

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE PROCESSAMENTO,
ESTRUTURA E COMPORTAMENTO DE FILAMENTOS DE POLIÉSTER

Por: Fernando Marques Federson

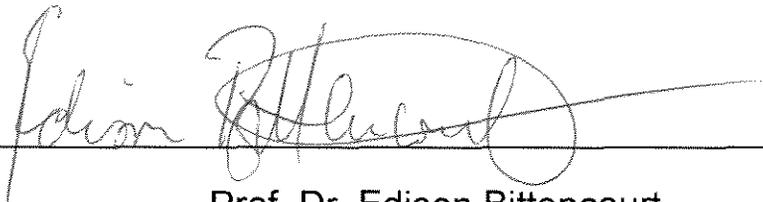
Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

Dissertação submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP - como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Novembro de 1997

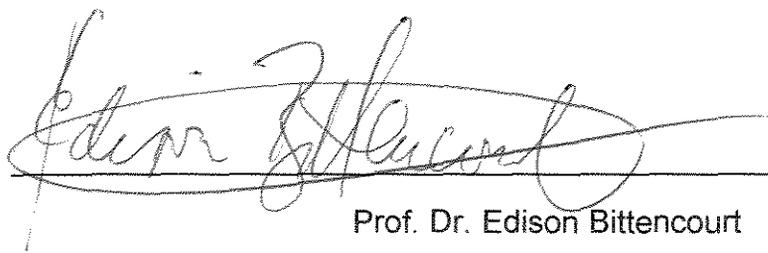
Campinas - S. P.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Fernando Marques Federson e aprovada pela banca examinadora em 11 de novembro de 1997.



Prof. Dr. Edison Bittencourt

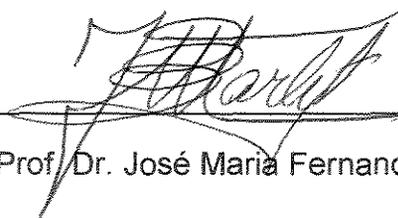
Esta dissertação foi defendida e aprovada em 11 de novembro de 1997, pela banca examinadora constituída pelos seguintes Professores Doutores:

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

Prof. Dr. Edison Bittencourt
orientador

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'S. P. Ravagnani', written over a horizontal line.

Prof. Dr Sergio Persio Ravagnani

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'José Maria Fernandes Marlet', written over a horizontal line.

Prof. Dr. José Maria Fernandes Marlet

Para Márcia e Felipe.

*"Sede fortes, e revigore-
se o vosso coração, vós
todos que esperais no
Senhor"*

(Salmo 31:24)

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pela orientação, estímulo e confiança.

Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros.

Aos funcionários da Unnafibras que sempre de maneira cordial e prestativa auxiliaram no bom andamento deste trabalho: Virgínia, Rose, Luci, Júlio, Marcos, Alonso, Oscar, Fred, Maurício e Salvador.

Resumo

Heuvel e colaboradores (1992) mediram as propriedades mecânicas e os parâmetros da estrutura física de 295 amostras de filamentos de poliéster obtidas em diversas condições de processo. Relacionaram os parâmetros que caracterizam uma modelo de duas fases fibrilar com as propriedades mecânicas através da metodologia de redes neurais. Como resultados obtiveram um cenário de como, neste domínio estudado, cada parâmetro influencia cada propriedade mecânica. O trabalho intitulado "Contribuição ao estudo da relação entre processamento, estrutura e comportamento de filamentos de poliéster" parte destes resultados para criar uma metodologia onde a partir da comparação do conjunto de propriedades mecânicas de duas ou mais amostras, inferências sobre as estruturas físicas possam ser feitas. Para isso, foi realizada a tradução dos resultados do modelo de redes neurais para um modelo estatístico. A metodologia foi aplicada com sucesso ao processo de estiragem da fibra poliéster para acompanhar a formação da estrutura ao longo de cada fase do processo e para analisar os efeitos da taxa e da temperatura da estiragem em banho na estrutura física dos filamentos.

Abstract

Heuvel and others (1992) measured the mechanical properties and the parameters of the physical structure of 295 samples of polyester fibers obtained from various process conditions. They related the parameters which characterize a two-phase model of the physical structure with the mechanical properties through the methodology of artificial neural network. As a result, they obtained a scenario of how, in this domain, each parameter influences each mechanical property. The work entitled "Contribution to the study of the relation between processing, structure and behavior of polyester fiber" starts from these results so as to, through the translation of the neural model into a statistical model, create a methodology where inferences about the physical structure could be done. The methodology was applied with success to the drawing process of the polyester fiber in order to follow the formation of the structure in each step of the process and to analyse the effects of the draw ratio and the temperature of the drawing in water on the physical structure of the fibers.

ÍNDICE:

1. INTRODUÇÃO

1.1 Morfologia	1-4
1.2 Cristalização	1-6
1.3 Orientação Molecular	1-13
1.4 Estabilidade Dimensional	1-17
1.5 Modelo de Estrutura	1-19
1.6 Tensão-Deformação de Fibras	1-26
1.7 Processo de Estiragem de Fibras	1-30

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material	2-1
2.2 Equipamentos	2-1
2.3 Análises	2-4
2.3.1 Ensaio Mecânicos	2-4
2.3.2 Estabilidade Dimensional	2-9
2.3.3 Determinação do Título	2-9

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Construção da estrutura física ao longo do processo de estiragem	3-13
3.2 Efeito da temperatura e da taxa de estiragem na deformação em banho	3-26

4. CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INTRODUÇÃO

Desde o aprimoramento da descoberta básica de Carothers por Whinfield e Dickson em 1941, a história do poliéster como matéria-prima têxtil tem passado, década a década, por fases, até certo ponto, bem definidas¹⁻³. Os anos 40 são do descobrimento e incremento tecnológico; os anos 50 são marcados pelo início da produção e comercialização na Europa e nos Estados Unidos. Nos anos 60, a grande rentabilidade impulsionava novos investimentos, mas foram nos anos 70, com as patentes iniciais expiradas, que aconteceu a grande expansão pelo mundo. Nos anos 80, mais de 60% da produção mundial estava concentrada nos Estados Unidos, Europa e Japão. A concorrência do resto do mundo passou a ser sentida, e em 1990, esta concorrência já detinha 60% da produção mundial, encabeçada pelo Sudeste Asiático, China e a antiga União Soviética. Na incapacidade de competir em volume, países como Estados Unidos e Japão passaram a investir em pesquisa e desenvolvimento de novas aplicações. Novas tecnologias de produção, como as fiações compactas; a possibilidade de utilização de matéria-prima reciclada, como a proveniente de embalagens de refrigerante; e o desenvolvimento recente de aplicações especiais, como as fibras tintas em massa para a indústria automobilística; tem dado novo fôlego para a fibra poliéster continuar a representar praticamente metade da produção total de fibras sintéticas, e a segunda fibra mais produzida no mundo, ficando atrás apenas do algodão.

A fibra poliéster é obtida através do processo de fiação por fusão (*melt spinning*) do polímero poliéster. Este polímero, em grande parte da produção mundial de fibra poliéster, é o poli(tereftalato de etileno) (PET), obtido pela polimerização por condensação do ácido tereftálico (ou do tereftalato de dimetila) com o glicol etilênico e tem como unidade repetitiva:

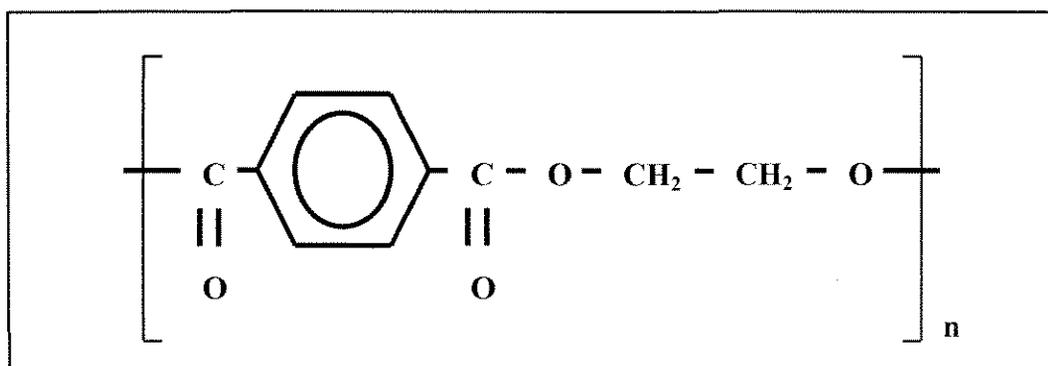


Figura 1.1: Unidade repetitiva do PET.

Na fiação por fusão, o polímero na forma de pequenos grãos (*chips*) é fundido e extrudado através de fieiras e então resfriado. Como resultado desta fase do processo, dependendo das condições impostas, os filamentos de poliéster obtidos se apresentam amorfos, com baixa orientação molecular, baixa estabilidade dimensional acima da temperatura de transição vítrea ($T_g \sim 70^\circ\text{C}$), baixo módulo, baixa tenacidade e alto alongamento residual. Um segundo estágio, chamado de estiragem, é necessário para se obter a fibra poliéster adequada às aplicações têxteis. Na estiragem é que os fenômenos da orientação molecular, da cristalização e da

relaxação das tensões internas acontecem, dando a forma final da estrutura física da fibra.

Uma melhor compreensão da relação entre as condições do processo de estiragem e a estrutura física formada é reconhecidamente de importância fundamental para se desenvolver uma fibra adequada à aplicação desejada. Entretanto, Brunnschweiler e Hearle¹ (1992) discutem que embora tenhamos conseguido grandes avanços na engenharia e um grande número de produtos novos gerados, o conhecimento de como a estrutura física determina as repostas termomecânicas da fibra ainda é insciente.

Em 1992 foi publicado um trabalho onde H.M. Heuvel e colaboradores⁴ tiveram como objetivo relacionar as propriedades mecânicas de 295 amostras de fios de poliéster, obtidas em diversas condições de processo, com parâmetros que caracterizam um modelo de estrutura de duas fases fibrilar. Utilizaram, para isso, a metodologia de redes neurais.

Tomando como base os resultados apresentados por H.M. Heuvel e colaboradores⁴, procuramos elaborar um procedimento onde comparando-se as propriedades mecânicas de fibras poliéster, possamos fazer inferências sobre as suas estruturas físicas.

Desta forma, um dos objetivos deste estudo é de colaborar para uma melhor compreensão da construção da estrutura física da fibra poliéster principalmente ao longo do processo de estiragem.

1.1. Morfologia

O PET é um poliéster linear aromático tendo grupos de ácido tereftálico, rígidos, e de glicol etilênico, flexíveis.

No estado isotrópico, não deformado, os anéis fenileno estão situados no mesmo plano que os grupos carboxila adjacentes. Esta coplanaridade confere estabilidade à estrutura. As distâncias entre átomos de moléculas vizinhas são distâncias normais de contato, do tipo Van der Waals. Portanto, não existem evidências estruturais que possam sugerir qualquer tipo de forças anormalmente fortes entre as moléculas⁴⁹.

Através da espectroscopia de infravermelho (IR) foi possível detectar duas formas isoméricas rotacionais do oxigênio em torno da ligação carbono-carbono: a *trans* e a *gauche*^{45,50}.

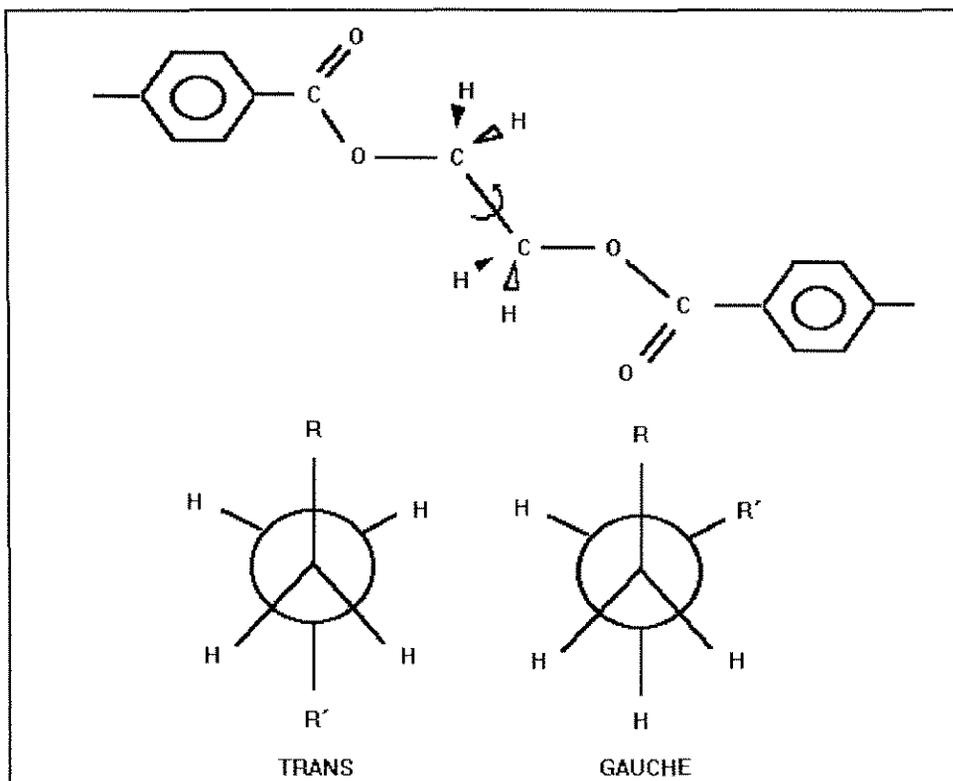


Figura 1.2: Formas isoméricas.

O isômero *trans* é a forma estendida, em relação à forma *gauche*, e aparece tanto nas regiões cristalinas como nas regiões amorfas. O isômero *gauche* ocorre somente nas regiões amorfas. Huisman e Heuvel⁴⁵ (1989) mostraram que acontece uma diminuição da quantidade de isômeros *gauche* à medida que um filamento de PET, fiado a 1000 m/min, sofre alongamento; indicando uma passagem da situação de *gauche* para *trans* dos segmentos moleculares. Heffelfinger e Schmidt⁵¹ (1965) demonstraram que em filmes amorfos e isotrópicos de PET cerca de 13% da estrutura era de *trans* e 87% de *gauche*; indicando que neste estado a maior parte das moléculas está no estado não estendido.

A estrutura cristalina do PET foi determinada por Daubeny e colaboradores⁵². A célula unitária, que contém uma unidade repetitiva do polímero, é triclinica, com as dimensões: $a = 4,56 \text{ \AA}$; $b = 5,94 \text{ \AA}$; $c = 10,75 \text{ \AA}$; e ângulos: $\alpha = 98,5^\circ$; $\beta = 118^\circ$; $\gamma = 112^\circ$.

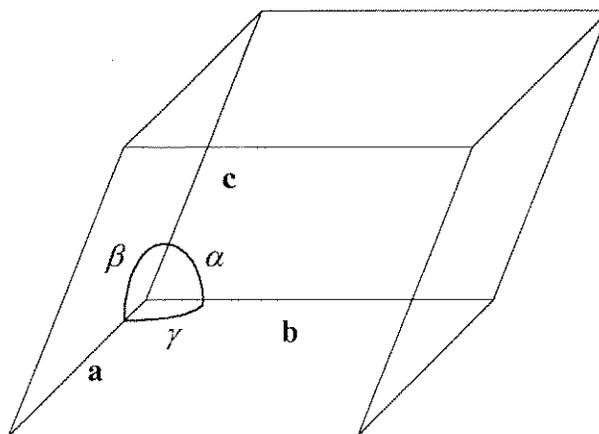


Figura 1.3: Célula unitária genérica.

A dimensão c tem seu valor muito próximo ao valor do comprimento do grupo tereftalato de etileno. Isto indica que as moléculas no cristal de PET estão quase completamente estendidas, ou seja, na forma *trans*.

1.2. Cristalização

A grande importância do processo de cristalização na tecnologia de fibras e filmes de PET impulsionou a realização de estudos detalhados, tanto do ponto de vista morfológico (estrutura

formada), quanto do ponto de vista cinético (velocidade da transformação)^{12,21-24,28-32}.

O PET tem a capacidade de passar ao estado amorfo vítreo pelo resfriamento rápido do polímero no estado fundido, devido à sua velocidade de cristalização ser relativamente baixa. Desta forma, filamentos de PET fiados em processo convencional a velocidades abaixo de 3000 m/min apresentam-se amorfos^{53,58}. Acima desta velocidade, o PET apresenta cristalização induzida pela alta tensão (orientação) na direção do fluxo⁵³.

Ocorre cristalização térmica quando o PET amorfo é aquecido a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g), ou quando é resfriado lentamente do estado fundido. Na cristalização térmica formam-se esferulitos que apresentam estrutura lamelar.

Cobbs e Burton⁵ (1953) realizaram uma das mais completas investigações sobre a cinética de cristalização do PET. As amostras foram cristalizadas na faixa de 120-240°C e foi possível verificar que a temperaturas próximas de 190°C acontece a maior velocidade de cristalização. Os dados cinéticos concordam com a equação proposta por Avrami e os resultados indicam um tipo de crescimento de cristalitos em camadas. Durante a cristalização, o grau de cristalinidade atingido depende da temperatura e para se obter altas cristalinidades (50-60%) as temperaturas de tratamento devem estar próximas ao ponto de fusão ($T_m \sim 260^\circ\text{C}$).

Illers⁵⁴ (1971) demonstrou que, durante o tratamento térmico de uma amostra de PET amorfo, na faixa de transição vítrea (67-90°C), não ocorria cristalização. No entanto, acredita-se que nesta faixa de temperatura, são formados núcleos e que começa a ocorrer uma paralelização de anéis benzênicos⁵⁵. Aparentemente, apenas acima de 95°C começa a ocorrer o crescimento dos cristais, levando a estruturas esferulíticas.

A velocidade de cristalização é determinada não apenas pela velocidade de crescimento dos esferulitos, mas também pelo número de núcleos presentes no sistema⁵⁶. A formação de núcleos é dominante a baixas temperaturas, enquanto o crescimento destes núcleos é o processo dominante a altas temperaturas de tratamento. Em temperaturas intermediárias, os dois processos podem ocorrer. Em temperaturas baixas de tratamento, a cristalização acontece mais pela formação de novos cristalitos do que pelo crescimento dos cristalitos já formados. Desta forma, o tamanho do cristal deve ser praticamente independente da temperatura nesta região. Em altas temperaturas de tratamento, a cristalização acontece por um processo de difusão, no qual os cristalitos crescem em tamanho com pouca ou nenhuma nova nucleação, ocorrendo até a redução do número de núcleos presentes¹².

Murayama⁵⁶ (1978) apresentou a relação entre o período longo, como uma medida do tamanho do cristal, e a temperatura do tratamento para amostras de fibra de PET não orientadas e amorfas:

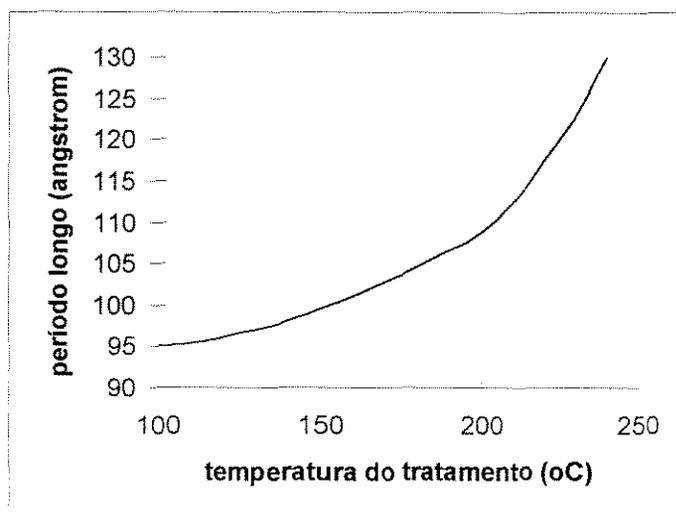


Figura 1.4: Período longo versus temperatura do tratamento⁵⁶.

A Figura 1.4 mostra um pequeno crescimento do período longo a temperaturas baixas, enquanto a temperaturas altas acontece um crescimento rápido.

Uma outra maneira de introduzir cristalinidade no PET é através de solventes, chamada de cristalização induzida por solvente (*solvent induced crystallization*)⁵⁷. A cristalização resultante do contato do PET com o solvente líquido ou seu vapor é causada pelo aumento da mobilidade das cadeias amorfas, que por sua vez, é causado pela depressão da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g).

A presença de umidade também interfere na cristalização do PET. Jabarin e Lofgren²⁸ (1986) mostraram que a água absorvida pelo PET do ambiente atua como um plastificante,

abaixando a T_g e a cristalização acontecendo mais rapidamente e a uma temperatura menor.

Jabarin^{29,30,31} (1987) realizou, também, um estudo sistemático da cinética de cristalização do PET. Concluiu que as velocidades de cristalização e o mecanismo são dependentes do peso molecular, da temperatura e do sistema catalítico utilizado na policondensação²⁹, sendo o efeito do catalizador maior do que o efeito do peso molecular. Concluiu também que o mecanismo da cristalização é similar para tratamentos isotérmicos e dinâmicos³⁰. Confirmou o efeito da umidade na cristalização³¹. A quantidade de umidade exibiu um efeito muito significativo na velocidade de cristalização a temperaturas em torno de 120°C. Concluiu que a umidade interfere, na verdade, na velocidade de nucleação, sendo a velocidade de crescimento das cristais pouco afetada.

A determinação do grau de cristalinidade constitui uma etapa importante na caracterização estrutural do PET. Métodos físicos como a difração de raios-X, densidade, espectroscopia de infravermelho e análise térmica, tem sido extensivamente utilizados. No entanto, cada um desses métodos indica a cristalinidade através de aspectos diferentes da estrutura macromolecular.

A cristalinidade de um material, do ponto de vista clássico, está relacionada à capacidade do material difratar raios-X em direções específicas. Isto só é possível se no interior da amostra existirem regiões de quase perfeita ordem e que se estendem por pelo menos 20-30 Å⁵⁹.

A avaliação do grau de cristalinidade a partir de medidas de densidade se baseia na densidade do cristal e portanto, nas dimensões da célula unitária e na densidade da região considerada amorfa. No entanto, o processamento interfere nas dimensões da célula unitária e na compactação das regiões amorfas.

Fisher e Fakirov⁷ (1976) evidenciaram o fato de que a caracterização do grau de cristalinidade de amostras estiradas e tratadas termicamente através dos valores convencionais de $\rho_a=1335$ Kg/m³ (densidade da região amorfa) e $\rho_c=1455$ Kg/m³ (densidade da região cristalina) deve ser considerada insatisfatória, sendo que estes valores dependem fortemente da orientação e da temperatura de cristalização em que foi submetida a amostra.

Huisman e Heuvel¹² (1978) estudaram os efeitos da temperatura, tensão e duração do tratamento térmico na estrutura física de filamentos de PET. Eles notaram que os comprimentos dos eixos da célula unitária (a, b, c) dependem das condições do tratamento, e desta forma a densidade do cristal não é constante. As dimensões a e b diminuem com o aumento da temperatura de tratamento, enquanto a dimensão c aumenta com o aumento da temperatura para amostras tratadas sob tensão e apresenta um ponto de máximo (em torno de 175°C) para amostras tratadas com pouca tensão. Mostraram também que a densidade de filamentos de PET aumentam com o aumento da velocidade de fiação. Sendo os filamentos considerados amorfos, o aumento da densidade é creditado à orientação das cadeias moleculares, dando origem a uma estrutura amorfa mais compactada.

Fibras e filmes comerciais de PET possuem densidade de cerca de 1380 Kg/m³.

O método de espectroscopia de infravermelho (IR) desenvolvido por Miller e Willis⁶⁰ (1956) considera que apenas a intensidade das bandas *gauche* representa o teor de regiões amorfas. No entanto, o estado *gauche* corresponde a apenas uma fração da região amorfa, sendo que a forma *trans* também pode existir nesta região.

Farrow e Ward⁶¹ (1960) compararam as cristalinidades obtidas por difração de raios-X, densidade e IR de amostras de PET orientadas e tratadas termicamente. O valor obtido por difração de raios-X foi de 40%, enquanto que os valores obtidos por densidade e por IR foram de 60% e 80%, respectivamente. O valor maior obtido pela densidade pode ser explicado, em parte, pelo fato da densidade da região amorfa do material orientado ser, na verdade, maior que o valor de referência (1335 Kg/m³). O valor maior obtido pelo IR pode ser explicado pela não consideração da forma *trans* presente na região amorfa.

O termograma de calorimetria de varredura diferencial (DSC) também tem sido utilizado para estimar a cristalinidade de uma amostra⁶². A cristalinidade é obtida pela relação entre a diferença dos valores da variação de entalpia na cristalização e na fusão da amostra e da variação de entalpia na fusão de um cristal ideal (ΔH°). Entretanto, a variação de entalpia na fusão de um cristal ideal de PET não é conhecida com exatidão. Valores de 11,5 a 32,5 cal/g são apresentados na literatura^{63,64}. Outro problema da análise térmica é

um possível rearranjo estrutural ao longo da varredura de temperaturas. Cristalitos formados a baixas temperaturas podem fundir e recristalizar no decorrer da varredura, o que interfere na resposta⁶⁵.

1.3. Orientação Molecular

Quando o PET amorfo é estirado, as cadeias moleculares se estendem parcialmente e alinham-se ao longo da direção do estiramento⁵¹. A mudança de conformação de *gauche* para *trans* ocorre e dependendo das condições impostas, alguma cristalização pode ocorrer como consequência do alinhamento de segmentos *trans* ao longo da direção do estiramento.

Heffelfinger e Schmidt⁵¹ (1965) relataram que, com alongamentos elevados, a quantidade de unidades *trans* nas regiões amorfas aumenta a uma velocidade maior que as unidades *trans* nas regiões cristalinas; produzindo, deste modo, uma certa ordem nas regiões amorfas.

Perena, Duckett e Ward¹⁷ (1980) mostraram que a cristalização que ocorre ao se estirar o PET, mesmo a temperatura de 80°C (acima de T_g), é causada apenas pela orientação molecular, ou seja, a cristalização acontece em decorrência da orientação molecular.

Roland e Sonnenschein³⁸ (1991) evidenciaram que a cristalização induzida pela orientação do PET amorfo estaria relacionada com uma conformação particular, sendo independente do peso molecular. Esta conclusão foi obtida pelo fato de ter se

encontrado uma relação constante entre os isômeros *trans* e *gauche* no início da cristalização para todos os pesos moleculares estudados.

Diferentes técnicas tem sido usadas para determinar experimentalmente as funções de orientação dos cristais (f_c), e das cadeias não cristalinas (f_a). Dentre elas, destacam-se a birrefringência, a difração de raios-X e a espectroscopia de infravermelho.

A birrefringência ótica (Δn) resulta da diferença entre os índices de refração paralelo e perpendicular à direção de orientação. Ela fornece informação sobre a distribuição de orientações das cadeias, tanto das regiões cristalinas, como das regiões amorfas (f_{ab}). Considerando o modelo de duas fases temos:

$$f_a = f_{ab} = \frac{\Delta n - V_c * \Delta_{nc}^0 * f_c}{(1 - V_c) * \Delta_{na}^0}$$

onde Δ_{nc}^0 e Δ_{na}^0 são, respectivamente, a birrefringência intrínseca do cristal e da região amorfa perfeitamente orientados.

A orientação de cristalitos em amostras de PET é normalmente obtida através da difração de raios-X em relação ao plano ($\bar{1}05$), sendo considerada uma boa aproximação para a medida da orientação do eixo c ⁶⁶. Recentemente, Auriemma e colaboradores ⁶⁷ (1995) sugeriram uma adaptação na forma de obtenção de f_c , pela ocorrência de um ângulo entre o eixo das cadeias moleculares e o eixo da fibra.

O método de espectroscopia de infravermelho é baseado em bandas de absorção oriundas de diferentes aspectos estruturais. De particular interesse são as bandas unicamente sensíveis à orientação (795 e 875 cm^{-1}) e aquelas sensíveis tanto à estrutura quanto à orientação (896 e 973 cm^{-1})⁶⁸. As bandas sensíveis à orientação são associadas às vibrações do anel benzênico e são consideradas como não sendo afetadas por variações conformacionais⁶⁹. Como consequência, elas dão uma indicação da orientação global das cadeias. A banda de absorção em 795 cm^{-1} é uma banda interna de espessura e é usada para normalizar a espessura de amostras diferentes⁵¹. Em amostras com orientação uniaxial, as absorbâncias de um pico de infravermelho medidas com radiação polarizada paralela ($A_{//}$) e perpendicular (A_{\perp}) à direção de orientação são via de regra diferentes. Portanto, informação adicional sobre a orientação pode ser obtida pela razão dicróica (D), definida pela relação entre os valores de $A_{//}$ e de A_{\perp} ^{70,71,74}.

Uma outra técnica, de particular interesse para filamentos, é a medição da orientação molecular através de métodos acústicos. A velocidade do som ao longo da direção de estiramento de uma amostra de fibra aumenta com a orientação. Este fenômeno permitiu a Moseley¹⁴(1960) desenvolver o método de obtenção de uma medida da orientação molecular (módulo sônico) que é independente da cristalinidade da amostra. Mais tarde, Dumbleton⁷² (1968), utilizando a técnica do módulo sônico e supondo um modelo de estrutura de duas fases derivou a fórmula para o cálculo do fator de orientação da região amorfa (f_{as}):

$$f_a = f_{as} = \frac{d_c - d + 0,495(1 - f_c)(d - 1336) - \frac{2,73}{E}(d_c - 1336)}{d_c - d + 0,495(1 - f_c) \times 9,4 - \frac{2,73}{E} \times 9,4}$$

onde d_c é a densidade cristalina; d , a densidade da amostra; f_c , o fator de orientação cristalina; E é o módulo sônico, determinado pela relação $E = d \times V^2$, onde V é a velocidade de propagação da onda pelo filamento⁴. O valor da densidade amorfa foi considerada constante e igual a 1336 Kg/m³.

A orientação molecular aumenta significativamente a velocidade de cristalização.

Smith e Steward⁵⁹ (1974) demonstraram que uma leve orientação em uma amostra de PET reduziu o tempo de meia-vida de cristalização de 660 segundos para valores inferiores a 0,01 segundo.

O mesmo tipo de resposta obtiveram Fisher e Fakirov⁷ (1976), que evidenciaram o fato de que as principais mudanças na cristalinidade de amostras estiradas de PET acontecem em algumas centenas de milisegundos.

Desai e Abhiraman³² (1989) desenvolveram um modelo teórico para explicar o efeito da orientação molecular na cinética de cristalização. Neste estudo mostraram que apesar da influência da orientação na cinética de crescimento dos cristais não ser

desprezível, ela é algumas ordens de grandeza menor que a influência da orientação no aumento da velocidade de nucleação.

Este aumento de ordens de magnitude na cinética de cristalização do PET é explicado por Schultz⁷³ (1990) como sendo devido ao aumento da força motriz. Este aumento acontece pela grande diminuição na entropia do material não cristalino quando orientado, o que aumenta a diferença de energia livre entre esta fase e o estado cristalino. Na presença desta força motriz elevada, é de se esperar que a velocidade de transformação também seja elevada.

1.4. Estabilidade Dimensional

A estabilidade dimensional dos polímeros orientados e principalmente das fibras sintéticas é uma característica importante em suas aplicações. Durante o estiramento de polímeros amorfos ou semicristalinos ocorre, como já mencionado, a orientação das cadeias moleculares na direção do estiramento. Dependendo das condições impostas no estiramento, esta orientação pode ser congelada (frozen-in). Este congelamento deixa as cadeias amorfas em um estado termodinamicamente desfavorável. Se o polímero for aquecido, de modo a permitir a mobilidade das cadeias (normalmente acima da temperatura de transição vítrea), as tensões congeladas são, então, dissipadas. Se o polímero estiver livre para relaxar, ele encolherá, tendendo a uma conformação estatística mais favorável. Por outro lado, se forem impostas restrições externas à amostra, será

desenvolvida uma força de encolhimento, ou também chamada de força de retração.

A forma de medição normalmente utilizada para se caracterizar a estabilidade dimensional de uma amostra é, basicamente, a avaliação das dimensões da amostra antes e após um tratamento térmico, livre de restrições. A mudança na dimensão é expressa como uma variação percentual em relação à dimensão original e é chamada de retração (*shrinkage*). Como a relaxação de tensões é função da temperatura (mobilidade das cadeias), a especificação da temperatura de obtenção da retração é sempre necessária. No caso de filamentos, a retração é calculada pela relação entre a diferença dos comprimentos antes e depois do tratamento e o comprimento antes do tratamento.

De Vries, Bonnebat e Beautemps⁸ (1977) mostraram a relação entre a retração (*shrinkage*) após 30 minutos a 90°C e a taxa de estiragem (comprimento final dividido pelo comprimento inicial) de amostras de filme de PET. Para taxas menores que 2,5 , o alongamento ocasionado pela taxa de estiragem foi completamente recuperado após aquecimento acima de T_g . Enquanto que para taxas acima de 2,5 a retração diminuiu com o aumento da taxa por causa do aparecimento da fase cristalina, que conferiu estabilidade dimensional à rede amorfa orientada (Figura 1.5) .

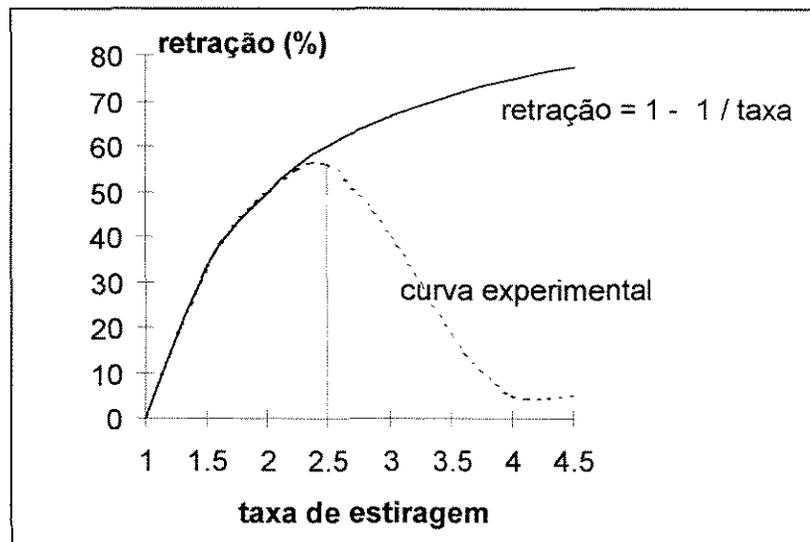
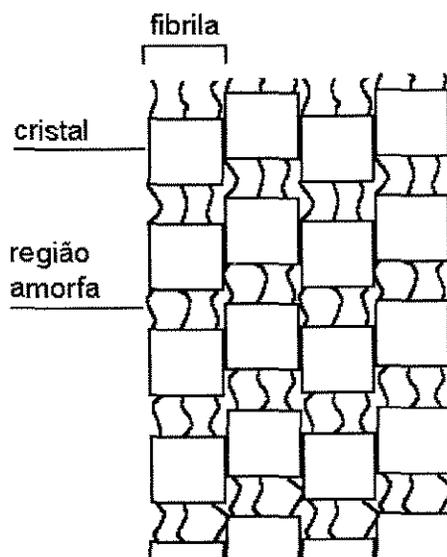


Figura 1.5: Retração (30 min, 90°C) versus taxa de estiragem de filmes de PET.

Venkatesh e colaboradores²⁰ (1981), através de um estudo sobre a influência do meio no qual se realiza o tratamento térmico de filamentos de PET, evidenciaram o fato de que a retração (*shrinkage*) e a cristalização são processos diferentes e que embora o aumento da cristalinidade possa conferir uma melhor estabilidade dimensional ao material, não é um pré-requisito para se obter uma boa estabilidade dimensional. Mostraram, também, que as velocidades dos processos de retração (relaxação de tensões) e de cristalização são diferentes dependendo do meio e da temperatura do tratamento.

1.5. Modelo de Estrutura

Via de regra, as fibras sintéticas são representadas por um modelo que indica uma estrutura alternante de regiões cristalinas e amorfas ao longo do eixo da fibra, que são as fibrilas. Camadas de cristais moleculares dobrados são interligadas por regiões amorfas, que contém segmentos amorfos de cadeias orientadas e extremidades de cadeia. As moléculas que participam em diferentes camadas cristalinas são chamadas de moléculas de ligação (*tie molecules*). As microfibrilas aparecem como uma unidade coerente da macroestrutura. Este é, essencialmente, um modelo de duas fases, originalmente proposto por Peterlin⁷⁵ (1971) para representar a estrutura de fibras de polietileno e de polipropileno:



Algumas críticas surgiram a este modelo quando aplicado a fibras de PET e como alternativa Prevorsek¹¹ (1977) propôs a existência de uma terceira fase. Em seu modelo, as microfibrilas são rodeadas por moléculas de ligação interfibrilares de cadeia estendidas, que formam um domínio intermediário em relação ao amorfo e ao cristalino. As microfibrilas seriam as responsáveis pela estabilidade

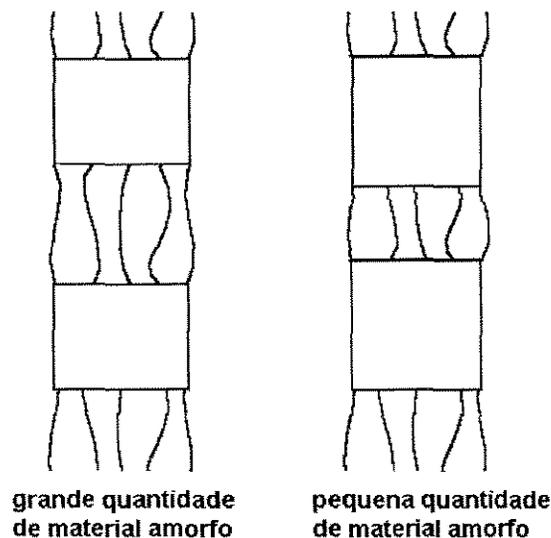
dimensional e as cadeias estendidas, entre as microfibrilas, as responsáveis pela resistência da fibra à tração.

Heuvel e colaboradores⁴ (1992) trabalharam com um modelo de duas fases fibrilar e utilizaram para caracterizar o modelo cinco parâmetros:

1. A fração volumétrica de material amorfo (V_a), sendo calculada como: $V_a = 1 - V_c$.

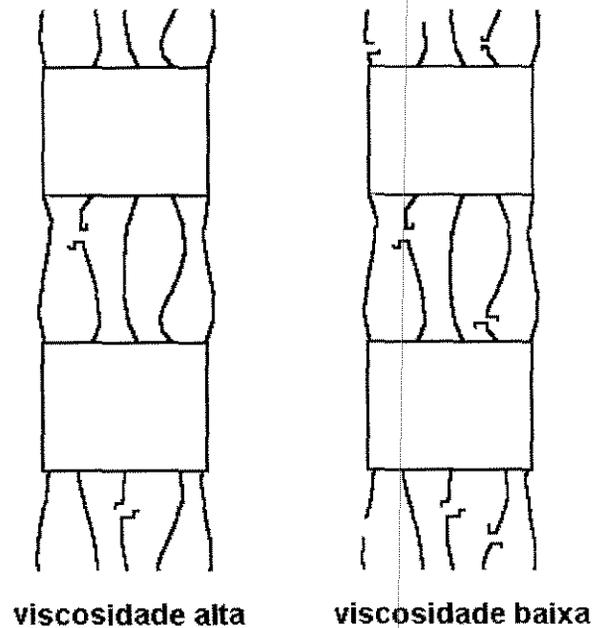
V_c é a fração volumétrica de material cristalino, obtida pela relação: $(d-d_a)/(d_c-d_a)$, onde d é a densidade da amostra; e, d_a e d_c são as densidades da região amorfa e cristalina, respectivamente.

Visualizando as fibrilas de duas amostras com diferentes quantidades de material amorfo teríamos:



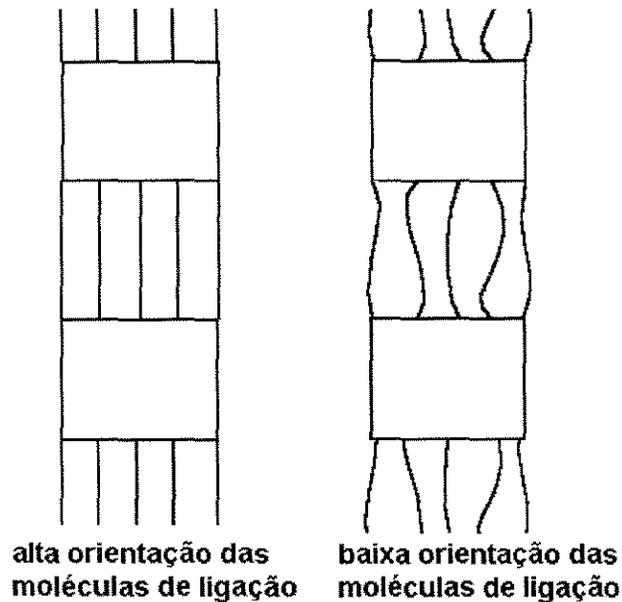
2. A viscosidade do filamento, sendo uma medida do comprimento das cadeias, foi considerada importante para se avaliar o número de finais de cadeias nas regiões amorfas e que portanto, não participam como cadeias de ligação.

Visualizando as fibrilas de duas amostras com diferentes viscosidades teríamos:



3. O fator de orientação amorfo (f_a), medido pelo método da birrefringência ($f_a = f_{ab}$), como uma medida do quanto as cadeias amorfas estão alinhadas com o eixo da fibra.

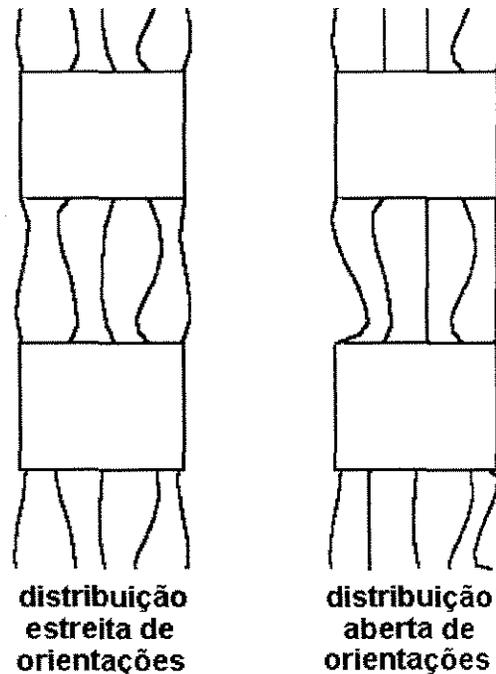
Visualizando as fibrilas de duas amostras com diferentes orientações amorfas teríamos:



4. O fator de distribuição de comprimentos das cadeias de ligação (f_{as}/f_{ab}), obtido pela relação entre os fatores de orientação medidos pelo método do módulo sônico (f_{as}) e da birrefringência (f_{ab}).

Huisman e Heuvel⁴⁵ (1989) encontraram (através da espectroscopia de infravermelho e pela combinação da birrefringência e do módulo sônico) que a relação entre as medidas do fator de orientação obtidas pelo módulo sônico e pela birrefringência podem ser utilizada como um indicativo da largura da distribuição de comprimentos das cadeias de ligação.

Visualizando as fibrilas de duas amostras com diferentes distribuições de orientação teríamos:



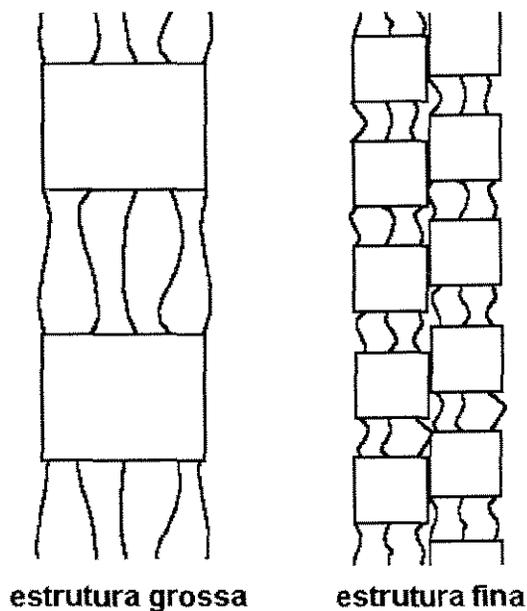
5. O tamanho individual das regiões amorfas (G).

Sendo um modelo de duas fases, obtendo-se o volume médio dos cristais, pela medida das dimensões do cristal (Λ 's), e a fração volumétrica das fases (V_c e $1-V_c$), temos:

$$G = \Lambda_{100} \times \Lambda_{010} \times \Lambda_{\bar{1}05} \times \frac{1-V_c}{V_c}$$

Desta forma, o valor de G, para amostras com cristalinidades semelhantes, seria uma indicação do número de regiões cristalinas e/ou amorfas existentes.

Visualizando as fibrilas de amostras com G grande (estrutura grossa) e G pequeno (estrutura fina):



Tomlin, Roland e Slutsker⁴⁰ (1993) estudaram a morfologia na direção transversal de amostras de fibra poliéster obtidas em várias velocidades de fiação. As amostras se apresentaram desde amorfas-não orientadas a cristalinas-orientadas. Criticaram o modelo de duas fases para as amostras com alguma cristalinidade, indicando que apenas um terço da seção é ocupada por material cristalino, sendo portanto, grande a quantidade de material interfibrilar.

Apesar de evidências sobre a existência de uma terceira fase, ou de os cristais estarem embebidos em uma matriz amorfa, o modelo de duas fases ainda tem sido usado com relativo sucesso na explicação das relações entre processamento, formação de estrutura e comportamento mecânico^{4,12,15,16,45}.

1.6. Tensão-Deformação de Fibras - Propriedades Mecânicas

O teste de tração de fibras é o método mais utilizado para caracterizar as propriedades mecânicas de fibras sintéticas^{43,76,77}.

As definições utilizadas neste estudo são as descritas a seguir.

A tensão é a medida da força (carga) pela área da seção transversal da amostra. No teste mecânico de fibras, a tensão é normalmente expressa pela relação entre a força e a densidade linear inicial da amostra (título da fibra, dado em $\text{tex}=\text{g}/1000\text{m}$, ou $\text{dtex}=\text{g}/10000\text{m}$). Desta forma, a unidade utilizada para a tensão é cN/tex ou cN/dtex . Quando a força é dividida pelo valor do título, a cada ponto da análise, a tensão é chamada de tensão específica.

O alongamento é definido como sendo a relação entre a mudança no comprimento e o comprimento inicial e é expresso em porcentagem.

Outra forma muito comum de expressar o alongamento sofrido pela amostra é pela taxa de deformação, ou simplesmente, taxa. A taxa é a relação entre o comprimento final e o comprimento inicial.

A taxa e o alongamento se relacionam pela fórmula:
 $\text{taxa} = 1 + (\text{alongamento}/100)$.

Uma curva típica de tensão-taxa de uma fibra de PET estirada obtida neste trabalho é mostrada na Figura 1.6.

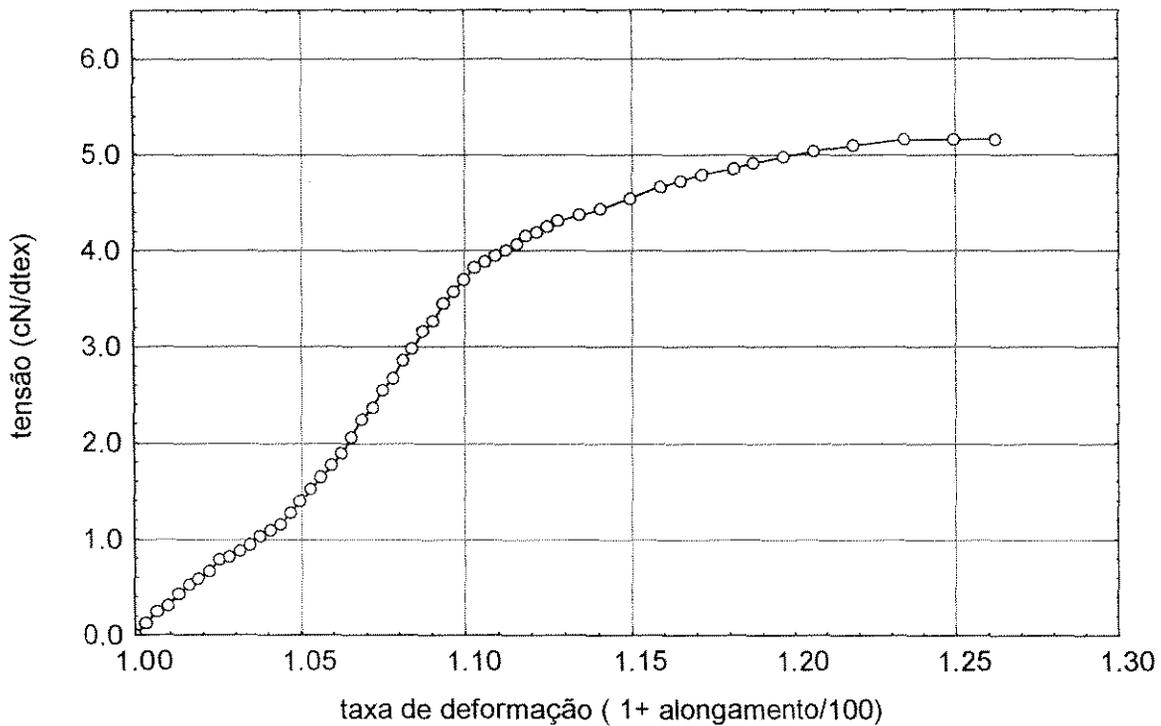


Figura 1.6: Curva tensão versus taxa de deformação de uma fibra poliéster.

A curva apresentada na Figura 1.6 é típica de um material dúctil e que portanto, sofre ao longo da análise deformação elástica e deformação plástica.

Estas duas deformações podem ser separadas para um aproveitamento melhor do estudo da resposta da fibra à tração.

A Figura 1.7 mostra esta divisão:

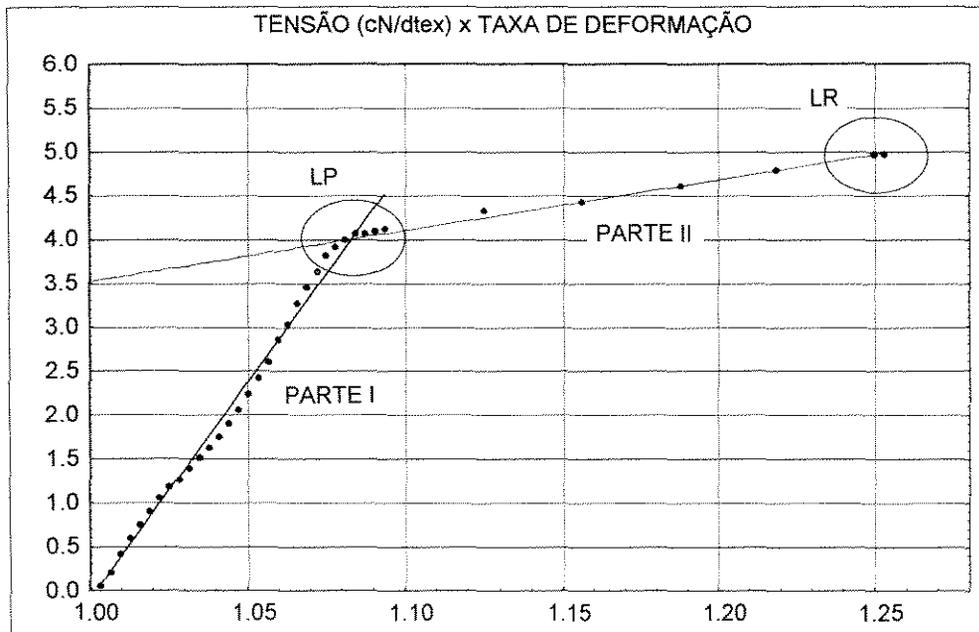


Figura 1.7: Parte I e Parte II da curva tensão-taxa de deformação.

O ponto onde termina a deformação elástica e começa a deformação plástica (LP na Figura 1.7) é chamado de limite elástico ou limite de proporcionalidade. A este ponto está associada um valor de tensão, chamada de tensão de escoamento.

Ao limite de ruptura (LR na Figura 1.7) estão associados: um valor de tensão, chamado de tenacidade (quando tensão específica, é chamada de tenacidade específica) e um valor de taxa ou alongamento, chamado de Taxa Residual ou Alongamento Residual (fazendo menção ao fato de que a fibra ainda poderia ser estirada até este valor antes de se romper).

Heuvel e colaboradores⁴ (1992) trabalharam também com os valores experimentais da Parte I da curva tensão-taxa, obtendo

da primeira derivada da tensão em relação à taxa a curva módulo-taxa. A Figura 1.8 mostra a curva módulo-taxa obtida dos dados da curva da Figura 1.6:

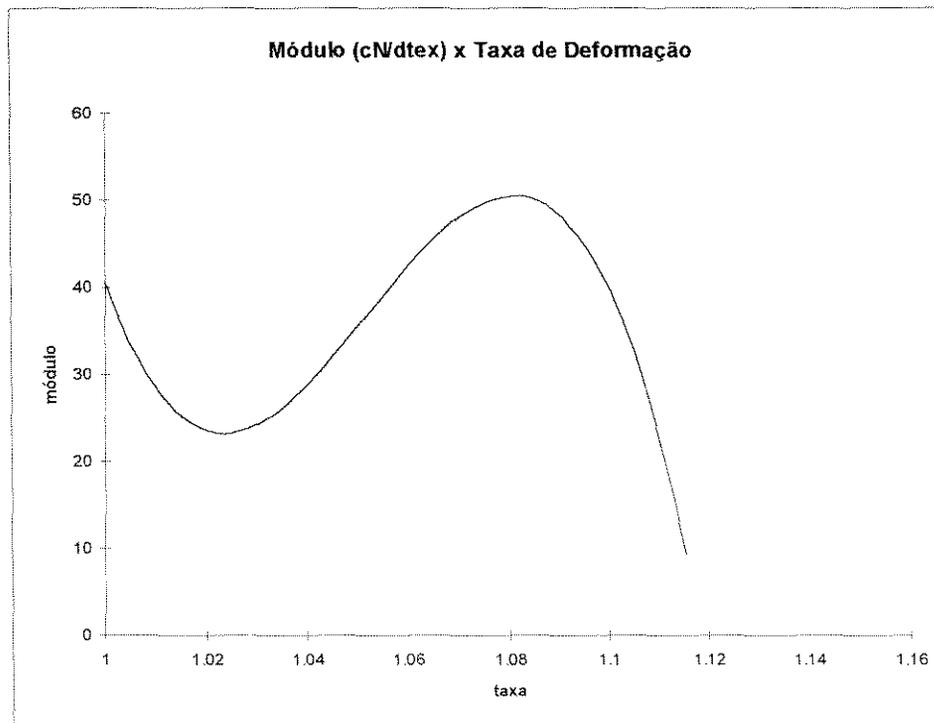


Figura 1.8: Curva módulo-taxa.

Desta curva podem ser obtidas mais propriedades mecânicas. Os dois valores máximos do módulo e o alongamento ou a taxa, onde acontece o segundo valor máximo do Módulo, são analisados pelos autores como reveladores da estrutura física da fibra. O primeiro máximo do Módulo é normalmente chamado simplesmente de módulo ou de Módulo de Young.

Van den Heuvel e colaboradores³⁹ (1993) desenvolveram um método de obtenção do espectro do infravermelho

durante a deformação mecânica de filamentos. Com este recurso e assumindo um modelo de duas fases procuraram explicar os dois picos de máximo característicos das curvas do módulo-taxa de deformação da fibra poliéster.

Os autores dividiram a curva módulo-taxa de deformação em três regiões. A primeira região, anterior ao primeiro máximo do módulo e que cobre taxa infinitesimais, é creditada à resistência imposta pelos emaranhados (*entanglements*) às mudanças conformacionais. Vencida esta resistência, entramos na segunda região, do primeiro máximo ao segundo máximo do módulo, onde a mudança conformacional de *gauche* para *trans* nas regiões amorfas e o aparecimento de cadeias de ligação estendidas fazem o módulo diminuir e depois crescer até atingir seu segundo valor máximo. Na terceira região, após o segundo valor máximo do módulo, as cadeias muito tensionadas começam a romper e o colapso da estrutura com o deslizamento de cristais, leva a fibra à deformação plástica e à ruptura.

As condições de análise: temperatura, umidade e velocidade de teste devem ser padronizadas, pois interferem nos resultados obtidos⁴³.

1.7. Processo de Estiragem de Fibras

O processo de estiragem convencional é formado por vários equipamentos e na verdade, as tecnologias podem ser um pouco diferentes entre empresas produtoras de fibra.

Seguindo a metodologia de operações unitárias apresentada por Tadmor e Gogos⁴², podemos dividir o processo de estiragem de fibras em três regiões de importância para a formação da estrutura física da fibra: a região de deformação, a região de tratamento térmico sob tensão, e a região de tratamento térmico sem tensão.

A Figura 1.9 apresenta a disposição dos equipamentos do processo estudado.

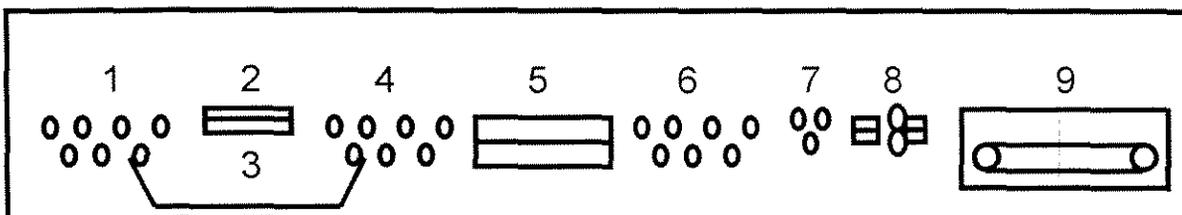


Figura 1.9: Equipamentos presentes no processo de estiragem de fibra poliéster estudado.

- 1- 1o. conjunto de cilindros
- 2- caixa de vapor
- 3- pleno-banho
- 4- 2o. conjunto de cilindros
- 5- placa quente
- 6- 3o. conjunto de cilindros
- 7- trio (conjunto de cilindros aquecidos)
- 8- frisadeira (tem por objetivo provocar ondulações na fibra, possui uma caixa de vapor na entrada)
- 9- secadores

A região de deformação ou de estiragem, propriamente dita, é formada por dois conjuntos de cilindros, tendo entre eles uma caixa de vapor e um banho. Esta configuração permite que a deformação, ocasionada pela diferença de velocidades dos dois conjuntos de cilindros, possa ser realizada em um ambiente aquecido por vapor (no caso da caixa de vapor) ou realizada em um banho (no caso do pleno-banho). A taxa de estiragem é definida como sendo a relação entre as velocidades dos dois conjuntos de cilindros. Um processo pode ter mais do que uma região de deformação.

A região de tratamento térmico sob tensão é também formada por dois conjuntos de cilindros. Entre os conjuntos de cilindros existe uma placa metálica (placa quente), onde a fibra, mantida sob tensão pela taxa entre os cilindros, se aquece por contato à temperatura do tratamento. Processos mais recentes possuem, em substituição às placas quentes, cilindros aquecidos.

A região de tratamento térmico sem tensão é na verdade formada por secadores que tinham como objetivo original limitar a umidade da fibra para o enfardamento. Com o desenvolvimento de novas aplicações, estes secadores passaram a ter grande importância na obtenção da estrutura desejada. O processo estudado possui dois tipos de secadores em série: de tambores perfurados e de esteira.

Ao processo de estiragem segue o processo de acabamento da fibra, onde é cortada e embalada.

Muitos estudos foram feitos procurando relacionar diretamente as condições de processamento com as propriedades da fibra obtida, mas como é sabido estas relações são normalmente obscuras^{12,45}. O estudo da estrutura física é necessário para o esclarecimento de comportamentos e propriedades obtidas no processamento. Alguns pesquisadores estudaram o efeito das condições do processamento na formação da estrutura física e outros estudaram o efeito da estrutura nas propriedades. Mas estes estudos envolvem, na grande maioria das vezes, técnicas caras e de uso restrito de especialistas. Como já mencionado, o nosso principal objetivo neste estudo é de através da combinação de resultados das propriedades mecânicas de duas ou mais amostras, podermos fazer inferências sobre as suas estruturas físicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAL

O material utilizado, neste estudo, é o produto da fiação da mistura do poli(tereftalato de etileno) padrão fibra (peso molecular numérico médio - $M_n \approx 21000$) em igual proporção ao polímero poliéster obtido da recuperação das garrafas de refrigerante descartáveis ($M_n \approx 25000$). O polímero reciclado possui em sua constituição cerca de 1,8% de ácido isoftálico substituindo o ácido tereftálico. O material fiado apresentou $M_n \approx 23500$ (viscosidade intrínseca = 0,68 g/dl) e a análise térmica, no DSC V4.0B DuPont 2000, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, indicou uma temperatura de fusão de 247°C e apresentou um pico de cristalização a 129°C, indicando o caráter amorfo do material.

2.2. EQUIPAMENTOS

O trabalho foi realizado no processo de estiragem da Unnafibras Têxtil Ltda. (ex- Rhodia), de tecnologia original francesa (Rhône-Poulenc). A estiradeira é de porte médio, com capacidade nominal de estiragem de 144 Ktex a 100 m/min, ou seja, pode estirar, simultaneamente, cerca de um milhão de filamentos, produzindo 850 Kg/h de fibra poliéster 1,44 dtex.

A Figura 2.1 apresenta a disposição dos equipamentos, no processo estudado:

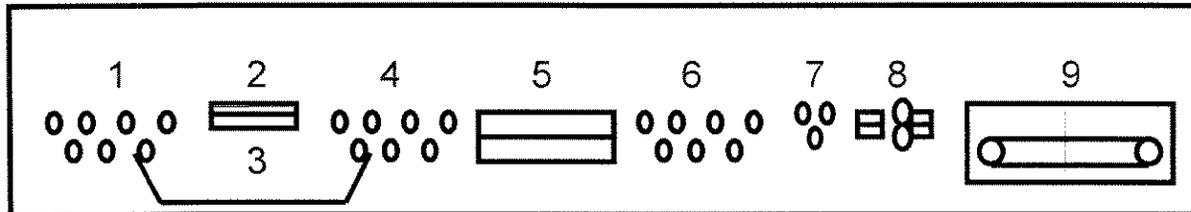


Figura 2.1: Equipamentos presentes no processo de estiragem de fibra poliéster estudado.

- 1- 1o. conjunto de cilindros
- 2- caixa de vapor
- 3- pleno-banho
- 4- 2o. conjunto de cilindros
- 5- placa quente
- 6- 3o. conjunto de cilindros
- 7- trio (conjunto de cilindros aquecidos)
- 8- frisadeira (tem por objetivo provocar ondulações na fibra, possui uma caixa de vapor na entrada)
- 9- secadores

A região de deformação (apenas uma neste processo) é formada por dois conjuntos de cilindros(1 e 4 na Figura 2.1), podendo ocorrer a deformação: em banho, passando a fibra pelos cilindros de 1, pelo pleno-banho 3, e pelos cilindros de 4; ou no ar, com a ajuda de uma caixa onde injeta-se vapor, passando a fibra pelos cilindros de 1, pela caixa de vapor 2, e pelos cilindros de 4. O

banho permite o controle da temperatura do líquido, normalmente uma emulsão diluída de óleos lubrificantes em água, no qual se deseja realizar a deformação. Na caixa de vapor, a quantidade de vapor é controlada por uma válvula, tendo, como indicação, a temperatura no interior da caixa. Os cilindros de 4 podem ser aquecidos e mantidos na temperatura desejada.

A região de tratamento térmico sob tensão é também formada por dois conjuntos de cilindros (4 e 6 na Figura 2.1). Entre os conjuntos de cilindros existe uma placa metálica (placa quente) onde a fibra, mantida sob tensão pela taxa entre os cilindros, se aquece por contato à temperatura do tratamento. Esta placa-quente, na verdade, é formada por dois segmentos com aquecimentos independentes. Desta forma, é possível utilizar duas temperaturas no tratamento sob tensão. O conjunto de cilindros de 6 possui um sistema de resfriamento.

A região de tratamento térmico sem tensão é formada por uma pequena caixa de vapor na entrada da frisadeira (8 na figura 2.1) e por secadores de tambores perfurados e de esteira colocados em série. Até o início deste trabalho, acreditava-se que a caixa de vapor em 8 tinha como único efeito auxiliar o aquecimento da fibra feito pelos cilindros de 7 para uma boa frisagem (*crimping*) da fibra. Mas os resultados mostram que o conjunto caixa de vapor e frisadeira, nas condições do teste, modificaram a estrutura física da fibra. Os secadores em série permitem que sejam utilizados individualmente, ou seja, permitem combinações de temperaturas de tratamento. No

secador de tambores perfurados o material passa esticado e o ar aquecido é forçado a passar pelo conjunto de filamentos, mas o tempo de permanência é pequeno (segundos). Já no secador de esteira, o material passa acomodado em camadas em um ambiente aquecido por ar e o tempo de permanência pode ser ajustado para ser longo (minutos).

2.3. ANÁLISES

2.3.1. ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos foram realizados em instrumento tipo Instron, Fafegraph M (Fiber Tensile Tester), a 20°C, 65% de umidade relativa, distância entre as garras de 40 mm e velocidade de teste constante para se obter 100 %/min (a cada 15 segundos a fibra é alongada em 25%).

O resultado deste tipo de teste é o gráfico da força versus o alongamento sofrido. Dividindo os valores da força pelo título (densidade linear) inicial obtemos a curva tensão versus alongamento⁴³ e da primeira derivada desta curva tensão-alongamento obtemos a curva módulo-alongamento⁴. Para nossa facilidade transformamos o eixo do alongamento em taxa de deformação, fazendo: taxa = 1 + (alongamento/100).

Uma das dificuldades imposta pelo número de filamentos de uma amostra de fibra estirada (cerca de um milhão de filamentos) diz respeito à variabilidade, a dispersão dos resultados

obtidos. No decorrer da análise dos resultados, no capítulo Resultados e Discussão, iremos expor a forma de análise estatística utilizada para avaliação das médias e variâncias dos resultados.

Observando a curva tensão-taxa típica da fibra poliéster, como a da Figura 2.2, é fácil notar que ela poderia ser dividida em duas partes ou regiões (Figura 2.3), como já mencionado na Introdução.

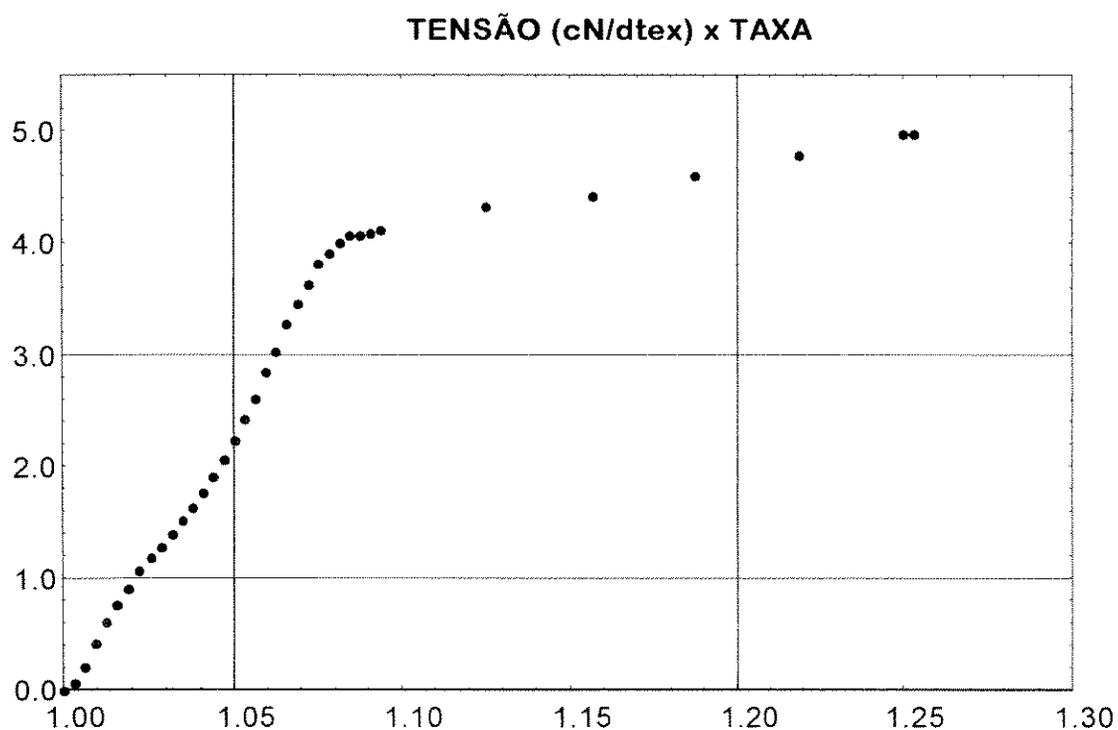


Figura 2.2: Curva tensão versus taxa de deformação de uma fibra poliéster.

Até a taxa de 1,08 (ou seja, alongamento = 8%), a fibra apresenta um módulo não constante e alto, mas a partir da taxa de 1,08 o módulo é mais constante e menor.

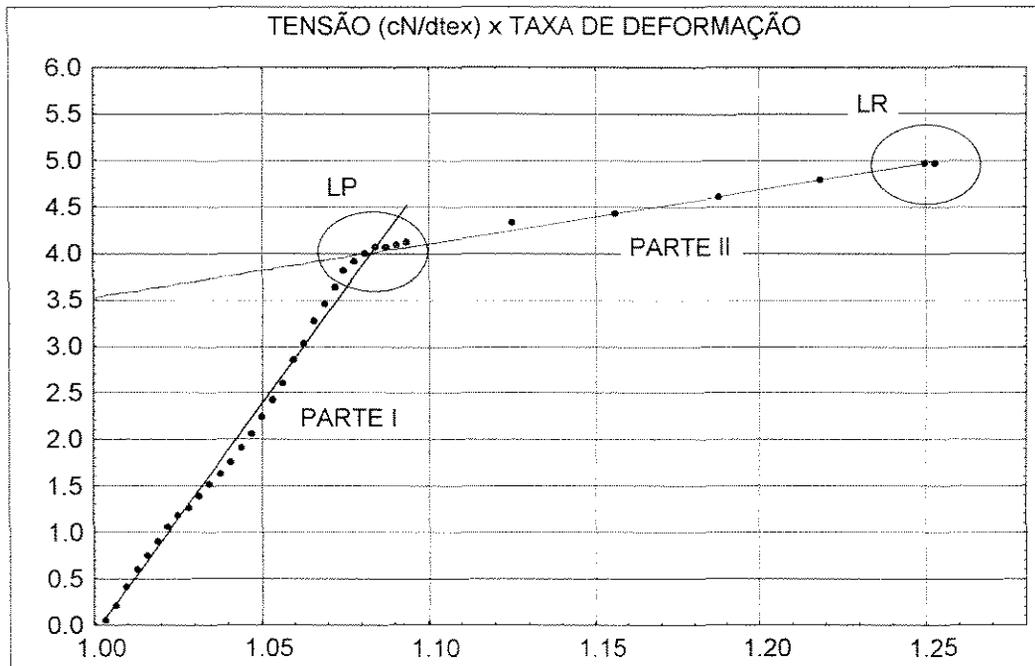


Figura 2.3: Parte I e Parte II da curva tensão-taxa.

Um método importante, deste estudo, é a determinação do limite de proporcionalidade (LP). O LP, para cada curva de tensão-taxa estudada, foi obtido através de duas regressões lineares simultâneas, uma para cada parte da curva (Parte I e Parte II). O ponto em que as regressões, em conjunto, apresentaram a menor soma quadrática dos resíduos, foi escolhido como sendo o LP.

Do limite de ruptura (LR) obtivemos os valores do alongamento residual e da tenacidade específica (tensão no LR vezes a taxa no LR).

Seguindo a proposta de análise de Heuvel⁴, trabalhamos com a Parte I da curva tensão-taxa, obtendo a partir dela a curva módulo-taxa.

A Figura 2.4 ilustra o ajuste polinomial e linear da Parte I da curva tensão-taxa da Figura 2.2.

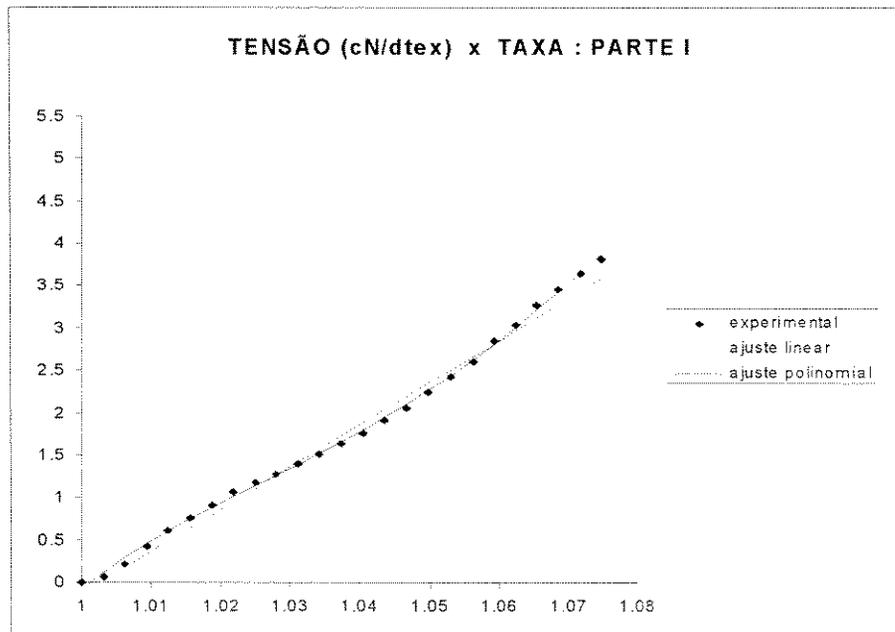


Figura 2.4: Ajuste linear e ajuste polinomial de quarto grau dos pontos experimentais.

A Tabela 2.1 mostra os coeficientes de correlação (R^2) e o erro padrão da regressão (S) obtidos para os dados experimentais da Figura 2.4 quando ajustados por regressão linear e polinomial:

índice	reta	2°. grau	3°. grau	4°. grau	5°. grau
R^2	0,99052	0,99788	0,99878	0,99944	0,99956
S	0,11192	0,09630	0,07315	0,04960	0,04370

Tabela 2.1: R^2 e S das regressões dos valores experimentais da Figura 2.4.

Os critérios que nos levaram a adotar o polinômio de quarto grau para ajustar os dados experimentais foram: alto coeficiente de correlação, com pequeno incremento para graus maiores; erro

padrão pequeno e com as diferenças entre os valores experimentais e preditos dentro da tolerância experimental. O mesmo tipo de comportamento foi observado para as outras curvas experimentais.

A curva módulo-taxa da Parte I foi obtida, portanto, a partir da derivação da curva tensão-taxa experimental ajustada por um polinômio de quarto grau.

A Figura 2.5 ilustra a curva módulo-taxa obtida a partir da derivação do ajuste polinomial da Parte I.

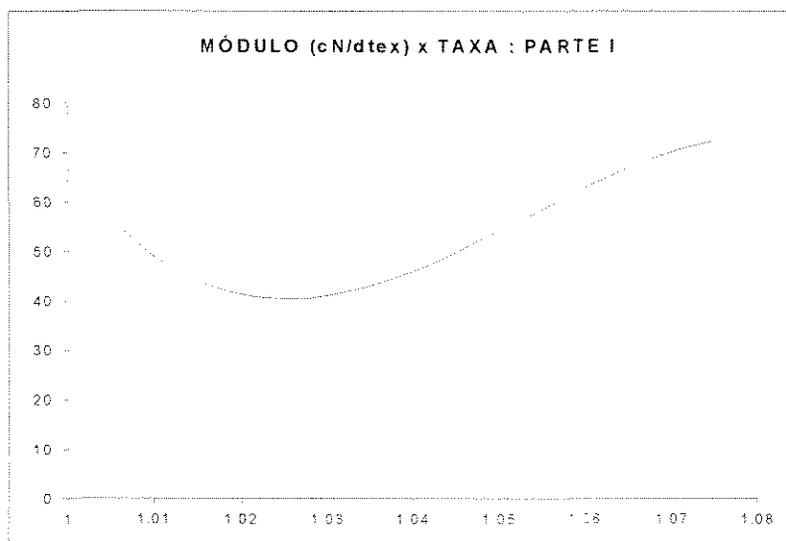


Figura 2.5: Curva módulo-taxa obtida da derivação do ajuste polinomial da Parte I dos dados da Figura 2.2 .

Os valores obtidos da curva módulo-taxa são: o módulo em taxa=1 (primeiro máximo do módulo); o maior valor do módulo após o primeiro máximo (segundo máximo); o alongamento correspondente ao segundo máximo do módulo.

2.3.2. ESTABILIDADE DIMENSIONAL

A estabilidade dimensional foi medida através do encolhimento (retração) sofrido pela fibra quando exposta por 5 minutos, em estufa para as temperaturas maiores que 100°C (160°C e 200°C) e em água em ebulição para a medição a 100°C. Um aparelho desenvolvido pela DuPont foi utilizado no teste. Este aparelho consiste de uma escala ao longo da qual alguns filamentos são fixados em suas extremidades, mas permanessem relaxados no momento do teste. Através da escala mede-se os valores do comprimento antes e depois do tratamento.

Na verdade medimos a chamada retração residual, já que ao longo do processo a fibra também já sofre alguma retração.

A retração é expressa como sendo a mudança percentual do comprimento da fibra após o tratamento em relação ao comprimento inicial. Uma retração de 10% significa que após o tratamento o comprimento da fibra ficou 10% menor que o comprimento original.

2.3.3. DETERMINAÇÃO DO TÍTULO

Foi utilizado o Vibromat M, da Textechno, para a determinação do título (densidade linear) dos filamentos das amostras.

O princípio da medição está baseado no fato de que uma corda flexível perfeita de massa m e comprimento L , sob uma

tensão, T , possui uma frequência natural de vibração transversal, f , dada por:

$$f = \frac{1}{2 \times L} \times \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2} \times (1 + a)$$

onde a é um fator de correção, e, normalmente, muito menor que 1.

Sendo conhecidos L e T , e sendo f determinado pelo equipamento, pode-se calcular m .

O valor do título é expresso em unidades de massa existentes em um determinado comprimento do material. O tex é a massa, em gramas, existente em 1000 m de fibra.

O título se relaciona com a área da seção transversal da fibra pela relação:

$$A_0 = \frac{W}{\rho}$$

onde W é o título, e ρ a densidade volumétrica do material. Se a fibra possui seção transversal redonda, o diâmetro da fibra pode ser obtido pela relação:

$$D = \left(\frac{4 \times W}{\pi \times \rho} \right)^{1/2}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Heuvel e colaboradores⁴ (1992) mediram as propriedades mecânicas e os parâmetros que caracterizam a estrutura de 295 amostras de filamentos de poliéster, obtidas em diversas condições de processo. Relacionaram os parâmetros que caracterizam um modelo de estrutura de duas fases fibrilar com as propriedades mecânicas obtidas através da metodologia de redes neurais. Como resultado obtiveram um cenário de como, neste domínio estudado, cada parâmetro influencia cada propriedade mecânica.

Mas a forma de apresentação dos resultados nos permitiu, após algumas hipóteses e cálculos, tirar um pouco mais de informações sobre a relação entre os parâmetros de estrutura estudados e as propriedades mecânicas.

Como parâmetros de estrutura, considerados independentes, escolheram:

1- A fração volumétrica de material amorfo (V_a), determinada por densidade:

$$V_a = 1 - V_C = 1 - \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

onde d é a densidade do material, d_a a densidade da região amorfa e d_c a densidade do cristal (variação experimental obtida: 0,60-0,67).

2- A viscosidade do filamento. Neste estudo não variamos a viscosidade do material, sendo assim, consideraremos este parâmetro como não inflente.

3- O fator de orientação amorfa (f_a), determinado pelo método da birrefringência (f_{ab}) (variação experimental obtida: 0,69-0,83).

4- O fator de distribuição dos comprimentos das cadeias que ligam cristais consecutivos (f_{as}/f_{ab}), determinado pela relação entre a medida do fator de orientação amorfa obtido pelo módulo sônico (f_{as}) e pela birrefringência (f_{ab})⁴⁵ (variação experimental obtida: 1,12-1,68).

5- O volume médio individual das regiões amorfas (G), determinado pelas dimensões do cristal (Λ 's) e pela cristalinidade (V_c):

$$G = \Lambda_{100} \times \Lambda_{010} \times \Lambda_{\bar{1}05} \times \frac{1 - V_c}{V_c}$$

(variação experimental obtida: 4,6-14,4 Å³/10⁵).

As propriedades mecânicas estudadas e de nosso interesse, foram:

- 1- primeiro máximo da curva módulo-taxa (Mod1).
- 2- segundo máximo da curva módulo-taxa (Mod2).
- 3- alongamento correspondente ao Mod2.
- 4- valor da tensão específica no limite de ruptura (T_{en}), chamada de tenacidade específica.
- 5- alongamento no limite de ruptura (A_{res}), chamada de alongamento residual, ou simplesmente, alongamento da fibra.
- 6- retração, ou encolhimento, em ar a 160°C (Retr).

Embora as relações obtidas tenham sido conseguidas através do ajuste de um modelo de rede neurais, que por definição, não parte de um modelo matemático pré-definido, mas vai ajustando seus parâmetros à medida do aprendizado^{46,47}; a forma

como a apresentação dos resultados foi feita, nos possibilitou a representação das relações na forma de um modelo estatístico simples. As hipóteses feitas para a tradução dos resultados do modelo de redes neurais para o modelo estatístico foram:

- (i) o conjunto de resultados de cada parâmetro de estrutura pode ser ajustado a uma distribuição normal;
- (ii) as relações entre cada propriedade mecânica e os parâmetros de estrutura são lineares ou aproximadamente lineares;
- (iii) os parâmetros de estrutura são independentes.

Lembrando os textos básicos de estatística, a distribuição normal representa uma das verdades empiricamente testadas a respeito da natureza geral da realidade, ou seja, o seu status pode ser comparado a de uma das leis fundamentais da ciência natural⁸². O fato dos autores terem realizado 295 ensaios com o objetivo de alimentar um modelo de redes neurais, por si só, confirma que a hipótese (i) é razoável (população muito grande e dados obtidos de ensaios balanceados). Mas sendo uma hipótese importante deste estudo, trabalhamos com os gráficos de dispersão que relacionam a tenacidade específica e cada um dos parâmetros de estrutura apresentados no artigo.

Uma forma simples de testar a hipótese de normalidade é realizando um método de contagem nestes gráficos. Passamos retas verticais regularmente espaçadas pelos valores do parâmetro. Uma contagem do número de pontos experimentais interceptados pela reta dá uma idéia da frequência daquele valor do

parâmetro na distribuição total. Naturalmente um erro é cometido quando em apenas um ponto experimental estão representados mais de um valor experimental (sobrepostos). De qualquer forma, este método permite simular a distribuição de pontos de cada parâmetro e verificar a validade da hipótese (i). Realizamos esta simulação para cada parâmetro e confirmamos que a hipótese (i) é razoável.

Em outro conjunto de gráficos apresentado no artigo, os autores representam a influência individual dos parâmetros na tenacidade específica através de curvas ajustadas. As pequenas curvaturas tornam a hipótese (ii) razoável. Assumimos o mesmo tipo de comportamento para as outras relações, dentro do domínio estudado.

A hipótese (iii) também se mostra razoável pela declaração dos autores de que escolheram o menor número possível de parâmetros de estrutura que fossem independentes e conseguissem, ainda assim, dar uma boa imagem da estrutura de duas fases fibrilar. A estas hipóteses acrescentamos que as possíveis interações entre os parâmetros sejam pequenas e portanto desprezíveis. Desta forma, além de independentes, o valor (nível) de um parâmetro não interfere na influência que outro parâmetro tem sobre a propriedade.

O objetivo da tradução do modelo de redes neurais para um modelo estatístico simples foi o de analisar a significância

estatística das influências dos parâmetros nas propriedades. Desta forma passamos a analisar apenas os parâmetros que “realmente” interferem na propriedade mecânica.

Os resultados do trabalho de Heuvel e colaboradores⁴ foram apresentados na forma de gráfico de barras. Cada propriedade em um gráfico de barras.

A Figura 3.1 mostra um exemplo de apresentação:

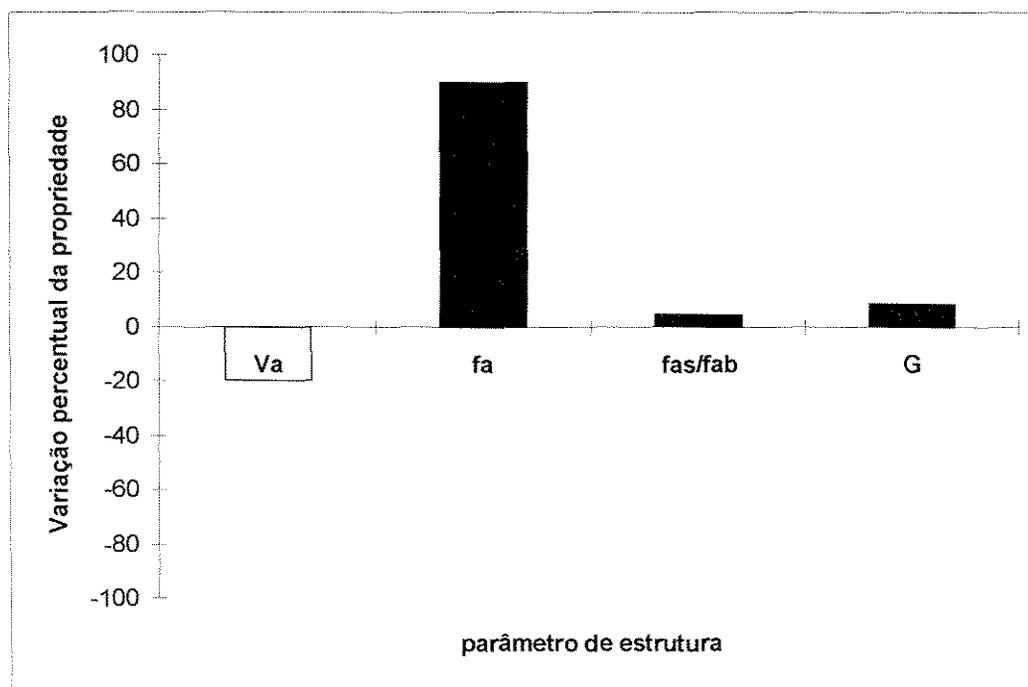


Figura 3.1: Representação do efeito de cada parâmetro de estrutura na propriedade estudada.

O valor das barras para cada parâmetro de estrutura foi obtido pela diferença entre os valores da propriedade - medidos nos valores máximo e mínimo do parâmetro de estrutura, enquanto os outros parâmetros estão fixos em seus valores médios - apresentada na forma de porcentagem da amplitude experimental total da propriedade

em estudo. Tomando o valor do efeito de f_a apresentado na Figura 3.1, como exemplo. Quando o valor de f_a assume o seu maior valor, enquanto os outros parâmetro estão mantidos em seus valores médios, a propriedade tem um valor, que vamos chamar de Pfa_{max} . Quando o valor de f_a assume o seu menor valor, enquanto os outros parâmetro estão mantidos em seus valores médios, a propriedade tem outro valor, que vamos chamar de Pfa_{min} . Do conjunto de resultados obtidos da propriedade em estudo, podemos obter a amplitude (range) experimental da propriedade, como sendo a diferença entre o maior e o menor valor que se conseguiu da propriedade, que chamaremos de RP. O valor da barra, que representa o efeito do parâmetro f_a na propriedade, é obtido da relação:

$$\text{valor da barra (\%)} = \frac{Pfa_{max} - Pfa_{min}}{RP} \times 100$$

Da Figura 3.1 vemos que o valor da barra para f_a é de cerca de 90%, o que significa uma grande participação do parâmetro na obtenção da amplitude experimental da propriedade.

Outra informação, também muito importante, é tirada do gráfico de barras: um aumento de f_a leva a um aumento da propriedade (variação percentual positiva). Enquanto que, um aumento de V_a leva a uma diminuição do valor da propriedade (variação percentual negativa).

O modelo estatístico que vamos utilizar tem a forma:

$$P = \bar{P} + \sum_{i=1}^4 b_i \times p_i$$

onde P é o valor da propriedade, \bar{P} é o valor médio da propriedade, b_i é o coeficiente do parâmetro de estrutura p_i .

De acordo com a hipótese (i), podemos trabalhar com os parâmetros de estrutura (p_i) normalizados entre -1 e 1 e os seus valores médios iguais a 0 (zero).

Quando um dos parâmetros tem seu valor em 1 (seu máximo) ou em -1 (seu mínimo) e os outros estão fixos em seus valores médios (zero) temos:

$$P_{+1} - \bar{P} = b \quad \text{e} \quad P_{-1} - \bar{P} = -b,$$

respectivamente.

Sendo assim, o valor das barras de cada parâmetro, como apresentado na Figura 3.1, pode ser expresso como sendo:

$$\text{valor da barra} = \frac{P_{+1} - P_{-1}}{RP} = \frac{2 \times b}{RP}$$

onde RP é a amplitude experimental obtida para a propriedade P , constante e dependente dos valores dos b_i .

A partir dos valores das barras de cada parâmetro obtivemos os valores de seus coeficientes no modelo estatístico.

Realizamos, então, um planejamento experimental do tipo composite para testarmos a resposta do modelo à medida que aumentamos o erro pela retirada dos parâmetros com menor b .

O critério de parada e portanto de determinação dos parâmetros de estrutura influentes na propriedade foi o do $R^2_{ajustado}$ do modelo ser menor que 0,9000. Em outras palavras, procuramos o conjunto de parâmetros que sozinhos expliquem, pelo menos, 90% da variância experimental.

A Tabela 3.1 mostra os $R^2_{ajustado}$ de cada parâmetro, isoladamente e em algumas combinações:

propriedade	f_{as}/f_{ab}	G	Va	fa	Combinação
Mod1	~0	~0	0,0089	0,9498	-
Mod2	0,0245	0,0992	0,0245	0,8299	fa+G=0,97
Amd2	0,0877	0,0374	0,0252	0,8045	fa+f _{as} /f _{ab} =0,93 fa+Va=0,86 fa+G=0,80
Ten	0,4010	0,1560	0,2268	0,0961	fa+Va+G=0,85
Ares	0,0066	0,0121	0,0804	0,7941	fa+Va=0,91
Retr	0,0355	0,0219	0,3263	0,6111	fa+Va=0,98

Tabela 3.1: Valores de $R^2_{ajustado}$ de cada parâmetro (sozinhos e em algumas combinações).

Apresentamos na Tabela 3.2 as propriedades, seus parâmetros considerados influentes ($R^2_{ajustado} > 0,9000$) e o $R^2_{ajustado}$ obtidos:

propriedade	parâmetros influentes	R^2_{ajustado}
Mod1	$+f_a$	0,9498
Mod2	$+f_a, -G$	0,9660
Amd2	$-f_a, -f_{as}/f_{ab}$	0,9255
Ten	$+f_a, -V_a, -f_{as}/f_{ab}, -G$	1,0000
Ares	$-f_a, +V_a$	0,9061
Retr	$+f_a, +V_a$	0,9752

Tabela 3.2: propriedades e seus parâmetros considerados influentes pelo critério do R^2_{ajustado} maior que 0,9000. Os sinais dos parâmetros revelam se a propriedade aumenta com o aumento do parâmetro (+) ou se a propriedade diminui com o aumento do parâmetro (-).

Em função dos resultados apresentados na Tabela 3.2, podemos montar um pequeno sistema especialista⁴⁶ (apresentado na Figura 3.2), para que a partir da comparação dos resultados das propriedades mecânicas de duas ou mais amostras, possamos fazer inferências sobre as diferenças de suas estruturas.

A propriedade mecânica mais simples de ser trabalhada é o primeiro máximo da curva módulo-taxa (Mod1), pois depende apenas do fator de orientação amorfa (f_a). O Mod1 cresce com f_a . Desta forma, se uma amostra possui Mod1 maior que outra, dizemos, apoiados em nosso modelo, que esta amostra possui uma região amorfa mais orientada (f_a maior).

Analizamos o alongamento residual (Ares) e a retração (Retr) em conjunto, pois dependem dos mesmos parâmetros de estrutura, f_a e V_a , mas com sinais diferentes para f_a .

Podemos descrever, através de duas equações simplificadas, as relações de Ares e Retr com f_a e V_a :

$$\text{Ares} = -c_1 * f_a + c_2 * V_a + Ca, \text{ e}$$

$$\text{Retr} = +c_3 * f_a + c_4 * V_a + Cr ;$$

onde Ca e Cr são constantes e c_1 , c_2 , c_3 , e c_4 são constantes positivas, que dão o peso da influência de cada parâmetro na propriedade.

Ao compararmos duas amostra, 1 e 2, podemos escrever:

$$\Delta \text{Ares} = -c_1 * \Delta f_a + c_2 * \Delta V_a \quad (\text{I}) ,$$

$$\Delta \text{Retr} = +c_3 * \Delta f_a + c_4 * \Delta V_a \quad (\text{II}) ,$$

onde Δ significa as diferenças dos valores da propriedade ou do parâmetro entre as amostras.

Supondo Ares e o Retr da amostra 1 sendo maiores que da amostra 2, podemos transformar as equações (I) e (II) em inequações, e resolvê-las utilizando Lógica⁴⁸:

$$\text{se } \Delta \text{Ares} > 0, \quad \text{então } c_1 * \Delta f_a < c_2 * \Delta V_a \quad (\text{III}) \text{ e,}$$

$$\text{se } \Delta \text{Retr} > 0, \quad \text{então } c_3 * \Delta f_a > -c_4 * \Delta V_a \quad (\text{IV}) ;$$

lembrando que c_1 , c_2 , c_3 , e c_4 são constantes positivas.

Supondo $\Delta f_a \geq 0$, ou seja, f_a da amostra 1 é maior que da amostra 2, para satisfazer a inequação (III) temos que $\Delta V_a > 0$ necessariamente; ficando o ajuste final para os valores das constantes e dos parâmetros. Em (IV), $\Delta V_a > 0$ satisfaz a inequação.

Supondo $\Delta f_a < 0$, então devemos ter $\Delta V_a > 0$ para satisfazer (IV). Em (III), $\Delta V_a > 0$ satisfaz a inequação.

Desta forma, se os valores de Ares e de Retr da amostra 1 são maiores que da amostra 2, então ΔV_a é maior que zero sempre, ou seja, a amostra 1 possui um volume amorfo (V_a) maior que a amostra 2 (independentemente do valor de Δf_a).

A mesma metodologia foi utilizada para avaliar as outras combinações de Ares e Retr e para as propriedades Mod2, Amod2 e seus parâmetros influentes.

A Figura 3.2 mostra os resultados na forma de uma árvore de possibilidades:

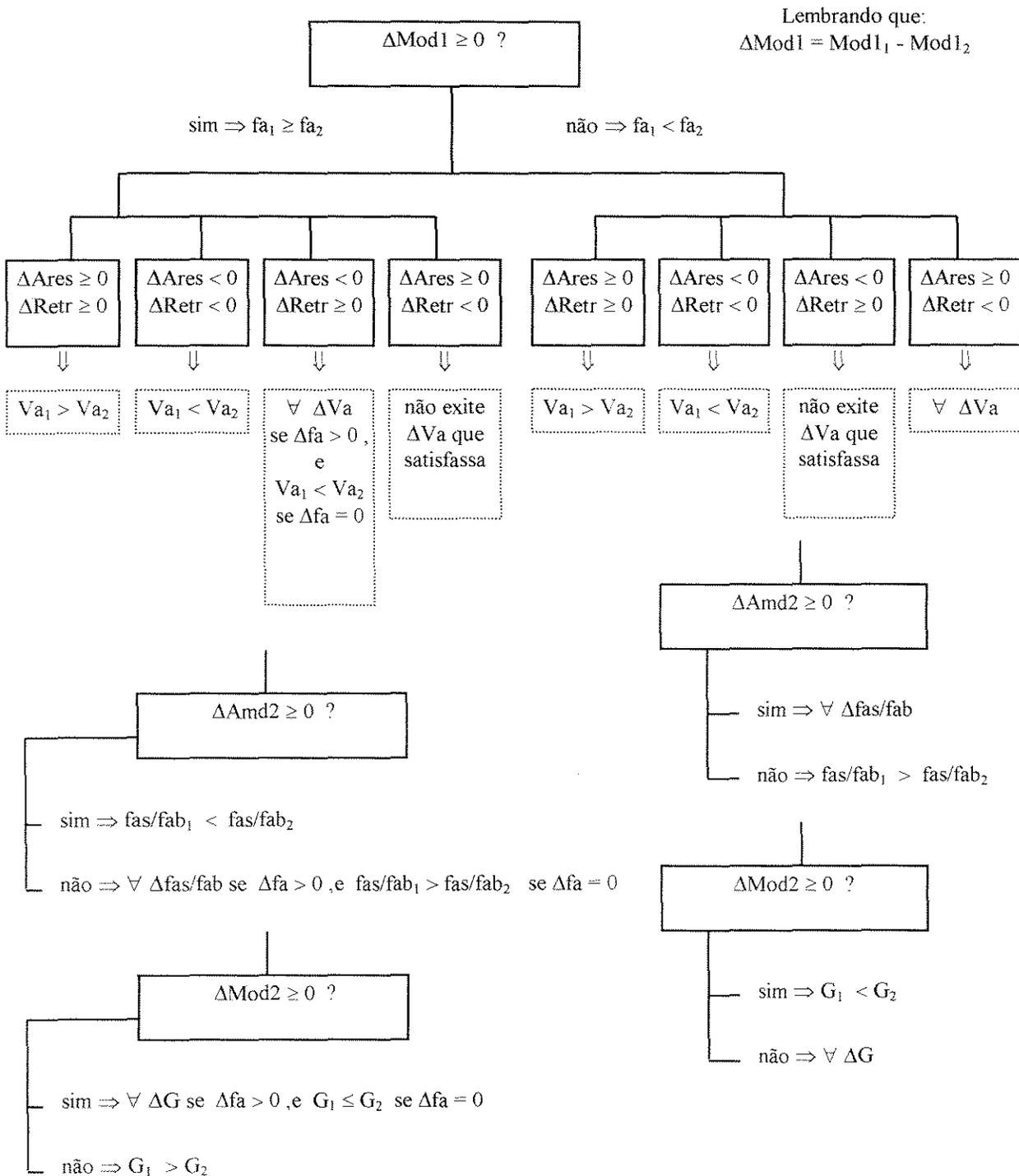


Figura 3.2: Árvore de possibilidades. O subscritos definem se o parâmetro é da amostra 1 ou 2.

3.1. CONSTRUÇÃO DA ESTRUTURA FÍSICA AO LONGO DO PROCESSO DE ESTIRAGEM

O nosso objetivo, nesta parte, é de utilizar a árvore de possibilidades, apresentada na Figura 3.2, para fazermos inferências sobre a influência de cada equipamento, presente no processo de estiragem, na obtenção da estrutura final da fibra.

As condições de processo foram mantidas conforme regulagem padrão Unnafibras (*standard*) para a produção de uma fibra poliéster para mistura com algodão (1,65 dtex).

Todas as amostras foram retiradas na saída do secador de tambores perfurados. O que diferencia uma amostra da outra são os equipamentos que efetivamente participam do processo (Figura 3.3):

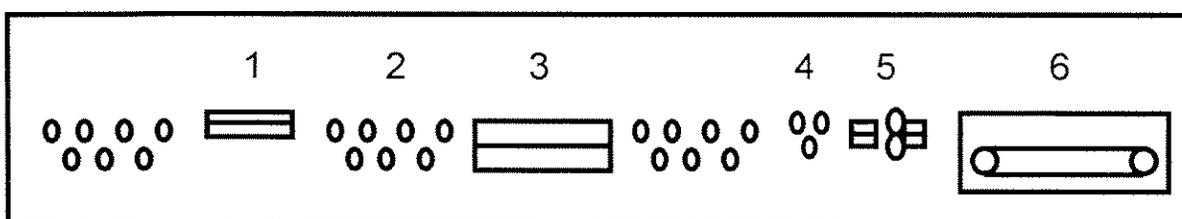


Figura 3.3: Equipamentos que fazem parte do processo de produção da fibra poliéster para mistura com algodão. Os números representam os equipamentos presentes em cada amostra retirada após o secador.

- amostra 1: apenas a região de deformação participa, os equipamentos aquecidos estão desligados (frios). Desta forma,

supomos que a amostra 1 possui uma estrutura física decorrente apenas da deformação sofrida pela fibra entre os conjuntos de cilindros. Regulagens: velocidade do 1o. conjunto de cilindros: 25 m/min; velocidade do 2o. conjunto de cilindros: 96 m/min; temperatura da caixa de vapor: 130°C (vapor saturado a: 2,7 bar); tempo de permanência aproximado entre os cilindros: 2,8 s; tempo de passagem pela caixa de vapor: 1,4 s.

- amostra 2: as regulagens da amostra 1, mais o aquecimento do 2o. conjunto de cilindros a 125°C.
- amostra 3: as regulagens da amostra 2, mais o aquecimento das placas quentes a 210°C. Regulagens: velocidade do 3o. conjunto de cilindros: 100 m/min; tempo aproximado de passagem pelas placas: 4,8 s.
- amostra 4: as regulagens da amostra 3, mais a passagem da fibra pelos cilindros aquecidos a 160°C. Tempo de contato com a superfície dos cilindros: 0,4 s.
- amostra 5: as regulagens da amostra 4, mais a passagem pela caixa de vapor da frisadeira. Regulagens: temperatura no interior da caixa: 160°C; tempo de passagem pela caixa: 0,6 s.
- amostra 6: as regulagens da amostra 5, mais a passagem da fibra pelo secador de tambores, aquecido a 130°C. Tempo de passagem pelo secador: 17,0 s.

Quarenta fibras foram medidas no Vibromat e no Fafegraph, por amostra.

O resultado da comparação dos valores de título entre amostras pelo teste-T para amostras independentes nos permite

dizer que não houve variação do título ao longo do processo. O título obtido na região de deformação, amostra 1, manteve-se constante nas outras amostras.

Utilizando o mesmo teste-T para comparar os alongamentos residuais, três grupos apareceram: as amostras 1 e 2 apresentaram o mesmo alongamento; as amostras 3 e 4 apresentaram o mesmo alongamento, mas menor quando comparado às amostras 1 e 2; e as amostras 5 e 6 apresentaram o mesmo alongamento que as amostras 1 e 2.

A Figura 3.4 mostra as médias da tenacidade específica (cN/dtex) para cada amostra, com seus limites de confiança em 95%:

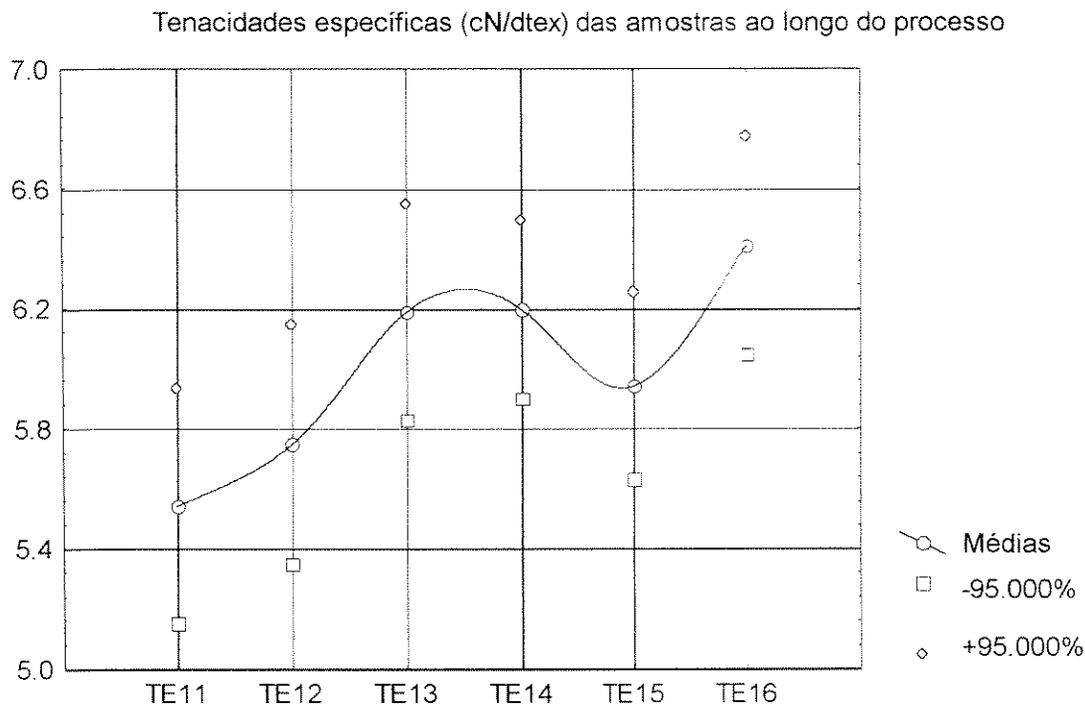


Figura 3.4: Tenacidades específicas das amostras ao longo do processo. TE11 é a tenacidade específica da amostra 1, TE12 da amostra 2, e assim por diante.

Fica claro pelos resultados do alongamento residual e da tenacidade que: o tratamento sofrido pela amostra 3, tratamento térmico sob tensão (placa quente), modificou a fibra das amostra 1 e 2; e que esta fibra ao passar pelo tratamento de 4 (trio aquecido) pouco se altera; mas que o tratamento sofrido pela amostra 5, tratamento térmico sem tensão (caixa de vapor), modificou a fibra obtida em 3.

O comportamento da retração a 100°C, em água, e a 200°C, em ar, é mostrada na Figura 3.5 (médias de 10 medidas):

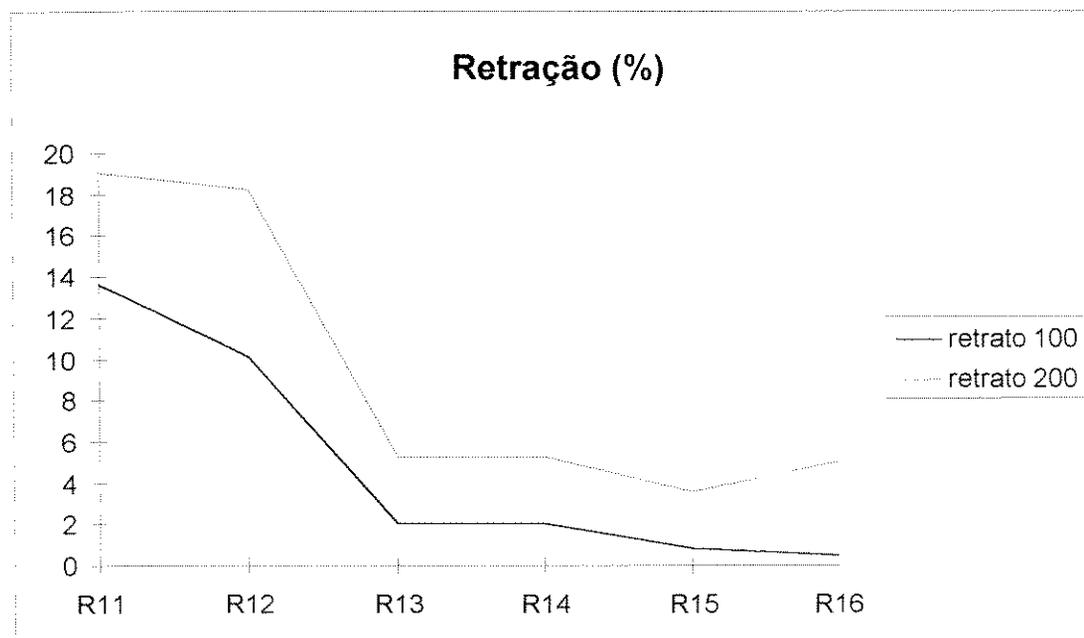


Figura 3.5: Retração das amostras recolhidas ao longo do processo, a 100oC e a 200oC. R11 refere-se à média da amostra 1, R12 à amostra 2, e assim por diante.

Uma observação que logo surge, analisando a Figura 3.5, é a grande mudança de retração que o tratamento térmico sob tensão conferiu à fibra. Com relação às temperaturas da análise, o

comportamento da retração foi semelhante a 100°C e a 200°C; a menos da leve subida da retração da amostra 6, em relação à amostra 5, para 200°C. Este comportamento diferenciado da amostra 6, em relação à amostra 5, mais a mudança apresentada na tenacidade específica (Figura 3.4), indicam que tratamentos térmicos de curta duração, típicos do processo de estiragem da fibra poliéster, causam mudanças na estrutura física da fibra, mas não ao ponto de deixar esta estrutura em equilíbrio. Desta forma, tratamentos térmicos seguintes, mesmo a temperaturas inferiores, podem motivar na estrutura.

Através de uma análise de frequência determinamos as curvas típicas de tensão-taxa de deformação para cada amostra. Por esta análise de frequência, associada aos testes-T para o alongamento e tenacidade das amostras, a amostra 2 foi considerada igual à amostra 1 e a amostra 4 igual à 3.

As curvas típicas das amostras 1, 3, 5 e 6 são apresentadas na Figura 3.6:

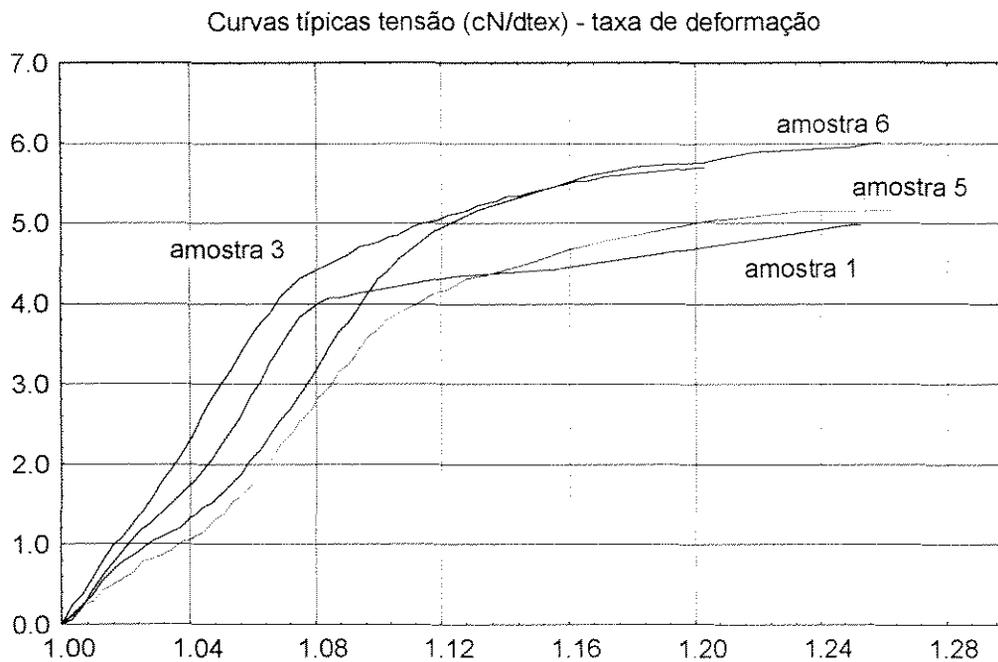


Figura 3.6: Curvas tensão-taxa típicas das amostra 1,3,5 e 6.

Para cada curva, apresentada na Figura 3.6, determinamos através de duas regressões lineares simultâneas o limite de proporcionalidade. Conhecido o domínio da Parte I de cada curva, ajustamos esta parte da curva a um polinômio de quarto grau. A primeira derivada do polinômio de quarto grau nos dá a curva módulo-taxa para cada Parte I, de cada amostra.

A Figura 3.7 mostra as curvas módulo-taxa de deformação obtidas para as amostras 1,3,5 e 6:

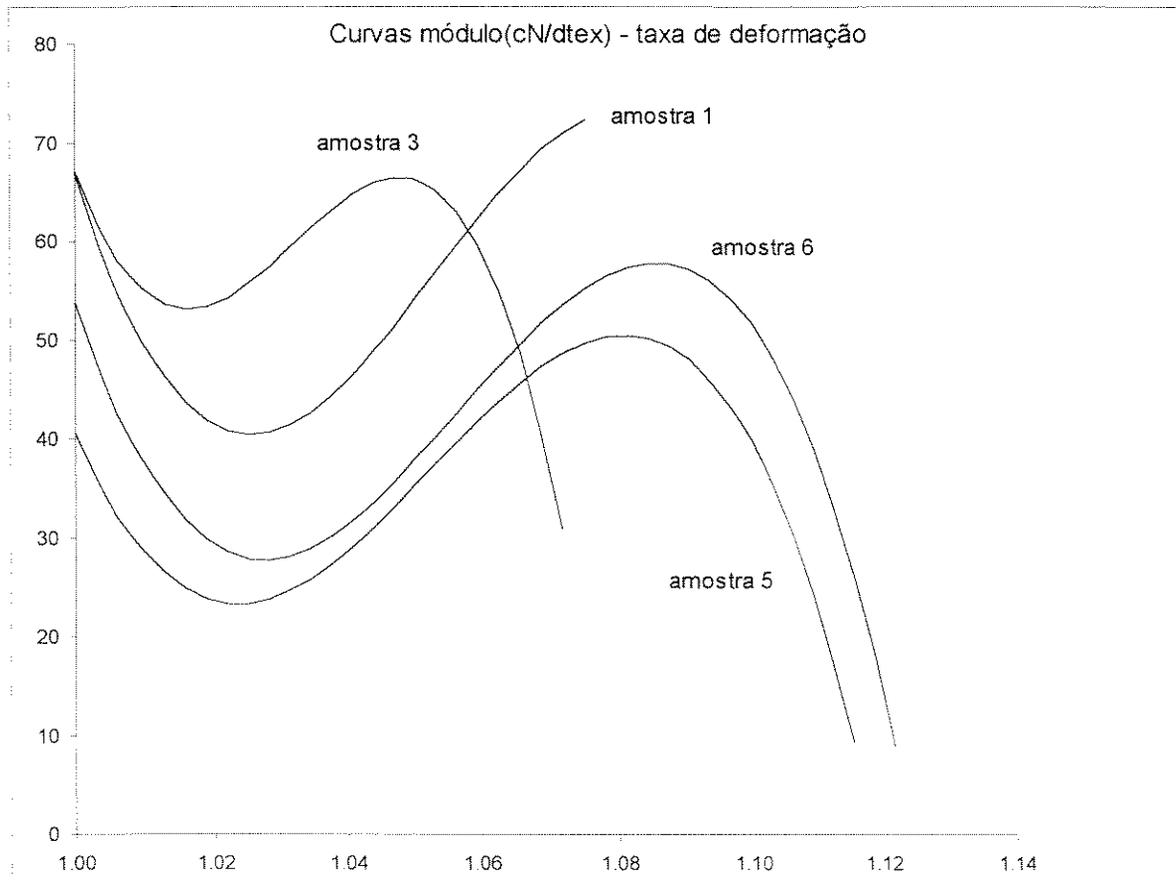


Figura 3.7: Curvas módulo-taxa obtidas para as amostras 1,3,5 e 6.

Uma rápida análise da Figura 3.7 revela a presença de três tipos de curvas: a da amostra 1, a da amostra 3, e as curvas de 5 e 6. Destas curvas tiramos os valores de Mod1, Mod2 e Amd2 de cada amostra.

A Tabela 3.3 resume todos os resultados encontrados para as amostras 1, 3, 5 e 6, que servirão de base para as discussões com respeito às mudanças na estrutura física:

Amostra	Mod1 cN/dtex	Mod2 cN/dtex	Amd2 %	Ten cN/dte x	Ares %	Retr100 %	Retr200 %
1	66,7	73,4	8,1	5,54	24,1	13,6	19,0
3	67,1	66,5	4,8	6,19	20,9	2,0	5,3
5	40,5	50,5	8,1	5,94	23,6	0,8	3,5
6	53,6	57,8	8,6	6,41	23,6	0,5	5,0

Tabela 3.3: Resumo dos resultados das propriedades mecânicas e estabilidade dimensional das amostra 1, 3, 5 e 6. A amostra 2 foi considerada igual à 1 e a amostra 4 igual à 5.

Agora, com os resultados da Tabela 3.3 e com o auxílio da árvore de possibilidades apresentada na Figura 3.2 (página 3-12), podemos comparar os resultados das amostras e inferir sobre as mudanças que ocorreram na estrutura da fibra ao longo do processo.

Na verdade, a primeira comparação que podemos fazer é entre o material fiado e os resultados da amostra 1, ou seja, o efeito do estiramento. Embora não tenhamos apresentado as propriedades do material fiado, sabe-se que é amorfo, com alto alongamento residual (alongamento maior que 200%) e com baixa estabilidade dimensional (retração a 100°C maior que 50%). Sabemos que com a deformação e, em consequência desta, com a orientação das cadeias e o surgimento de cristais, a fibra apresenta uma grande redução no seu alongamento residual; um aumento do seu módulo de

Young e da sua tenacidade; e uma melhora significativa na sua estabilidade dimensional^{7,8,20,32,59,73}.

A fibra, representada pela amostra 1, ao passar pelo tratamento térmico na placa quente tem as suas propriedades modificadas para os valores expressos pela amostra 3. Calculamos, então, as diferenças entre as propriedades de 1 e de 3:

- $\Delta\text{Mod1} = 66,7 - 67,1 \cong 0$, então, com a ajuda da Figura 3.2, podemos dizer que $f_{a1}=f_{a3}$. Portanto, a passagem pela placa quente não deve ter alterado a orientação global da região amorfa da fibra.
- $\Delta\text{Ares} = 24,1 - 20,9 = 3,2$ (>0) e ΔRetr , a 100°C e a 200°C , também é positivo. Desta combinação, na Figura 3.2, temos que $V_{a1} > V_{a3}$, ou seja, deve ter ocorrido uma diminuição do volume de material amorfo na fibra.
- $\Delta\text{Amd2} = 8,1 - 4,8 = 3,3$ (>0). Da figura 3.2 temos que a distribuição de comprimentos das cadeias de ligação dos cristais deve ter aumentado.
- $\Delta\text{Mod2} = 73,4 - 66,5 = 6,9$ (>0). Lembrando que $f_{a1}=f_{a3}$, então, da Figura 3.2, $G_1 \leq G_3$. A Figura 3.8 mostra o comportamento do valor de G, em relação ao volume da material amorfo (V_a), mantendo-se o volume do cristal constante:

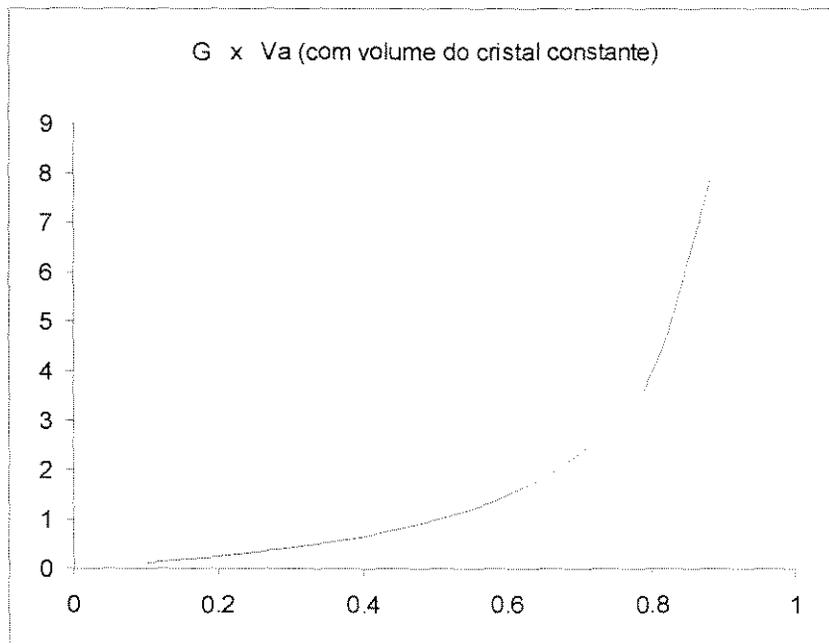


Figura 3.8: Variação de G com V_a , mantendo-se o volume do cristal constante. Este comportamento é derivado da definição de G (página 3-2)⁴.

Lembrando que através do alongamento residual e da retração declaramos que o volume de material amorfo diminuiu de 1 para 3, para que o valor de G_3 seja maior que G_1 , o volume do cristal deve ter crescido. Portanto, a diminuição do volume de material amorfo (V_a) aconteceu devido ao crescimento do tamanho médio dos cristais, embora tenha ocorrido, ao mesmo tempo, uma diminuição do número de cristais.

Resumindo: a passagem da fibra, pelo tratamento térmico na placa quente, nas condições de processo utilizadas, causou uma redução da quantidade de material amorfo com a formação de cristais maiores, mas em menor, sem afetar a orientação molecular

média da região amorfa, mas aumentando a distribuição dos comprimentos das cadeias de ligação.

Analisando, em função destas conclusões, a tenacidade específica da amostra 3, diríamos que o efeito positivo da diminuição do volume amorfo foi superior à soma dos efeitos negativos da distribuição de comprimentos e do crescimento dos cristais, fazendo a tenacidade subir de 5,54 para 6,19 cN/dtex.

Gohil⁴¹ (1994) propôs uma forma de abordagem do efeito dos tratamentos térmicos na reorganização estrutural do filme estirado de poliéster tendo como base para análise a temperatura na qual a velocidade de cristalização é máxima ($T_{max} \sim 185^{\circ}\text{C}$). Tratamentos entre T_g a T_{max} produzem um aumento dos pontos físicos de ligação (cristalinidade), das dimensões do cristal e da planaridade. A velocidade de relaxação é baixa e a alta velocidade de cristalização também previne a relaxação das moléculas. Para tratamentos entre T_{max} e a temperatura de fusão (T_m), a relaxação molecular é induzida rapidamente e os cristais menos estáveis se fundem, gerando uma estrutura onde as moléculas estão mais relaxadas.

O resultado da comparação das propriedades mecânicas das amostras 1 e 3 parece sugerir, segundo Gohil⁴¹, que o tratamento térmico pelo qual a fibra passou, teria oferecido uma temperatura por volta de T_{max} , onde: os cristais menos estáveis fundem em prol do crescimento de cristais mais estáveis; permite-se também o rápido alívio das tensões congeladas, mas em função da tensão externa (imposta), ocorre pouca desorientação global das

cadeias amorfas. Do ponto de vista do processo, cálculos preliminares indicaram que a fibra permanece menos de 1,5 s, dos 4,8 s de contato, na temperatura de 210°C, em função da evaporação da umidade presente na fibra e do aquecimento da fibra até a temperatura da placa. Embora o tempo de tratamento pareça pequeno, à primeira vista, devemos lembrar a grande influência da orientação molecular na cinética de cristalização.

Comparando os resultados das amostras 3 e 5 temos:

- $\Delta\text{Mod1} > 0$;
- $\Delta\text{Ares} < 0$;
- $\Delta\text{Retr} > 0$;
- $\Delta\text{Amd2} < 0$;
- $\Delta\text{Mod2} > 0$; e
- $\Delta\text{Ten} < 0$ (pequeno).

A única afirmação possível, com esta combinação de resultados, é que o fator de orientação da região amorfa deve ter diminuído, ou seja, as cadeias das regiões amorfas ficaram, em média, menos orientadas na direção do eixo da fibra.

Ziabicki⁷⁸ (1976) mostrou o grande crescimento que ocorre no fator de orientação das cadeias da fibra com a deformação e que ao sofrer tratamento térmico sob tensão o fator pode aumentar. Quando o tratamento é livre de tensão, o fator pode diminuir. Este fator de orientação engloba as contribuições da região amorfa e cristalina. Sabendo-se que pouco se altera o fator de orientação cristalina com o

tratamento térmico⁴, a diminuição do fator de orientação global deve-se a diminuição da orientação das cadeias amorfas, para a mesma cristalinidade.

A comparação dos resultados das amostras 3 e 5 parece confirmar que na caixa de vapor a fibra sofreu um tratamento térmico na ausência de tensão, permitindo às cadeias amorfas relaxarem. Com esta relaxação, o fator de orientação amorfo diminuiu e a amostra 5 apresentou maior alongamento e menor retração.

Ao compararmos os resultados das amostras 5 e 6, temos:

- $\Delta\text{Mod1} < 0$;
- $\Delta\text{Ares} = 0$;
- $\Delta\text{Retr} > 0$ (100°C), e < 0 (200°C);
- $\Delta\text{Amd2} < 0$ (pequeno);
- $\Delta\text{Mod2} < 0$; e
- $\Delta\text{Ten} < 0$.

Esta combinação de resultados indica, com a ajuda da Figura 3.2, que as regiões amorfas ganharam orientação e que a distribuição de comprimentos das cadeias de ligação afinou. Este resultado não era esperado. Embora as curvas módulo-taxa (Figura 3.7) das amostras 5 e 6 sejam do mesmo tipo, o comportamento na análise da retração e a diferença de tenacidades indicam diferença de estrutura. Outra constatação interessante é que, até então, os secadores eram tratados como responsáveis por oferecer à fibra um tratamento térmico na ausência de tensão. Os resultados indicam que

o tratamento deve ter acontecido na presença de alguma restrição. Do ponto de vista industrial isto é bem razoável, se notarmos que a fibra antes de entrar no secador, passa pela frisadeira. A frisadeira tem por objetivo ondular a fibra, para que esta possa ser utilizada nos processos de fabricação de fios. A frisadeira consiste de dois rolos tracionadores e uma caixa com uma pequena abertura mantida por uma força externa. A fibra é pressionada para dentro da caixa pelos rolos e se compacta, formando as ondulações. A fibra sai da frisadeira na forma de um cabo compacto. Esta compactação do cabo pode, na verdade, oferecer alguma restrição à movimentação individual dos filamentos.

3.2. EFEITO DA TEMPERATURA E DA TAXA DE ESTIRAGEM NA REGIÃO DE DEFORMAÇÃO

O nosso objetivo, nesta parte, é de utilizar a árvore de possibilidades, apresentada na Figura 3.2, para fazermos inferências sobre a influência da temperatura do pleno-banho (equipamento 3 na Figura 2.1 , página 2.2) e da taxa de estiragem na obtenção da estrutura final da fibra.

Foram utilizadas três temperaturas da emulsão de óleo em água: 25°C (temperatura ambiente), 60°C (abaixo da T_g) e 82°C (acima de T_g).

As taxas de estiragem foram obtidas mantendo-se a velocidade do segundo conjunto de cilindros constante a 100 m/min, deixando o ajuste da taxa para a velocidade do primeiro conjunto de cilindros. As taxas utilizadas foram: 3,3 , para as três temperaturas do pleno-banho; e 4,0 , para 60°C e 82°C.

Em todas as amostras, os outros equipamentos do processo foram mantidos a temperatura ambiente e as taxas em 1,0 , assumindo-se assim que as mudanças ocorridas na fibra foram devidas apenas à temperatura e à taxa utilizadas no pleno-banho.

As amostras foram discriminadas da seguinte forma:

- amostra 1: temperatura do pleno-banho a 25°C e taxa de 3,3.
- amostra 2: temperatura do pleno-banho a 60°C e taxa de 3,3.
- amostra 3: temperatura do pleno-banho a 60°C e taxa de 4,0.
- amostra 4: temperatura do pleno-banho a 82°C e taxa de 3,3.
- amostra 5: temperatura do pleno-banho a 82°C e taxa de 4,0.

O mesmo procedimento do estudo anterior foi utilizado para a obtenção dos resultados deste estudo. Guardamos o direito da Unnafibras sobre os resultados conseguidos e , por este motivo, apresentaremos apenas os resultados na forma do conjunto de diferenças das propriedades mecânicas das amostras em estudo.

O efeito da taxa de estiragem pode ser observado comparando-se os resultados entre as amostra 2 e 3; e entre as amostras 4 e 5.

As diferenças encontradas entre as amostras 2 e 3 foram:

ΔMod1	> 0
ΔAres	> 0
ΔRetr	> 0
ΔAmd2	< 0
ΔMod2	< 0
ΔTen	$\cong 0$

Tabela 3.4: conjunto das diferenças encontradas entre as propriedades mecânicas de 2 e 3 (Δ = propriedade de 2 - propriedade de 3).

Os resultados encontrados pela comparação entre as amostras 4 e 5 apresentaram o mesmo conjunto de diferenças da Tabela 3.4 .

Com a ajuda da Figura 3.2 podemos dizer que: a amostra 3 (estirada a uma taxa maior) possui menor orientação amorfa, maior quantidade de material cristalino e um volume de cada região amorfa (G) menor que a amostra 2.

Lembrando que: Illers⁵⁴ (1971) mostrou que no PET amorfo tratado a 80°C não ocorre cristalização; Perena e colaboradores¹⁷ (1980) confirmaram que a cristalização observada ao se estirar o PET a 80°C é causada apenas pela orientação molecular; e Roland e Sonnenschein³⁸ (1991) relacionaram o início da cristalização induzida pela orientação com uma relação (fator)

constante entre os isômeros *trans* e *gauche*; podemos dizer que a medida aumentamos a taxa (assumindo estiragem isotérmica), aumentamos a quantidade de isômeros *trans* em relação aos *gauche*. Os segmentos *trans* que atingem a condição de cristalização, cristalizam, deixando de fazer parte da região amorfa. Portanto, com o aumento da taxa, ao compararmos duas amostras do mesmo material precursor, podemos observar um aumento da cristalinidade acompanhado de uma redução da orientação das cadeias amorfas.

Modelo semelhante foi proposto por Shimizu e colaboradores⁷⁹ (1985) para explicar as mudanças morfológicas do PET com a cristalização nas fiações em alta velocidade. Os autores apresentaram as relações encontradas entre a birrefringência e densidade com a velocidade de fiação. Com o aumento da velocidade e portanto da tensão, a densidade aumenta, tendo grande crescimento em torno de 4000 m/min, quando a fase cristalina aparece. A partir desta velocidade, a birrefringência da região amorfa passa a diminuir com o aumento da velocidade, indicando a diminuição relativa dos isômeros *trans* nesta região, enquanto a densidade continua a crescer.

Da mesma forma que o aumento da velocidade de fiação proporciona um aumento da tensão no filamento sendo fiado, o aumento da taxa de estiragem proporciona uma maior tensão no filamento sendo estirado. Este aumento de tensão é revelado pelo aumento da amperagem dos motores do 2º. conjunto de cilindros.

O **efeito da temperatura** pode ser observado comparando-se os resultados das amostras 1, 2 e 4; e entre as amostras 3 e 5.

As diferenças encontradas entre as amostras 1 e 2 foram:

ΔMod1	< 0
ΔAres	$\cong 0$
ΔRetr	> 0
ΔAmd2	> 0
ΔMod2	< 0
ΔTen	$\cong 0$

Tabela 3.5: conjunto das diferenças encontradas entre as propriedades mecânicas de 1 e 2 (Δ = propriedade de 1 - propriedade de 2).

Com a ajuda da Figura 3.2, podemos dizer que a amostra 2 possui maior orientação amorfa e menor quantidade de material amorfo, ou seja, é mais cristalina que a amostra 1.

É comum se acreditar, no meio industrial, que a influência do aumento da temperatura do banho de estiragem (25°C - 60°C), teria o mesmo tipo de efeito que o aumento da taxa de estiragem. O interessante é que com o aumento da temperatura a tensão na estiragem diminui, ou seja, para a mesma taxa de estiragem a amperagem do motores do 2º. conjunto de cilindros diminui com o

aumento da temperatura^{6,78}. Agora, o aumento da cristalinidade é obtido pelo aumento da mobilidade molecular e não pelo aumento da força de estiragem.

Este "novo" mecanismo, como era de se esperar, é muito dependente da temperatura e a comparação entre os resultados das amostras 2 e 4 revela algo a mais:

ΔMod1	> 0
ΔAres	> 0
ΔRetr	> 0
ΔAmd2	> 0
ΔMod2	> 0
ΔTen	> 0

Tabela 3.6: conjunto das diferenças encontradas entre as propriedades mecânicas de 2 e 4 (Δ = propriedade de 2 - propriedade de 4).

Com a ajuda da Figura 3.2 podemos dizer que a amostra 4 deve ser: mais cristalina; menos orientada e mais dispersa, em relação aos comprimentos das cadeias de ligação; que a amostra 2. O mesmo comportamento foi obtido entre as amostras 3 e 5, ou seja, a amostra 5 parece ser mais cristalina, menos orientada e mais dispersa que a amostra 3.

Quando passamos de 60°C para 82°C outro fenômeno, além da orientação molecular e da cristalização induzida, surge: a relaxação das tensões. Na região de transição vítrea, com a

alta mobilidade molecular, o relaxamento das tensões congeladas do processo de fiação gera uma força contrária à orientação molecular, com a busca de uma configuração molecular mais estável termodinamicamente. Como resultado, obtemos uma estrutura com menor orientação amorfa, mais dispersa, mas com maior cristalinidade.

Os trabalhos que estudaram o fenômeno que ocorre no processo de estiragem sem orientação (*nonorientation drawing*, *flow-drawing*) do PET servem como base para a compreensão do efeito da temperatura na estiragem em banho^{80,81}. Dois processos competem neste tipo de estiragem: a orientação molecular e a relaxação. Dependendo das condições de temperatura e velocidade de estiragem pode-se realizar a deformação do PET sem que ocorra orientação molecular. Hinrichsen e colaboradores⁸⁰ (1980) mostraram que: a tensão de estiragem apresenta uma região de mínimo com o aumento da temperatura entre 80 e 110°C; o módulo de Young, para filmes estirados a mesma taxa, atinge seu máximo quando a temperatura de estiragem é de 70°C, passando então por um mínimo entre 70 e 110°C, voltando a crescer a temperaturas acima de 110°C; a densidade pode aumentar até a temperatura de 80°C, passando por um mínimo a 95°C, mas voltando a crescer a partir de 120°C. Estes resultados confirmam os resultados das comparações feitas entre as amostras 1 e 2, 2 e 4, e 3 e 5: a orientação média das cadeias amorfas (f_a) passa por um máximo entre 60°C e 82°C, enquanto a cristalinidade (V_c) aumenta de 25°C a 82°C.

Concluindo, através dos resultados apresentados por Heuvel e colaboradores⁴ (1992), foi possível elaborar uma metodologia para que, comparando-se as propriedades mecânicas de duas ou mais amostras, inferências sobre as suas estruturas físicas possam ser feitas. A metodologia foi aplicada com sucesso ao processo de estiragem da fibra poliéster para acompanhar a formação da estrutura ao longo do processo e para analisar os efeitos da taxa e da temperatura da estiragem em banho na estrutura.

4. CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

- Partindo dos resultados de Heuvel e colaboradores⁴, foi criada uma metodologia que nos permite fazer inferências sobre a estrutura física de fibras de PET a partir da comparação dos resultados das suas propriedades mecânicas;
- A metodologia permite visualizar combinações de propriedades mecânicas incompatíveis, como por exemplo: uma fibra que possua módulo maior, alongamento maior e retração menor que outra. Esta informação é muito útil no desenvolvimento de novos produtos;
- Com a utilização desta metodologia foi possível acompanhar, qualitativamente, a formação da estrutura física da fibra ao longo do processo de estiragem, sem a necessidade de técnicas de análise caras e sofisticadas;
- Neste acompanhamento foi possível notar que o conjunto de regulagens não parece estar otimizado (se o objetivo é obter uma fibra com alta resistência);
- A metodologia foi aplicada à estiragem em banho, revelando a importância da competição que existe entre os processos de orientação molecular, cristalização e relaxação na formação da estrutura da fibra.

CONCLUSÕES

Propostas de estudos:

- Testar a metodologia para os tratamentos térmicos sob tensão e sem tensão, onde o modelo de duas fases costuma receber muitas críticas;
- Fazer a adaptação da metodologia para o modelo de três fases;
- Estudar as relações entre as condições de processo e os parâmetros de estrutura, procurando determinar as condições que são críticas na obtenção de cada parâmetro;
- Elaborar um software para automação dos resultados de tensão-deformação segundo a metodologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Brunnschweiler, D.; Hearle, J. - *Textile Horizons*, **June**, 22 (1992)
- [2] Koslowski, J. - *Chemiefasern/Textilindustrie*, **41**, E81 (1991)
- [3] Ford, J. E. - *Textiles*, **2**, 4 (1991)
- [4] Heuvel, H. M.; Lucas, L. J.; van den Heuvel, C. J. M.; de Weijer, A. P. - *Journal of Applied Polymer Science*, **45**, 1649 (1992)
- [5] Cobbs, W. H.; Burton, R. L. - *Journal of Polymer Science*, **10**, 275 (1953)
- [6] Ludewig, H. - *Polyesterfasernchemie und Technologie*, Akademie-Verlag (1964)
- [7] Fischer, E. W.; Fakirov, S. - *Journal of Materials Science*, **11**, 1041 (1976)
- [8] De Vries, A. J.; Bonnebat, C.; Beautemps, J. - *Journal of Polymer Science*, **58**, 109 (1977)
- [9] Biangard, H. J.; Zachmann, H. G. - *Journal of Polymer Science*, **58**, 162 (1977)
- [10] Friedland, K. J.; Marikhin, V. A.; Myasnikova, L. P.; Vettegren, V. I. - *Journal of Polymer Science*, **58**, 185 (1977)
- [11] Prevorsek, D. C.; Kwon, Y. D.; Sharma, R. K. - *Journal of Materials Science*, **12**, 2310 (1977)
- [12] Huisman, R.; Heuvel, H. M. - *Journal of Applied Polymer Science*, **22**, 943 (1978)
- [13] Gupta, V. B.; Kumar, S. - *Journal of Polymer Science*, **16**, 3311 (1978)

- [14] Moseley Jr., W. W. - *Journal of Applied Polymer Science*, **3**, 266 (1960)
- [15] Samuels, R. J. - *Journal of Polymer Science*, **10**, 781 (1972)
- [16] Samuels, R. J. - *Structure Polymer Properties*, Wiley (1974)
- [17] Perena, J. M.; Duckett, R. A.; Ward, I. M. - *Journal of Applied Polymer Science*, **25**, 1381 (1980)
- [18] Kunugi, T.; Suzuki, A.; Hashimoto, M. - *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 213 (1981)
- [19] Kunugi, T.; Suzuki, A.; Hashimoto, M. - *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 1951 (1981)
- [20] Venkatesh, G. M.; Bose, P. J.; Khan, A. H.; Sibilia, J. P.; Hsu, S. L. - *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 223 (1981)
- [21] Gupta, V. B.; Kumar, S. - *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 1865 (1981)
- [22] Gupta, V. B.; Kumar, S. - *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 1877 (1981)
- [23] Gupta, V. B.; Kumar, S. - *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 1885 (1981)
- [24] Gupta, V. B.; Kumar, S. - *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 1897 (1981)
- [25] Song, J. W.; Abhiraman, A. S.; Rickards, A. P. - *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 2369 (1982)
- [26] Warner, S. B. - *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 219 (1984)
- [27] Urbanczyk, G. W.; Michalak, G. - *Journal of Applied Polymer Science*, **32**, 3841 (1986)

- [28] Jabarin, S. A.; Lofgren, E. A. - *Polymer Engineering and Science*, **26**, 620 (1986)
- [29] Jabarin, S. A. - *Journal of Applied Polymer Science*, **34**, 85 (1987)
- [30] Jabarin, S. A. - *Journal of Applied Polymer Science*, **34**, 97 (1987)
- [31] Jabarin, S. A. - *Journal of Applied Polymer Science*, **34**, 103 (1987)
- [32] Desai, P.; Abhiraman, A.S. - *Journal of Polymer Science*, **27**, 2469 (1989)
- [33] Hofmann, D.; Goschel, U.; Walenta, E.; Geib, D.; Philipp, B. - *Polymer*, **30**, 242 (1989)
- [34] Peterlin, A. - *Ultra High Modulus Polymers*, Applied Science Publishers (1979)
- [35] Fakirov, S.; Evstatiev, M. - *Polymer*, **31**, 431 (1990)
- [36] Hristov, H. A.; Schultz, J. M. - *Journal of Polymer Science*, **28**, 1647 (1990)
- [37] Postema, A. R.; Smith, P. - *Macromolecules*, **23**, 3296 (1990)
- [38] Roland, C. M.; Sonnenschein, M. F. - *Polymer Engineering and Science*, **31**, 1434 (1991)
- [39] Van den Heuvel, C. J. M.; Heuvel, H. M.; Faassen, W. A.; Veurink, J.; Lucas, L. J. - *Journal of Applied Polymer Science*, **49**, 925 (1993)
- [40] Tomlin, D. W.; Roland, C. M.; Slutsker, L. I. - *Journal of Polymer Science*, **31**, 1331 (1993)
- [41] Gohil, R. M. - *Journal of Applied Polymer Science*, **52**, 925 (1994)

- [42] Tadmor, Z.; Gogos, C. G. - *Principles of Polymer Processing*, Wiley-Interscience (1978)
- [43] Morton, W. E.; Hearle, J. W. S. - *Physical Properties of Textile Fibres*, The Textile Institute (1993)
- [44] Ricardo, O. G. - *Introdução à Resistência dos Materiais*, Editora da Universidade de Campinas (1976)
- [45] Huisman, R.; Heuvel, H. M. - *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, 595 (1989)
- [46] Rich, E. - *Inteligência Artificial*, McGraw-Hill (1988)
- [47] Kovács, Z. L. - *Redes Neurais Artificiais: Fundamentos e Aplicações*, Edição Acadêmica (1996)
- [48] Hegenberg, L. - *Lógica: Simbolização e Dedução*, EDUSP (1975)
- [49] Pereira, J. R. C. - *Tese de Doutorado*, Instituto de Macromoléculas - UFRJ (1983)
- [50] Daniels, W. W.; Kitson, R. E. - *Journal of Polymer Science*, **33**, 161 (1958)
- [51] Heffelfinger, C. J.; Schmidt, P. G. - *Journal of Applied Polymer Science*, **9**, 2661 (1965)
- [52] Daubeny, R. de P.; Bunn, C. W.; Brown, C. J. - *Proc. Roy. Soc.*, **226**, 531 (1954)
- [53] Ziabicki, A.; Kawai, H. - *High Speed Fiber Spinning*, Wiley (1985)
- [54] Illers, K. H. - *Kolloid Z. Z. Polym.*, **245**, 393 (1971)
- [55] Killiam, H. H.; Jenckel, E. - *Kolloid Z. Z. Polym.*, **172**, 166 (1960)
- [56] Murayama, T. - *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier (1978)

- [57] Desai, A. B.; Wilkes, G. L. - *Journal of Polymer Science*, **12**, 113 (1974)
- [58] Gupta, R. K.; Auyeung, K. F. - *Journal of Applied Polymer Science*, **34**, 2469 (1987)
- [59] Smith, F. S.; Steward, R. D. - *Polymer*, **15**, 283 (1974)
- [60] Miller, R. G. J.; Willis, H. A. - *Journal of Polymer Science*, **19**, 495 (1956)
- [61] Farrow, G.; Ward, I. M. - *Polymer*, **1**, 330 (1960)
- [62] Fakirov, S.; Fischer, E. W.; Hoffman, R.; Schmidt, G. F. - *Polymer*, **18**, 1121 (1977)
- [63] Roberts, R. C. - *Polymer*, **10**, 113 (1969)
- [64] Starkweather, H. W.; Zoller, P.; Jones, G. A. - *Journal of Polymer Science*, **21**, 295 (1983)
- [65] Holdsworth, P. J.; Jones, A. T. - *Polymer*, **12**, 195 (1971)
- [66] Bhatt, G. M.; Bell, J. P.; Knox, J. R. - *Journal of Polymer Science*, **14**, 373 (1976)
- [67] Auriemma, F.; Guerra, G.; Parravicini, L.; Petraccone, V.; Russo, G. - *Journal of Polymer Science*, **33**, 1917 (1995)
- [68] Schmidt, P. G. - *Journal of Polymer Science*, **A-1**, 1271 (1963)
- [69] Cunningham, A.; Ward, I. M.; Willis, H. A.; Zichy, V. - *Polymer*, **15**, 749 (1974)
- [70] Read, B. E.; Hughes, D. A.; Barnes, D. C.; Drury, F. W. M. - *Polymer*, **13**, 485 (1972)
- [71] Read, B. E.; Stein, R. S. - *Macromolecules*, **1**, 116 (1968)
- [72] Dumbleton, J. H. - *Journal of Polymer Science*, **6**, 795 (1968)

- [57] Desai, A. B.; Wilkes, G. L. - *Journal of Polymer Science*, **12**, 113 (1974)
- [58] Gupta, R. K.; Auyeung, K. F. - *Journal of Applied Polymer Science*, **34**, 2469 (1987)
- [59] Smith, F. S.; Steward, R. D. - *Polymer*, **15**, 283 (1974)
- [60] Miller, R. G. J.; Willis, H. A. - *Journal of Polymer Science*, **19**, 495 (1956)
- [61] Farrow, G.; Ward, I. M. - *Polymer*, **1**, 330 (1960)
- [62] Fakirov, S.; Fischer, E. W.; Hoffman, R.; Schmidt, G. F. - *Polymer*, **18**, 1121 (1977)
- [63] Roberts, R. C. - *Polymer*, **10**, 113 (1969)
- [64] Starkweather, H. W.; Zoller, P.; Jones, G. A. - *Journal of Polymer Science*, **21**, 295 (1983)
- [65] Holdsworth, P.J.; Jones, A. T. - *Polymer*, **12**, 195 (1971)
- [66] Bhatt, G. M.; Bell, J. P.; Knox, J. R. - *Journal of Polymer Science*, **14**, 373 (1976)
- [67] Auriemma, F.; Guerra, G.; Parravicini, L.; Petraccone, V.; Russo, G. - *Journal of Polymer Science*, **33**, 1917 (1995)
- [68] Schmidt, P. G. - *Journal of Polymer Science*, **A-1**, 1271 (1963)
- [69] Cunningham, A.; Ward, I. M.; Willis, H. A.; Zichy, V. - *Polymer*, **15**, 749 (1974)
- [70] Read, B. E.; Hughes, D. A.; Barnes, D. C.; Drury, F. W. M. - *Polymer*, **13**, 485 (1972)
- [71] Read, B. E.; Stein, R. S. - *Macromolecules*, **1**, 116 (1968)
- [72] Dumbleton, J. H. - *Journal of Polymer Science*, **6**, 795 (1968)

- [73] Schultz, J. M.; Fakirov, S. - *Solid State Behavior of Linear Polyesters and Polyamides*, Prentice Hall (1990)
- [74] Heuvel, H. M.; Huisman, R. - *Journal of Applied Polymer Science*, **30**, 3069 (1985)
- [75] Peterlin, A. - *J. Mater. Sci.*, **6**, 490 (1971)
- [76] Hertzberg, R. W. - *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, Wiley (1989)
- [77] Van Vlack, L. H. - *Princípios de Ciência dos Materiais*, Edgard Blücher (1988)
- [78] Ziabicki, A. - *Fundamentals of Fibre Formation*, Wiley (1976)
- [79] Shimizu, J.; Okui, N.; Kikutani, T. - *High Speed Fiber Spinning*, Wiley (1985)
- [80] Hinrichsen, G.; Adam, H. G.; Krebs, H.; Springer, H. - *Colloid & Polymer Sci*, 258, 232 (1980)
- [81] Gupta, V. B.; Sett, S. K. - *Polymer Engineering and Science*, 30 (19), 1252 (1990)
- [82] Statistica for Windows (4.2) - StatSoft , Inc (1993)