DA PANOX O ₂ COMP.	112
FIGURA 6.29A - MAPEAMENTO DDA IMAGEM DE RAIO-X DO ELEMENTO OXIGÊNIO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DA PANOX O ₂ COMP.	112
FIGURA 6.30 - SEÇÃO TRANSVERSAL DA PANOX PROCEDÊNCIA DA SIGRI (ALEMANHA)	113
FIGURA 6.30A - MAPEAMENTO DDA IMAGEM DE RAIO-X DO ELEMENTO OXIGÊNIO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DA PANOX PROCEDÊNCIA SIGRI	113
FIGURA 6.31 - ESPECTRO DE RAIOS- X (EDS) NA BORDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PAN INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	114

FIGURA 6.32 - ESPECTRO DE RAIOS-X (EDS) NO CENTRO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PAN INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	114
FIGURA 6.33 - ESPECTRO DE RAIOS-X (EDS) NA BORDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PANOX O ₂ COMP. INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	115
FIGURA 6.34 - ESPECTRO DE RAIOS-X (EDS) NO CENTRO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PANOX O ₂ COMP. INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	115
FIGURA 6.35 - ESPECTRO DE RAIOS-X (EDS) NA BORDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PANOX O ₂ LIVRE INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	116
FIGURA 6.36 - ESPECTRO DE RAIOS-X (EDS) NO CENTRO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PANOX O ₂ COMP. INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	116
FIGURA 6.37 - ESPECTRO DE RAIOS-X (EDS) NA BORDA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PANOX (SIGRI) INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	117
FIGURA 6.38 - ESPECTRO DE RAIOS-X (EDS) NO CENTRO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO MONOFILAMENTO DA PANOX (SIGRI) INDICANDO A PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO	117
FIGURA 6.39 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DA FIBRA DE CARBONO EM FUNÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA	119
FIGURA 6.40 - COMPORTAMENTO DA MASSA ESPECÍFICA DA PAN E PANOX.....	121
FIGURA 6.41 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO DA PAN E PANOX, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO	123
FIGURA 6.42 - COMPORTAMENTO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DA PAN E PANOX, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO	124
FIGURA 6.43 - COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO OXIGÊNIO REAGIDO EM FUNÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA	125
FIGURA 6.44 - TENSÃO DE RUPTURA DA FIBRA DE CARBONO EM FUNÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DA PANOX, APÓS ESTABILIZAÇÃO	128
FIGURA 6.45 - MÓDULO DE ELASTICIDADE DA FIBRA DE CARBONO EM FUNÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DA PANOX, APÓS ESTABILIZAÇÃO	129

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 6.1 - ATRIBUIÇÃO PROVÁVEL DAS PRINCIPAIS ABSORÇÕES DAS FIBRAS DE PAN E PANOX.....	76
TABELA 6.2 - RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR.....	83
TABELA 6.3 - PERCENTUAIS RELATIVOS DOS GRUPAMENTOS QUÍMICOS	85
TABELA 6.4 - RESULTADOS DE AI, OL E IC DAS FIBRAS DE PAN E PANOX	92
TABELA 6.5 - CONCENTRAÇÃO DE O ₂ DIFUNDIDO NA FIBRA PAN EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO RADIAL	104
TABELA 6.6 - VALORES DETERMINADOS PARA A CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO POR MEIO DE ANÁLISE DE CHN E MÉTODO MATEMÁTICO	108
TABELA 6.7 - MASSA ESPECÍFICA DAS FIBRAS PAN, PANOX (O ₂ LIVRE; PANOX (O ₂ COMP.).....	120
TABELA 6.8 - VALORES DE RESISTÊNCIA E MÓDULO DE ELASTICIDADE EM TRAÇÃO DAS FIBRAS PAN; PANOX (O ₂ LIVRE); PANOX (O ₂ COMP.)	122
TABELA 6.9 - VALORES DE RESISTÊNCIA E MÓDULO DE ELASTICIDADE EM TRAÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO	126

NOMENCLATURA E SÍMBOLOS

PAN = Poliacrilonitrila

PANOX = Poliacrilonitrila oxidada

PANOX O₂ livre = Poliacrilonitrila oxidada em atmosfera ambiente (forno aberto)

PANOX O₂ comp. = Poliacrilonitrila oxidada em fluxo de ar comprimido

PAN N₂ = PAN estabilizada em atmosfera de N₂

F.C. = Fibras de carbono

Dope = Dissolução da PAN em solvente específico

J_s = Fluxo de saída por difusão do solvente

J_n = Fluxo de entrada por difusão do agente de coagulação

Denier = Massa em gramas/9000 metros de fibra ou fio

c = Concentração da espécie em difusão

R = Raio

D = Coeficiente de difusão

[O_{re}] = Concentração de oxigênio reagido na fibras, (gmol/cm³)

[O_d] = Constante arbitrária da concentração de oxigênio difundido na fibra, (gmol/cm³)

[O_d]^{*} = Concentração de oxigênio livre na fibra, (gmol/cm³)

$\frac{dO_d}{d\tau}$ = Concentração de oxigênio difundido, (gmol/cm³)

t_b = Tempo de tratamento térmico, (h)

R = Raio do monofilamento da fibra, (μm)

μ = Coeficiente de difusão do oxigênio, (cm²/h)

r = Posição radial na fibra

k = Constante de reação, (h⁻¹)

$[O_{ab}]$ = concentração de oxigênio difundido, (gmol/cm³)

O^* = Constante adimensional (empírica) da reação do oxigênio na fibra PAN (0.0138) [4]

t = tempo de tratamento térmico (h) em um instante qualquer

E = Módulo de elasticidade

σ = Resistência à tração

FTIR = Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

DRIFT = FTIR por técnica de reflectância difusa

CHN = Análise elementar orgânica

RMN = Ressonância magnética nuclear

IC = Índice de cristalinidade

AI = Índice de aromatização

OL = Ordenamento lateral

AT = Análise térmica

DSC = Calorimetria Diferencial de Varredura

TGA = Análise termogravimétrica

TMA = Análise termomecânica

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

GPa = Gigapascal

RESUMO

A utilização de fibras de carbono em compósitos estruturais torna necessário o conhecimento dos fenômenos envolvidos durante sua obtenção. O estudo da estabilização oxidativa da poliacrilonitrila (PAN) é fundamental pois nessa etapa, a fibra torna-se susceptível a transformações morfológicas que influenciam diretamente as propriedades das fibras de carbono.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e otimização do processo de obtenção da PAN oxidada (PANOX) a partir da poliacrilonitrila, por meio de um conjunto de técnicas de caracterização para monitorização do processo e da proposta de um modelo matemático de difusão do oxigênio durante a estabilização oxidativa.

O controle das reações químicas, das modificações morfológicas e estruturais, durante a estabilização oxidativa, foram acompanhadas por programas analíticos. Técnicas de espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e análise elementar orgânica foram utilizadas para a avaliação das propriedades químicas. Temperaturas de transição vítrea (T_g) e ciclização, fluxo de calor, perda de massa e estabilidades térmica e dimensional foram obtidas por análises térmicas. Índice de aromatização, ordenamento lateral e índice de cristalinidade foram obtidos por difração de raios-X.

A concentração de oxigênio reagido foi monitorizada por determinação de massa específica e observação da seção transversal das fibras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e relacionada com as propriedades mecânicas das fibras de carbono.

ABSTRACT

The utilization of carbon fibres in structural composites makes necessary the knowledge of the involved phenomena during its production. It is important to study the oxidative stabilization of Polyacrylonitrile (PAN), since at this stage the fiber becomes susceptible to morphological transformations that affect directly the carbon fibers properties.

The aim of this work was to develop and optimize the process of obtaining oxidized PAN (PANOX) from polyacrylonitrile by means of characterization techniques to monitorate the process, and the proposal of a mathematical model of oxygen diffusion during the oxidative stabilization.

Analytical techniques were used to follow up the chemical reactions and the structural and morphological changes. Infra-red spectroscopy, nuclear magnetic resonance and elemental analysis techniques were used to evaluate the chemical properties. Glass transition temperature (T_g) e ciclyzation, heat flow, weight loss and thermal and dimensional stability were determined by thermal analysis. Aromatization and crystallinity indices and lateral ordering were obtained by X-ray diffraction.

The reacted oxygen concentration, was monitored by the determination of the fiber density and the observation of transversal section of the fibers by the scanning electron microscope (SEM) and related to the mechanical properties of the carbon fibers.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente as fibras de carbono são usadas como reforço em compósitos em muitas áreas técnicas, tais como aeronáutica e aeroespacial. Assim, o desenvolvimento de naves espaciais como a COLUMBIA e DISCOVERY seria inconcebível sem a utilização de fibras de carbono nos elementos estruturais primários.

As fibras de carbono usadas em compósitos destacam-se por sua baixa massa específica e sua resistência a substâncias químicas, e especialmente suas extraordinárias propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência à tração até temperaturas acima de 2000° C em atmosfera não oxidante. Combinações dessas propriedades isoladas comprovam a superioridade das fibras de carbono em compósitos estruturais.

O desenvolvimento técnico das fibras de carbono, iniciou-se quando THOMAS EDISON (1879) tentou utilizar fibras de celulose carbonizadas como fios incandescentes da lâmpada elétrica. No entanto, esses fios eram muito porosos e extremamente quebradiços, conseqüentemente muito sensíveis à solicitação mecânica.

O momento decisivo para a utilização de fibras de carbono ocorreu após a Segunda Guerra Mundial, quando o desenvolvimento da aviação supersônica e a corrida ao espaço exigiram o desenvolvimento de materiais extremamente leves.

No início da década de 60 a UNION CARBIDE CORPORATION desenvolveu nos EUA fibras usando, como material de base, celulose regenerada [1]. Assim, essas fibras eram no fundo um aperfeiçoamento dos fios de celulose natural de THOMAS EDISON. A melhora decisiva das propriedades mecânicas foi obtida com fibras de rayon semi-sintéticas e sem poros, conduzindo-se a temperatura durante a decomposição da celulose da melhor forma possível, mas principalmente em função da grafitização sob estiragem, ou seja, pela estiragem das fibras acima de 2500° C, temperatura que provoca a maleabilidade plástica do carbono. Por meio dessa deformação com calor consegue-se uma orientação preferencial das camadas de grafite. No entanto, em função do alto teor de oxigênio dos polímeros precursores, a produção de carbono é apenas de cerca de 30% [1].

Nessa mesma época SHINDO (1961) descobriu que a poliacrilonitrila (PAN), um polímero inteiramente sintético e quimicamente homogêneo com cadeia contínua de carbono e cadeias laterais de nitrila dispostas à ciclização era apropriada como precursor para a produção de fibras de carbono, obtendo-se um teor de carbono ao redor de 60%. A orientação preferencial das camadas de grafite das fibras de carbono necessária para a obtenção de boas propriedades mecânicas pode ser conseguida através da assim chamada estabilização oxidativa a temperaturas entre 200 e 300° C. Nesse processo os filamentos de PAN são estirados ou ao menos o comprimento do filamento previamente estirado é mantido constante durante a ciclização. Dessa forma pode-se dispensar o

procedimento da grafitização sob estiragem, tecnicamente dispendioso e crítico. Fibras de alto módulo com base em PAN são obtidas por grafitização simples em torno de 2500° C. Hoje em dia não se fabricam mais fibras de carbono a partir de celulose para fins de reforço.

Atualmente, todos os novos modelos de avião possuem peças reforçadas com fibras de carbono. Nos últimos anos têm surgido no mercado cada vez mais artigos esportivos como raquete de tênis, tacos de golfe e esqui ou varas de pescar, que contém estruturas reforçadas com fibras de carbono. Cerca de 40% da produção mundial anual de fibras de carbono, é utilizada atualmente em artigos esportivos e uma quantia igual é usada nas indústrias aeronáutica e aeroespacial.

Os custos atuais das fibras de carbono são elevados (US\$ 60.00/kg) não em função dos custos dos polímeros precursores (PAN), mas em função dos custos do produto semi-manufaturado em forma de fibras modificadas de PAN, melhoradas em relação à química de degradação térmica para a obtenção de fibras de carbono.

Se as fibras de PAN, fabricadas para aplicação têxtil pudessem ser utilizadas como matéria-prima para fibras de carbono, diminuiriam decisivamente os seus custos. Porém, para assegurar as propriedades mecânicas dos produtos finais, seguramente o processo de fabricação das fibras de carbono teria de ser modificado. Tal intervenção no processo poderia ser, por exemplo, o aperfeiçoamento da orientação preferencial através de estiragem posterior, ou

uma estiragem adequada durante o tratamento de estabilização, durante a carbonização ou até durante a grafitação.

Na década de 70 houve um direcionamento da pesquisa internacional, para o desenvolvimento de processos de fabricação de fibras de carbono a partir de PAN que possuíssem propriedades mecânicas para aplicações estruturais.

Pelo caráter estratégico e importância desse material, os países detentores dessa tecnologia não têm interesse em sua transferência.

Dentro desse contexto, buscou-se nesse trabalho o desenvolvimento do processo de tratamentos térmicos de estabilização oxidativa, necessários para transformação da PAN em PAN oxidada, e em fibras de carbono, onde a estabilização oxidativa é a etapa mais crítica do processo da conversão de PAN, em fibras de carbono. As restrições impostas recentemente ao amianto, reforçam o interesse na obtenção de uma tecnologia nacional para produção de PAN oxidada (PANOX), para aplicação em proteções térmicas e em materiais ablativos, tais como freios de aeronaves e coifas de veículos espaciais. As modificações ocorridas nas fibras serão analisadas dentro de um programa de caracterização sistemático após as alterações e a cada etapa do processo.

2. OBJETIVOS

A crescente utilização das fibras de carbono nas mais diversas aplicações, torna cada vez mais necessário o conhecimento dos fenômenos envolvidos durante seu processamento. Dentro desse contexto o estudo da estabilização oxidativa da poliacrilonitrila (PAN) é fundamental pois Nessa etapa a fibra torna-se altamente susceptível a adquirir defeitos que influenciam diretamente as propriedades das fibras de carbono.

Os objetivos desse trabalho foram o desenvolvimento e a otimização do processo obtenção de fibras de PAN oxidada (PANOX) a partir da poliacrilonitrila, através dos tratamentos térmicos envolvidos na estabilização oxidativa.

O controle das reações químicas e das modificações morfológicas e estruturais e conseqüentemente das propriedades finais das fibras, foram monitorizadas através de um programa analítico apropriado e pela proposta de um modelo matemático de difusão do oxigênio na estabilização oxidativa da PAN, visando a obtenção de uma tecnologia para produção da PAN oxidada (PANOX) e fibras de carbono.

3. TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades da Poliacrilonitrila

Condições de processo, métodos de fiação, natureza química dos monômeros, são algumas das variáveis que alteram as propriedades finais da fibra de PAN. Embora todas as fibras acrílicas tenham uma quantidade $\geq 85\%$ de acrilonitrila, existe uma grande variedade de fibras com propriedades muito diferentes servindo à aplicações específicas. Alguns tipos de fibras acrílicas com pequenas variações em sua composição, têm sido usadas para a produção de fibras de carbono.

Apesar das diferentes propriedades físicas, as fibras de PAN possuem algumas características comuns, como resistência à tração e módulo de elasticidade maiores nas fibras produzidas em fiações via úmida em relação às fibras obtidas por fiação via seca.

De um modo geral as fibras de PAN apresentam excelente resistência a luz, ao ataque biológico e baixa absorção de água.

O conjunto de propriedades químicas das fibras de PAN, tornam-nas adequadas tanto para aplicações têxteis, como para usos técnico e estrutural, pois possuem excelente resistência a ácidos fracos, boa resistência a bases fracas e álcool e solubilidade em solventes organo-polares.

3.2 Influência da Fiação na Formação da Fibra de PAN [3]

Pelo fato dos polímeros acrílicos degradarem-se, antes de atingir um estado fundido termicamente estável, a fiação da PAN é realizada através da dissolução do polímero em um solvente específico que é chamada "Dope".

Essa dissolução requer procedimentos especiais, pois os copolímeros tendem a formar aglomerados inchados na parte superficial, dificultando a penetração do solvente na parte mais interna da cadeia polimerica. O solvente mais utilizado nos processos de fiação de PAN é a dimetilformamida (DMF), embora outros solventes orgânicos como dimetil sulfóxido (DMSO) e carbonato de etileno também sejam empregados. Entre os solventes inorgânicos empregam-se soluções aquosas concentradas de sais altamente hidratados de tiocianato de sódio e cálcio, cloretos de zinco e ácidos inorgânicos.

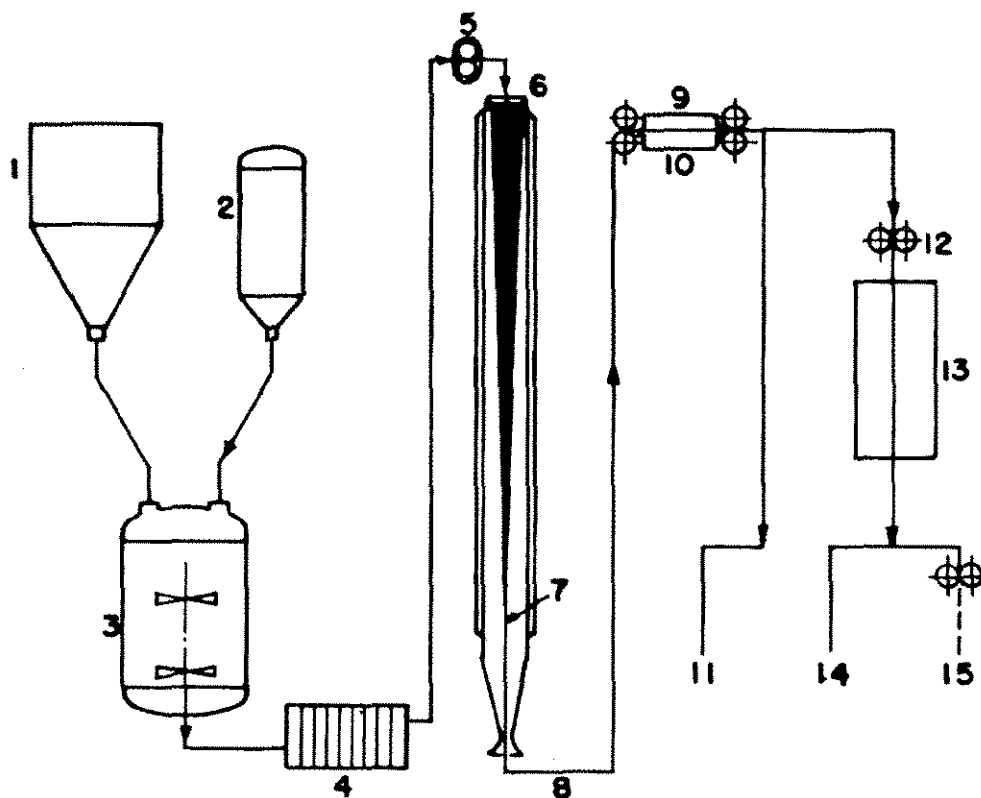
Para dissolver o polímero em um solvente orgânico, recomenda-se que ele esteja pulverizado para ser adicionado ao solvente resfriado sob forte agitação para a formação de uma suspensão uniforme, que a seguir é aquecida convertendo-se em uma solução incolor, denominada "Dope", apta à fiação.

A concentração da PAN no solvente escolhido, deve ser tal que a viscosidade da solução resultante promova boas condições de fiação. A concentração ideal depende do solvente, equipamento de fiação, diâmetro do filamento e peso molecular do polímero. Após a preparação a solução "Dope" é

filtrada em filtros-prensa para retirada de impurezas e submetida à vácuo para a eliminação de bolhas e sendo então bombeada para a cabeça de fiação [1,2,3].

3.2.1 Fiação Via Seca

Na fiação via seca a fibra é obtida por evaporação do solvente, conforme ilustração da figura 3.1, com as fieiras (Spinneret) localizadas na parte superior do tubo de fiação. A medida que a solução polímero/solvente (DOPE) passa pela fieira e entra no tubo, inicia-se a formação dos filamentos pela evaporação do solvente através de um fluxo em contra-corrente do gás de arraste, geralmente N₂. As altas temperaturas (230-260° C) necessárias para a evaporação do solvente tornam o processo desfavorável, pois é constante o risco de explosão e penetração dos vapores tóxicos nas áreas de serviço [2,3,4].



1. Reservatório de polímero; 2. Reservatório de solvente; 3. Tanque dissolução; 4. Filtro-prensa;
 5. Bomba dosadora; 6 Fieira; 7 Tubo de fiação; 8. Lavagem; 9. Estiramento;
 10. Aquecimento; 11. Filamento contínuo; 12. Ondulador; 13. Fixador;
 14. Fibra contínua; 15 Fibra descontínua.

Figura 3.1 - Fiação via seca [2]

3.2.2 Fiação Via Úmida

A fiação via úmida consiste na extrusão da solução polimérica "Dope" procedente das bombas e filtros através da fieira "Spinneret" imersa em um banho de coagulação, que é um sistema solvente/não solvente em relação ao polímero seco. O banho é chamado de "agente de coagulação" e é onde ocorre o início da

formação dos filamentos poliméricos, em forma de "gel", por precipitação do polímero da solução "Dope".

O gel pode ser considerado como uma rede polimérica infinita, conectada por ligações formando "cristalitos" que se podem fundir e se solidificar novamente dentro de determinada faixa de temperaturas [1,2,3].

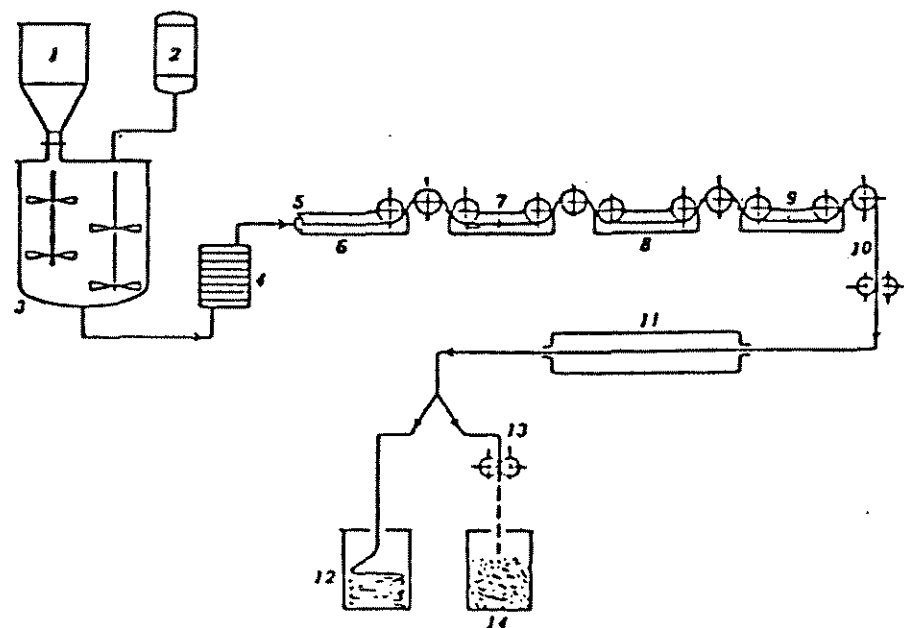
A escolha do solvente e do agente coagulante é fundamental para a fiação via úmida, pois afeta a estrutura inicial da fibra e limita as variáveis do processo.

A figura 3.2 ilustra o processo de fiação via úmida, onde o polímero é misturado ao solvente para a formação do "Dope", que por bombeamento é filtrado e extrudado através de fieiras imersas no banho de coagulação.

A "DOPE" pode conter de 10 a 30% p/p de polímero seco e a temperatura do banho de coagulação pode variar de -5 a 45° C, dependendo da natureza e do tipo do agente de coagulação.

Os limites da velocidade de fiação dependem de variáveis tais como: propriedades do polímero (peso molecular, umidade, etc), composição da solução "Dope", composição e temperatura do banho de coagulação, dimensão dos orifícios da fieira e vazão da bomba dosadora.

O mecanismo da solidificação dos filamentos é muito complexo e envolve simultaneamente dois tipos de operação de transferência de massa, que são a difusão do solvente do filamento extrudado para o banho de coagulação e a precipitação das moléculas poliméricas, promovendo a formação dos filamentos por difusão do agente de coagulação (banho) para o interior dos filamentos.



1. Reservatório de polímero; 2. Reservatório de solvente; 3. Tanque de dissolução; 4. Filtro-prensa; 5. Fieira "Spinneret"; 6. Banho de coagulação; 7 e 8 Banhos de estiragem; 9. Banho de lavagem; 10. Tensionador; 11. Forno de secagem; 12. Filamento contínuo; 13. Ondulador; 14. Fibra curta "staple".

Figura 3.2 - Fiação via úmida [2]

Na fiação via úmida os filamentos, geralmente, mantêm a mesma seção transversal dos orifícios da fieira, o que é desejável para a obtenção de seções circulares, que é de grande interesse em aplicações técnicas e estruturais como a transformação em fibra de carbono.

O formato da seção transversal é uma importante característica física, e qualquer desvio na forma circular associada com as condições de solidificação, afetam as propriedades físicas e mecânicas do filamento formado. A maneira como essas mudanças podem ocorrer, estão ilustradas na figura 3.3.

A geometria da seção transversal pode ser determinada pelo fluxo líquido $J =$ diferença entre a saída por difusão do solvente (J_s) e difusão de entrada do agente de coagulação (J_n). A rigidez da superfície de solidificação também é considerada. Quando o fluxo de saída do solvente (J_s) for menor que o fluxo de entrada do agente de coagulação (J_n), isto é, $J_s/J_n < 1$ ou $\Delta J < 0$, o filamento incha (fig. 3.3a), mantendo o formato, entretanto, alto fluxo de entrada do agente de coagulação pode provocar o aparecimento de vazios e capilaridades no interior do filamento. Quando o solvente sai do filamento à taxas menores que a entrada do agente coagulante, isto é, $J_s/J_n > 1$ ou $\Delta J > 1$, o formato da seção transversal depende do comportamento mecânico das linhas de solidificação que se formam da superfície para o centro do filamento. Linhas de solidificação deformáveis “soft”, podem resultar em encolhimento da seção transversal circular (fig. 3.3b), mas se as linhas de solidificação forem rígidas, pode ocorrer um colapso na seção transversal e conseqüente mudança em seu formato (fig. 3.3C) [1,4,5].

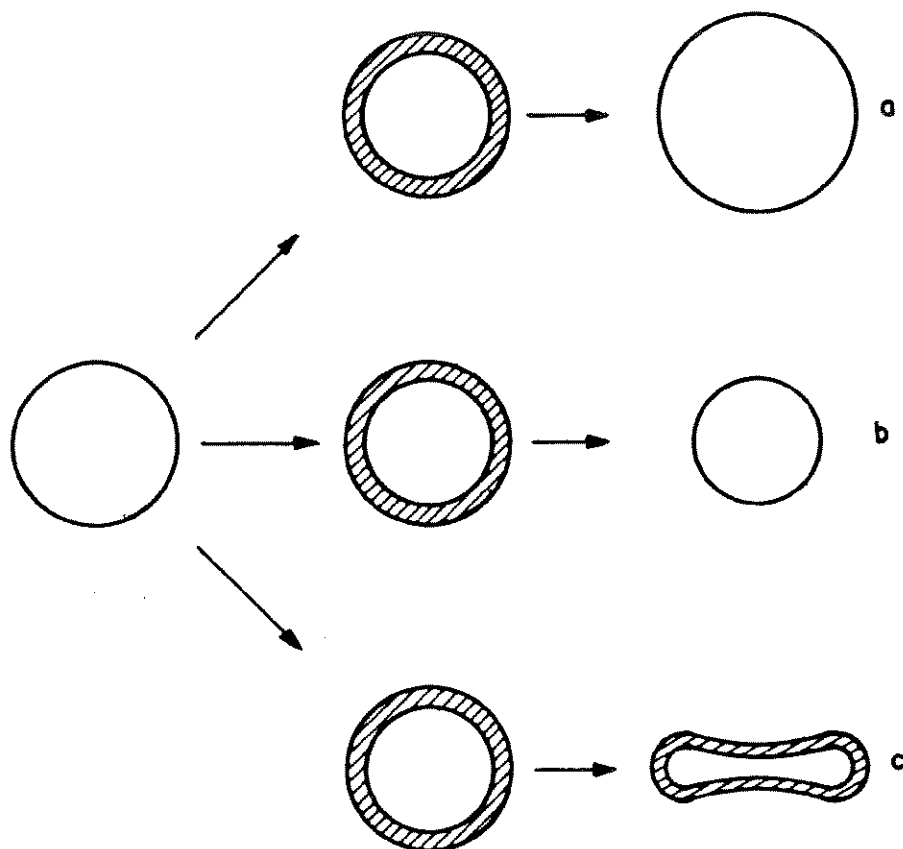


Figura 3.3 - Esquema de formação da estrutura da seção transversal no processo de solidificação a) $(J_s/J_n) < 1$; b) $(J_s/J_n) > 1$; c) $(J_s/J_n) > 1$ [4]

3.3 Estrutura e Morfologia da PAN

A estrutura da fibra formada no banho de coagulação, é determinante para as propriedades físicas e mecânicas finais da PAN, embora as características da fibra possam ser modificadas nas etapas subsequentes, como a estiragem e secagem. As variáveis mais importantes da fiação para a formação da estrutura da PAN são:

- Concentração da solução polímero/solvente "DOPE";
- Temperatura, composição e pH do banho de coagulação;
- Temperatura dos banhos de estiramento e lavagem;
- Razão de estiramento;
- Velocidade de estiramento.

A manufatura de fibras de carbono a partir da PAN precursora, consiste basicamente de uma estabilização oxidativa em ar a baixas temperaturas, seguida de carbonização à altas temperaturas em atmosfera inerte. A PAN utilizada no processo de fiação geralmente contém de 2 a 10% de comonômeros tais como: acrilato de metila (MA) ou metacrilato de metila (MMA). Uma pequena quantidade de um terceiro comonômero, responsável pela iniciação das reações de estabilização à baixas temperaturas, está normalmente presente na fibra precursora. Técnicas de fiação por via seca ou preferencialmente por via úmida usando solventes orgânicos como o dimetilformamida (DMF) têm sido empregadas para a obtenção das fibras precursoras de fibra de carbono [1,5,6].

A estrutura dos polímeros acrílicos têm sido objeto de muitos estudos e discussões, sobretudo em relação ao tipo e grau de ordenamento e orientação dos polímeros e fibras resultantes [7,8,9].

De acordo com alguns autores [1,2,6], a alta resistência ao inchamento e baixa solubilidade da PAN, foram atribuídas inicialmente a existência de

pontes de hidrogênio e ao alto grau de cristalinidade, principalmente com relação aos homopolímeros.

Atualmente, considera-se que a PAN é um polímero altamente ordenado com apreciáveis forças eletrostáticas entre os dipolos dos grupos nitrila vizinhos da mesma macromolécula de natureza repulsiva que dificulta a rotação das ligações, o que contribui para um aumento da rigidez da molécula polimérica. Por essa razão, tanto a fusão, como a dissolução não ocasionam variações importantes na entropia, o que explica o alto ponto de fusão da PAN e sua insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos. A fusão da PAN só ocorre em condições específicas, pois normalmente ela degrada-se antes de atingir a temperatura de fusão. No entanto, parece existir um acordo em que tanto os polímeros como as fibras, apresentam algum tipo de ordem cristalina que se estende lateralmente de uma cadeia molecular a outra, embora com pouca ou nenhuma ordem ao longo do eixo da cadeia. Por outro lado não existe concordância quanto aos argumentos para elucidar se a estrutura da fibra é de natureza bifásica (semi-cristalina) ou monofásica (para-cristalina). Uma particularidade das fibras de PAN é a brusca mudança nas propriedades quando a temperatura de transição vítrea (T_g) é alcançada. Essas mudanças são mais acentuadas quanto menos ordenada for a estrutura da fibra, visto que a maior mobilidade que a T_g produz nas regiões menos ordenadas pode repercutir na estabilidade das regiões ordenadas vizinhas.

As fibras de PAN comportam-se estruturalmente como uma mistura de regiões cristalinas e amorfas. No entanto, ao aplicar-se uma orientação a fibra, essa não apresenta um grande aumento em sua cristalinidade, tornando-se mais difícil a termofixação da estrutura.

Ao serem submetidos à secagem, os polímeros não cristalinos orientáveis sofrem uma orientação inicial. No entanto, a medida que se aumenta o estiramento e a temperatura, aumenta também a proporção de fluxo plástico (viscoso); quando a orientação predomina sobre o fluxo viscoso as fibras tendem a encolher ao atingirem temperaturas superiores a transição vítrea, de modo a recuperar suas dimensões originais. As fibras acrílicas, têm um comportamento muito similar, com a vantagem que a maior perfeição das regiões cristalinas, permite um maior controle do encolhimento. Convém dizer que um estiramento excessivo ou exposição a altas temperaturas contribuem para a diminuição do encolhimento, no entanto, essas são as condições utilizadas industrialmente para obtenção de fibras de alto módulo de elasticidade e resistência à tração e baixa elongação, como as fibras de carbono [10,11,12].

Outros aspectos da estrutura das fibras de PAN referem-se a porosidade e vazios na massa da fibra. Em termos gerais a fiação via seca produz menos vazios que a fiação via úmida, e a temperatura de tratamento da fibra durante a fiação influencia consideravelmente na microestrutura. A porosidade das fibras acrílicas passam por significativas mudanças quando submetidas a processos que envolvem aplicação de tensões e tratamentos térmicos.

Estudos das variações da porosidade das fibras de PAN ao serem submetidas a tratamentos térmicos a seco (N_2) e vapor, sob tensão e no estado relaxado à temperaturas compreendidas entre 100° C e 170° C, sugerem que no estado relaxado a fibra sofre uma desorientação devido ao encolhimento provocado pelo calor, enquanto nos tratamentos realizados sob tensão se produz um efeito de reorientação das regiões ordenadas [2,3,4] .

Nos tratamentos térmicos a seco observa-se:

- a) no intervalo de temperatura de 100° a 140° C aparece uma estrutura compacta, sem que ocorram mudanças na natureza e porosidade da fibra;
- b) à temperaturas acima de 140° C as fibras tornam-se mais compactas e conseqüentemente com maior massa específica;

Nos tratamentos térmicos sob vapor observa-se:

- a) à 100° C ocorre uma ligeira variação na estrutura da fibra.
- b) ao aumentar a temperatura até 140° C, produz-se um fechamento progressivo na porosidade da fibra.
- c) no intervalo de temperatura de 140 a 150° C as fibras sofrem variações na sua morfologia, desaparecendo a porosidade inicial e aparecendo uma fina camada superficial microporosa.

O comportamento das fibras de PAN à ação dos tratamentos térmicos parece independente de sua composição química e da estrutura inicial. No entanto, convém destacar que esses tratamentos térmicos

não fixam definitivamente a fibra em um estado morfológico determinado.

Existem alguns modelos propostos sobre a estrutura da PAN, mas são poucas as conclusões definitivas a esse respeito até o momento. Alguns autores [2,6] descreveram a PAN com uma estrutura fibrilar típica, onde regiões ordenadas e desordenadas estão ligadas ao longo do eixo da fibra. As cadeias ordenadas paralelamente não estão perfeitamente alinhadas, já as regiões desordenadas são constituídas por cadeias dobradas ou emaranhadas, defeitos, ou seqüências monoméricas, que podem adquirir algum alinhamento dependendo do tratamento a que foram submetidas (fig. 3.4a). O forte momento dipolar dos grupos nitrila, provocam repulsões intramoleculares, fornecendo às cadeias poliméricas conformação helicoidal conforme ilustrado na figura (3.4b). Essa conformação dá uma idéia de uma estrutura mais ou menos rígida formada dentro de um cilindro, os quais não são facilmente deformados por estiramento. A orientação aleatória dos grupos nitrila no espaço explicada nesse modelo pode ser observada por birrefringência ótica [1,2,6].

Quanto à célula unitária da PAN, a literatura [1,2,6] contém algumas referências mostrando a existência de controversias entre pesquisadores. Alguns estudos afirmam que a célula unitária da PAN é hexagonal enquanto que para outros essa é ortorrômbica.

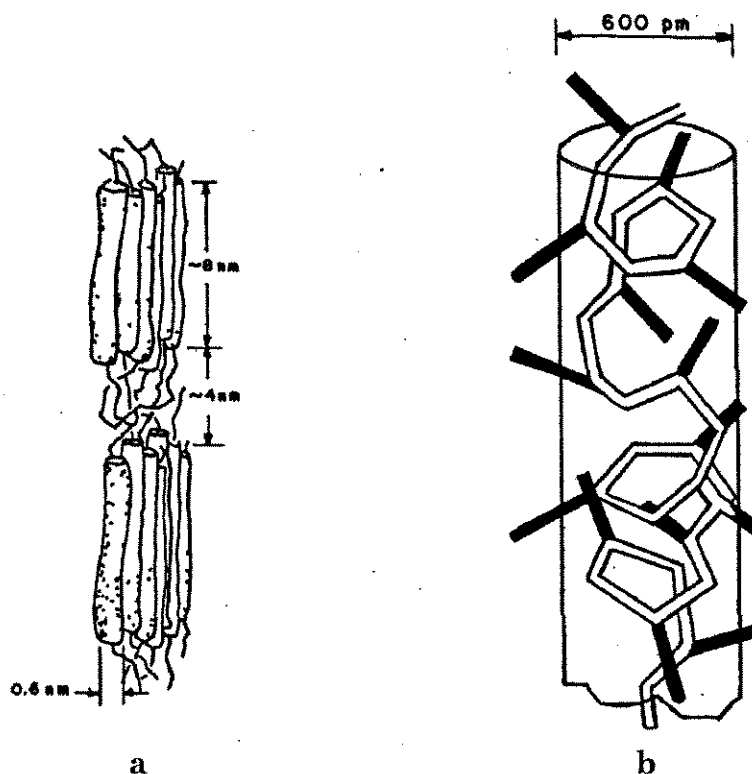


Figura 3.4 - Modelo da estrutura da PAN [2]

3.4 Conversão de PAN em Fibra de Carbono

As propriedades mecânicas das fibras de carbono são fortemente dependentes da orientação das cadeias carbônicas. Altos valores de módulo de elasticidade e tensão de ruptura só serão obtidos quando o arranjo do empacotamento apresentar poucos defeitos. Na fibra de carbono a obtenção dessa melhor orientação aliada à poucos defeitos dependem fundamentalmente da

sistemática utilizada durante as várias etapas da conversão do precursor (PAN). Um efetivo aumento do módulo de elasticidade da fibra de carbono (FC) pode ser obtido através do pré-estiramento da PAN, pois as cadeias carbônicas estarão melhor alinhadas nas demais etapas do processo. No entanto, um pré-estiramento exagerado deve ser evitado para não provocar o aparecimento de defeitos na estrutura acarretando perda das propriedades mecânicas das FC, principalmente na tensão de ruptura. Durante as várias etapas da estabilização do precursor, esse material torna-se altamente suscetível a adquirir pequenos defeitos que terão influência marcantes nas propriedades mecânicas das fibras de carbono [2,13,14].

A primeira etapa da conversão de PAN em FC é o pré-estiramento, onde é obtida uma melhor orientação da cadeia carbônica. Nessa etapa o precursor é tratado termicamente à 180° C e submetido a tensão constante, não ocorrendo transformações químicas mas somente um alinhamento das cadeias.

A segunda etapa é a pré-estabilização, onde as cadeias carbônicas abertas e já alinhadas, iniciam a formação de cadeias aneladas, sendo o nitrogênio da PAN um dos componentes dos anéis. A temperatura é em torno de 230° C em atmosfera oxidante, e a massa específica do material aumenta aproximadamente 10%. A terceira fase do tratamento térmico é denominada de estabilização ou oxidação, e é realizada entre 260 e 300° C, em atmosfera oxidante com o material anelado reagindo com o oxigênio alterando sua composição química, mantendo no entanto os anéis. A massa específica aumenta ao redor de 10%, o que torna o precursor estabilizado, ideal para se obter fibra de carbono; Convencionou-se

chamar o tratamento térmico entre 200 e 300° C que envolve a segunda e a terceira etapas de estabilização oxidativa.

A última etapa da conversão é a carbonização que ocorre à temperatura $\geq 1000^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte, onde são eliminados os demais elementos químicos, ficando somente carbono com estrutura grafitica. Com a eliminação desses elementos, ocorre maior compactação dos anéis, o que é verificado por um aumento da massa específica da ordem de 18 a 25%. A fig. 3.5 mostra as mudanças na estrutura durante as etapas de conversão da PAN em FC, que serão discutidas com maior profundidade no decorrer desse trabalho.

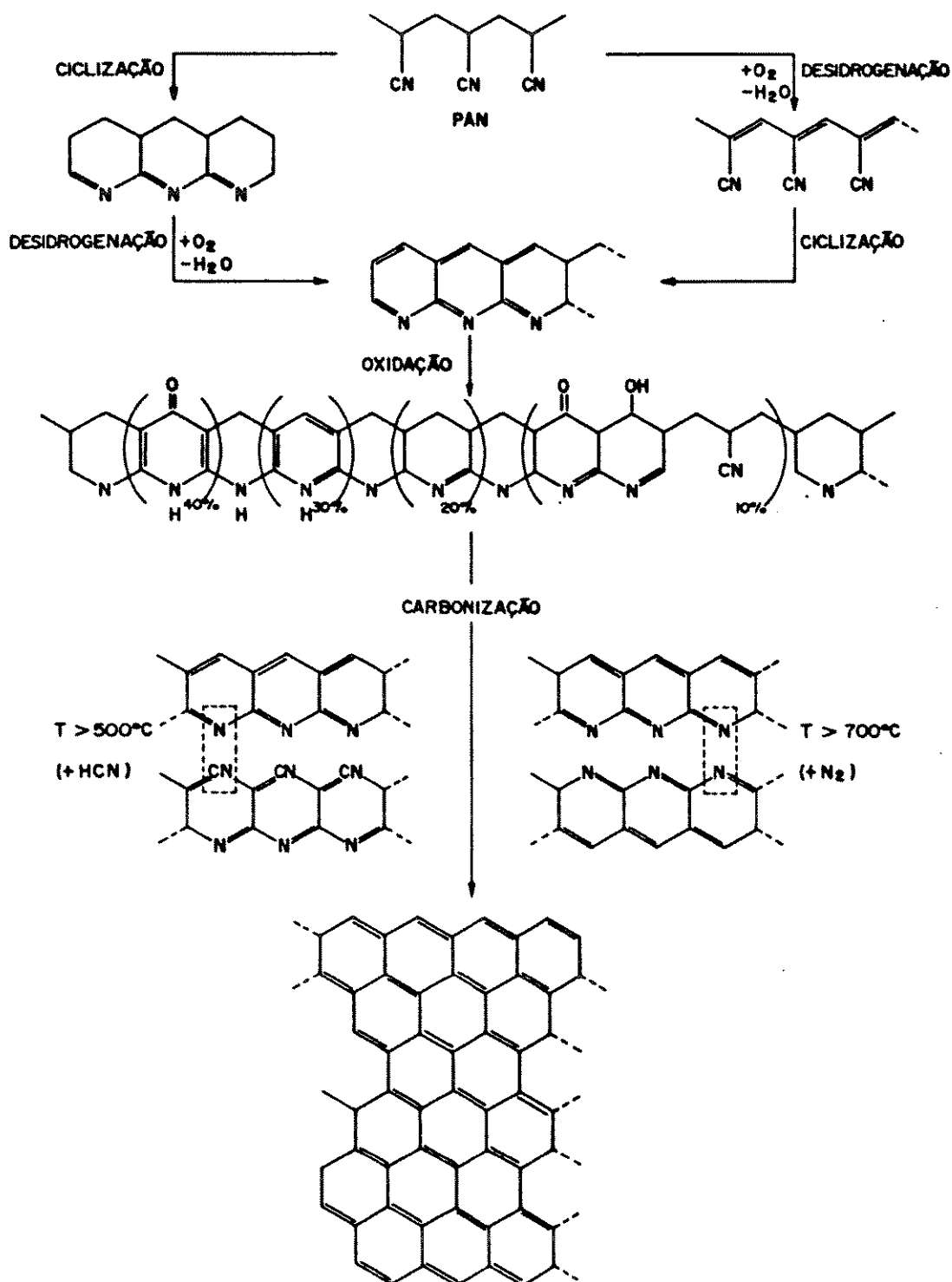


Figura 3.5 - Conversão de PAN em fibra de carbono [2]

3.5 Estabilização Oxidativa da PAN

Cabos contínuos de 1 a 3 Denier/filamento e de 100 a 50.000 filamentos, têm sido utilizados na manufatura das fibras de carbono, embora acima de 6000 filamentos ocorra uma perda de propriedades para aplicações estruturais como filamento contínuo, restringindo sua utilização apenas a fibras curtas (feltros e mantas). A oxidação ou estabilização desses cabos é feita entre 200 e 300° C por um tempo suficiente para tornar o material infusível e resistente à chama. Temperaturas abaixo de 200° C não são adequadas do ponto de vista do processo, pois requerem longos períodos de tempo, enquanto que temperaturas acima de 300° C causam violentas reações exotérmicas com significativa perda de massa e formação de subprodutos derivados de alcatrão [6,15].

A estabilização oxidativa é uma etapa bastante crítica do processo de obtenção de fibras de carbono, pois se ela não for adequada, pode resultar na formação de defeitos internos e na superfície dos filamentos durante a carbonização.

Condições apropriadas, tais como, taxa de aquecimento, tempo de tratamento, temperatura de aquecimento e difusão do oxigênio, , devem ser estabelecidas para a otimização da estabilização oxidativa de cada precursor. Trabalhos mais recentes [2,6,16] têm utilizado a passagem do cabo de precursor através de fornos divididos em várias zonas com perfil crescente de temperatura.

Tempo de residência de várias horas são requeridos para uma completa estabilização, que geralmente é conduzida em ar, mas o oxigênio ou outros gases podem ser empregados. A massa específica do precursor aumenta continuamente enquanto sua coloração muda de branco para preto brilhante.

Apesar das várias ferramentas analíticas, tais como, espectroscopia no infravermelho (FTIR), análises térmicas (TA), cromatografia de permeação em gel (GPC) etc., as transformações químicas envolvidas no processo de estabilização, ainda não estão completamente entendidas. A ciclização dos grupos nitrilas laterais das cadeias de PAN, dão lugar a uma estrutura tipo poliimida que se constitui na reação principal com uma seqüência de 3 a 6 unidades de iminas. O efeito dos comonômeros nas reações de início e término da ciclização, têm sido estudado através de análises térmicas. Perda de massa das cadeias por cisão e eliminação de amônia, também ocorrem durante a ciclização. O oxigênio é incorporado à cadeia, principalmente na forma de grupos -OH e =CO. Análises de infravermelho mostram também a ocorrência de grupos (=N-O)[6,15,7,18,19].

A presença de oxigênio promove o aparecimento das ligações cruzadas e a formação das seqüências cíclicas e aromáticas por eliminação de água, que são essenciais para a formação dos planos basais nas fibras de carbono.

A aplicação de tensão durante a oxidação do precursor é importante na prevenção da relaxação das cadeias e conseqüente perda de orientação durante o processo de formação de ligações cruzadas, onde ocorrem alterações físicas e químicas na estrutura das cadeias poliméricas [6,13,20].

A extensão do encolhimento ou tensionamento da fibra durante a estabilização pode ter uma longa faixa de variação, dependendo da natureza do precursor e das condições do processo. De acordo com algumas patentes o encolhimento pode variar de menos que 12% até de 40% a 70% [21], como também pode ocorrer um tensionamento da fibra de até 50% [22].

Várias medidas têm sido sugeridas para a otimização e monitorização das condições do processo de estabilização oxidativa, sendo que uma das mais utilizadas é a determinação da quantidade de oxigênio reagido em função do tempo ou da temperatura da estabilização.

Considera-se uma fibra como adequadamente estabilizada quando o teor de oxigênio está na faixa de 14% a 20% [21]. Acima desses valores pode ocorrer deterioração da fibra com diminuição das propriedades mecânicas e estruturais da fibra de carbono. O tempo e a temperatura do tratamento térmico são fatores determinantes do processo de estabilização.

Grupos de pesquisadores [13] têm sugerido modificações tanto de natureza química como física para otimização do processo, por exemplo, uso de aditivos e comonômeros ou alterações no perfil de temperatura dos fornos.

O perfil da temperatura nas diferentes regiões do forno, associada ao tempo de residência da fibra no interior do mesmo, são de fundamental importância na busca da otimização do processo de estabilização da fibra precursora.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. *Materiais Utilizados.*

5.1.1. *Fibra de Poliacrilonitrila (PAN)*

Para execução deste trabalho utilizou-se como matéria-prima fibras de Poliacrilonitrila SAF “Special Acrylic Fiber” da Ind. Courtaulds (Inglaterra) [40], já utilizadas no mercado internacional como precursora de fibras de carbono, em cabos de 3000 filamentos contínuos, tendo a seguinte composição química:

93% p/p acrilonitrila

6% p/p acrilato de metila

1% p/p ácido itacônico

Essas fibras foram transformadas em PAN oxidada (PANOX) após tratamento térmico de estabilização oxidativa em diferentes condições; e as fibras que apresentaram melhores propriedades foram novamente tratadas termicamente e convertidas em fibras de Carbono.

5.1.2. Fibra de PAN Oxidada (PANOX)

A PANOX foi obtida a partir do tratamento térmico de estabilização da fibra de PAN, em condições de atmosfera inerte de N₂, atmosfera ambiente (forno aberto) e com fluxo de ar comprimido, na unidade laboratorial da Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial.

5.1.3. Fibra de Carbono

As fibras de carbono foram obtidas após carbonização das PANOX em atmosfera de argônio na unidade laboratorial da Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial.

5.2 Procedimento Experimental

A transformação da PAN em PANOX é feita por meio de sucessivos tratamentos térmicos, onde é exigido um rígido controle das condições de processo para que a estabilização oxidativa, ocorra de modo que a PANOX obtida possua características físicas, químicas, estruturais e morfológicas adequadas para sua conversão em fibras de carbono [41-44].

No âmbito deste trabalho, foram realizados estudos sistemáticos das condições de estabilização, dos parâmetros de: perfil de temperaturas, tempo de residência, tensão e atmosfera.

A PAN, previamente caracterizada, foi submetida a estabilização oxidativa mantendo-se constante o perfil de temperaturas, tempo de tratamento e a tensão aplicada à fibra. Essa etapa do processo teve como meta principal a obtenção de PANOX com massa específica $\geq 1,4 \text{ g/cm}^3$, que confere à PANOX o melhor conjunto de características para sua transformação em fibra de carbono, tanto em relação às propriedades finais da fibra, quanto em relação à duração e conseqüentemente, aos custos do processo de fabricação.

A estabilização foi realizada em um intervalo de temperaturas entre 160 e 270 °C, mantendo-se constante o perfil de temperaturas, velocidade e tensão aplicada.

Foram efetuadas as seguintes variações na atmosfera dos fornos:

- 1 - atmosfera inerte (fluxo de N_2) (PAN N_2);
- 2 - atmosfera ambiente (forno aberto) (PANOX O_2 livre);
- 3 - atmosfera ambiente (fluxo de ar comprimido) (PANOX O_2 comp.).

O processo de estabilização realizado neste estudo pode ser descrito em etapas:

Na primeira etapa, a fibra de poliacrilonitrila (PAN), de cor branca, é tratada termicamente à temperatura de 180°C sob tensão, para permitir uma melhor fixação da orientação das cadeias carbônicas da PAN obtidas na fiação. As propriedades mecânicas da fibra de carbono são fortemente dependentes desta orientação, não podendo ocorrer defeitos no encadeamento posterior dos átomos.

Na segunda etapa, a cadeia carbônica da PAN inalterada quimicamente até o momento, sofre agora profunda transformação. Nesta etapa é realizada a desidrogenação e a ciclização da cadeia carbônica com a formação de anéis, sendo o nitrogênio da nitrila um dos seis componentes (Fig. 5.1).

É nesta fase que tem início a formação do futuro mosaico hexagonal carbônico, que constitui a fibra de carbono. Um perfeito controle dos parâmetros nesta etapa não permitirá o aparecimento de defeitos estruturais na cadeia carbônica. A temperatura inicial é de 180°C alcançando 230°C no final. Agora a fibra já tem cor bem escura.

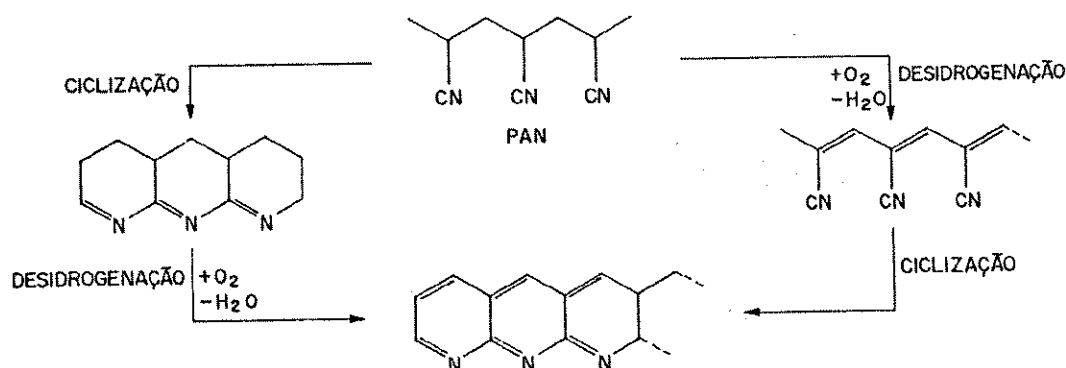


Figura 5.1 Ciclização e Desidrogenação da PAN [2]

Na etapa final da estabilização, entre 230 e 270 °C, ocorre a grande diferença entre a fibra estabilizada em N₂ e em presença de oxigênio, pois enquanto a primeira completa a ciclização e mantém o nitrogênio como um dos componentes dos anéis, as fibras estabilizadas em atmosfera ambiente reagem

com oxigênio produzindo um material negro de alta resistência térmica (Fig. 5.2). Essa fibra tem boa resistência à combustão e tem grande aplicação industrial como isolante térmico.

Após a estabilização das fibras nas diferentes condições, executou-se um programa de procedimentos analíticos, sendo possível a obtenção de um conjunto de informações das fibras em relação ao progresso das reações de ciclização e oxidação, bem como, da cinética das mesmas, acompanhado da monitorização do processo através das determinações da massa específica.

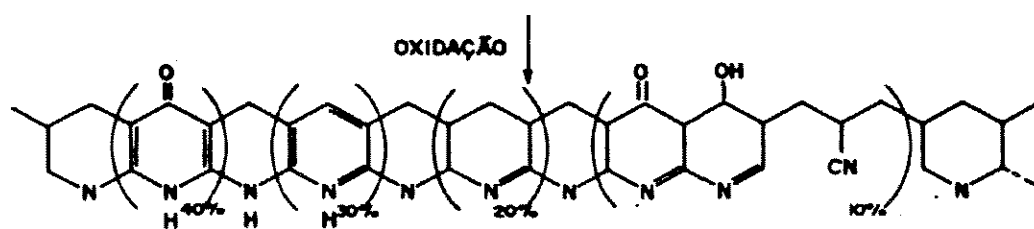


Figura 5.2 Oxidação da PAN [2]

A última fase do tratamento térmico, consiste em aquecer a fibra estabilizada à temperatura de até 1100°C. Nessa etapa a atmosfera não pode conter agentes oxidantes, sendo usado nitrogênio ou argônio. Todos os elementos que compõem a fibra estabilizada são agora eliminados com exceção do carbono (Fig 5.3). A fibra adquire cor do grafite e elevadas propriedades mecânicas. Durante o processo há violenta contração da cadeia carbônica, causada pelo adensamento atômico da estrutura do carbono e produzindo acentuado aumento de sua massa específica.

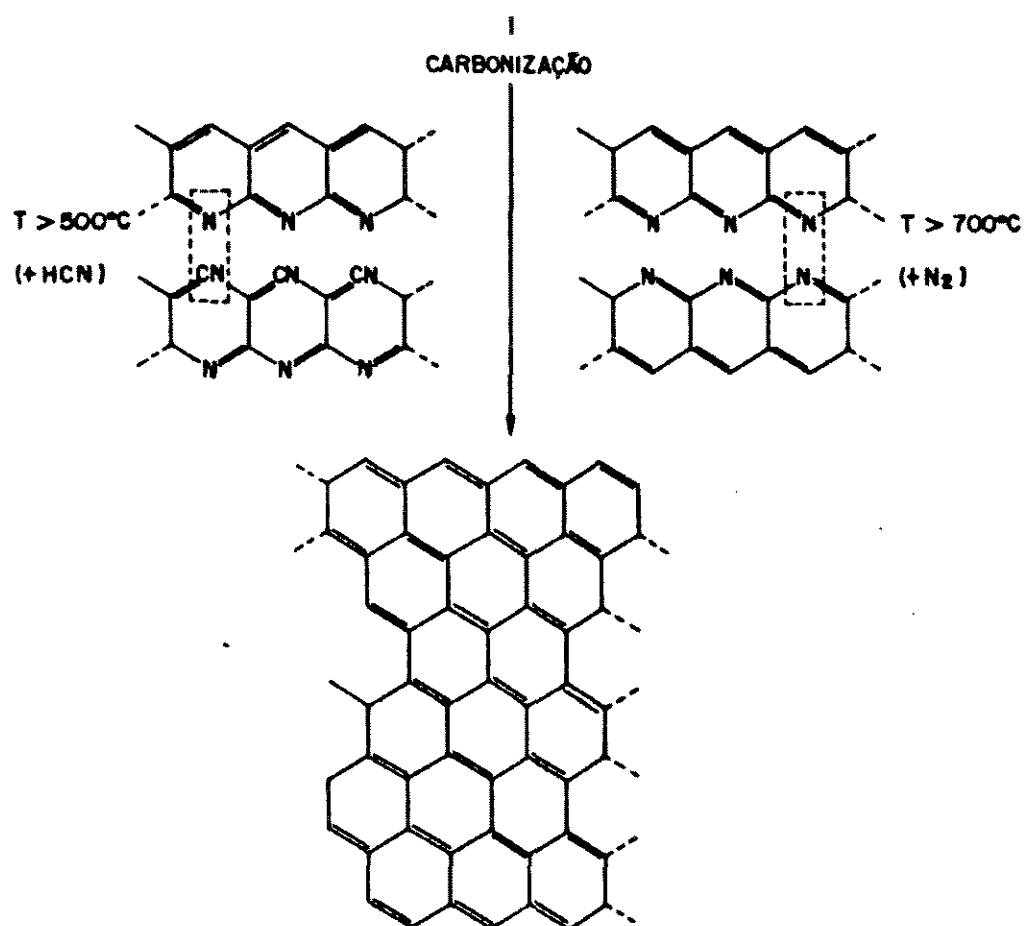


Figura 5.3 Carbonização da PANOX [2]

5.3 Métodos de Caracterização

5.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises foram realizadas utilizando-se o Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo 1750, da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial (AQI/IAE/CTA).

As amostras foram analisadas na região entre 4000 e 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} por meio da técnica de transmissão de pastilhas de KBr com 40 varreduras e da técnica de FTIR de refletância difusa (DRIFT) com 200 varreduras.

Na técnica de pastilha de KBr, as amostras foram pulverizadas com KBr em almofariz de ágata, e posteriormente confeccionadas as pastilhas. Devido a isso, de acordo com Graf et al [45] e Ishida [46], o interior da fibra é exposto e os espectros do material são um reflexo da composição total das amostras (interna e externa).

Na refletância difusa (DRIFT), empregada para o estudo de superfície, as fibras foram colocadas e alinhadas sobre um espelho, sendo que, a radiação difusamente espalhada é coletada pelo detetor.

Nessa técnica, a radiação penetra apenas alguns micrômetros na amostra, fornecendo o espectro da superfície da fibra.

Os espectros de FTIR obtidos foram interpretados com base na posição, forma e intensidade das principais absorções observadas, com o auxílio de tabelas de absorção de grupos funcionais e das coletâneas de espectros disponíveis, conforme literatura [47-63].

5.3.2 *Análise Elementar Orgânica*

Essas determinações foram realizadas utilizando-se um analisador elementar, marca Perkin-Elmer, modelo 2400, do Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES).

Amostras de 1 a 2mg de fibras foram pesadas em cápsulas de estanho, com precisão de 0,001mg, e o conjunto foi introduzido no reator, onde ocorre a combustão da amostra. Os gases formados na combustão (CO_2 , H_2O e NO_x), passam por um reator contendo cobre metálico que consome o excesso de oxigênio, e promove a redução do NO_x a N_2 . Os gases de N_2 , H_2O e CO_2 , foram separados em uma coluna cromatográfica e quantificados como N, C e H. Antes da contagem dos elementos foi feita a calibração do equipamento com padrão de alta pureza e de teores conhecidos desses elementos. O padrão de calibração utilizado foi acetanilida (C = 71,09, H = 6,71, N = 10,36) e os resultados obtidos foram valores médios de 3 determinações [64].

5.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras foram analisadas pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), utilizando-se o equipamento Varian VXR-300(7,1 T de campo magnético), equipado com sonda (CP/MAS) apropriada para análise de amostras no estado sólido, do Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES). Dois experimentos foram realizados para cada amostra, observando-se o núcleo de ^{13}C , sendo um deles de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CP/MAS), e ainda com varredura de tempos de contato, o outro apenas rotação no ângulo mágico (MAS) [65].

As condições experimentais estão descritas a seguir:

^{13}C MAS

- Frequência: 75,4MHz
- Janela espectral: 50 kHz
- Pulso: 5,0 μs
- Intervalo entre pulsos: 150,0s
- Núcleo desacoplado: ^1H
- Modo do desacoplador: "Gated"
- Rotor: zirconia, 7mm
- Velocidade de rotação no MAS: 6500Hz

Número de transientes: 1000-2000

¹³C CP/MAS

- Frequência: 75,4MHz
- Janela espectral: 50kHz
- Pulso: 5,0 μ s (90°)
- Intervalo entre pulsos: 2,0 s
- Tempo de contato: de 50 a 8000 μ s
- Rotor: zircônia, 7mm
- Velocidade de rotação no MAS: 6500 Hz
- Número de transientes: 3000-8000

5.3.4 Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X de alto ângulo, foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Philips, modelo 3710, da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA), com ânodo de cobre, tensão de 40KV e corrente de 20 mA. As fibras analisadas foram alinhadas e colocadas em um porta amostra de alumínio com janela vazada.

Essa técnica foi empregada para determinação dos parâmetros morfológicos de índice de cristalinidade (IC), de acordo com Bell e Dumbleton [11], ordenamento e empacotamento, referente ao ordenamento lateral (OL) e índice de aromatização (AI).

5.3.5. Análises Térmicas

As análises térmicas compõem um conjunto de técnicas que fornecem informações sobre mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais, em relação a variação de temperatura ou tempo [67].

Nesse trabalho, utilizaram-se as seguintes técnicas:

5.3.5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foi utilizado o Analisador Térmico TA 2100 Du Pont, modelo DSC-910 da AQI/IAE/CTA.

As fibras foram cortadas e colocadas em cápsulas de alumínio, e o ensaio foi realizado em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 24 °C/min.

Foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de ciclização, bem como as entalpias de ciclização.

5.3.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi utilizado o Analisador Térmico TA 2100 Du Pont, modelo TGA-951, da AQI/IAE/CTA, e as amostras preparadas conforme item 4.3.8.1 e analisadas em atmosfera de N₂, sendo a taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1100 °C, obtendo-se as curvas de decomposição térmica e perda de massa das fibras [68].

5.3.5.3. *Análise Termomecânica (TMA)*

Essa análise foi realizada utilizando-se o Analisador Térmico TA 9900, marca Du Pont, modelo TMA 943, da AQI/IAE/CTA.

As fibras foram cortadas com $\cong 15$ mm, presas por esferas de alumínio aquecidas a 100 °C, para retirada de umidade e analisadas sob atmosfera de N₂ da temperatura ambiente até 400 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min [69].

Foram obtidas as curvas de estabilidade térmica dimensional através do encolhimento das fibras.

5.3.6 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Essa técnica foi empregada para a caracterização da estrutura e morfologia da superfície, tanto longitudinal quanto da seção transversal das fibras, utilizando-se um MEV marca LEO modelo 435 VP_L, da AMR/IAE/CTA, acoplado a um EDX, para determinação e quantificação dos elementos da superfície e do centro das fibras analisadas.

Em decorrência da característica não condutora das fibras, foi necessário fazer o seu recobrimento, por uma película condutora de ouro-paládio [70].

Foi realizado um mapeamento do oxigênio na direção radial da seção transversal das fibras, e também medidos os diâmetros dos monofilamentos estudados.

5.3.7. Determinação da Massa Específica

As massas específicas das fibras foram determinadas pelo método “Sink-Float” [71], pelo qual as amostras são pulverizadas em almofariz de ágata e após são colocadas em um frasco com líquidos de massa específica conhecida (líquidos padrões). Em seguida, são colocados em um banho termostático e, após a estabilização é feita a leitura, onde a massa específica é correspondente ao líquido no qual a amostra está distribuída na parte central do mesmo.

Nesse trabalho, foram utilizados padrões de tetracloreto de carbono para PAN e PANOX e dibromoetano para Fibra de Carbono.

5.3.8 Resistência e Módulo de Elasticidade em Tração

Os ensaios para a determinação da resistência e módulo de elasticidade em tração em monofilamento das fibras de PAN; PANOX, e FIBRA DE CARBONO tiveram como objetivos:

- 1) estudar o comportamento das fibras PANOX, em resistência e módulo de elasticidade em tração, em função da sua massa específica, após o processo de estabilização oxidativa obtidas, em ar atmosférico (O_2 livre) e ar comprimido (O_2 comp);
- 2) estudar o comportamento das FIBRAS DE CARBONO, em resistência e módulo de elasticidade em tração, em função da massa específica das fibras PANOX, após o processo de estabilização oxidativa em ar atmosférico (O_2 livre) e ar comprimido (O_2 comp).

Nos ensaios de resistência à tração em monofilamentos das fibras PAN, PANOX e Fibra de Carbono, foi utilizada a máquina de tração Instron, modelo 1131, e célula de carga de 50 g da AMR/IAE/CTA.

Os diâmetros das fibras foram medidos utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca LEO, modelo VP₁ da AMR/IAE/CTA, onde os valores encontrados para os diâmetros, foram obtidos através de medidas na tela do microscópio e de medidas realizadas nas micrografias.

Os ensaios de resistência à tração em monofilamentos das fibras PAN, PANOX e Fibras de Carbono, foram realizados de acordo com a norma ASTM D-3379/75 [72].

Para a montagem dos corpos de prova, os monofilamentos foram fixados nos recortes de cartolina (cartão) (Fig. 5.4), através de cola de secagem rápida do tipo nitrocelulose da “Aerobrás”, com o cuidado de montar o monofilamento em perfeito alinhamento com o centro do cartão e evitar vestígio de cola ao longo do

seu comprimento, a fim de eliminar interferências nos resultados do ensaio. Os ensaios foram realizados vinte quatro horas após a montagem dos monofilamentos nos cartões, permitindo dessa forma, uma perfeita aderência entre a cola, o cartão e o monofilamento.

Na realização dos ensaios o cartão com o filamento foi fixado por meio de garras de pressão na máquina de tração “Instron”. Uma vez fixado o cartão cortaram-se as laterais da cartolina, deixando somente o monofilamento como elo de ligação entre as garras. Em seguida, aplicou-se carga em tração até a ruptura do monofilamento, obtendo-se o gráfico característico de tensão versus deformação, com o qual se pôde calcular a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade utilizando-se os dados obtidos do gráfico, do valor medido da seção transversal do monofilamento e das equações clássicas da engenharia [73].

Foram ensaiados 25 corpos de prova por tipo de fibra. Esse número foi determinado em função de uma confiabilidade dos resultados, pré-fixado em 90%, segundo o demonstrado por Park [74].

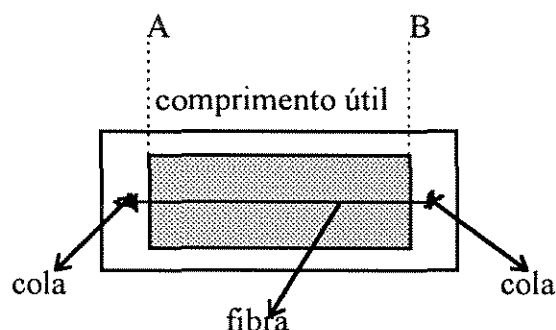


Figura 5.4 Desenho esquemático do corpo de prova para tração em monofilamento.

5.3.8.1 Observação por MEV da Distribuição da Concentração de O_2 Reagido

O estudo da concentração do oxigênio reagido na fibra, por meio de análises em MEV da seção transversal dos monofilamentos das fibras rompidas por tração, foram realizadas em meio viscoso (glicerol). A finalidade deste meio foi a de obter um amortecimento eficiente da energia liberada quando da fratura do monofilamento e ainda prevenir múltiplos pontos de quebra.

A figura 5.5 ilustra o dispositivo construído na AMR/IAE/CTA, utilizado na realização dos ensaios em meio viscoso. O Bequer que têm encerrado em seu interior glicerol e o corpo de prova a ser tracionado, movimenta-se para cima e para baixo, através de um macaco mola.

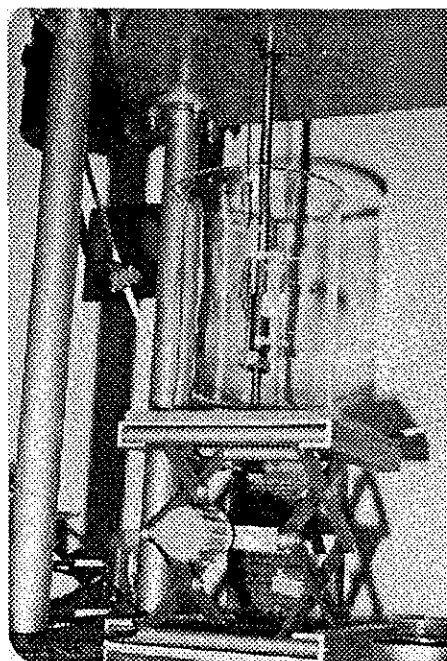


Figura 5.5 - Dispositivo para fratura dos monofilamentos em meio viscoso

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro FTIR figura 6.1 e tabela 6.1, mostram as absorções da fibra PAN estudada, segundo as técnicas da pastilha de brometo de potássio (KBr) e DRIFT. As absorções observadas foram basicamente as mesmas em ambas as técnicas. As absorções em 3616 e 1584 cm^{-1} , sobrepõem-se devido às absorções intensas, na mesma região, do grupo OH, de água; característica da técnica de pastilha de KBr [58-63].

O fato de ambas as técnicas fornecerem espectros similares, sugere que não há aditivos na superfície da fibra, dentro do limite de detecção desta análise.

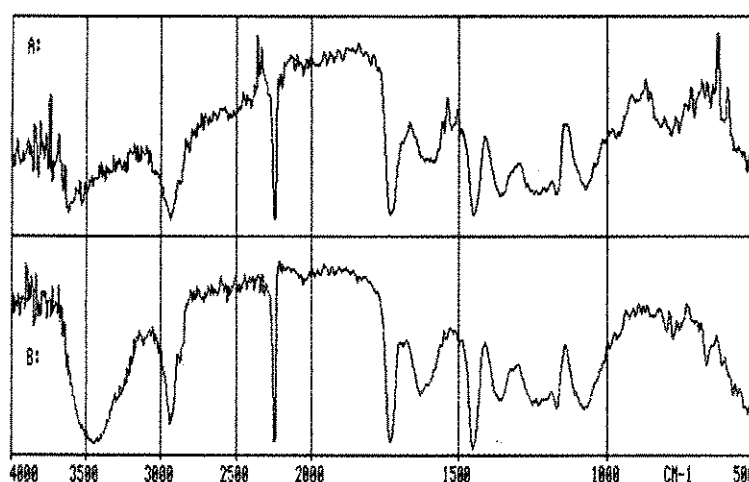


Figura 6.1 - Espectros de FTIR da PAN: A - DRIFT e B - Pastilha de KBr

Tabela 6.1 - Atribuição provável das principais absorções das fibras PAN e PANOX

Nº de Onda (cm⁻¹)	Grupo Funcional	Modo Vibracional
2936	CH ₂	v (deformação axial assimétrica ou estiramento assimétrico)
2869	CH ₂	v (deformação axial simétrica ou estiramento simétrico)
2242	C≡N	v (deformação axial ou estiramento)
2191	C=N	v (deformação axial ou estiramento)
1734	C=O	v (deformação axial ou estiramento)
1584	C=C, C=N	v (deformação axial ou estiramento)
1453	CH ₂ , CH ₃	δ (deformação angular assimétrica (CH ₃) e simétrica (CH ₂))
1363	CH ₃	δ (deformação angular simétrica)
1229	COOH éster C=N, C=C	v (deformação axial ou estiramento) v (deformação axial ou estiramento)
1170	COO éster	v (deformação axial ou estiramento)

As absorções observadas, sugerem que a PAN é constituída de poliacrilonitrila (banda em 2242 cm⁻¹, grupo C≡N) copolimerizada com acrilato (bandas 1734 cm⁻¹, grupo C=O éster e 1229 cm⁻¹, grupo COOC éster). A presença de bandas de absorção em torno de 3618 cm⁻¹ (grupo OH livre) e 1584 cm⁻¹ (região de grupos C=C e C=N entre outros) nos espectros da PAN, indica a presença de

pelo menos mais um componente, provavelmente ácido itacônico, pelas absorções grupos OH e C=C e/ou C=N na sua estrutura.

Segundo a literatura [48,49,50,51,63], a estrutura química da fibra de poliacrilonitrila, quando oxidada, inclui grupos C=C, C=N, OH, NH, CH, CH₂ e C≡N, sendo que estes dois últimos estão presentes em pequena quantidade.

As fibras estabilizadas termicamente em diferentes atmosferas, foram analisadas por FTIR empregando-se as técnicas de pastilha KBr e DRIFT, e os espectros FTIR obtidos estão nas figuras 6.2, 6.3 e 6.4.

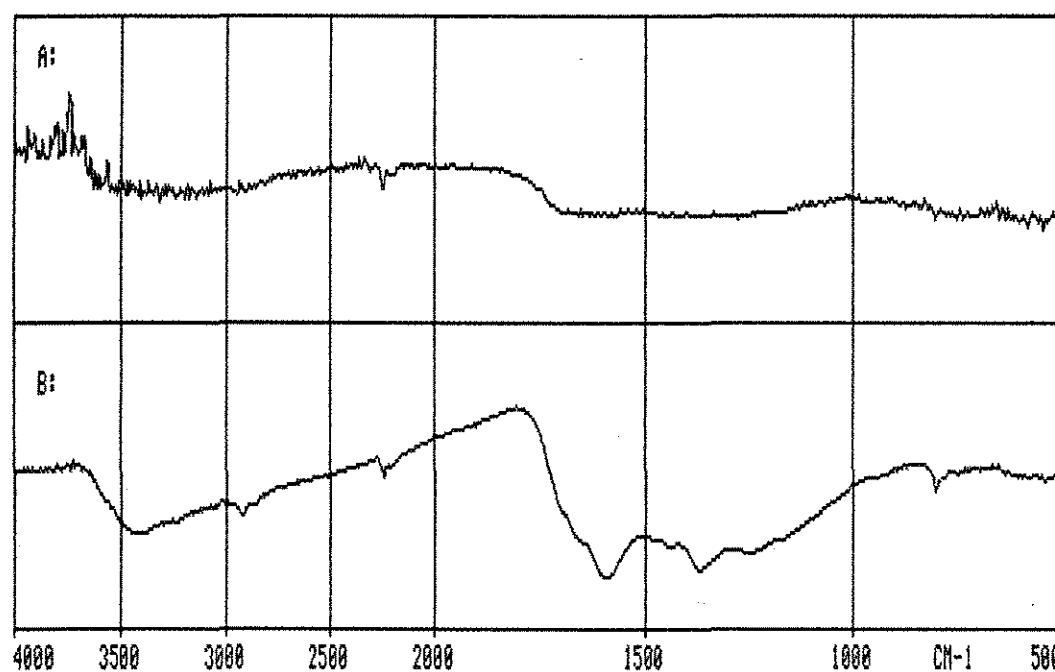
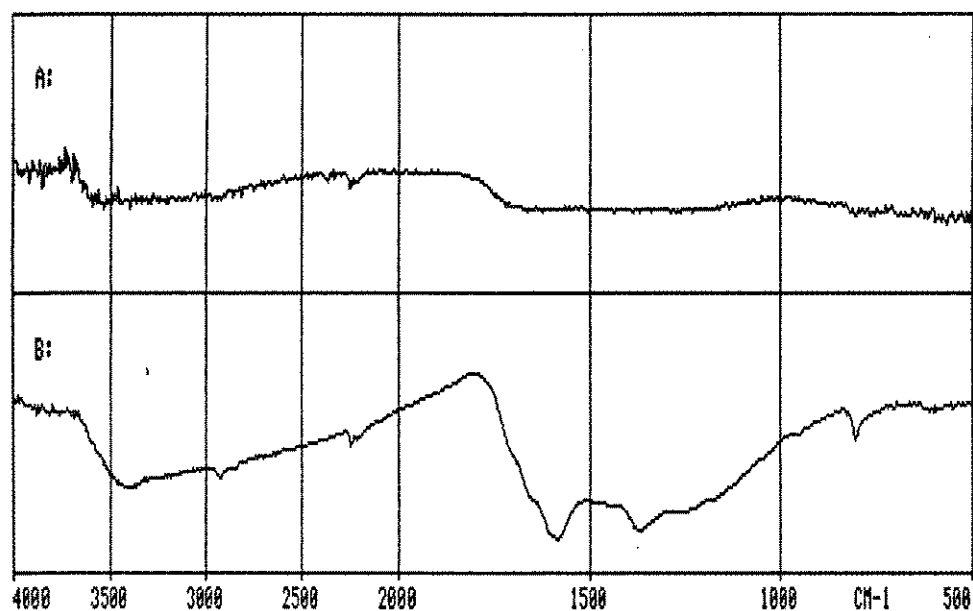
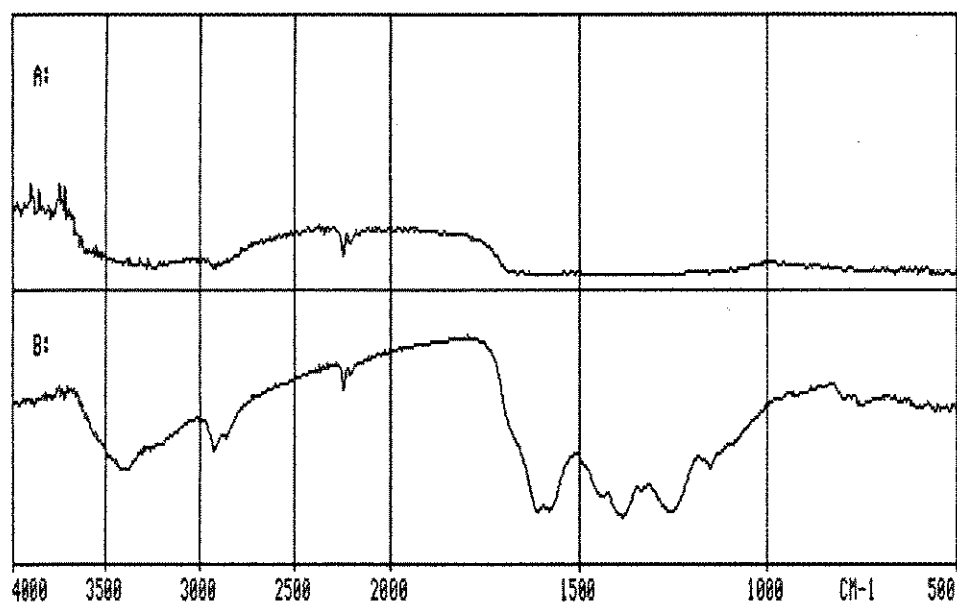


Figura 6.2 - Espectros de FTIR da PANOX (O₂ livre):
A - DRIFT e B - Pastilha de KBr



**Figura 6.3 - Espectros de FTIR da PANOX (O₂ comp.):
A - DRIFT e B - Pastilha de KBr**



**Figura 6.4 - Espectros de FTIR da PAN estabilizada em N₂:
A - DRIFT e B - Pastilha de KBr**

As figuras 6.5 e 6.6, mostram a comparação das fibras estabilizadas nas diferentes atmosferas e o espectro da PAN, material de partida, obtidos por DRIFT e pastilha KBr, respectivamente.

Os espectros das fibras estabilizadas em diferentes atmosferas, obtidos por DRIFT ou por pastilha KBr, diferem significativamente do espectro da fibra PAN, pois os materiais estabilizados apresentam espectros FTIR mais pobres em absorções.

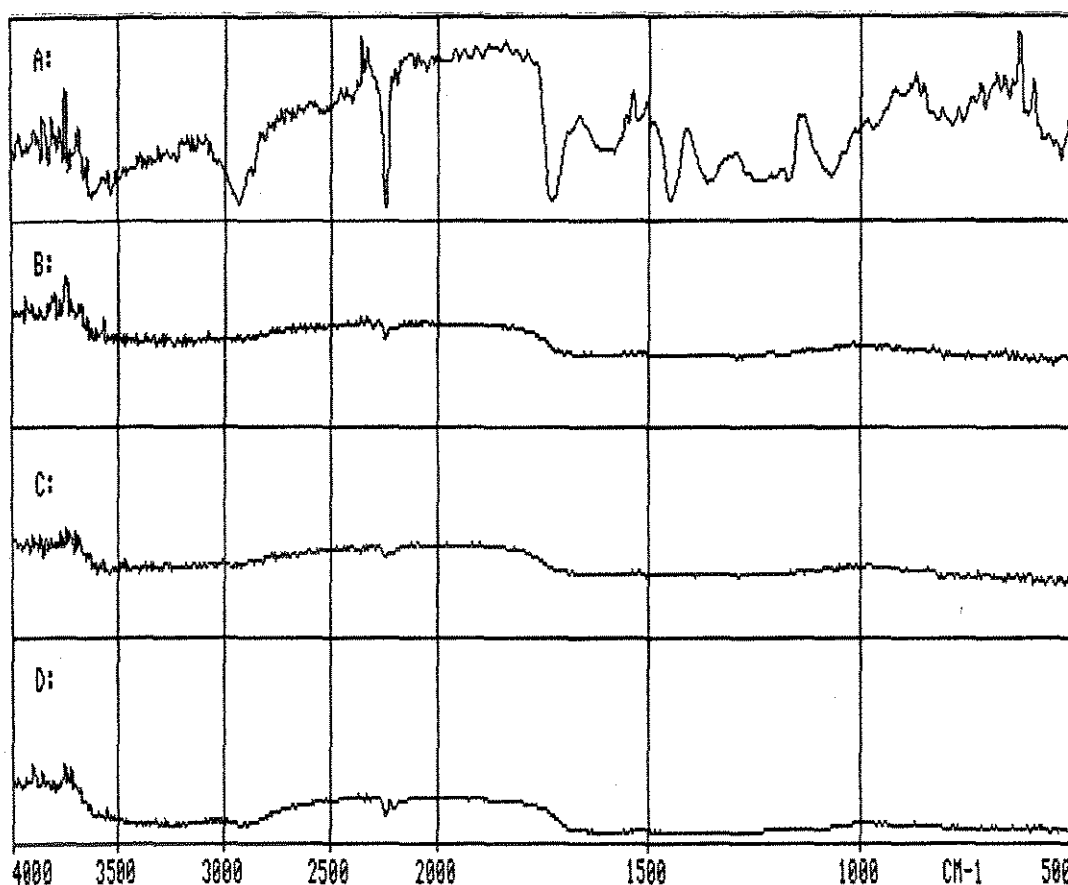


Figura 6.5 - Espectros de FTIR por DRIFT de:
A - PAN; B - PANOX (O₂ livre); C - PANOX (O₂ comp.) e D - PAN (N₂)

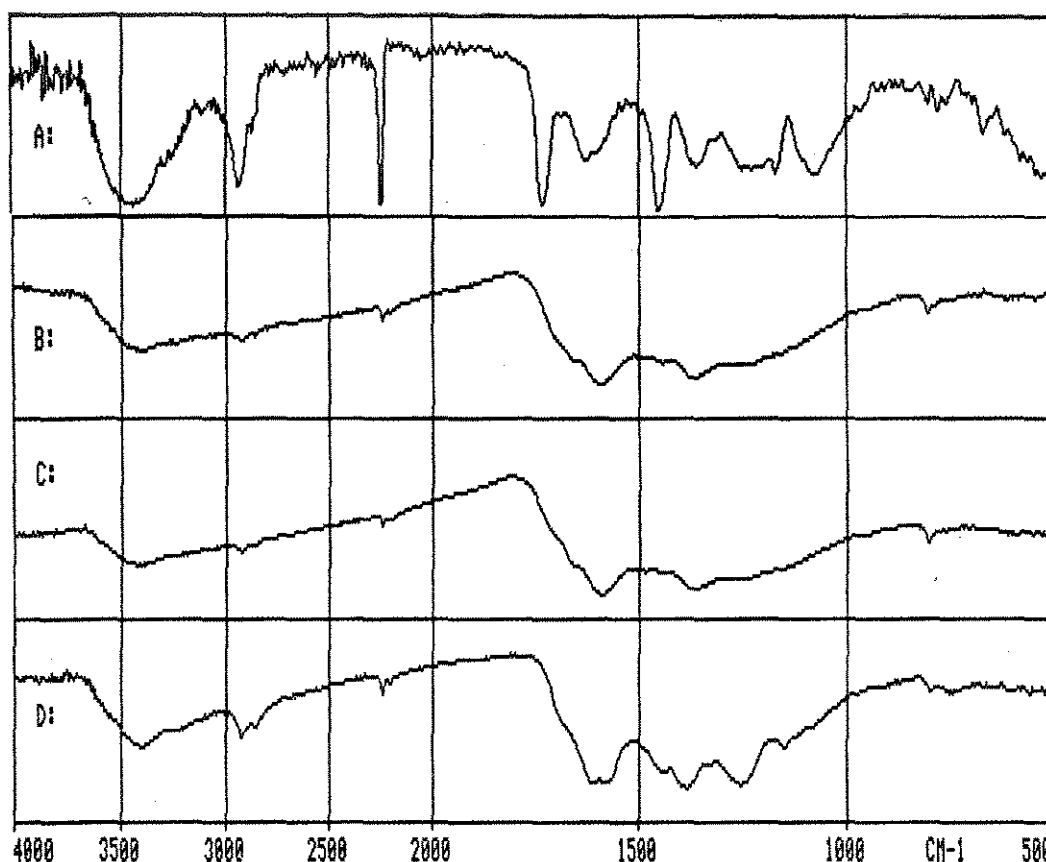


Figura 6.6 - Espectros de FTIR por Pastilha de KBr de:
A - PAN; B - PANOX (O₂ livre); C - PANOX (O₂ comp.) e D - PAN (N₂)

Este comportamento está de acordo com o esperado para a degradação de copolímeros de PAN. Na degradação, estes copolímeros tornaram-se altamente coloridos e correspondentemente as propriedades de transmissão de IR são pobres. Enquanto a fibra PAN é branca, as fibras obtidas após tratamento térmico sob atmosfera livre e ar comprimido são preta e a obtida sob N₂ é dourada.

Os espectros de PAN estabilizados em O₂ livre e O₂ comp., mostram que a intensidade dos picos atribuídos à CH₂ e C≡N, diminuem significativamente,

indicando a participação destes grupos na reação de ciclização. Simultaneamente, a 1584 cm^{-1} aparece de modo mais pronunciado, a banda referente aos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ da estrutura cíclica.

A PAN estabilizada em atmosfera de N_2 mantém as absorções dos grupos CH_2 e $\text{C}\equiv\text{N}$ mais intensas em relação as fibras tratadas em atmosfera oxidante, mostrando que a ciclização ocorre com maior intensidade em presença de oxigênio.

Nos espectros das fibras estabilizadas, obtidos por DRIFT, observa-se duas bandas largas em torno de $3500\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ (região de grupos OH e NH) e de 1663 a 1279 cm^{-1} (região de grupos $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$). Nesses espectros nota-se ainda em torno de 2246 cm^{-1} a absorção devido à presença de grupos nitrila ($-\text{C}\equiv\text{N}$). Essas absorções são ligeiramente mais intensas no espectro da PAN em N_2 (fig. 6.4).

Nos espectros obtidos por DRIFT (região superficial das fibras), as absorções a 2936 e 2869 cm^{-1} do grupo CH_2 e à 2242 cm^{-1} do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$, quase desaparecem por completo, mostrando maior formação de estrutura aromática na superfície das fibras.

Observações semelhantes são feitas na figura 6.6, que mostra os espectros da fibra PAN, antes e depois do tratamento térmico em diferentes atmosferas, obtidos por pastilhas de KBr.

Nesses espectros, deve-se lembrar que existe uma contribuição devido à umidade absorvida pelo KBr, nas regiões de 3400 e 1600 cm^{-1} (grupo OH) que pode recobrir parcial ou totalmente algumas absorções das amostras.

Nota-se que os espectros das fibras estabilizadas em diferentes atmosferas apresentam alterações espectrofotométricas significativas em relação ao espectro da fibra antes dos tratamentos. As principais absorções observadas nestes espectros e suas prováveis atribuições são: uma banda larga em 3600 a 300 cm^{-1} com máximo de absorção em 3400 cm^{-1} , região de absorção de grupos NH e OH (inclusive de água); 2921 e 2862 cm^{-1} , grupos CH_2 , 2240 cm^{-1} , grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$; uma banda razoavelmente larga em torno de 1750-1500 cm^{-1} com máximos de absorção em cerca de 1613 e 1582 cm^{-1} , região de grupos $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ e OH, este devido à umidade absorvida pelo KBr; um ombro de 1441 cm^{-1} , grupos CH_3 e CH_2 ; em 1386 cm^{-1} , grupos CH_3 ; e no espectro PAN em N_2 , observam-se ainda absorções em 1256 e 1151 cm^{-1} (grupo $\text{C}-\text{O}$) não bem definidas nos espectros das PANOX [48,58,63].

A presença de bandas mais largas entre 1663 e 1279 cm^{-1} (região de grupos $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$) [58-63], nos espectros de PANOX obtidos por DRIFT, indicam maior formação de duplas ligações conjugadas na superfície das fibras de PANOX.

Comparando as figuras 6.5 e 6.6 entre si, nota-se que os espectros das fibras estabilizadas obtidos por DRIFT mostram-se mais pobres em absorções do que os obtidos por pastilha de KBr. Como DRIFT é uma técnica de análise de superfície, isto pode ser um indicativo de que na superfície das fibras, a estabilização oxidativa foi maior.

6.2 Análise Elementar Orgânica (CHN)

Pelos resultados da tabela 6.2 verifica-se maior quantidade de oxigênio na PANOX obtida com fluxo de ar comprimido, indicando que essa condição de tratamento térmico, promove uma maior reação do oxigênio na fibra.

Observa-se também que o fluxo de ar contribuiu para uma maior evolução de voláteis, visto que, essa PANOX apresenta maior perda de carbono, nitrogênio e hidrogênio em relação a PAN e as demais fibras termo-estabilizadas, enquanto a PAN tratada em atmosfera inerte (N₂) manteve a composição dos elementos mais próximos a PAN sem tratamento [75,76].

Tabela 6.2 - Resultado da análise elementar (CHN)

Elemento (%)	PAN	PANOX O ₂ livre	PANOX O ₂ comp.	PAN N ₂
C	66,0	59,4	57,6	64,8
H	5,7	4,2	3,8	5,1
N	24,7	21,6	20,8	23,6
O	3,6	14,8	17,8	6,5

6.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Dos espectros obtidos através da técnica de CP/MAS com variação do tempo de contato, buscou-se verificar, em princípio, se com a oxidação das fibras

de PAN apareceriam domínios mais rígidos ou menos rígidos. Portanto, se os máximos de intensidade dos picos observados nos espectros de ^{13}C seriam atingidos em valores de tempo de contato maiores ou menores. Foi verificado, que para todas as amostras inclusive a PAN precursora, o máximo de intensidade dos picos dos espectros ocorreu no tempo de contato de aproximadamente, $400\mu\text{s}$. Este tempo de contato por si só, já indica rigidez nas estruturas observadas, devido principalmente pelo forte momento dipolar das forças eletrostáticas dos grupos nitrila, a incorporação do oxigênio à estrutura da fibra pode promover um pequeno aumento na flexibilidade da PANOX em relação a PAN. Para efeito de determinação e quantificação dos grupamentos presentes, foram integrados e comparados, os picos dos espectros obtidos com tempo de contato de $400\mu\text{s}$.

Os espectros obtidos pela técnica MAS serviram para verificar se todos os picos de grupamentos presentes estavam sendo observados pela técnica de CP/MAS e se portanto poder-se-ia comparar tais espectros entre si quantificando os grupos funcionais presentes em cada amostra.

A literatura [77-80] ajudou na determinação dos grupos funcionais presentes e a integração das áreas dos diferentes picos nos espectros, forneceu os seguintes percentuais relativos de cada grupamento químico presente nas amostras, conforme tabela:

Tabela 6.3 - Percentuais relativos dos grupamentos químicos

Pico	ppm	Grupos Químicos	Áreas Relativas dos Picos							
			CP/MAS (p2=400μs)				MAS			
			PAN	PANOX			PAN	PANOX		
				N ₂	O ₂ livre	O ₂ comp.		N ₂	O ₂ livre	O ₂ comp.
A	30	CH + CH ₂	77,7	58,1	72,1	67,0	56,4	48,1	41,5	35,9
B	58	OCH ₃	2,6	-	-	-	3,6	-	-	-
C	115	RR'C=C	-	-	-	12,0	-	-	-	30,2
D	120	C≡N	19,0	7,9	11,0		32,1	17,6	22,6	
E	138	RH-C=C	-	6,2	9,9	10,6	-	9,7	10,3	10,6
F	155	C=N	-	7,7	4,6	4,6	-	17,7	16,7	14,0
G	177	C(O)-O	0,7	3,1	2,4	2,8	7,9	6,9	8,9	5,6
H	185	COOH		-	-	3,0		-		3,7

Na molécula modelo (fig. 6.7), estão assinalados todos os picos que constam da Tabela anterior, para maior compreensão do processo de formação da PANOX e dos resultados obtidos.

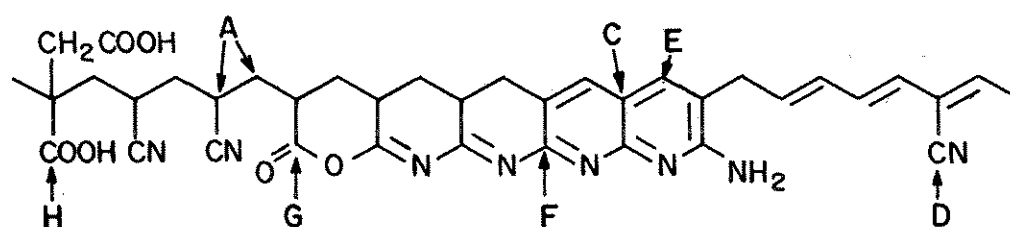


Figura 6.7 Molécula modelo com indicação dos grupos químicos

A PAN estabilizada em atmosfera de N_2 foi a que sofreu maiores reduções dos grupamentos nitrilas(D) da PAN original e a que mais mostrou formação de grupamentos $C=N$ (F).

As fibras de PANOX obtidas em atmosfera de O_2 livre e ar comprimido, têm aproximadamente as mesmas características, com destaque para a PANOX obtida em atmosfera de ar comprimido, que mostrou formação de grupos $RR'-C=C$ (C), não verificado para as outras PANOX. Infelizmente este pico aparece no espectro de RMN praticamente junto com o pico da $C\equiv N$ (D), não sendo possível portanto, a quantificação de cada um em separado.

Também para as fibras obtidas em atmosfera de O_2 livre e ar comprimido, verificou-se uma tendência maior à formação de grupamentos carboxílicos do tipo éster(G) e ácido(H). Esses grupamentos encontram-se também presentes na amostra da PAN juntamente com o grupo OCH_3 (B), devido a presença do acrilato de metila e ácido itacônico utilizados na síntese da fibra de PAN.

A presença de grupos carboxílicos de tipo éster e ácido, é ligeiramente maior na PANOX obtida em ar comprimido, indicando maior quantidade de oxigênio incorporado à fibra.

6.4 Difração de Raios-X

Estudos de difração de raios-X de fibras de PAN comprovam a existência de dois picos equatoriais [40] em $2\theta = 16,9^\circ$ e $2\theta = 29,5^\circ$ (fig. 6.8). A reflexão a $2\theta = 16,9^\circ$ é mais intensa e corresponde à distância lateral de $5,3 \text{ \AA}$, do plano (100) que tem sido atribuído por vários autores [24,42,81,82] à reflexão de uma célula unitária hexagonal. O pico a $2\theta = 29,5^\circ$ é atribuído à reflexão de segunda ordem. Contudo existe ainda um espalhamento difuso cobrindo uma porção extensa do difratograma, indicando que a fase desordenada está distribuída pela estrutura da PAN de modo não discreto (entre $2\theta = 16,9^\circ$ e $2\theta = 29,5^\circ$).

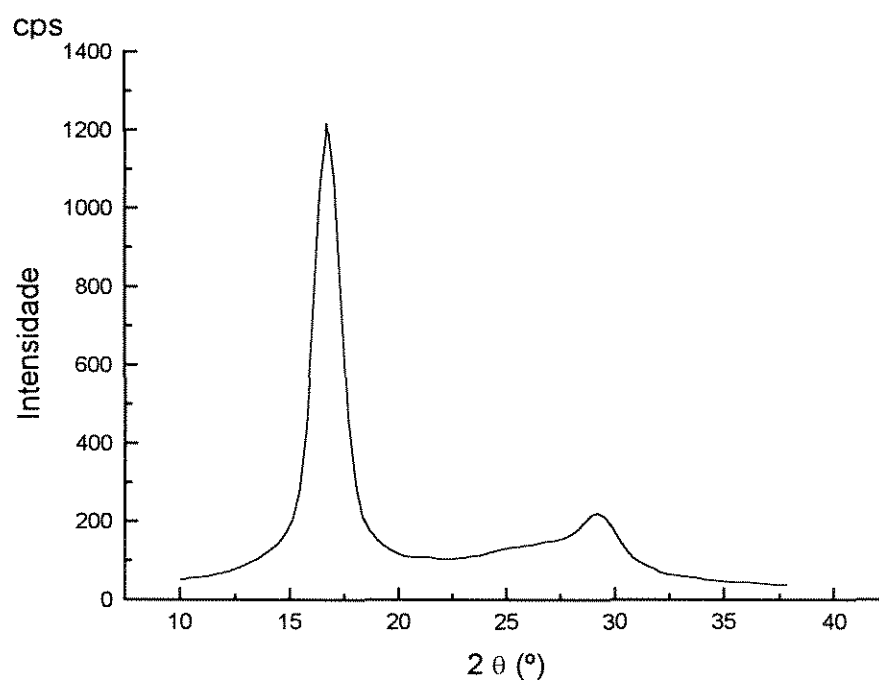


Figura 6.8 - Difratograma de Raios-X da PAN

Após a oxidação aparece um novo pico à $2\theta = 25,5^\circ$, responsável pela formação de uma estrutura planar, correspondente ao plano (002).

Dessa forma quanto maior a oxidação, maior será a intensidade desta reflexão, acarretando um decréscimo das reflexões originais da PAN, indicando o aumento da ciclização da fibra, conforme difratogramas das fibras PANOX obtidas em atmosfera ambiente (PANOX O₂ livre) (fig. 6.9) e com fluxo de ar comprimido PANOX (O₂ comp) (fig. 6.10).

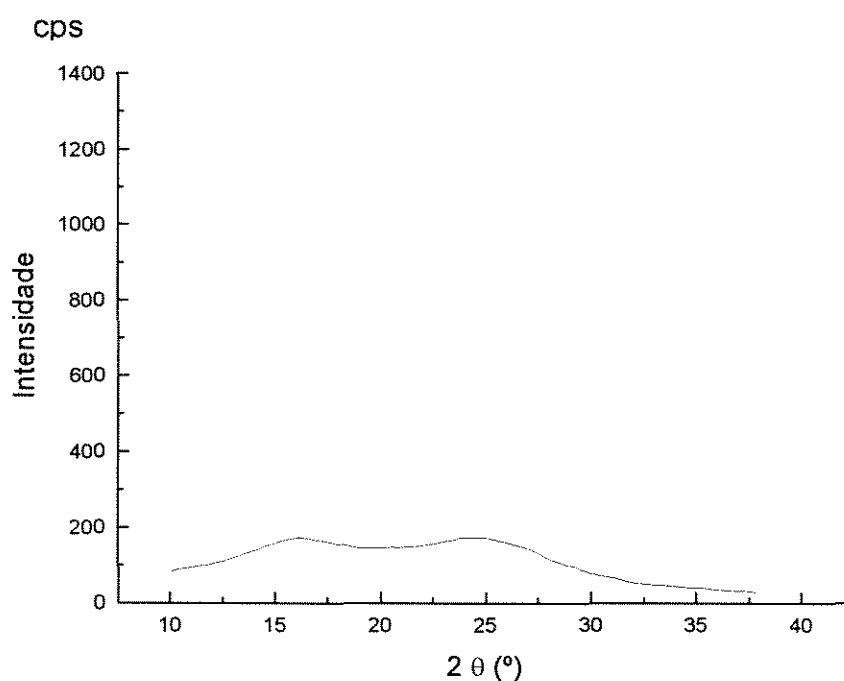


Figura 6.9 - Difratograma da PANOX em O₂ livre

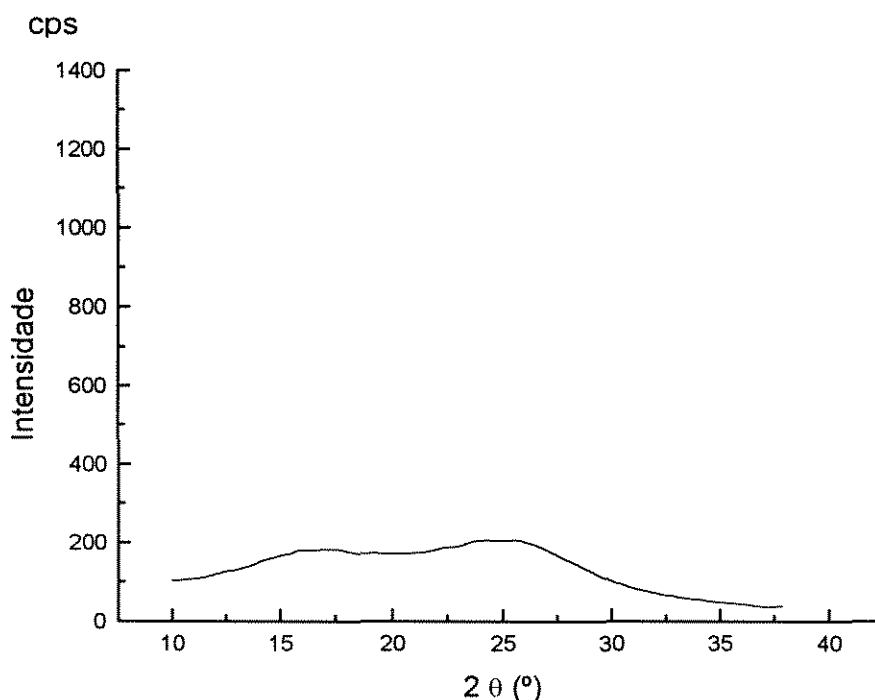


Figura 6.10 - Difratograma da PANOX em O₂ comp.

As reações químicas que ocorrem durante a oxidação, promovem um rearranjo morfológico na fibra. O ordenamento lateral existente na PAN, medido pela reflexão $2\theta = 16,9^\circ$, correspondente à distância de $5,3 \text{ \AA}$ entre os grupos nitrila adjacentes, diminuí até transformar-se numa reflexão difusa. Concomitantemente origina-se a reflexão $2\theta = 25,5^\circ$, correspondente à estrutura planar aromática, resultando na coexistência de duas estruturas morfológicas.

As transformações ocorridas nas fibras pela estabilização oxidativa, podem ser determinadas por métodos desenvolvidos de acordo com a literatura [81-92].

O aparecimento da estrutura aromática na cadeia polimérica, pode ser calculado pela equação do Índice de Aromatização (AI), obtido pelas áreas da fig. 6.11 .

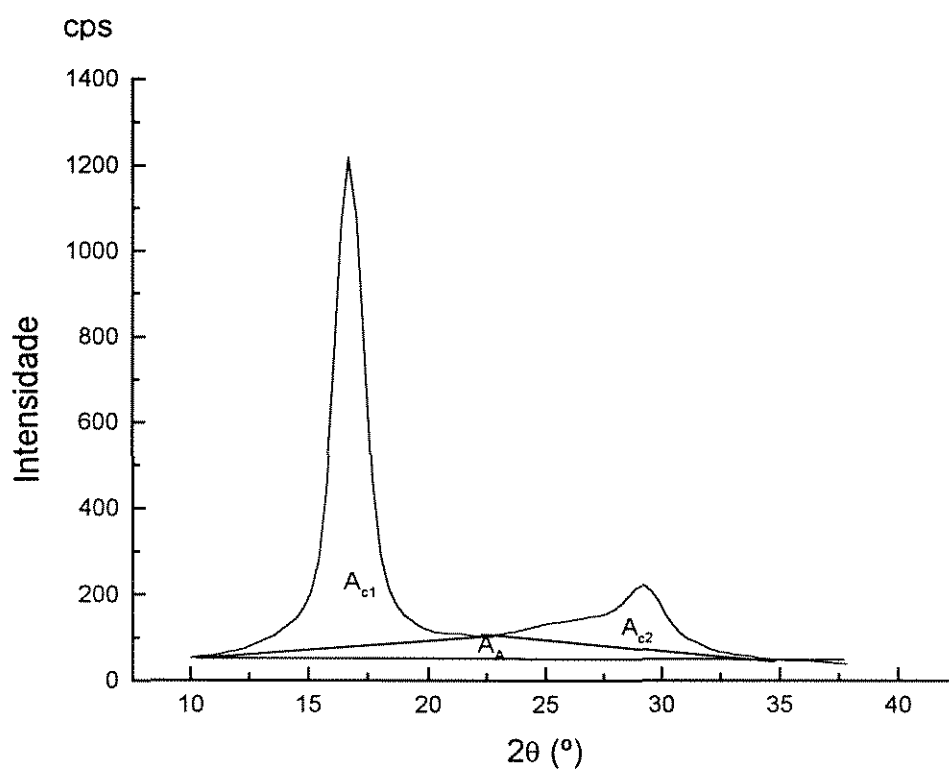


Figura 6.11 - Difratograma da PAN com áreas cristalinas e não cristalinas

$$AI = \frac{I_A}{I_A + I_f}$$

onde:

I_A = intensidade da difração à $2\theta = 25,5^\circ$;

I_f = intensidade da difração à $2\theta = 16,9^\circ$;

O índice de cristalinidade, ou ordem cristalina relativa, foi obtido de acordo com o método Bell e Dumbleton [11], dividindo-se o difratograma em regiões cristalinas e não cristalinas como mostrado na figura (6.11), e obtendo-se a razão da área cristalina pela área total.

$$\%IC = \frac{AC}{At} \times 100.$$

A ordem lateral (OL) é definida como:

$$OL = 1 - R,$$

onde:

$$R = \frac{2h_3}{h_1 + h_2}.$$

Os valores de h_1 , h_2 e h_3 , foram obtidos diretamente dos difratogramas como mostra a fig. 6.12.

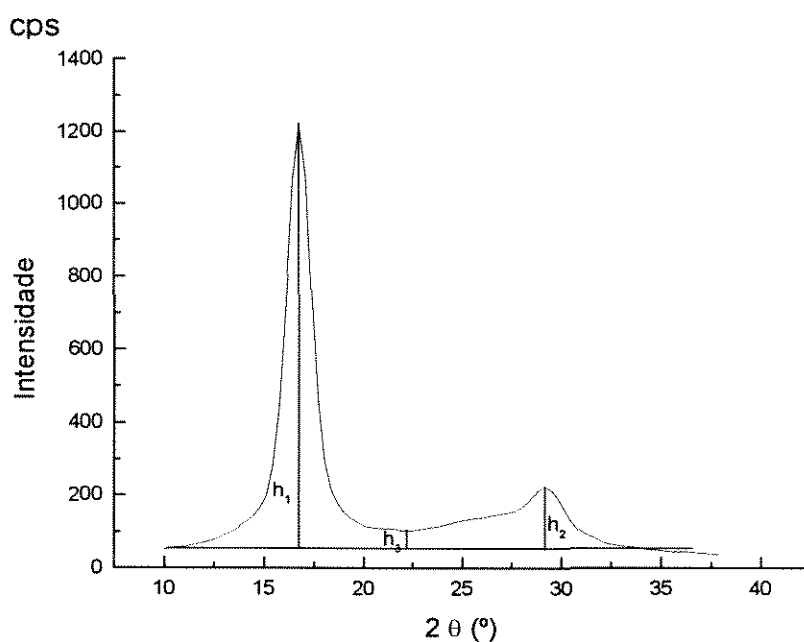


Figura 6.12 - Difratograma da PAN com as alturas dos picos

Os valores da tabela 6.4, indicam que quanto maior for a incorporação do oxigênio à fibra na estabilização oxidativa, maior será o índice de aromatização (AI). O índice de cristalinidade (IC) diminuí em consequência da transformação da estrutura típica das fibras de PAN, devido ao forte momento dipolar dos grupos nitrila, para uma estrutura planar cíclica. Essa modificação estrutural também promove diminuição do ordenamento lateral (OL) pela alteração das ligações $C\equiv N$ para $C=N$ componente da estrutura anelada.

Tabela 6.4 - Resultado de AI, OL e IC das fibras de PAN e PANOX

FIBRA	AI (%)	OL	IC (%)
PAN	-	0,91	79
PANOX (O ₂ livre)	56	0,21	43
PANOX (O ₂ comp.)	64	0,15	35

6.5 Análises Térmicas

6.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os termogramas das fibras de PAN, PANOX O₂ comp., PANOX O₂ livre, e PAN N₂ (fig. 6.13, 6.14, 6.15, 6.16), mostram as temperaturas de transição vítrea (Tg), sendo a Tg a temperatura a partir da qual inicia-se os movimentos de segmentos de cadeia. Os valores de Tg indicam que a presença dos grupos nitrila conferem à fibra uma estrutura mais rígida, e portanto, Tg mais alta. A formação da estrutura cíclica aromática com quebra das ligações C≡N, fornecem maior mobilidade à fibra com conseqüente diminuição da Tg em relação à PAN.

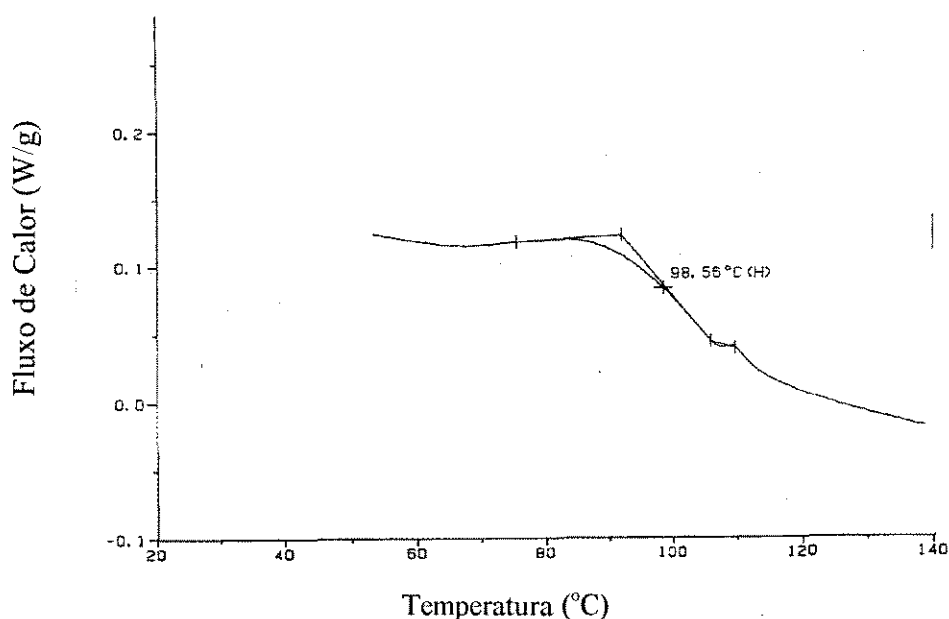


Figura 6.13 - Curva de DSC indicando Tg da PAN

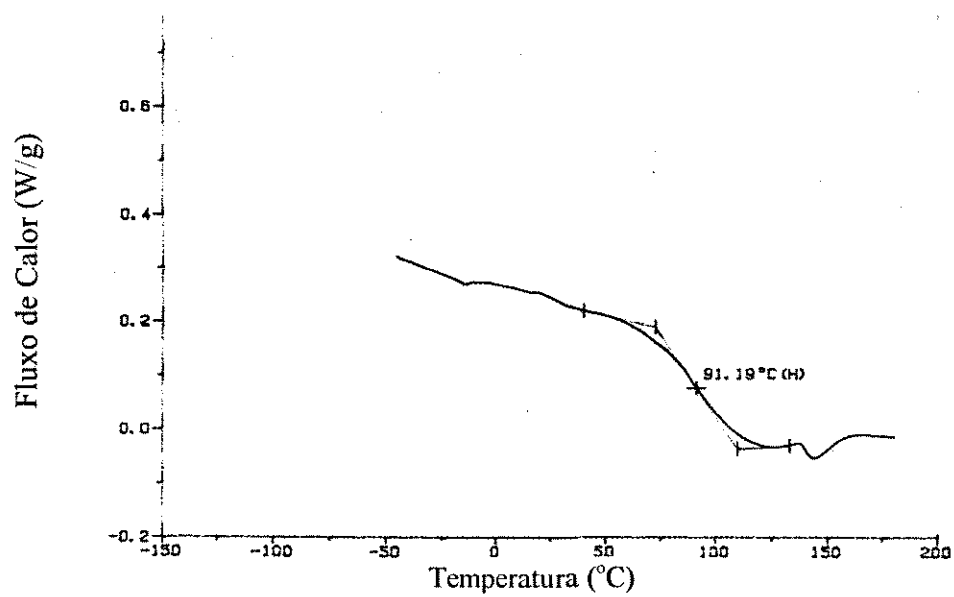


Figura 6.14 - Curva de DSC indicando Tg da PANOX O₂ comp.

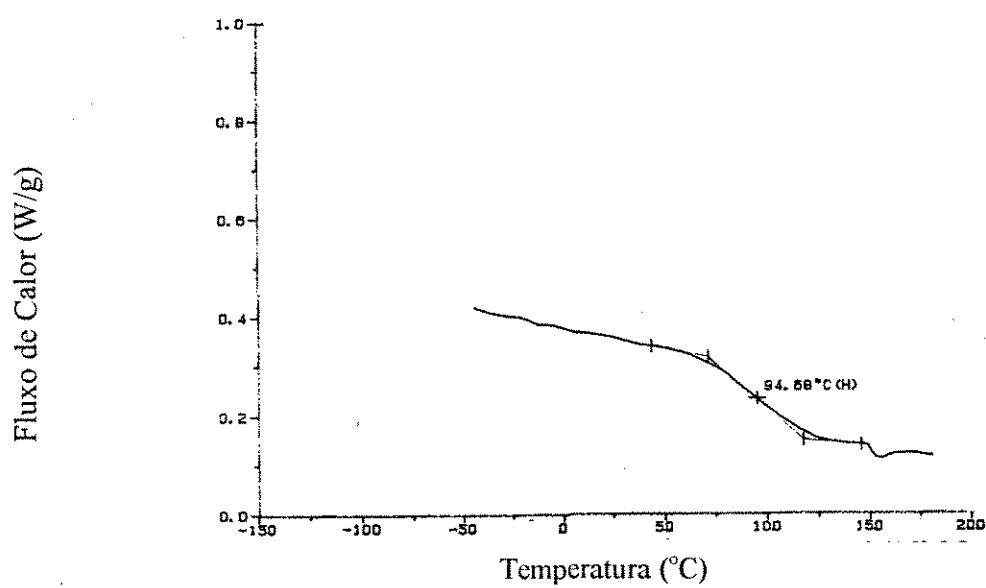


Figura 6.15 - Curva de DSC indicando Tg da PANOX O₂ livre

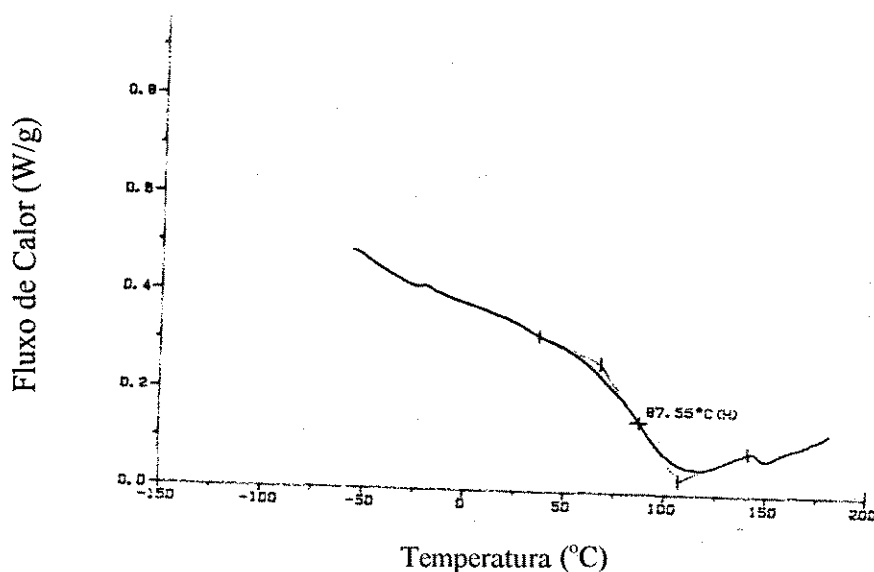


Figura 6.16 - Curva de DSC indicando Tg da PAN N₂

Observa-se que a PANOX com maior teor de oxigênio (PANOX O₂ comp.) têm Tg menor que a PANOX O₂ livre, sugerindo que o oxigênio provoca maior mobilidade às cadeias poliméricas. Já a PAN estabilizada em N₂ tem a Tg ainda menor pela diminuição da energia coesiva, em consequência da transformação das ligações C≡N em C=N.

A área sob a curva do DSC da PAN (fig. 6.17), indica a quantidade de energia liberada pelas reações ocorridas durante o processo de estabilização, e a temperatura de pico da exoterma, que está relacionada à velocidade de reação dos centros ativos que participam da desidrogenação, ciclização e oxidação.

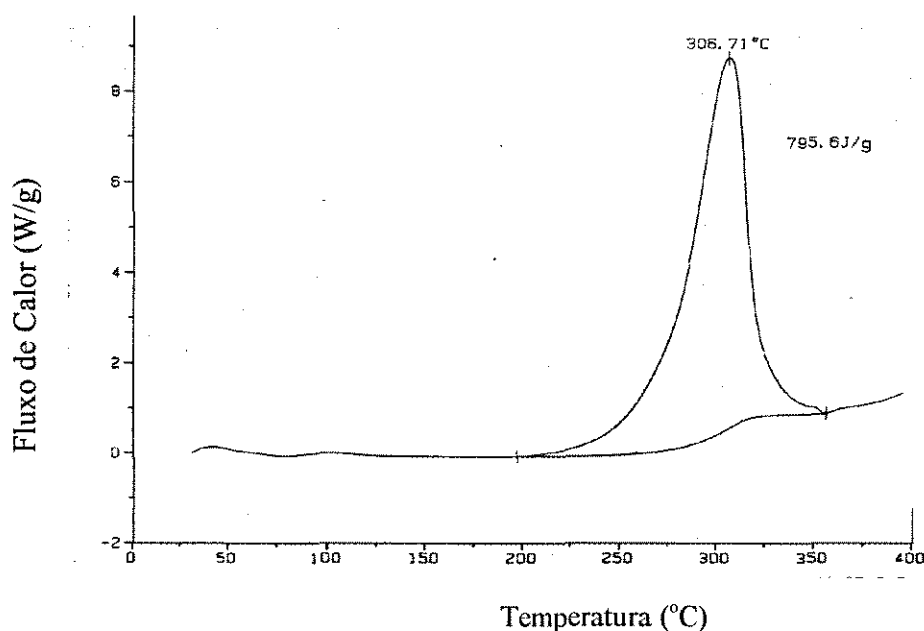


Figura 6.17 - Curva DSC de ciclização da PAN

As entalpias de reação obtidas pelos termogramas de DSC, mostram o comportamento do fluxo de calor e das temperaturas desta evolução, durante o tratamento térmico.

Estes dados são de grande importância, pois indicam o perfil de temperatura mais adequado ao processo de estabilização oxidativa.

As figuras 6.18, 6.19 e 6.20 mostram que a ciclização e aromatização das fibras na estabilização oxidativa, diminuem os valores de entalpia e fluxo de calor de reação residual, provavelmente pelo maior número de cadeiras poliméricas estabilizadas pelo tratamento térmico, como pode ser verificado pelo calor de reação da PANOX O₂ comp. PANOX O₂ livre e PAN N₂. A figura 6.20 da PAN

estabilizada em N_2 , indica o início da etapa de carbonização ao redor de $350^\circ C$, enquanto as fibras estabilizadas em presença de O_2 apresentam comportamento semelhantes.

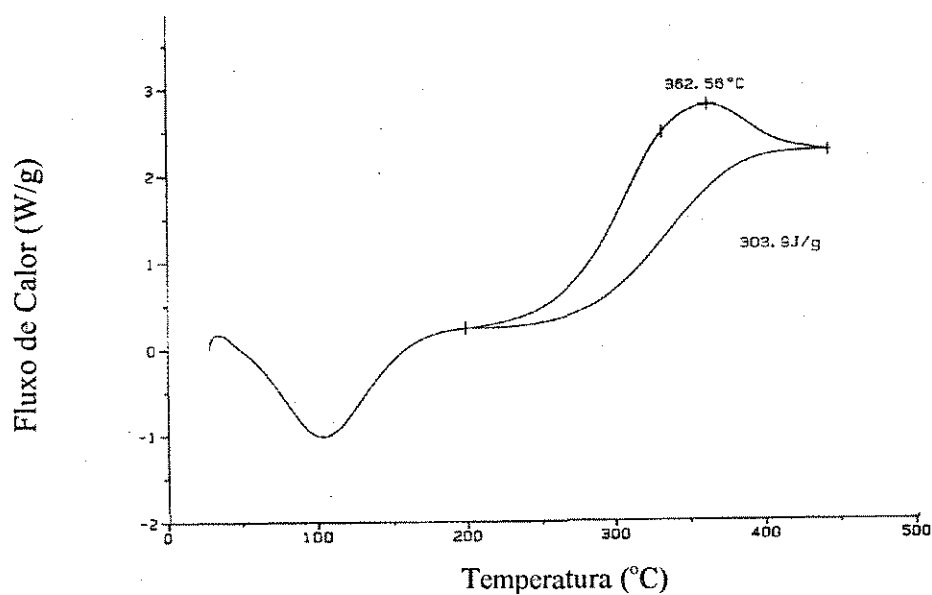


Figura 6.18 - Curva DSC após estabilização da PANOX O_2 comp.

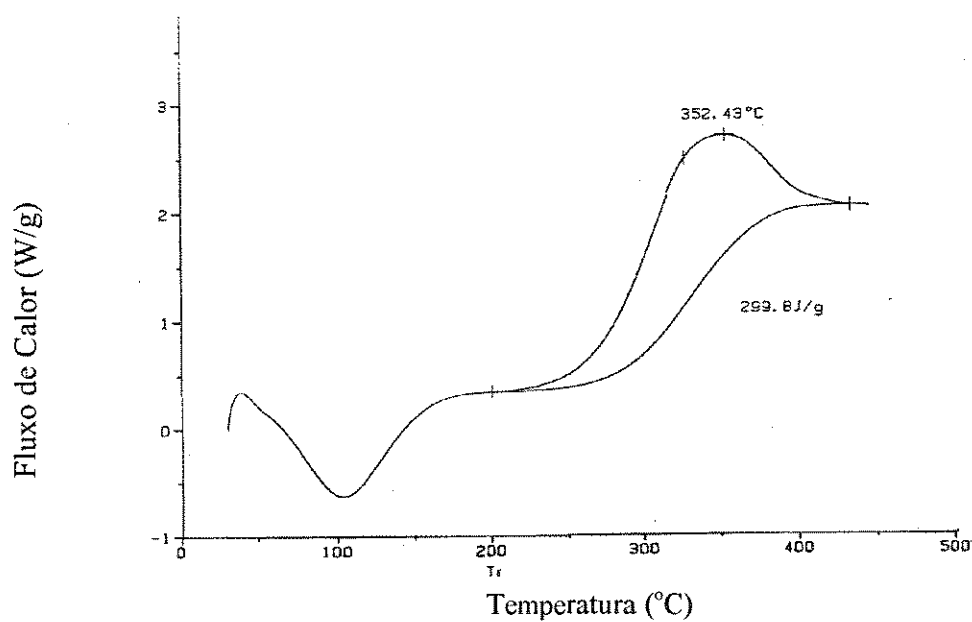


Figura 6.19 - Curva DSC após estabilização da PANOX O_2 livre

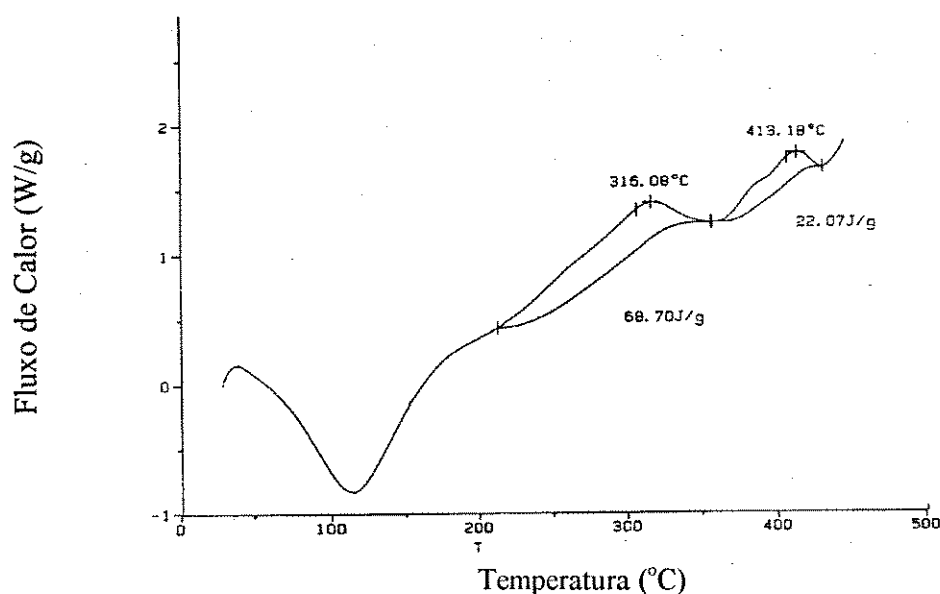


Figura 6.20 - Curva DSC após estabilização da PAN N2

6.5.2 Análise Termomecânica (TMA)

A curva de TMA da PAN (fig. 6.21), mostra a existência de 2 regiões de encolhimento. O primeiro encolhimento é chamado de entrópico ou físico e é atribuído aos movimentos Brownianos de segmentos das cadeias poliméricas, e tem início acima da temperatura de transição vítrea ($T_g \cong 99^\circ \text{C}$), e vai até $\cong 180^\circ \text{C}$.

Este encolhimento também é atribuído à rotações intermoleculares da cadeia polimérica, devido às interações dipolo-dipolo intramolecular dos grupos nitrila, e a orientação dada à fibra durante a fiação.

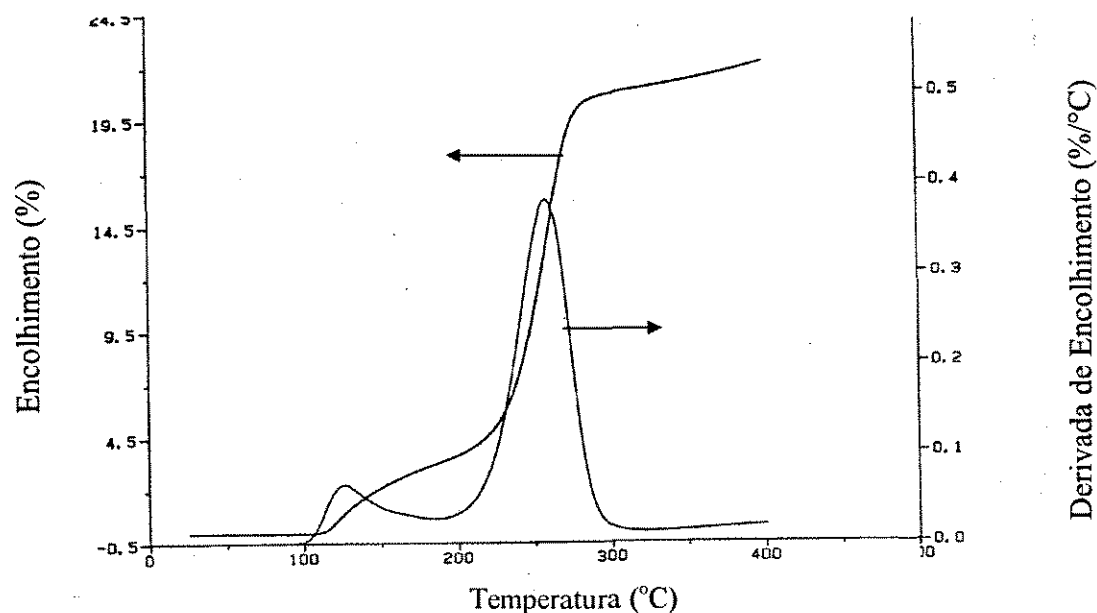


Figura 6.21 - Curva TMA do encolhimento térmico da PAN

A partir de 180° C ocorre o segundo encolhimento, denominado de reativo ou químico, devido às reações químicas (desidrogenação, ciclização e oxidação) do processo de estabilização oxidativa.

Estas reações transformam a estrutura alifática da PAN, em aromática infusível com eliminação de voláteis (H_2O , CO , CO_2 , NH_3) [68].

As curvas de TMA das fibras estabilizadas termicamente (fig. 6.22) mostram, que após os tratamentos térmicos, existe ainda um encolhimento residual que começa a temperaturas acima da estabilização oxidativa, a que foram submetidas as fibras, este encolhimento está relacionado à ciclização e aromatização dos segmentos ainda não ciclizados.

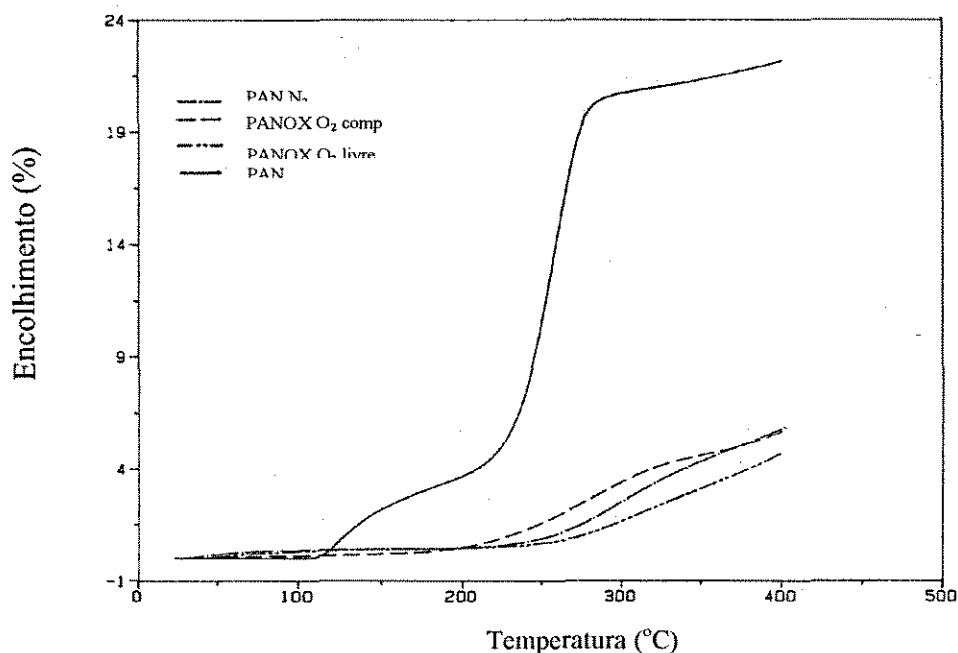


Figura 6.22 - Curva TMA do encolhimento térmico da PAN e PANOX

A PANOX O₂ comp., apresenta encolhimento menor, mostrando que atingiu maior estabilização durante o tratamento.

Visto que o comportamento térmico da PANOX depende fortemente da composição química e estrutural da fibra de PAN, o progresso e a otimização da estabilização oxidativa, podem ser monitorizadas utilizando-se a análise termomecânica. Como pode ser observado pela figura 6.22, conhecendo-se as temperaturas do início e término do encolhimento químico, e pela derivada desta curva (fig. 6.21), pode ser determinado o perfil de temperaturas mais adequado à estabilização oxidativa para cada precursor. Além do perfil de temperaturas, a taxa de aquecimento mais adequada também pode ser determinada por TMA, por meio da curva derivada do encolhimento da PAN (fig. 6.21).

6.5.3 Análise Termogravimétrica

A curva da análise termogravimétrica da PAN (fig. 6.23), mostra que a perda de massa ocorre primeiramente pela evaporação de substâncias voláteis formadas pela estabilização, tais como: H_2O , NH_3 , HCN e CO_2 .

Esta perda é consequência das reações de desidrogenação e ciclização, que por serem reações de condensação resultam em eliminação de subprodutos, neste caso voláteis.

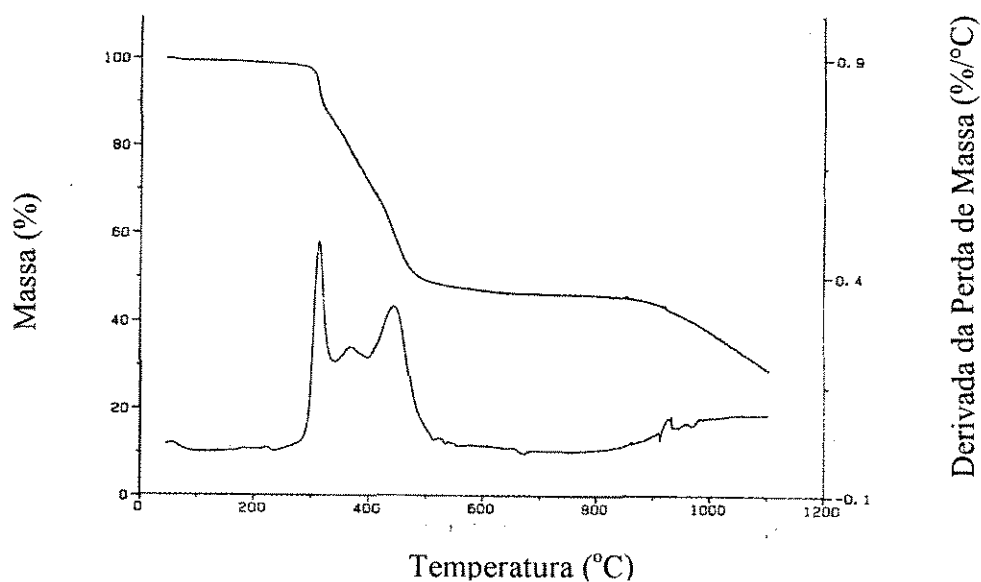


Figura 6.23 - Curva TGA da perda de massa da PAN

A parte inicial da curva de perda de massa é atribuída a evolução de NH_3 , H_2O ; CO_2 em menor quantidade HCN , e pelo início da formação da estrutura cíclica através de ligações intramoleculares.

A partir de 300 °C tem início a carbonização da fibra já estabilizada, com evolução de CO , CO_2 , H_2 , NH_3 , HCN e hidrocarbonetos, simultaneamente ocorre a formação de ligações cruzadas intermoleculares por desidrogenação (até ≈ 550 °C).

Ao redor de 800 °C dá-se a máxima eliminação de nitrogênio e completa-se a formação de ligações cruzadas da estrutura planar hexagonal carbônica.

A figura 6.24, mostra que as fibras estabilizadas perdem massa a partir de 300° C, devido principalmente a evolução de CO e CO_2 para as PANOX O_2 livre e PANOX O_2 comp., e NH_3 e HCN para a PAN N_2 .

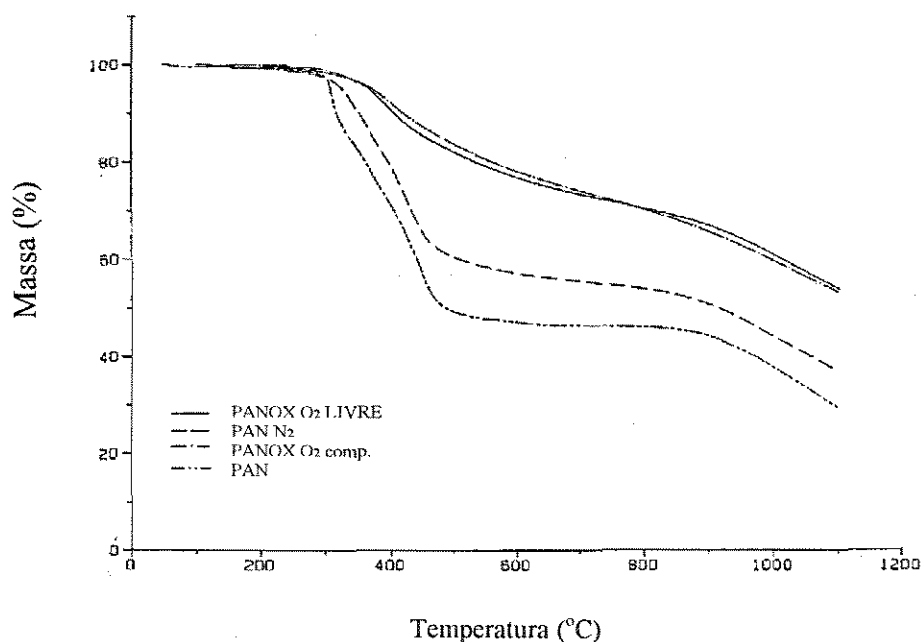


Figura 6.24 - Curva TGA da perda de massa da PAN e PANOX

Nessa etapa acontece a formação de ligações cruzadas. A partir de 700 °C, de modo semelhante ao comportamento da PAN ocorre a máxima evolução de nitrogênio residual e completa-se a formação da estrutura aromática da fibra de carbono.

Acima de 300 °C o comportamento térmico das fibras depende das condições de estabilização a que foram submetidas, pode-se notar pelas curvas de TGA que as fibras estabilizadas em atmosfera oxidante (PANOX O₂ livre e PANOX O₂ comp.), possuem comportamento semelhante entre si e diferente da PAN N₂, que apresenta curva TGA próxima a PAN precursora.

6.6 Concentração do Oxigênio Difundido

A tabela 6.5 mostra o comportamento da difusão do oxigênio, determinado por meio da modelagem matemática proposta neste trabalho (equação 14), para as fibras PANOX.

$$O_d(r) = \alpha \frac{I_0\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} R - r\right)}{I_0\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} R\right)}, \quad (14)$$

onde:

α = concentração do oxigênio ambiente (21%);

k = constante de reação (2 h^{-1});

μ = coeficiente de difusão do oxigênio na PAN ($0,72 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{h}$);[37]

R = Raio do filamento da fibra ($5,6 \times 10^{-4} \text{ cm}$); e

r = Posição radial na fibra.

Tabela 6.5 - Concentração de O_2 difundido na fibra PAN em função da posição radial

POSIÇÃO RADIAL NA FIBRA (r/R)	$[\text{O}_2]$ DIFUNDIDO (%)
1,0	21,0
0,8	12,9
0,6	7,4
0,4	3,1
0,2	0,7

Observa-se por meio da tabela 6.5, que a medida que o oxigênio vai difundindo ao longo do raio da fibra, a partir da superfície, a concentração vai diminuindo, isto ocorre provavelmente devido ao efeito de barreira que o oxigênio reagido nas cadeias poliméricas exercem contra a difusão, ou seja quando a PAN é submetida à estabilização oxidativa, na zona próxima a superfície do filamento, reações de desidrogenação e ciclização ocorrem simultaneamente à difusão do oxigênio, a medida que o oxigênio começa reagir, o progresso da ciclização e oxidação na região superficial da fibra limitam a difusão do oxigênio para as regiões próximas ao centro dos filamentos. A figura 6.25 mostra a simulação desse efeito.

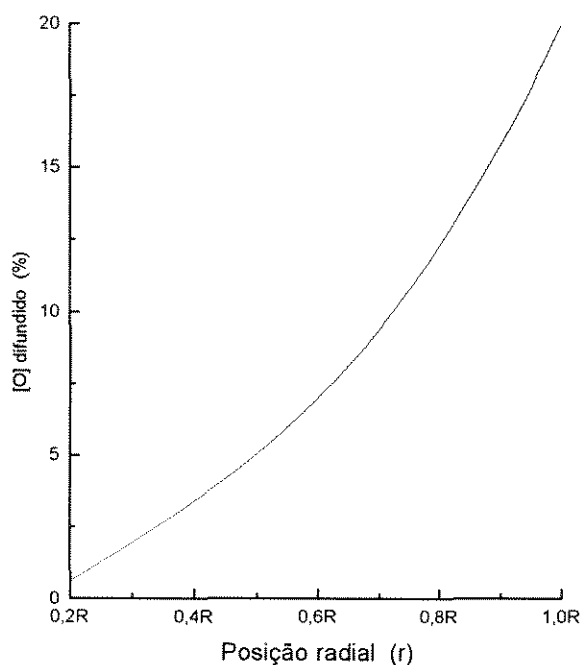


Figura 6.25 Simulação da Concentração de oxigênio difundido na fibra de PANOX, onde 1.0R representa a superfície da fibra

Observa-se na figura 6.25, que na região próxima a superfície ($r = R$), a concentração de oxigênio é maior. A medida que se aproxima do centro ($0,2R$), a região se torna menor, indicando menores concentrações de oxigênio.

6.6.1 Concentração de Oxigênio Reagido

O comportamento da concentração do oxigênio reagido ($[O_{re}]$), nas fibras de PANOX, em função do tempo de tratamento térmico, determinado por meio do modelo matemático proposto por GROVE III (equação 16), acrescido do parâmetro da concentração de oxigênio difundido ($[O_d]$), determinado pela modelagem matemática proposta é demonstrado na figura 6.26, em que é plotada a equação 16.

$$\frac{d[O_{re}]}{dt} = \left(\frac{1}{t}\right) \left[\frac{[O_{db}]}{O^*} \right]$$

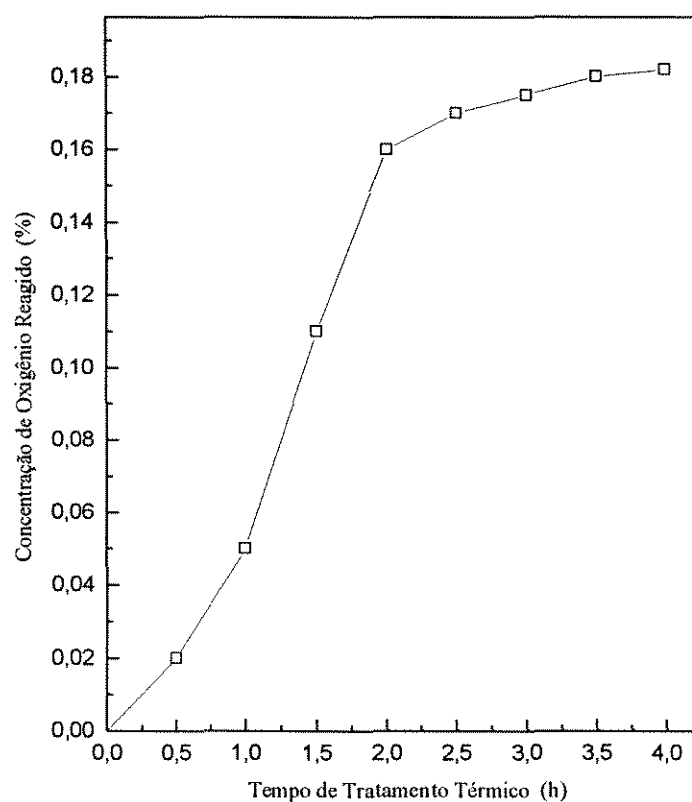


Figura 6.26 - Concentração do oxigênio reagido em função do tempo do tratamento térmico

Observa-se na figura 6.26 que, à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, a concentração de oxigênio também aumenta, indicando que um tratamento térmico prolongado. Isso poderá saturar a superfície da fibra de oxigênio reagido, impossibilitando a difusão de oxigênio do ambiente externo para as camadas mais internas da fibra, o que é constatado pelo comportamento assintótico mostrado nesta figura.

Em uma análise mais apurada da utilização da equação de Grove III, a tabela 6.6 mostra que os valores obtidos por meio do modelo matemático da concentração de oxigênio reagido, são bem próximos dos valores encontrados por análise de CHN, tanto para a PANOX (O₂ livre) quanto na PANOX (O₂ comp.), demonstrando que a modelagem matemática proposta nesse trabalho para a difusão do oxigênio, e conseqüentemente a sua aplicação na determinação da concentração do oxigênio reagido, é eficiente.

Tabela 6.6 - Valores determinados para a concentração de oxigênio por meio de análise de CHN e método matemático

FIBRA	MÉTODO CHN [O ₂] (%)	MÉTODO MATEMÁTICO [O ₂] (%)
PANOX (O ₂ livre)	14,8	16,1
PANOX (O ₂ comp.)	17,8	16,1

6.7 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Para analisar o comportamento do oxigênio reagido na fibra, algumas seções transversais dos monofilamentos da PAN, PANOX, e como parâmetro de comparação, PANOX da SIGRI (Alemanha), foram avaliadas por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se micrografias e mapeamento de imagem por energia dispersiva de raios X (EDS) obtido sobre a superfície da seção transversal dos monofilamentos [78].

Analisando-se a seção transversal dos monofilamentos de PAN e PANOX e comparando com a PANOX importada (SIGRI), (figuras 6.27 a 6.30), constata-se a evidência da concentração do oxigênio reagido, a partir da superfície da fibra, com propagação para o centro da mesma. No entanto verifica-se que a concentração do oxigênio reagido vai diminuindo radialmente em direção ao centro da fibra, o que é atribuído ao efeito de barreira formado pelo oxigênio que reage na região da superfície do monofilamento, ao longo do tempo o oxigênio difundido reage com a cadeia polimérica a partir da superfície e esta reação passa atuar como barreira, impedindo, dessa forma, que o oxigênio do ambiente que circunda a superfície da fibra difunda para as camadas mais internas da mesma. Esse fato pode ser observado também por meio da intensidade dos picos dos gráficos obtidos em EDS (figuras 6.31 a 6.38).

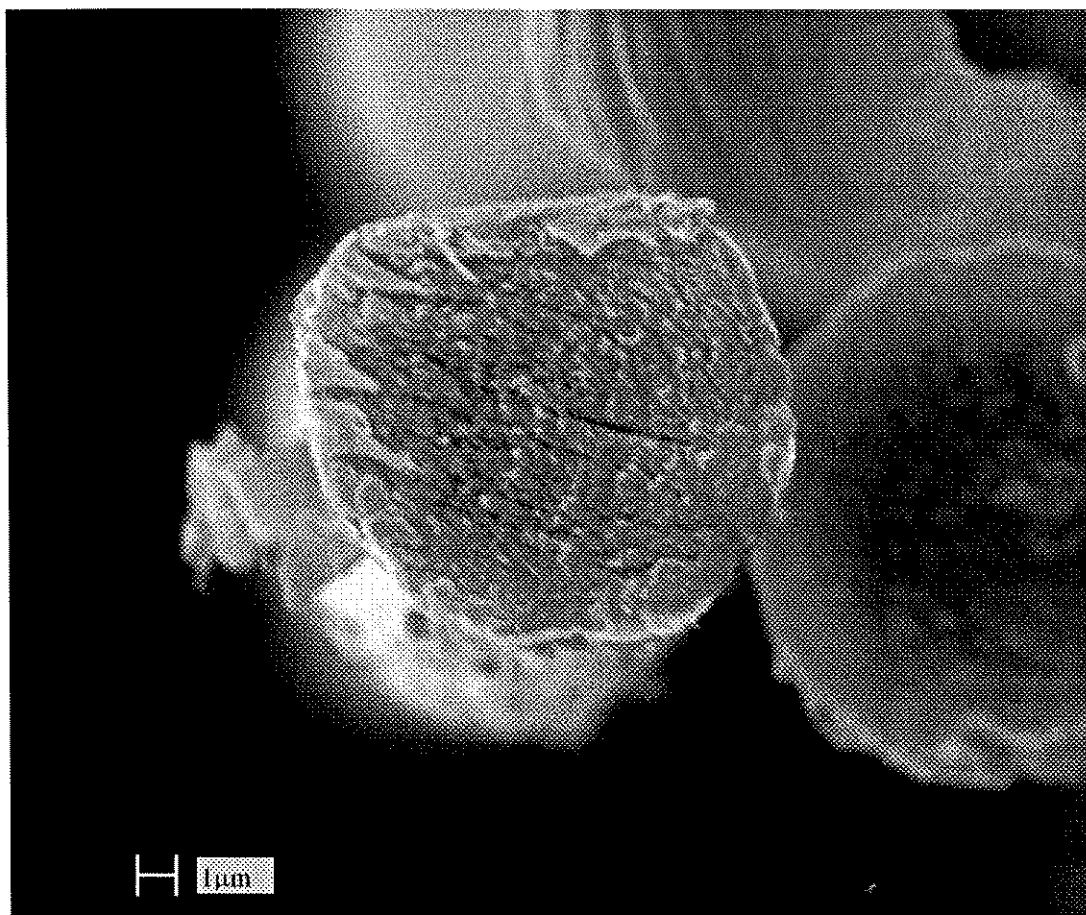


Figura 6.27 - Seção Transversal da PAN.

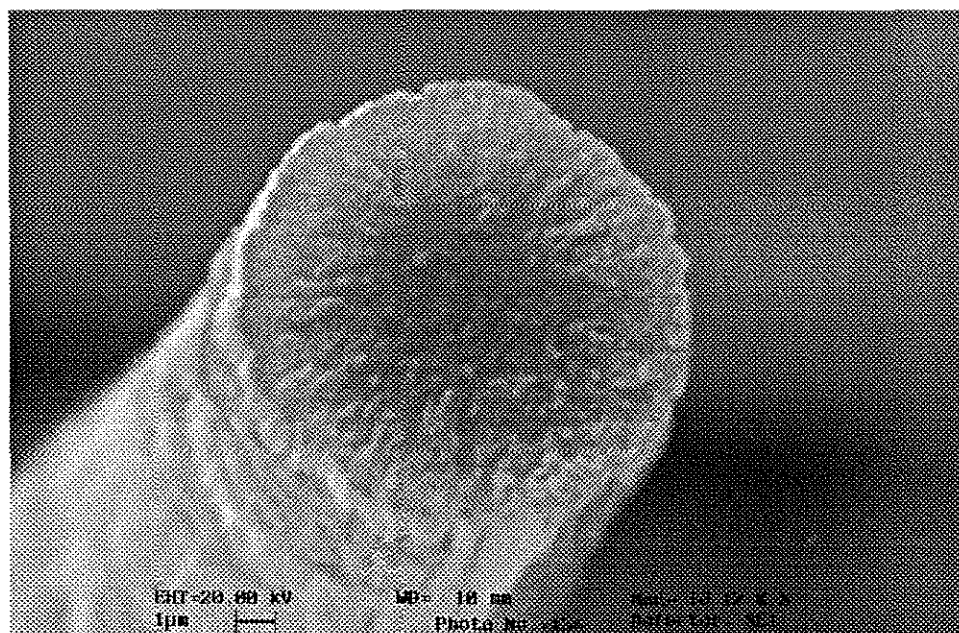


Figura 6.28 - Seção transversal da PANOX O₂ livre.

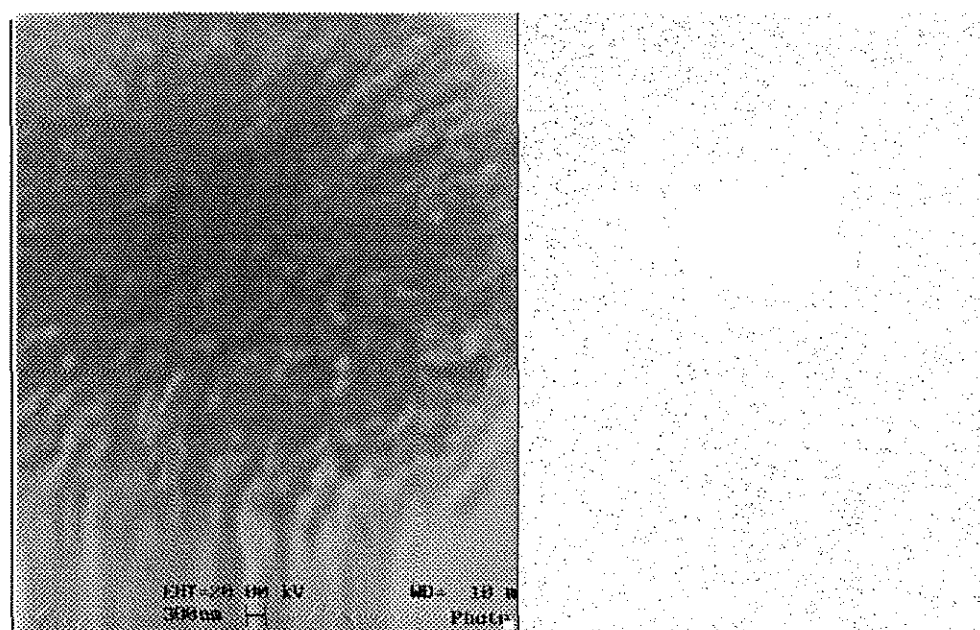


Figura 6.28a - Mapeamento da imagem de raios-X do elemento oxigênio na seção transversal da PANOX O₂ livre.

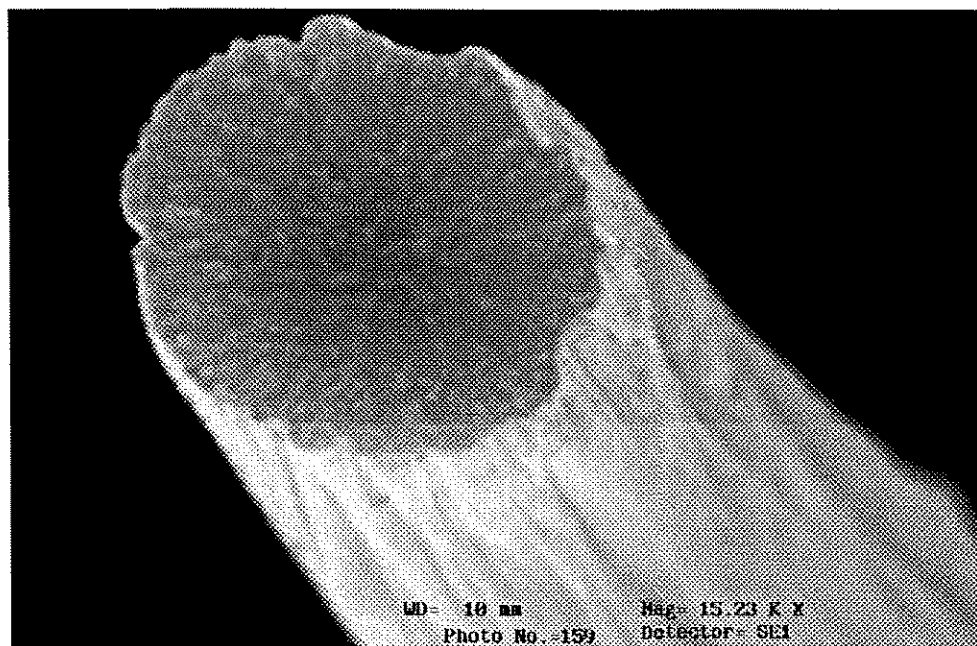


Figura 6.29 - Seção transversal da PANOX O₂ comp..

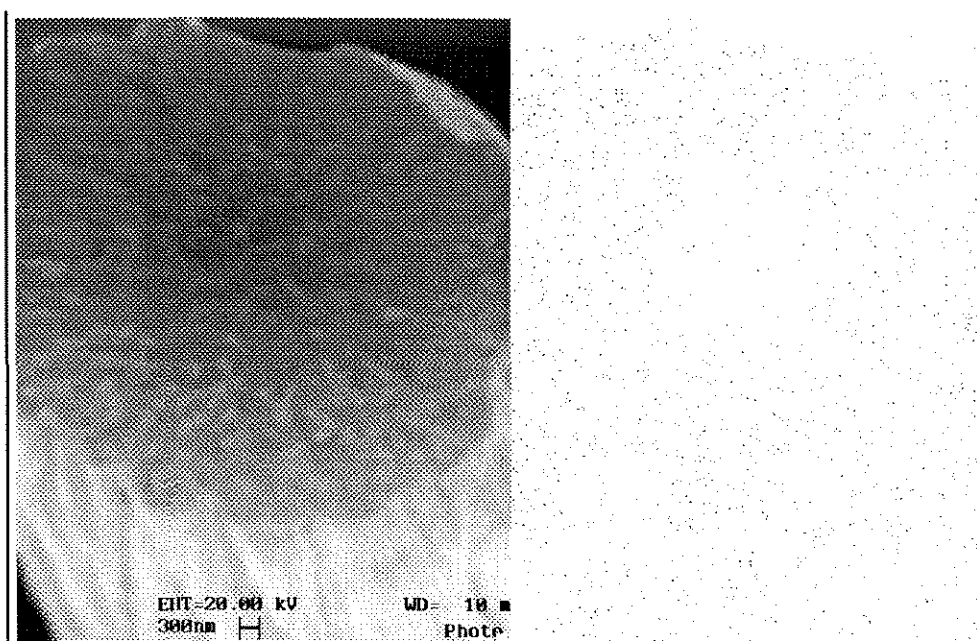


Figura 6.29a - Mapeamento da imagem de raios-X do elemento oxigênio na seção transversal da PANOX O₂ comp.

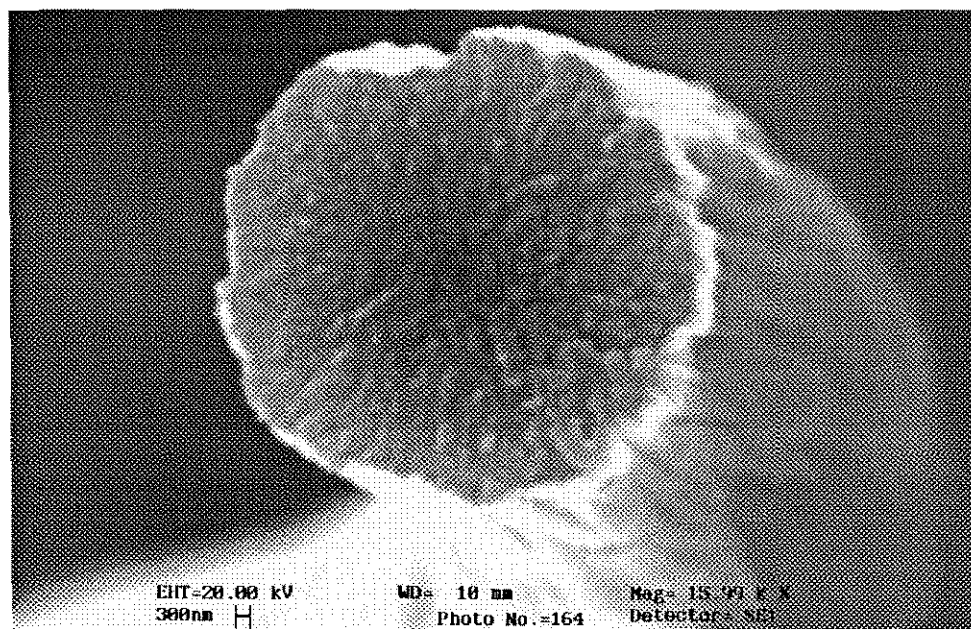


Figura 6.30 - Seção transversal da PANOX de procedência SIGRI (Alemanha).

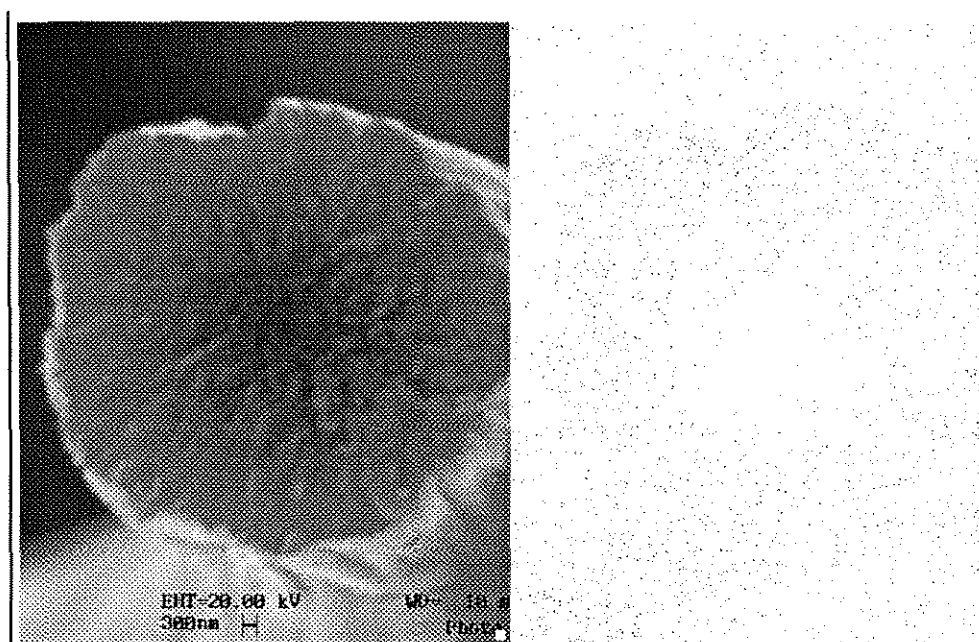


Figura 6.30a - Mapeamento da imagem de raios-X do elemento oxigênio na seção transversal da PANOX de procedência SIGRI.

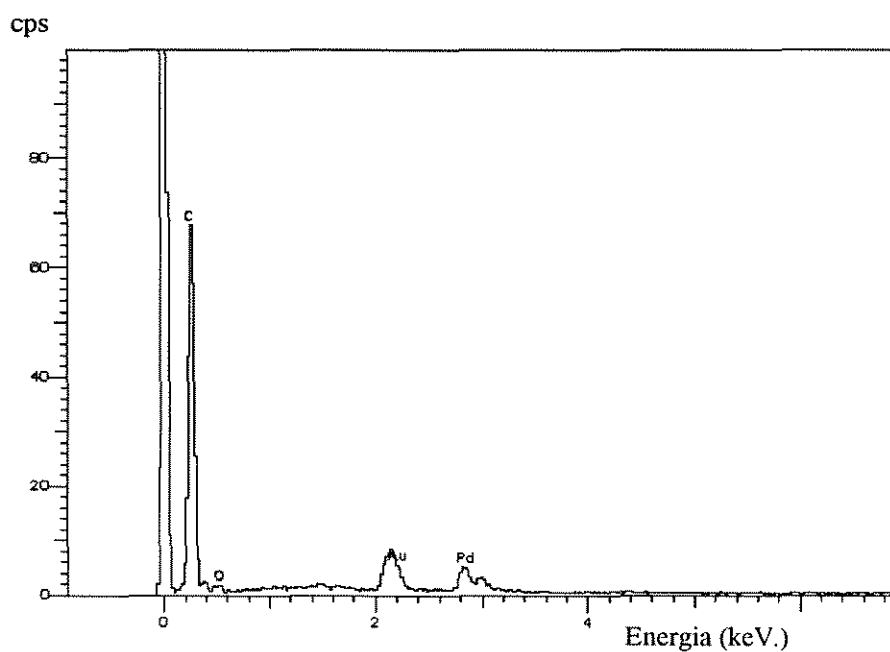


Figura 6.31 - Espectro de raios-X (EDS) na borda da seção transversal do monofilamento da PAN indicando a presença do elemento oxigênio.

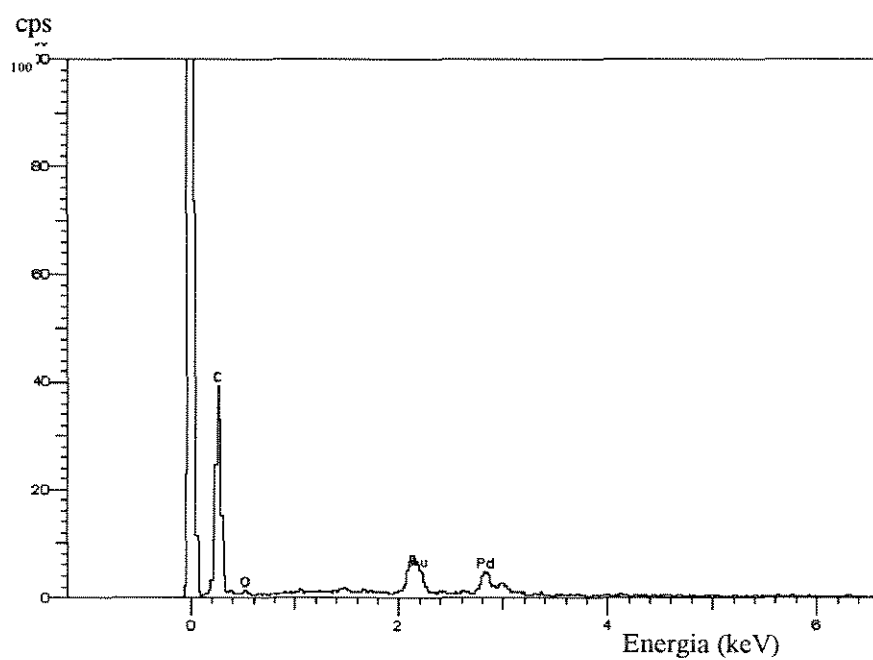


Figura 6.32 - Espectro de raios-X (EDS) no centro da seção transversal do monofilamento da PAN indicando a presença do elemento oxigênio.

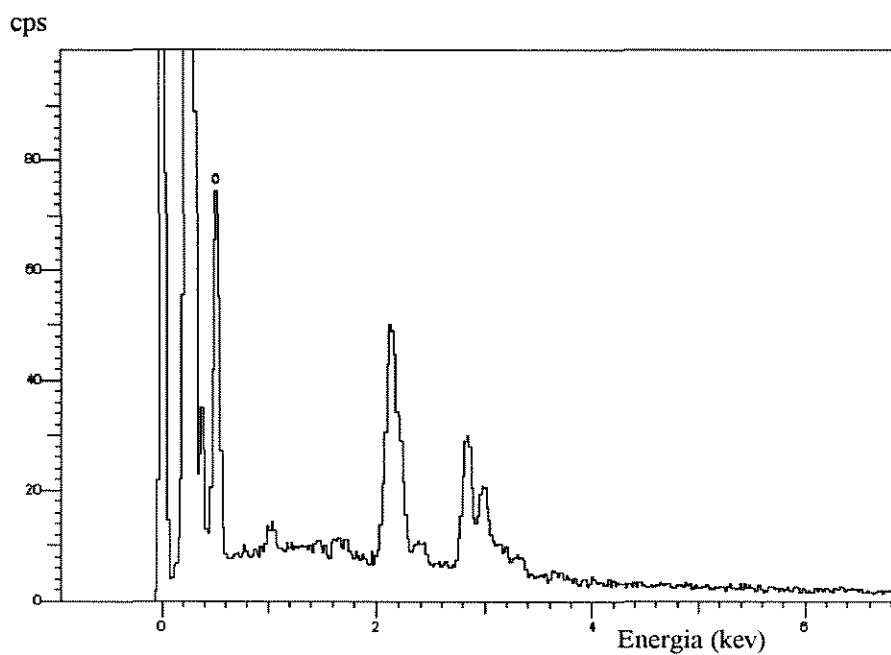


Figura 6.33 - Espectro de raios-X (EDS) na borda da seção transversal do monofilamento da PANOX O₂ comp., indicando a presença do elemento oxigênio.

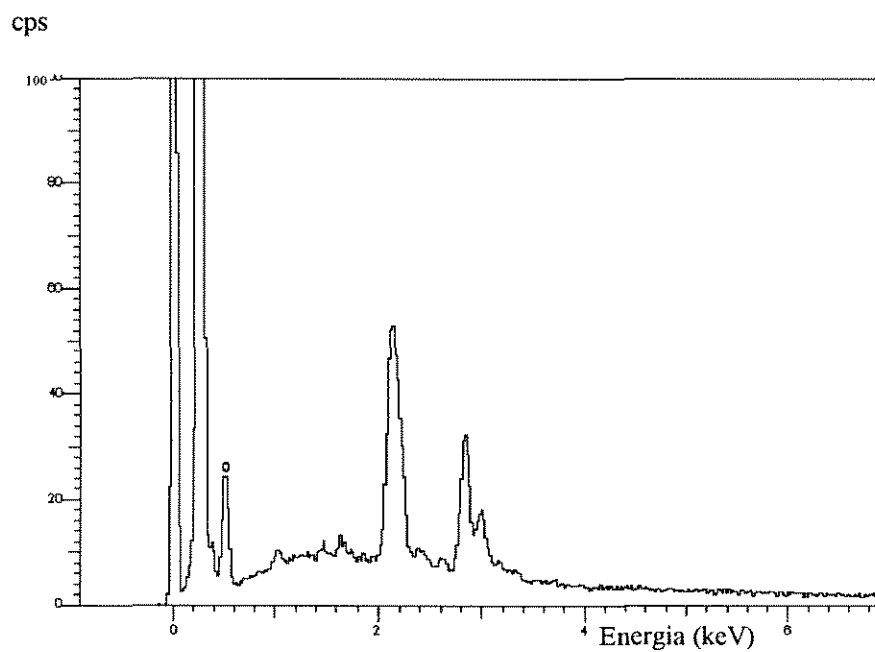


Figura 6.34 - Espectro de raios-X (EDS) no centro da seção transversal do monofilamento da PANOX O₂ comp., indicando a presença do elemento oxigênio.

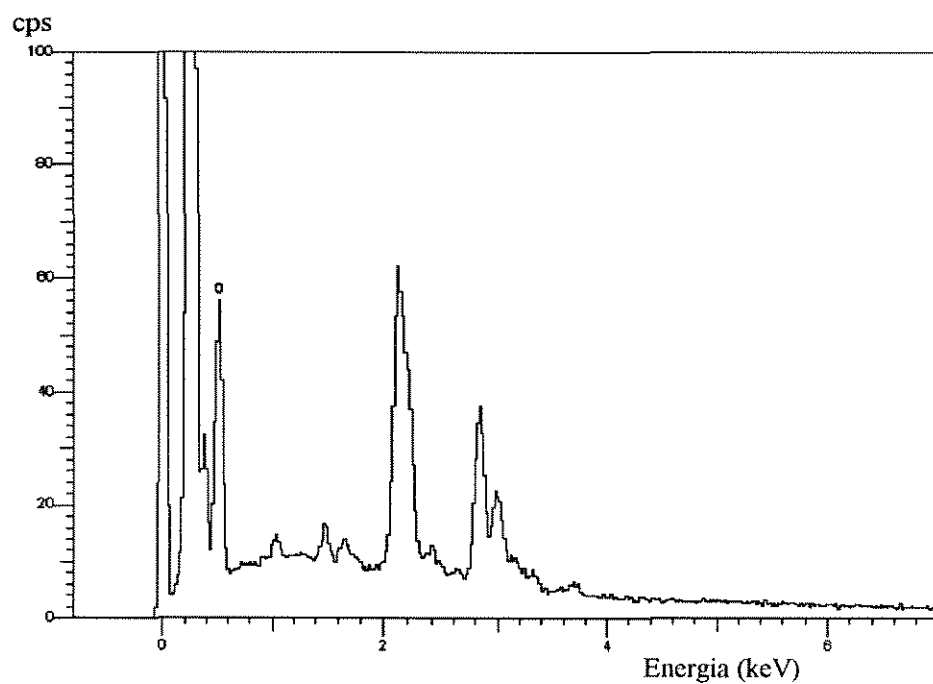


Figura 6.35 - Espectro de raios-X (EDS) na borda da seção transversal do monofilamento da PANOX O₂ livre, indicando a presença do elemento oxigênio.

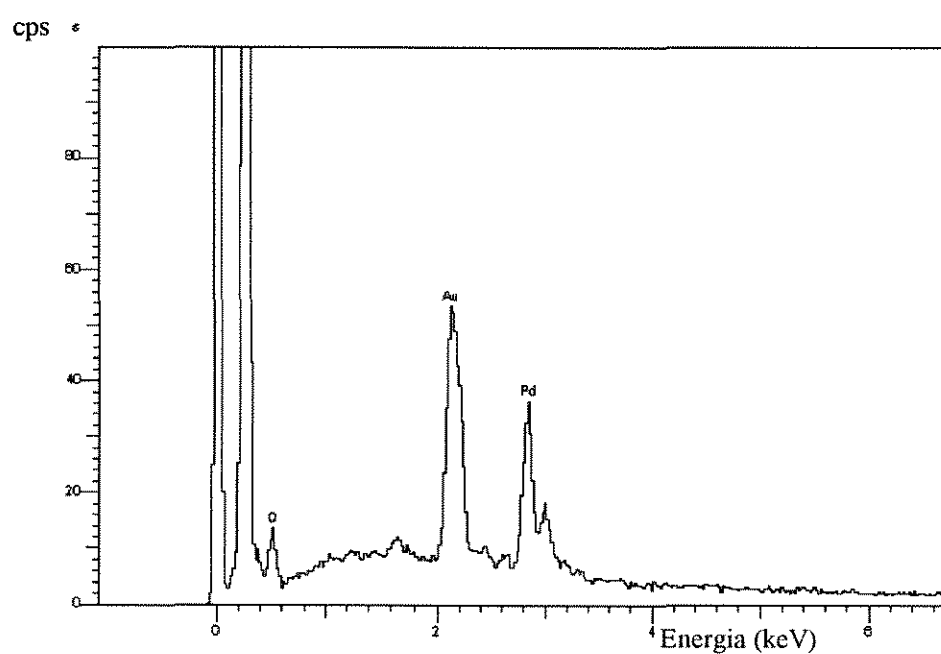


Figura 6.36 - Espectro de raios-X (EDS) no centro da seção transversal do monofilamento da PANOX O₂ livre, indicando a presença do elemento oxigênio.

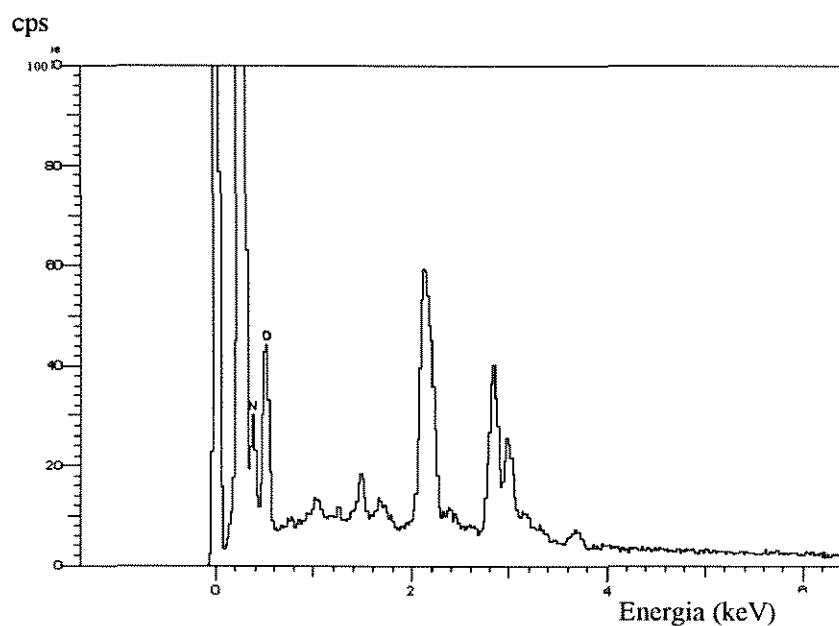


Figura 6.37- Espectro de raios-X (EDS) na borda da seção transversal do monofilamento da PANOX (SIGRI), indicando a presença do elemento oxigênio.

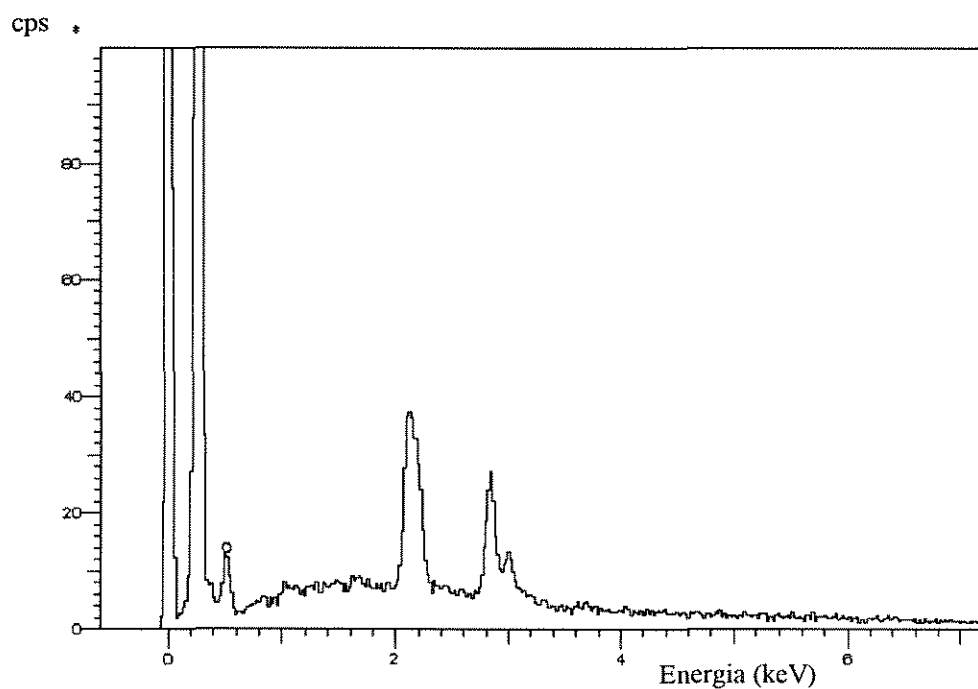


Figura 6.38- Espectro de raio-X (EDS) no centro da seção transversal do monofilamento da PANOX (SIGRI) indicando a presença do elemento oxigênio.

6.8 *Massa Específica*

As propriedades mecânicas das fibras de carbono têm forte dependência das propriedades físicas e químicas do precursor, bem como das condições de processo, principalmente da estabilização oxidativa, empregadas na sua obtenção.

A variação da massa específica das fibras, após a estabilização oxidativa, está relacionada à ocorrência de reações intra e intermoleculares, que provocam uma reorganização molecular das cadeias ao longo da fibra, promovendo uma compactação das suas regiões cristalinas.

O ganho de massa específica depende do grau de aromaticidade e das ligações cruzadas conferidos à fibra durante as várias etapas do tratamento térmico [93].

Uma estabilização oxidativa excessiva introduz na PANOX grande quantidade de ligações carbono - oxigênio que, durante a etapa de carbonização, são eliminados na forma de $C=O$ e CO_2 , provocando diminuição de carbono residual na fibra, aumentando a sua massa específica, e ocasionando o aparecimento de vazios e defeitos, tais como microfissuras e rompimento de ligações o que conseqüentemente, afeta as propriedades mecânicas da fibra de carbono (fig 6.39).

Esse comportamento indica que existe uma condição de oxidação ideal para cada precursor, e que, se a incorporação do oxigênio for insuficiente ou excessiva, em ambos os casos haverá perda das propriedades das fibras de carbono.

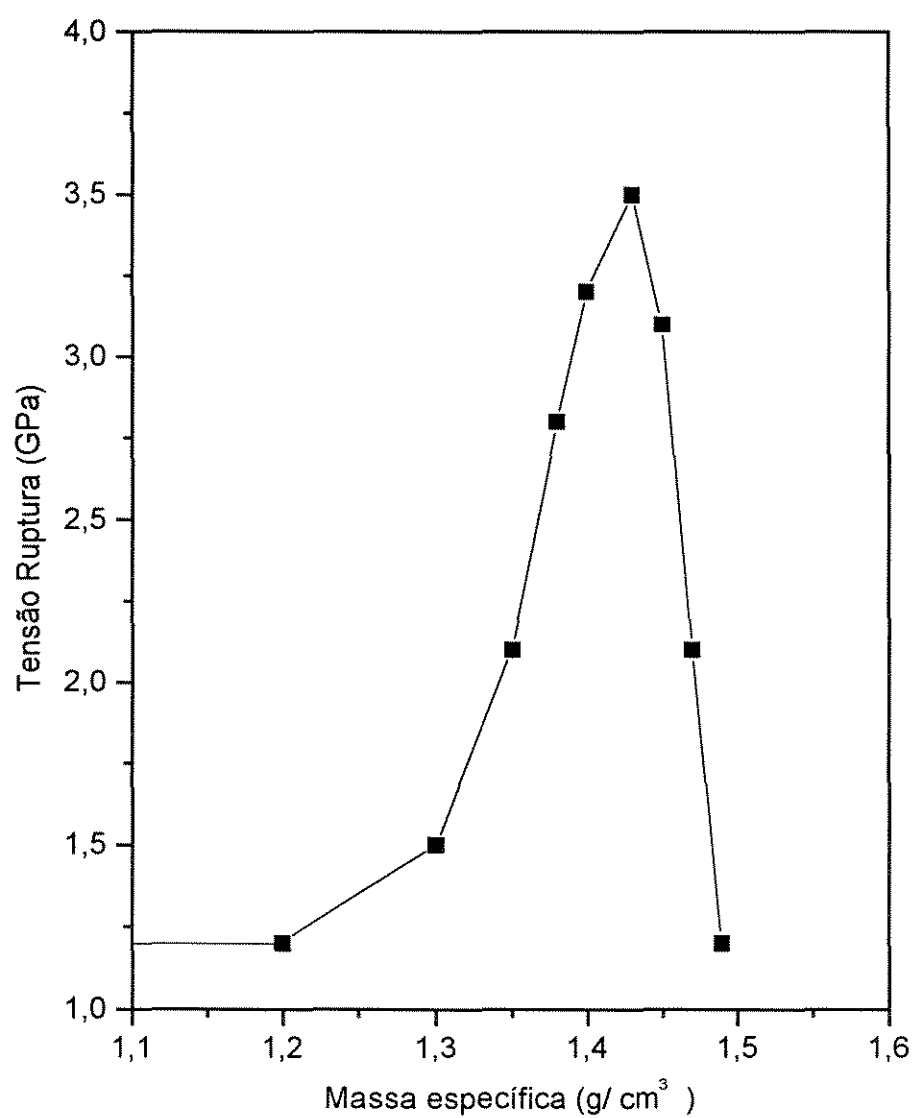


Figura 6.39 - Comportamento da resistência à tração da fibra de carbono em função da massa específica. [13]

Portanto, a extensão da oxidação é um indicador da qualidade da fibra de carbono obtida.

Dessa forma os valores da massa específica da PANOX (O₂ livre) e PANOX (O₂ comp.) são mostrados na tabela 6.7

Tabela 6.7 - Massa específica das fibras PAN; PANOX (O₂ livre); PANOX (O₂ comp.).

FIBRA	MASSA ESPECÍFICA(g/cm ³)
PAN	1,20
PANOX (O ₂ livre)	1,38
PANOX (O ₂ comp.)	1,43
Fibra de Carbono	1,74

Observa-se nos dados da tabela 6.7 que, à medida que a PAN é tratada termicamente convertendo-se em PANOX, e depois em Fibra de Carbono, a massa específica aumenta, pois ocorrem, sucessivas modificações químicas e estruturais causadas pelas reações de condensação intramoleculares com formação de estrutura cíclica aromática durante a estabilização oxidativa e de ligações cruzadas intermoleculares durante a etapa de carbonização. Essas reações ocorrem com eliminação de voláteis, o que resulta em aumento gradativo da massa específica (fig.6.40).

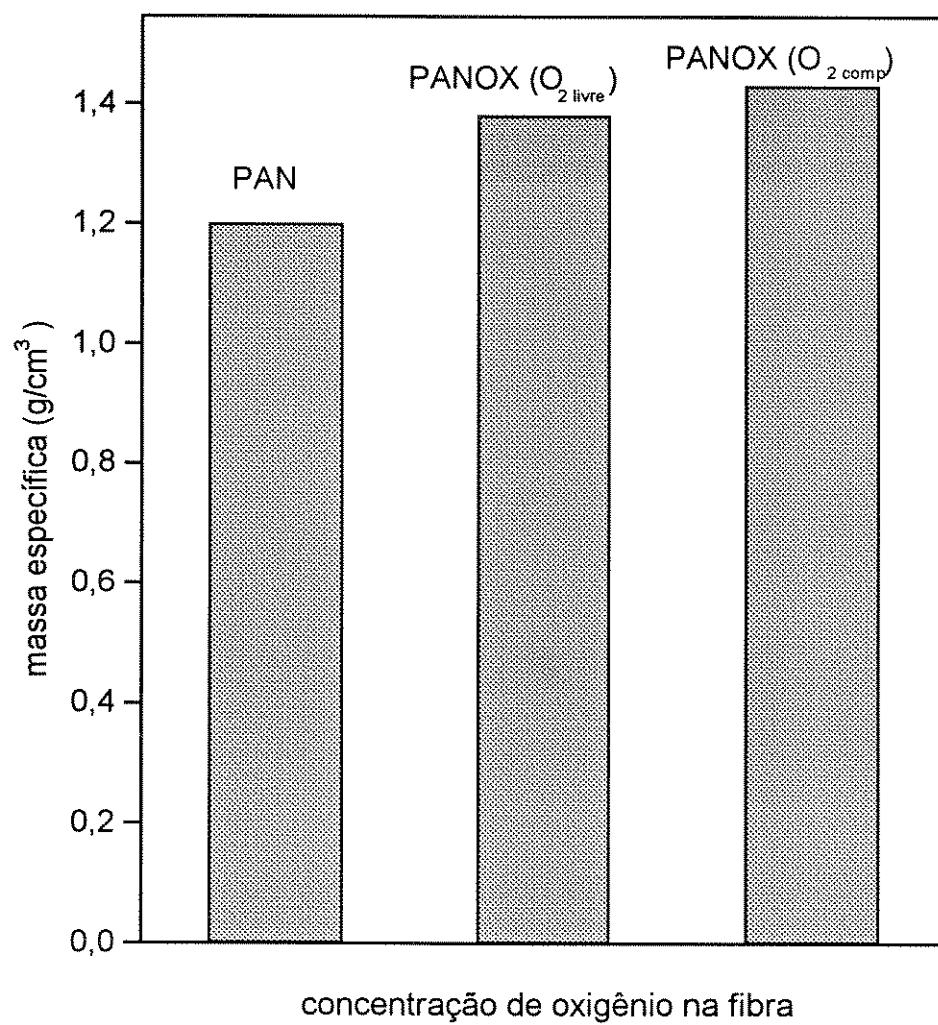


Figura 6.40 - Comportamento da massa específica da PAN e PANOX.

6.9 - Análises dos Resultados da Resistência e Módulo de Elasticidade em tração das Fibras PAN; PANOX e FIBRA DE CARBONO.

Os valores da resistência e módulo de elasticidade em tração da fibra PAN e PANOX são mostrados na tabela 6.8, onde σ é a média da resistência à tração, $\Delta\sigma$ o seu desvio-padrão; E o módulo de elasticidade médio, e ΔE o seu desvio-padrão; d o diâmetro do monofilamento medido, e Δd o seu desvio-padrão.

Tabela 6.8 - Valores de resistência e módulo de elasticidade em tração das fibras PAN, PANOX (O₂ livre) e PANOX (O₂ comp.).

Fibra	σ (GPa)	$\Delta\sigma$ (GPa)	E (GPa)	ΔE (GPa)	d (μm)	Δd (μm)
PAN	0,55	0,02	10,0	0,08	12,0	0,2
PANOX (O ₂ livre)	0,42	0,02	8,80	0,06	10,5	0,1
PANOX (O ₂ comp.)	0,31	0,01	7,10	0,05	9,7	0,1

Observa-se nesta tabela, assim como nas figuras 6.41 e 6.42 que, à medida em que a estabilização oxidativa progride, os valores da resistência à tração e do módulo de elasticidade da PAN estabilizada (PANOX), diminuem.

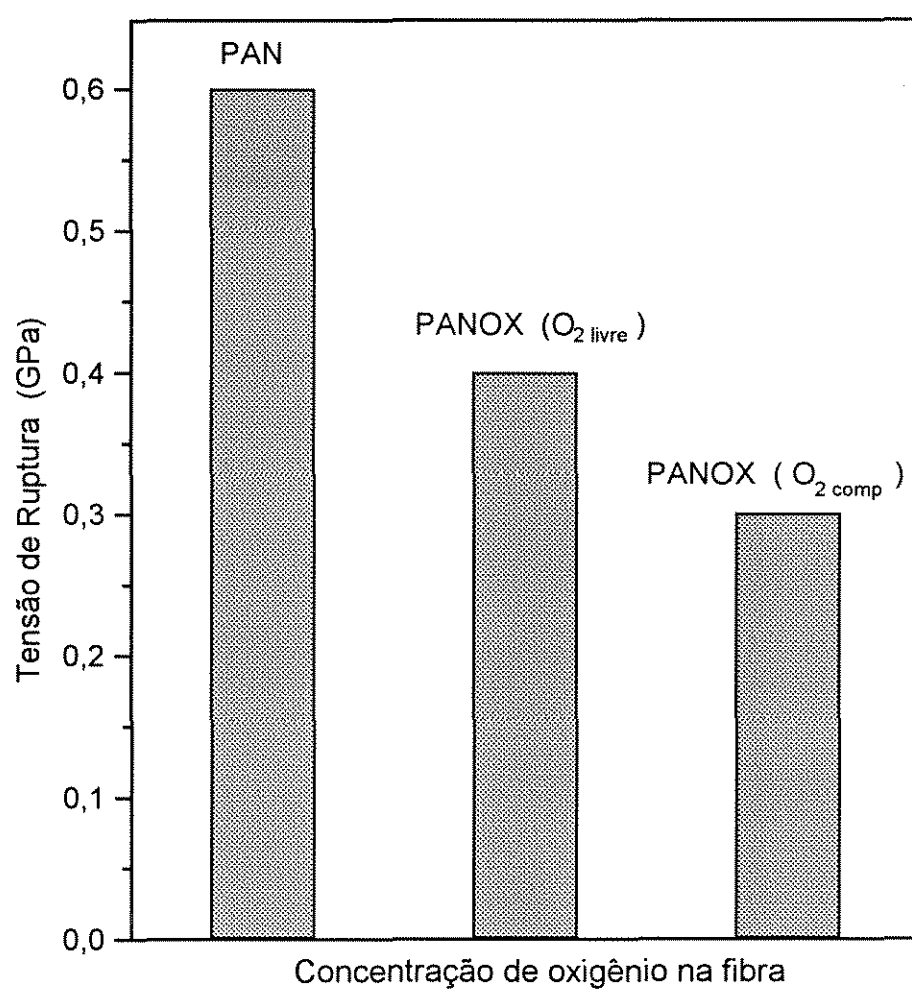


Figura 6.41- Comportamento da resistência em tração da PAN e PANOX, em função da concentração do oxigênio.

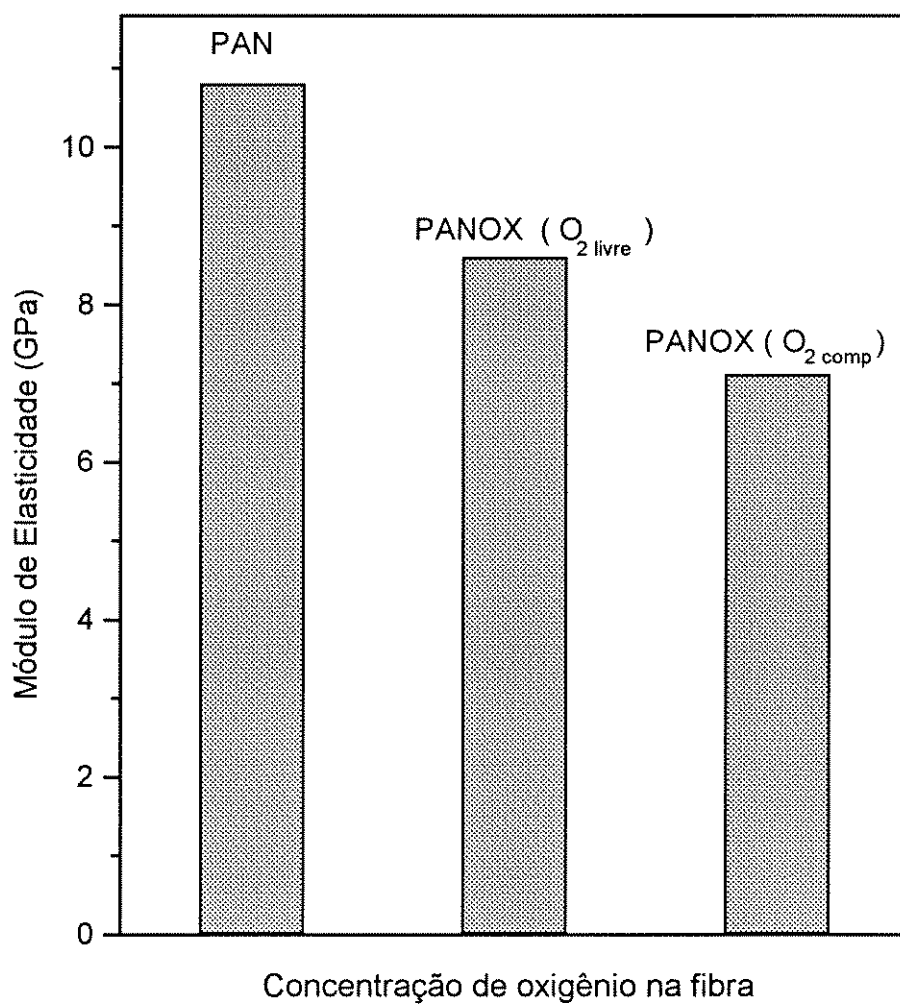


Figura 6.42 - Comportamento do módulo de elasticidade da PAN e PANOX, em função da concentração do oxigênio.

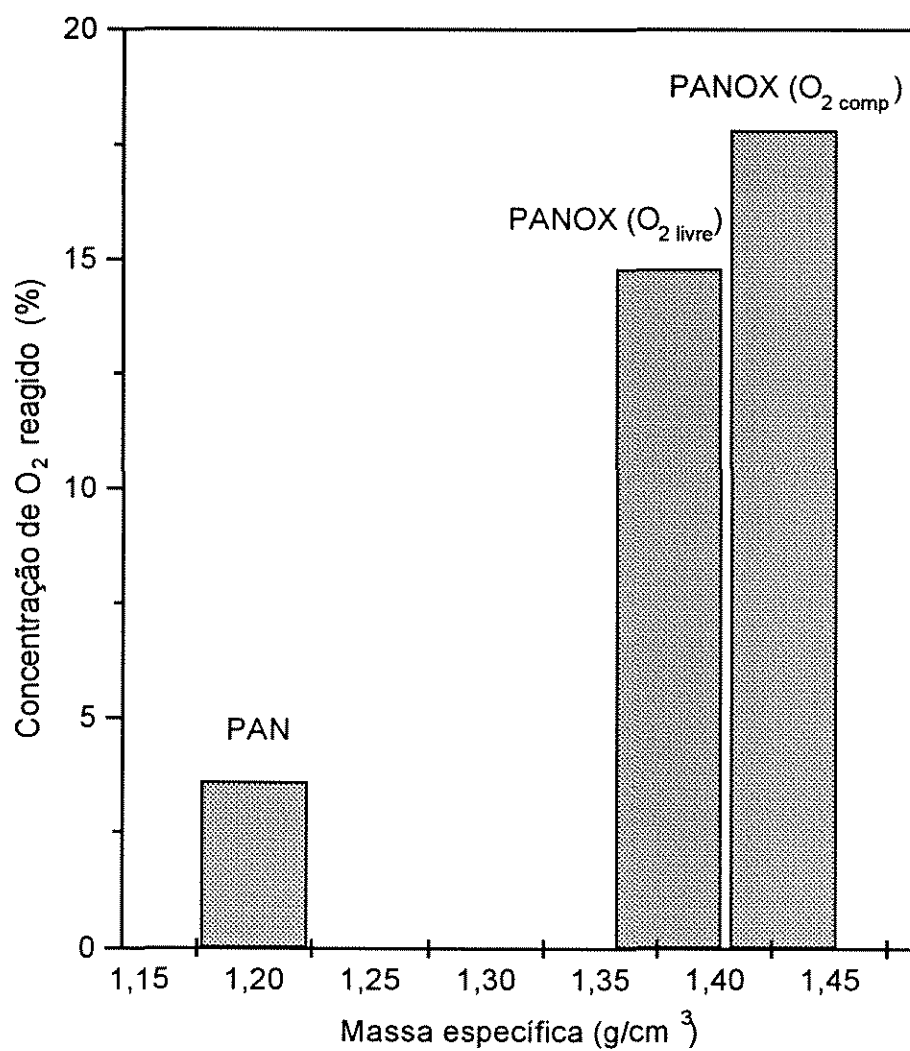


Figura 6.43 - Comportamento da concentração do oxigênio reagido em função da massa específica.

Esta queda é ocasionada pela brusca diminuição da energia coesiva das ligações, $C\equiv N$ em $C=N$, assim como a maior incorporação de concentração de oxigênio à cadeia contribui para a redução dos valores da resistência e do módulo de elasticidade em tração, visto que a mesma ocorre intramolecularmente, diminuindo a rigidez da fibra, aumentando sua mobilidade, e sua massa específica [20] (fig.6.43).

Os valores da resistência e módulo de elasticidade em tração da fibra de carbono são mostrados na tabela 6.9, onde σ é a resistência média à tração, $\Delta\sigma$ o seu desvio-padrão; E o módulo de elasticidade médio, e ΔE o seu desvio padrão; d o diâmetro do monofilamento medido, e Δd o seu desvio-padrão.

Tabela 6.9 - Valores de resistência e módulo de elasticidade em tração das fibras carbono

FIBRA	PROCEDÊNCIA	σ (GPa)	$\Delta\sigma$ (GPa)	E (GPa)	ΔE (GPa)	d (μm)	Δd (μm)
Fibra de Carbono	PANOX (O ₂ livre);	3,2	0,4	220	45	7,4	0,6
Fibra de Carbono	PANOX (O ₂ comp.)	3,5	0,5	235	50	7,2	0,6

Observa-se, nesta tabela, que um fluxo de ar positivo durante a estabilização oxidativa, exerce um efeito significativo nos valores da resistência à tração e no módulo de elasticidade, de tal forma que, na fibra submetida a tratamento em ar comprimido (O_2 comp), a tendência é de se obter valores mais altos. Tendo em vista que um fluxo de ar positivo, ocasiona uma maior incorporação de oxigênio, aumentando a estrutura planar aromática e formação de planos basais grafíticos, conferindo à fibra de carbono alta rigidez e conseqüentemente aumento da massa específica (fig.6.44 e 6.45).

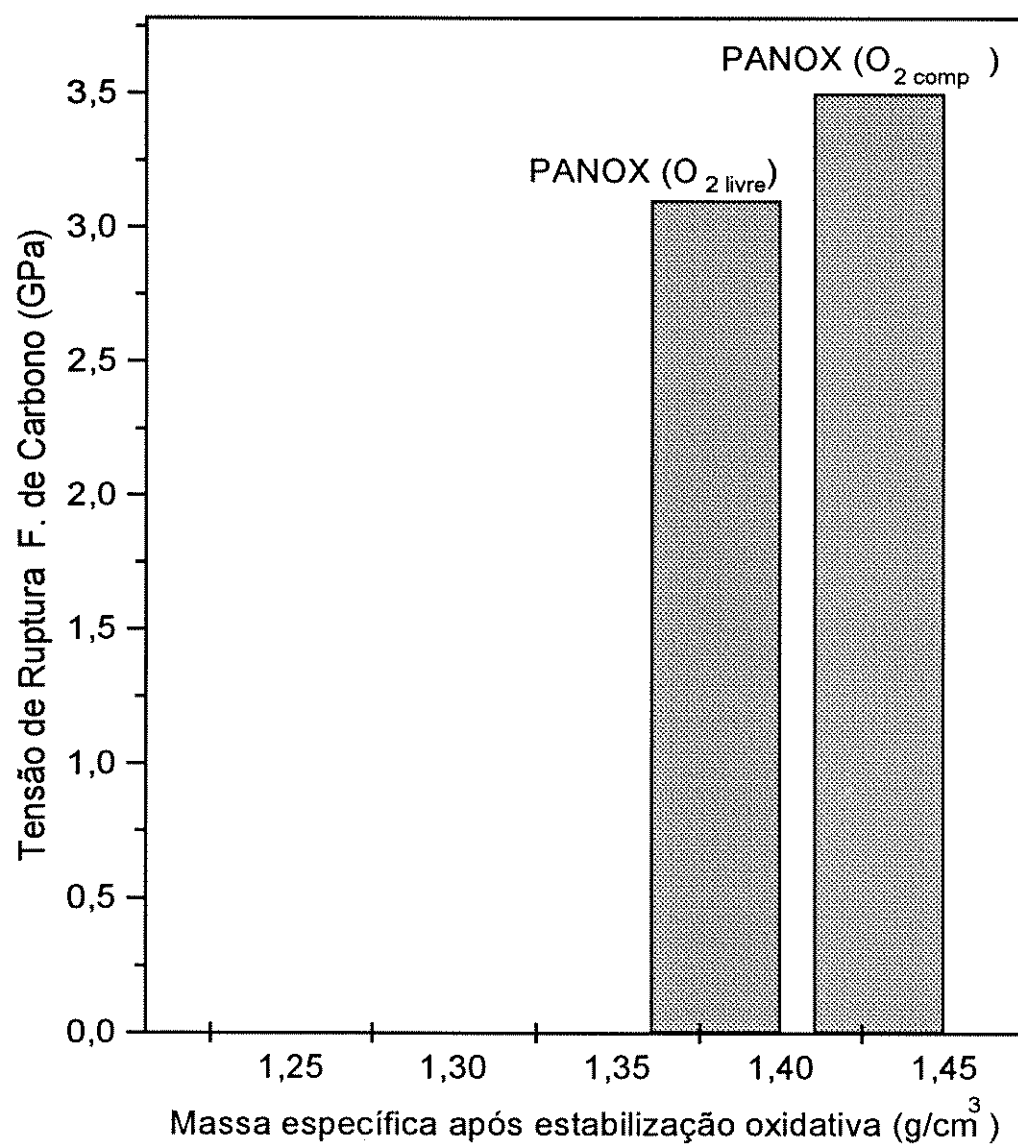


Figura 6.44 - Tensão de ruptura da fibra de carbono em função da massa específica da PANOX, após estabilização.

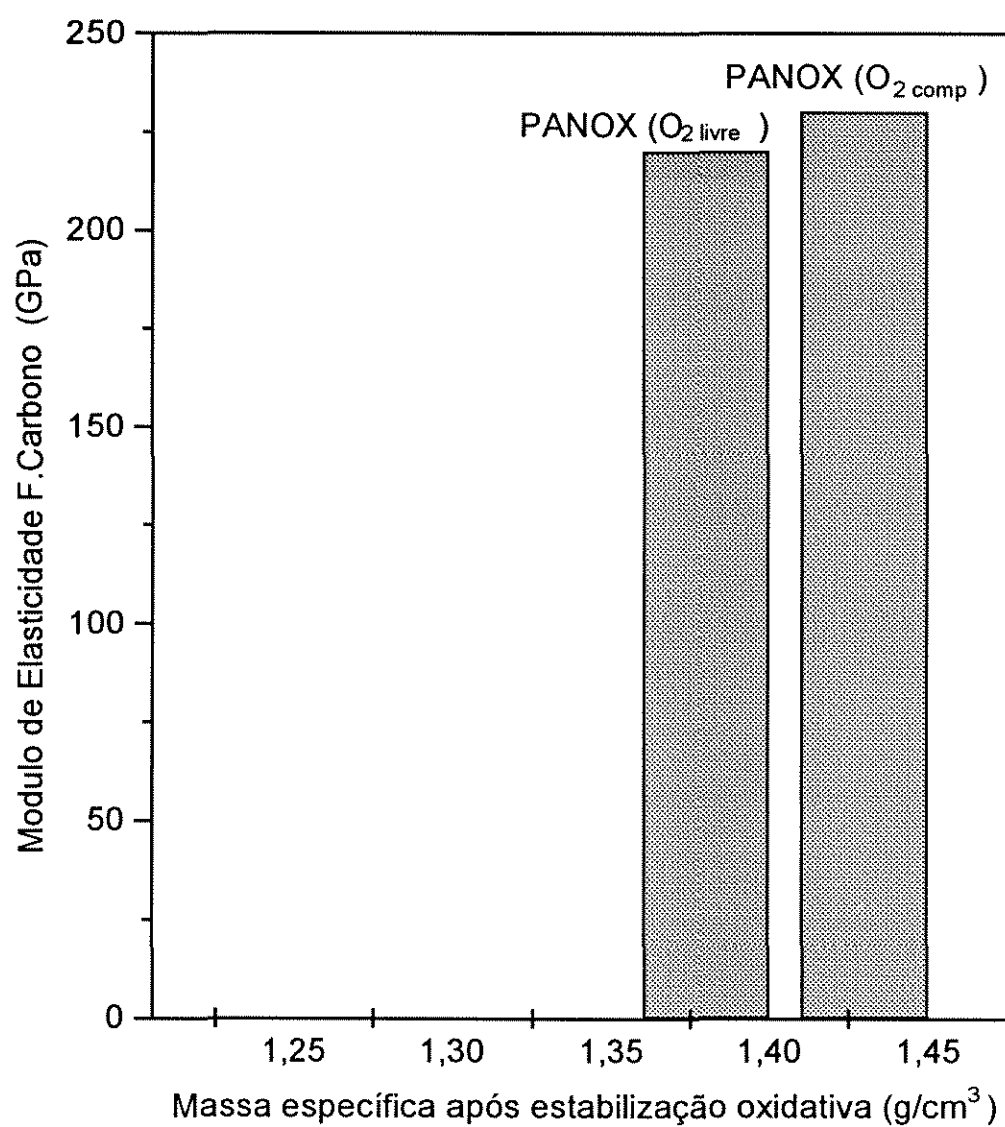


Figura 6.45 - Módulo de elasticidade da fibra de carbono em função da massa específica da PANOX, após estabilização.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises por Espectroscopia na Região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear e Análise Elementar Orgânica, indicam a formação de C=C, C=N, C=O e grupos ácido e éster, após a estabilização oxidativa das fibras de PAN, com maior intensidade na região da superfície. A fibra estabilizada em N₂, apresentou ciclização sem incorporação de N₂.

As análises térmicas mostraram que a estabilização térmica conferiu maior mobilidade às fibras pela diminuição da energia coesiva da conversão dos grupos nitrila em C=N e pela incorporação intramolecular do oxigênio.

A formação da estrutura planar cíclica após a estabilização promoveu estabilidade térmica e dimensional às fibras.

O ganho de massa específica na PAN N₂ não é suficiente para sua conversão em fibras de carbono.

A difração de raios-X indica que quanto mais intensa for a estabilização oxidativa, maior será o índice de aromatização (AI) e menores serão o índice de cristalinidade (IC) e ordenamento lateral (OL) em consequência da estrutura planar aromática formada, apresentar baixa cristalinidade.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a ocorrência de maior concentração de oxigênio na região superficial das fibras de

PANOX O₂ livre e PANOX O₂ comp., esta concentração diminui radialmente na direção do centro dos filamentos.

A simulação do modelo matemático proposto constatou o comportamento observado por MEV onde a difusão e reação do oxigênio ocorre radialmente diminuindo da superfície para o centro dos filamentos pelo efeito de barreira do oxigênio reagido.

As propriedades mecânicas em tração das fibras de PANOX diminuem em relação à PAN à medida que aumenta a concentração de oxigênio na fibra em consequência do aumento do índice de aromatização com incorporação de oxigênio às cadeias e formação de estrutura planar com baixa cristalinidade e diminuição de energia coesiva pela conversão de $C\equiv N$ em $C=N$.

O aumento dos valores das propriedades mecânicas em tração das fibras de carbono em relação às fibras de PAN e PANOX é decorrente da formação de ligações cruzadas e estrutura tridimensional dos planos basais grafíticos com ligações covalentes C-C e Van Der Waals (interplanar).

8. CONCLUSÕES

- As técnicas de análise e caracterização utilizadas para determinação das modificações físicas, químicas, estruturais e morfológicas mostraram-se de grande utilidade para a monitorização dos processos de tratamento térmico.
- O modelo matemático proposto nesse trabalho mostrou-se eficiente e viável para a monitorização da difusão e reação do oxigênio na estabilização oxidativa.
- As propriedades mecânicas finais das fibras de carbono constataam a obtenção de uma tecnologia nacional para PANOX e fibra de carbono.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obtenção de PANOX e fibras de carbono com a estabilização oxidativa com atmosfera de oxigênio puro.
- Desenvolvimento de modelo matemático para o tratamento térmico da PANOX à altas temperaturas em atmosfera inerte.
- Estudo da orientação das fibras de PAN e PANOX por difração de raios-X à baixo ângulo e espectroscopia no infravermelho.
- Desenvolvimento de compósitos reforçados com PANOX para aplicação em proteções térmicas.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] BHOYRO, A.Y.; "The Structural Characterization of Acrylic Fibres", PhD Thesis, Univ. of Leeds - 1986.
- [02] DEL'ARCO, A.P.J.; "Caracterização de Fibras de Poliacrilonitrila Precursoras para Obtenção de Fibras de Carbono", Tese de Mestrado, UFSCar - 1992.
- [03] GUILLEN, G.J.; "Fibras Acrílicas", Univ. Polit. de Barcelona, Terrassa, Espanha - 1982.
- [04] ZIABICKI, A.; "Fundamentals of Fibre Formation. The Science of Fibre Spinning and Drawing", Wiley-Intec. - 1976.
- [05] PRASAD, G.; "Wet Spinning of Acrylic Fibre and Effects of Spinning Variables on Fibre Formation", Synthetic Fibers - 1985.
- [06] MUKESH, ; JAIN, K.; ABHIRAMAN, A.S.; "Conversion of Acrylonitrile Based Precursor Fibers to Carbon Fibers", Journal of Materials Science, pg. 287-300 - 1987.
- [07] PEEBLES, L.H.; "A Kinetic Model of Persulfate-Bisulfite Initiated Acrylonitrile Polymerization"; Journal Applied Polymer Science Vol. 17, p.113-128 - 1973.
- [08] BACON, R.G.R.; Transactions Faraday Society 42, 140-155 - 1946, "Reduction Activation. A New Polymerization Technique".
- [09] ADE, P.E.J.; "Polymer Molecular Weights, Part II" ; Marcel Dekker Inc., N.Y. - 1975.
- [10] MORETON, R.; WATT, W.; The Spinning of PAN fibers in clean room conditions for the production of carbon fibres. Carbon 12, 543 - 1974.
- [11] BELL, J.P., Dumbleton, J.H.; "Changes in the structure of wet-spun acrylic fibers during processing"; Textile Research Journal - 1971.
- [12] BOHN, C.R., Schafgen, J.R., Statton, N.O.; "Laterally Ordered Polymers: Poliacrilonitrile and Poly (vinyl trifluoroacetate)"; J.P.S., pgs 531-549 - 1961.

- [13] KOLLERBACH, M.T.; "Estudo de Parâmetros para a Estabilização de PAN na Fabricação de Fibras de Carbono", Tese de PhD, Univ. de Karlsruhe - 1982.
- [14] BAHL, O.P.; CHARI, S.S.; MATHUR, R.B.; "Characterization of Acrylic Fibres Used for Making Carbon Fibres, Fibre Science Technology - 1981.
- [15] BASHIR, Z.; "A Critical Review of the Stabilisation of Polyacrylonitrile Carbon - 1991.
- [16] WATT, W.; "In Proceedings of 3rd Conference on Industries Carbon and Graphite", London - 1970.
- [17] DUTRA, R.C.L.; "Caracterização através de Espectroscopia no Infravermelho de Fibras de Poliacrilonitrila, CTA/EDQ, relatório técnico 008/90.
- [18] MITTAL, J.; BAHAL O.P.; MATHUR, R.B.; SANDLE, N.K.; "IR Studies of PAN Fibres Thermally Stabilized at Elevated Temperatures", pg. 1133 - Carbon - 1994.
- [19] TAKAHASHI, M.K.; DINIZ, M.F.; "Caracterização por FTIR de fibras de poliacrilonitrila antes e após degradação térmica sob diferentes atmosferas", Relatório Técnico 002-AQI/CTA - 1997.
- [20] TSE-HAOKO, "Characterization of PAN-Based Nonburning (Nonflammable) Fibers", Journal Applied Polymer Science pg. 707 - 1993.
- [21] Toho Beslon Co. Ltd. US Patent 4069297 - 1978.
- [22] Japan Exlan Co. Ltd. US Patent 4009991 - 1977.
- [23] FITZER, E.; "Carbon Fiber and Their Composites", Ed. UNFSSTD - 1983.
- [24] GUPTA, A.; HARRISON, I.R.; "New Aspects in the Oxidative Stabilization of PAN - Based Carbon Fibers", Carbon Vol. 34 nº 11, pg. 1445 - 1996.
- [25] PEEBLES, Jr., L.H.; BHAT, G.S.; COOK, F.L.; ABHIRAMAN, A.S.; "New Aspects in the Stabilization of Acrylic for Carbon Fibers", Carbon - 1990.
- [26] GRASSIE, N.; "Developments in Polymer Degradation", Applied Science, London, pg. 133 - 1977.

- [27] GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R.; "European Polymer Journal, vol. 6, pg. 1277 - 1970.
GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R.; "European Polymer Journal, vol. 7, pg. 1081, 1357, 1505 - 1971.

GRASSIE, N.; MCGUCHAN, R.; "European Polymer Journal, vol. 8, pg. 243, 257, 865 - 1972.
- [28] WATT, W.; JONHNSON, D.J.; PARKER, E.; "In Processings of Plastics and Polymers Conference, Suppl 6, London - 1974.
- [29] MORITA, K.; KNOSHITA, Y.; MIYACHI, H.; Japan Patent 47-21906, 47-29932, 47-36461 - Brit. Patent 1282500.
- [30] SAVAGE, G.; "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall - 1983.
- [31] WATT, W.; GREEN, J.; "In Processings of the International Conference on Carbono Fibres, Their Composites and Aplications, Plastics Inst., London - 1971.
- [32] WATT, N.; "Carbon Work at the Royal Aircraft Establishment", Carbon, Vol. 10, pg. 121-143 - 1972.
- [33] WARNER, S.B.; PEEBLES, L.H.; UHLMANN, D.R.; "Oxidative Stabilization of Acrylic Fibres; "Journal of Materials S.c., Vol. 14, pg. 556-564 - 1979.
- [34] DA SILVA, J.L.G., "Estudo do Comportamento das Fibras de Carbono do Tipo I e Tipo II em Fiação Simples e Tração em Nó - Tese de Mestrado - ITA - 1991.
- [35] DONNET, J.B.; BANSAL, R.C.; "Carbon Fibers", Marcel Dekker Inc. - 1990.
- [36] CRANK, J.; "The Mathematics of Diffusion", Oxford U.P. - 1956.
- [37] GROVE III, D.A.; ABHIRAMAN, A.S.; "A Mathematical Model of Solid-State Thermo-Oxidative Stabilization of Acrylic Fibers", Carbon, Vol. 30, pg. 451-457 - 1992.
- [38] DUNHAM, M.G.; EDIE, D.D.; "Model of Stabilization for PAN - Based Carbon Fiber Precursor Bundles", Carbon, Vol. 30, nº 3, pg. 435-450 - 1992.

- [39] BOWMAN, F.; "Introduction to Bessel Functions", Dover Publ. Inc. - 1958.
- [40] Courtaulds U.S.Patent 3533741 - 1970.
- [41] WATT, W.; JOHNSON, W.; "Mechanism of Oxidation of Poliacrylonitrile Fibres", Nature Vol. 5523, pg. 210-212 - 1975.
- [42] JOHNSON, D.J.; OATES, C.; CRAWFORD, D.; "The Microstructures of PAN Precursor Fibres and High Modulus Carbon Fibres", final report of ministry of defense - University of Leeds - 1974.
- [43] OLIVÉ, H.G.; OLIVÉ, S.; "The Chemistry of Carbon Fiber Formation from Polyacrylonitrile", University of California at San Diego.
- [44] JACOBSEN, F.; "The Chemistry of Conversion from PAN to Carbon Fibres and Chemical Treatment of Carbon Fibre Surfaces for Application", Unido Workshop - Beijing - 1981.
- [45] GRAF, R.T.; KOENING, J.L.; ISHIDA, H.; "Quantitative Analysis of Heat Polymeric Fibers by DRIFT Using Optical Constant Data", Plenum Press, New York - 1987.
- [46] ISHIDA, H.; "Quantitative Surface FTIR Spectroscopic Analysis of Polymers", Rybber Chem. and Tecnol. - 1987.
- [47] URBANSKI, J. et al.; "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", Ellis Horwood Limited, pg. 400-411 - 1977.
- [48] COLLEMAN, M.M.; SIVY, G.T.; "Fourier Transform IR Studies of the Degradation of Polyacrylonitrileacrylonitrile Copolymers. I. Introduction and Comparative Rates of the Degradation of three Copolymers Below 200° C and under Reduced Pressure", Carbon, Vol. 19, pg. 123-126 - 1981.
- [49] CLARKE, A.J.; BAILEY, J.E.; "Oxidation of Acrylic Fibres for Carbon Fibre Formation", Nature, Vol. 243, pg. 146 - 1973.
- [50] MASCIA, L.; PAXTON, E.G.; "Physical Changes During Thermal Oxidation of PAN Fibres and Effects of γ -Radiation Pre-Treatment", Thermochemica Acta, Vol. 184, pg. 251-267 - 1991.
- [51] HOWELL, H.E.; PATEL, A.S.; "Analytical Characterization of Weather Degraded Polyacrylonitrileacrylonitrile Fiber", Journal Applied Polymer Science, Vol. 44, pg. 1523-1529 - 1992.

- [52] LIANG, C.Y.; KRIMM, S.; "Infrared Spectra of High Polymers. VII. High Polyacrylonitrileacrylonitrile", J.Polym. Sci., Vol. XXXI, pg. 513-522 - 1958.
- [53] DUTRA, R.C.L.; "Caracterização através de Espectroscopia no Infravermelho (IR) de Fibras (copolímeros) de Acrilonitrila, Precursores de Fibras de Carbono", EDQ-RT-010/90 - Relatório Técnico - 1990.
- [54] YANG, C. Q.; MARTIN, L.K.; "Photo and Thermal _ Oxidation of the Nonwoven Propylene Fabric Studied by FTIR Photoacoustic Spectroscopy", Journal Applied Polymer Science, Vol. 51, pg. 389 - 1994.
- [55] YANG, C. Q.; "Comparison of Photoacoustic and Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy as Near-Surface Analysis Techniques", Applied Spectroscopy, Vol. 45, nº 1, pg. 102 - 1991.
- [56] URBAN, M. W.; "Recent Advances in Coatings Characterization by Photoacoustic FTIR Spectroscopy", Progress in Organic Coating, Vol. 16, pg. 321 - 1989.
- [57] JANSEN, J.A.; HAAS, W.E.; "Applications of Difuse Reflectance Optics in the Characterization of Polymer Surface by Fourier Transform Infrared Spectroscopy ", Polymer Communications, Vol. 29, pg. 77 - 1988.
- [58] SMITH, A.L.; "Applied Infrared Spectroscopy", John Willey & Sons - 1979.
- [59] HUMEL, D. O.; SCHOLL, F.; "Atlas of Polymer and Plastic Analysis", Verlag Chemie, Vol. II - 1984.
- [60] SILVERSTEIN, R.M. et al.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Willey & Sons, p. 130 - 1981.
- [61] DYER, J.R.; "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos", Edgard Bucher Ltda, S. Paulo, 1969.
- [62] SCHWARZ, J. C. P.; "Physical Methods in Organic Chemistry". Oliver & Boyde, Edinburg/London - 1965.
- [63] SIVY, G. T.; COLEMAN, M.N.; "Fourier Transform IR Studies of the Degradation of Polyacrylonitrile Copolymers. II", Carbon, Vol. 19, pg. 127-131 - 1981.
- [64] ALEIXO, M.L.; "Análise Elementar Orgânica", CENPES/Petrobrás - 1997.

- [65] CABRAL, S.; "Análise de Ressonância Magnética Nuclear", Laudo Técnico - CENPES/Petrobrás - 1997.
- [66] BHAT, S.G., PEEBLES, Jr L.H.; ABHIRAMAN, A.S.; COOK, F.L.; "Rapid Stabilization of Acrylic Fibers Using Ammonia: Effect on Structure and Morphology", Journal Applied Polymer Science, Vol. 49, pg. 2207-2219 - 1993.
- [67] TURI, E.A.; "Thermal Characterization of Polymeric Materials"; Academic Press, Inc. - 1981.
- [68] CAMPOS, E.A.; "Análise térmica (DSC/TMA) de fibras PAN/PANOX", Relatório de Ensaio E03/97 AQI/CTA - 1997.
- [69] CAMPOS, E.A.; "Análise termomecânica de fibras PAN/PANOX", Relatório de Ensaio E09/97 AQI/CTA - 1997.
- [70] BILLMEYER, F. ; "Experiments in Polymer Science", John Willey & Sons - 1973.
- [71] ASTM D3800-79; "Standard Test Method for Density of High - Modulus Fibers", American Society for Testing and Materials.
- [72] Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for Higher Modulus Single Filament Materials - ASTM - Standard - 3379/75.
- [73] AL-QURESHI, H.A.; "Composite Material Fabrication and Analysis", ITA, apostila - 1983.
- [74] PARK, W.J.; Journal of Composite Material, pg. 13-219 - 1979.
- [75] TSAI, J.S.; LIN, C.H.; "The Effect of the side Chain of Acrylate Comonomers on the Orientation, Pore-Size Distribution, and Properties of Polyacrylonitrile Precursor and Resulting Carbon Fiber", Journal of Polymer Science, Vol. 42, pg. 3039-3044 - 1991.
- [76] FITZER, L.; "PAN Based Carbon Fibers - Present State and Trend of the Technology from the Viewpoint of Possibilities and Limits to Influence and to Control the Fiber Properties by the Process Parameters", Carbon, Vol. 27, pg. 621-645 - 1989.

- [77] USMAI, R.; ITOH, T.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; *Macromolecules*, Vol. 23, pg. 2460-2465 - 1990.
- [78] KELLER, B.A.; LOWE, C.H.; HANY, R.; "Surface and Interface Analysis", Vol. 22, pg. 284-289 - 1994.
- [79] FRIGGE, K.; BUCHTEMANN, A.; FINK, H.P.; *Acta Polimerica*, Vol. 7, pg. 322-326 - 1991.
- [80] KAMIDE, K.; YAMAZAKI, H.; HIKICHI, K.; "Stereoregularity of Polyacrylonitrile by High Resolution ^{13}C NMR Analysis", *Polymer Journal*, Vol. 17, n° 12, pg. 1233-1239 - 1985.
- [81] PINGHUA, W.; JIE, L.; ZHONGREN, Y.; RENEYUAN, L.; "Thermal Oxidative Stabilization of Polyacrylonitrile Precursor Fiber - Progression of Morphological Structure and Mechanical Properties, *Carbon* Vol. 30 n° 1, pg. 113-120 - 1992.
- [82] BAHL, O.P.; MANOCHA, L.M.; "Characterization of Oxidised PAN Fibres, *CARBON* Vol. 12, pg. 417-423 - 1974.
- [83] "HANDBOOK OF COMPOSITES", Vol. 1, Cap. IX, XI, XII - Elsevier Sc. Publ. - 1985.
- [84] TSAI, J.; "Measurement of the Aromatization Index for Oxidized Polyacrylonitrile Fibre by the Orientation Distribution Pattern", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 12, pg. 1911-1913 - 1993.
- [85] MATTA, V.K.; MATHUR, R.B.; BAHL, O.P.; NAGDAL, K.C., "Crystallinity of PAN Precursors, *Carbon* Vol. 28, n° 1, pg. 241-243 - 1990.
- [86] TSAI, J.S.; "Effect of Drawing Ratio During Spinning and Oxidation on the Properties of Polyacrylonitrilecrylonitrile Precursor and Resulting Carbon Fibre", *Journal of Material Science Letters*, pg. 140-142 - 1992.
- [87] TSAI, J.S.; LIN, C.H.; "The Effect of Distribution of Composition Among Chains on the Properties of Polyacrylonitrile Precursor for Carbon Fibre", *Journal of Material Science Letters*, Vol. 26, pg. 3996-4000 - 1991.
- [88] TSAI, J.S.; ITSU, H.N.; "Determination of Aeromatization Index for Oxidized Polyacrylonitrilecrylonitrile Fibre by Differential Scanning Calorimetry Methods", *Journal of Material Science Letters* Vol. 11, pg. 1403-1405 - 1992.