

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE MONOFILAMENTOS DE POLIAMIDA USANDO CORRELAÇÃO DE IMAGENS DIGITAL

Sarah Silveira Mendes, smendes@id.uff.br¹

Amanda Ramos Aragão Melo, aramelo@ima.ufrj.br²

Carolina Seixas Moreira, carolina_moreira@id.uff.br¹

Luiz Carlos da Silva Nunes, luizcsn@id.uff.br¹

¹PGMEC-Universidade Federal Fluminense, Laboratório de Opto-Mecânica (LOM) - Departamento de Engenharia Mecânica, RuaPasso da Pátria 156, Bloco E, sala 210- Niterói, RJ, Brasil

²Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano– IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Av. Horácio Macedo 2030, Centro de Tecnologia- Prédio do Bloco J- Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Resumo: O objetivo deste trabalho é investigar a expansão térmica durante ciclos térmicos de dois tipos de monofilamentos de poliamidas, através do método o método de Correlação de Imagens Digital (DIC). Cada ciclo consistiu em um aquecimento linear da temperatura de 30°C até 100°C e um resfriamento de 100°C até 40°C. Foram realizados 4 ciclos térmicos com cada amostra de poliamida. Uma câmara térmica foi concebida com o intuito submeter as amostras de poliamida ao ciclo térmico. Durante os testes, imagens do corpo de prova foram capturadas a cada 10 segundos. Estas imagens foram processadas usando um software de Correlação de Imagens que gerou os campos de deslocamento dos monofilamentos. Com esses campos de deslocamento foi possível determinar as expansões térmicas e a variação do coeficiente de expansão de térmica longitudinal das fibras de poliamida. Testes de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizados nas poliamidas para caracterização do material estudado.

Palavras-chave: Poliamida, Correlação de Imagens Digital, Expansão térmica.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, atuadores fabricados com monofilamentos de poliamida comercial (fios de pesca de nylon) vêm sendo estudados para a sua aplicação como músculos artificiais devido a sua eficiência superior em comparação a outros materiais já estudados (Aziz *et al.*, 2017; Haines *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2016; Sharafi *et al.*, 2015; Cherubini *et al.*, 2015). Estudos recentes demonstraram que esses materiais possuem um desempenho bastante satisfatório, com a densidade de energia atingindo 2,63 kJ/kg, que é bastante superior a densidade de energia produzida por músculos esqueléticos naturais, 39 J/kg (Aziz *et al.*, 2015). Os atuadores são caracterizados como sendo materiais que ao serem estimulados externamente (através de variação de pressão, temperatura, etc.), sofrem mudança de volume ou geometria (Stoychev *et al.*, 2016). Devido a esse fato, uma descrição da variação da expansão térmica do material na faixa de temperatura maior do que a analisada na literatura (Wypych, 2016) é de vital importância para a análise do comportamento destes atuadores fabricados de monofilamento de poliamida.

A expansão térmica é uma propriedade crítica dos materiais, e representa a estabilidade dimensional do material quando este está sob carga térmica. Essa propriedade depende da temperatura, da composição do material (no caso dos polímeros, copolímeros ou homopolímeros, cristalinidade, taxa de umidade presente) e de seu processo de fabricação. Valores para este coeficiente estão definidos na literatura para pequenas faixas de temperatura (Choy *et al.*, 1985; Choy *et al.*, 1981).

Alguns dos métodos convencionas utilizados para a medição da expansão como os dilatômetros, extensometria e a Análise Termomecânica (TMA) são baseados no contato com o material a ser analisado, o que pode vir a ser um empecilho com alguns polímeros (Lee *et al.*, 2016; Bing *et al.*, 2009). Recentemente, o método de Correlação de Imagens Digital foi utilizado para medir o coeficiente de expansão térmica de filmes poliméricos (Lee *et al.*, 2016) e corpos de provas tubulares de aço (de Strycker *et al.*, 2010). Avanços técnicos do método foram estabelecidos para a medição de pequenas deformações térmicas (de Strycker *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013; Pan *et al.*, 2002). Comparando com outras técnicas para medir a deformação térmica, o DIC oferece diversas vantagens, tais como: 1) arranjo

experimental simples e fácil preparação do corpo de prova; 2) baixa vulnerabilidade ambiental; 3) sensibilidade de medição flexível e resolução espacial ajustável (Bing *et al.*, 2009).

Este estudo adotou o método DIC para a estimativa das deformações e do coeficiente de expansão térmica resultantes da variação de temperatura nos fios de poliamida. Dois tipos de monofilamentos de poliamida foram submetidos a 4 ciclos de aquecimento (30°C até 100°C) e resfriamento (100°C até 40°C) cada um. Imagens dos corpos de prova foram capturadas a cada 10 segundos para a realização da Correlação de Imagens. O método DIC forneceu os campos de deslocamento das poliamidas, que foram utilizados para a determinação da expansão térmica do material na faixa de temperatura estudada.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Caracterização das poliamidas

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de fio de poliamida, um da marca Ekilon Crystal de 0,8 mm de diâmetro (Nylon1) e outro da marca Daiyama Max Force de 0,66 mm de diâmetro (Nylon 2). Os nylons foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para caracterização do material. Antes das análises os materiais não foram submetidos a nenhum tratamento térmico.

A estabilidade térmica e o perfil de degradação dos nylons foram estudados por TGA. Para a realização destas análises, cerca de 15,0 mg de amostra foram analisadas sob atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 25°C a 700°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado foi o TGA Q500 da TA Instruments.

As análises de DSC foram determinadas no equipamento Instruments Q-1000 sob o fluxo de N₂ de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 5°C/min, na faixa de 25°C a 300°C. Para a realização destas análises, foram pesados em balança analítica 8 mg (± 0.2 mg) dos materiais.

2.2. Correlação de Imagens Digital

A disposição experimental se deu da seguinte forma, o corpo de prova foi posicionado em um aparato dentro de uma câmara de temperatura controlada, fabricada de madeira balsa, teflon e lâ de vidro, ilustrado na Fig. 1. O aparato consistiu no posicionamento da poliamida em um canal, para permitir o livre movimento do corpo de prova em uma única direção, durante os testes. Uma de suas extremidades foi engastada no aparato e a outra extremidade deixada livre para movimentos horizontais (Fig. 1-b). A parte frontal da câmara foi fabricada com vidro temperado transparente para a captura de imagens do corpo de prova usando uma câmera CCD (Charged Couple Device) de alta resolução da Sony modelo XCD-SX900 (1280 x 960 pixels) com lentes C-Mount 10xZoom fixada a uma distância constante do aparato. A temperatura durante os testes foi variada com o auxílio de uma resistência da marca Ômega modelo SRFG 809/10 durante o aquecimento e resfriada utilizando placas de Peltier. O ciclo térmico foi controlado com a plataforma de prototipagem eletrônica de hardware livre Arduino e 2 termopares do tipo K ligados a ele. Os dados foram armazenados no computador.

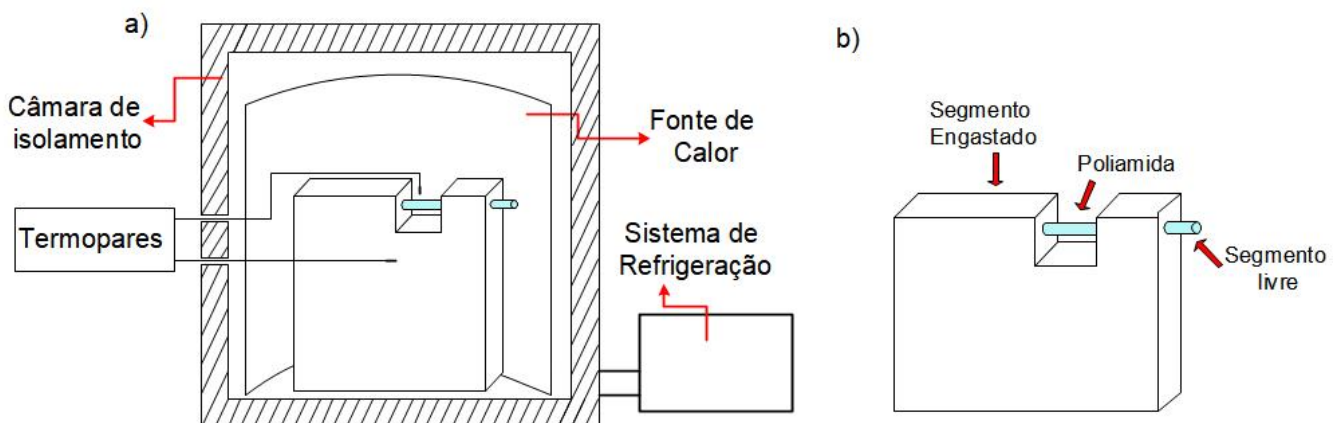


Figura 1. (a) Arranjo Experimental; (b) Aparato.

Inicialmente, no procedimento experimental, a região central dos corpos de prova foi submetida a uma pintura branca em toda sua superfície, seguida da aplicação de spray preto, gerando assim, um padrão aleatório necessário para a realização da Correlação de Imagens Digital. Esta região abrangia 2 mm de comprimento do corpo de prova. A temperatura da câmara contendo o corpo de prova foi elevada da temperatura ambiente 30°C até a temperatura de 100°C, numa taxa de 20°C/min e depois resfriada até 40°C, caracterizando assim, um ciclo térmico. Foram realizados 4 ciclos térmicos com cada amostra de poliamida, foram utilizadas 4 corpos de prova de poliamida de cada tipo de Nylon. Durante os ciclos térmicos foram capturadas imagens pela câmera de alta resolução a cada 10 segundos.

As imagens gravadas foram processadas usando um programa de Correlação de Imagens Digitais, objetivando a obtenção dos campos de deslocamento dos corpos de prova durante o ciclo térmico. Com os campos de deslocamento gerados, foram obtidos a deformação dos corpos de prova e o coeficiente de expansão térmica.

Na Figura 2 pode ser observada a deformação sofrida pelo corpo de prova durante o ciclo térmico. A Figura 2 a) foi capturada na temperatura de 30°C e a Fig. 2 b) na temperatura de 100°C. Nota-se que os pontos dentro da área destacada pelo retângulo vermelho estão mais próximos entre si e os pontos do padrão aleatório estão mais estreitos na imagem capturada à 100°C em relação aos pontos da imagem capturada à 30°C. A região dos corpos de prova apresentada nas Fig. 2 a) e Fig. 2 b) possui 1,05mm de comprimento e 0,38mm de largura. O valor desta deformação foi calculado com a Correlação de Imagens Digital.

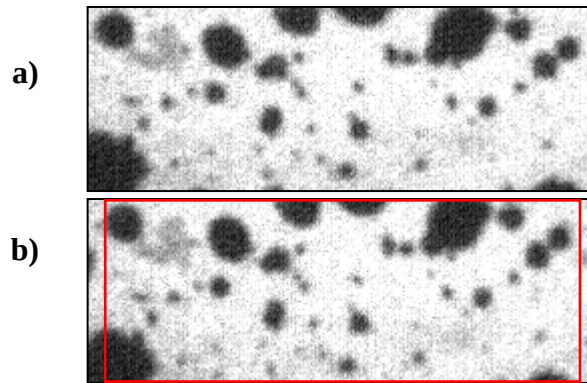


Figura 2. Imagem do corpo de prova de Nylon 1 capturada na temperatura de a) 30°C e b) 100°C

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção os resultados dos testes de caracterização realizados nos fios de poliamida são expostos. A Figura 3 mostra o perfil de degradação para o Nylon 1 e 2. É observado para as duas amostras uma perda de massa inicial (Região A) de aproximadamente 4% e 3% referente a água absorvida pelo Nylon 1 e 2, respectivamente. A presença de água na estrutura do nylon pode atuar como plastificante, o que por sua vez pode alterar algumas propriedades do polímero (Aziz *et al.*, 2017). Os valores da temperatura inicial de degradação (T_{onset} , Região B) para dois polímeros estão bem próximos, aproximadamente em 398 °C, conforme indicado na Fig. 3.

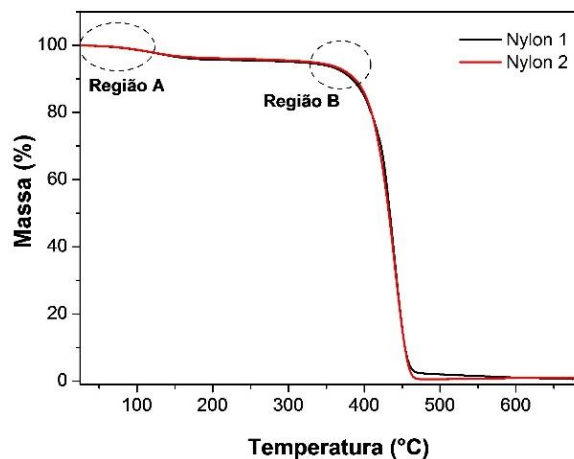


Figura 3. Curva termogravimétrica das amostras de Nylon 1 e 2.

As curvas de calorimetria estão apresentadas na Fig. 4. A curva de aquecimento exibida é referente à segunda corrida de aquecimento, eliminando assim a história térmica do material. A microestrutura do material polimérico e suas propriedades, como exemplo a rigidez, podem ser alteradas por tratamentos térmicos e mecânicos. Logo, faz-se necessário identificar a temperatura inicial de degradação e as temperaturas das transições térmicas do polímero, como temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_c).

Na curva de aquecimento foi observado a temperatura de fusão cristalina (T_m) e o calor de fusão (ΔH_f) para os dois polímeros. O pico de fusão cristalina do Nylon 1 indica a presença de dois tipos de cristais, referente a forma γ que funde a temperaturas menores (T_{m1}), e outra referente a forma cristalina α que funde a temperaturas maiores (T_{m2}). Para o Nylon 2 foi observado um único pico de fusão cristalina atribuído a forma cristalina α (Liu *et al.*, 1999).

Outra informação importante extraída da curva de aquecimento é a temperatura de transição vítrea (T_g), para qual foi observado que os dois nylons apresentaram valores de temperatura bem próximos, sendo 48 °C e 49 °C para o Nylon 1 e 2, respectivamente. A partir dessa temperatura as cadeias de polímero adquirem mobilidade e tempo para responder às solicitações mecânicas; o oposto ocorre a temperaturas menores, onde os polímeros estão no estado vítreo, sem mobilidade (Canevarolo, 2006).

Durante o resfriamento do polímero, é observado um evento exotérmico referente a cristalização do nylon. O Nylon 1 cristaliza em 164 °C, já o Nylon 2 cristaliza à temperaturas maiores, 173°C. Essas diferenças implicarão no tratamento dado a fibra durante a torsão. Principalmente quando se deseja minimizar o efeito de recuperação elástica ou ainda favorecer as propriedades mecânicas submetendo o nylon a um recozimento, aquecendo-o a uma temperatura acima da temperatura de T_g e abaixo da T_m .

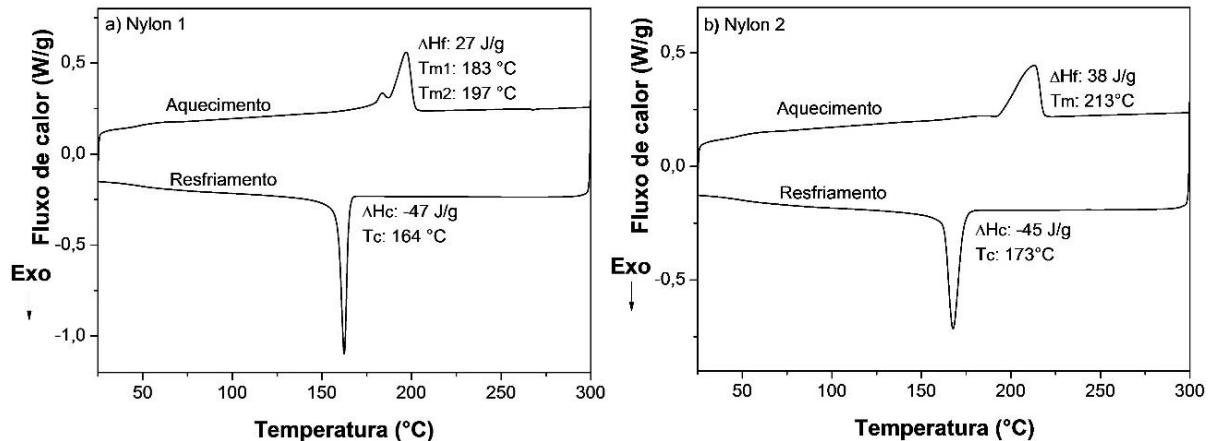


Figura 4. Curvas de DSC dos corpos de prova de a) Nylon 1 e b) Nylon 2

Os próximos resultados são referentes aos testes realizados na câmara térmica, que foram analisados utilizando o método de DIC. Na Figura 5 pode-se observar o comportamento da deformação longitudinal (ϵ_x) dos corpos de prova durante 4 ciclos de aquecimento e resfriamento de 4 corpos de prova do Nylon 2. Ambos os tipos de nylon, Nylon 1 e Nylon 2, testados exibiram o mesmo comportamento ilustrado na Fig. 5. O primeiro ciclo representa o histórico térmico do processo de fabricação em que os monofilamentos foram submetidos. Podemos observar que em todos os corpos de prova há uma tendência a estabilizar a deformação na medida que ciclos térmicos são aplicados. A deformação longitudinal se torna negativa após a temperatura superar a faixa de transição vítrea dos materiais (48°C). A T_g é acompanhada por uma mudança na capacidade calorífica (relação entre a quantidade de calor fornecida a um corpo e a variação da temperatura observada neste) do material. Ao passar por essa transição o polímero ganha mobilidade, ou seja, partes das cadeias poliméricas que antes não tinham a capacidade de se mover, sofrem mudança estrutural de rígido para flexível, e assim há uma mudança na capacidade calorífica do material. (Mark, 2014; Choy *et al.*, 1985).

A variação da deformação observada entre os corpos de prova pode ser explicada pela quantidade de água presente em cada amostra testada antes dos ciclos, dado que os testes foram realizados em dias diferentes. Conforme Choy *et al.* (1985), a água funciona como um plastificante e a sua absorção pode gerar uma queda de até 80°C na temperatura de transição vítrea do nylon. Sendo 87°C o valor da T_g do nylon seco e 0°C, quando este está encharcado com 6,4% de água (Choy *et al.*, 1985; Canevarolo, 2006). O efeito de absorção de água pelo nylon é natural e acontece quando o material é exposto ao meio ambiente. As moléculas de água absorvidas interagem fortemente com os grupamentos amida do nylon por meio das ligações de hidrogênio, que passam a substituir as fortes interações existentes entre as cadeias de nylon, podendo diminuir algumas propriedades mecânicas. A fim de evitar essa absorção, antes dos procedimentos o nylon deve ser mantido em atmosfera controlada com baixa umidade, e também ser seco estufa a vácuo por 40 h com temperatura de 40 °C (Choy *et al.*, 1985; Canevarolo, 2006).

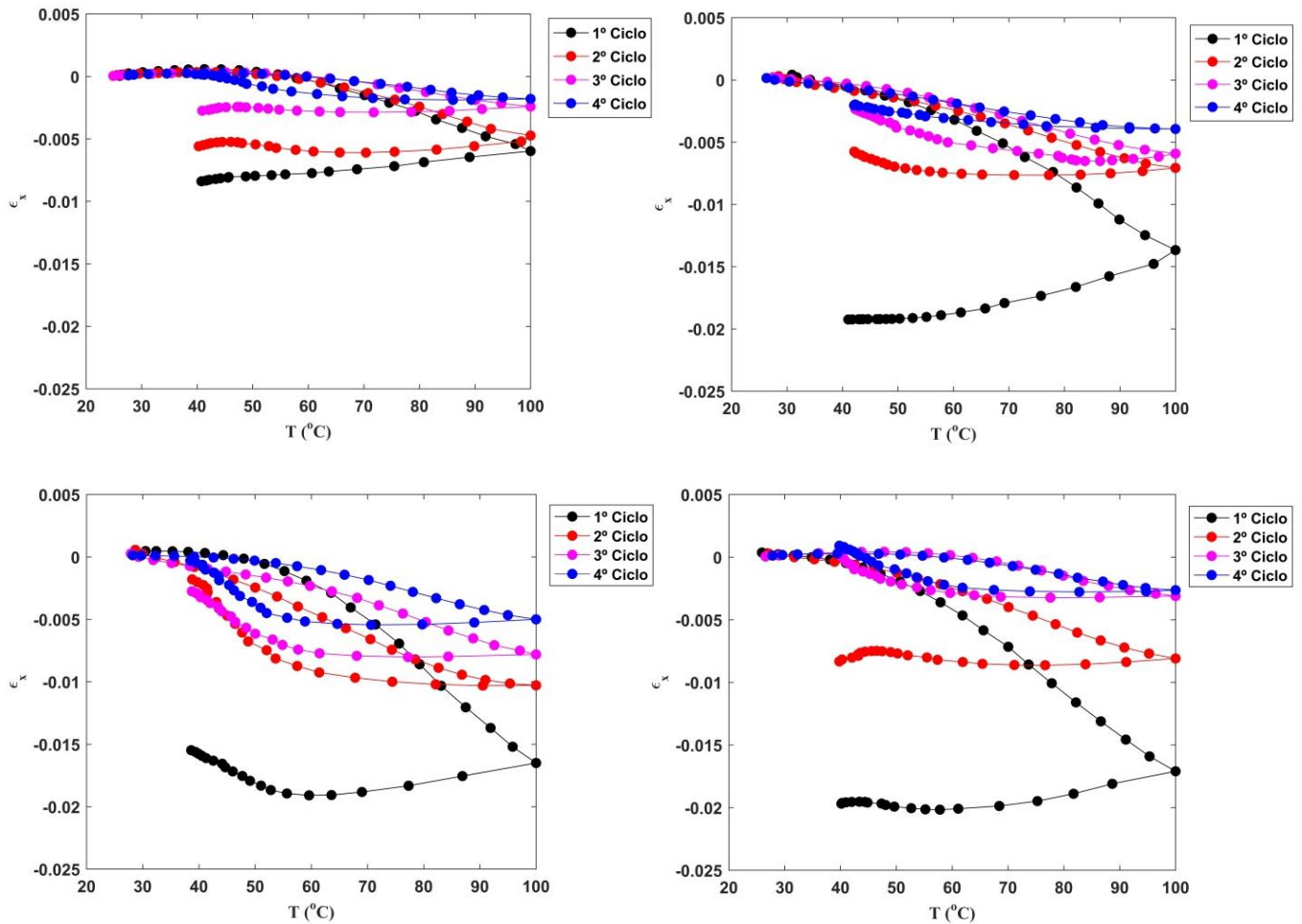


Figura 5. Curvas da variação da deformação longitudinal pela temperatura dos corpos de prova de Nylon 2

A variação do coeficiente de expansão térmica longitudinal (α) em relação à variação da temperatura dos corpos de prova do Nylon 2 durante 4 ciclos pode ser observada na Fig. 6. O mesmo comportamento foi observado nos corpos de prova de Nylon 1. O coeficiente de expansão térmica foi medido avaliando a deformação longitudinal em relação à variação de temperatura de cada corpo de prova. Pode-se observar que o coeficiente de expansão térmica diminui com o aumento de temperatura. Novamente, uma mudança no coeficiente de expansão térmica, pode ser observada, ao passar a faixa da T_g do material.

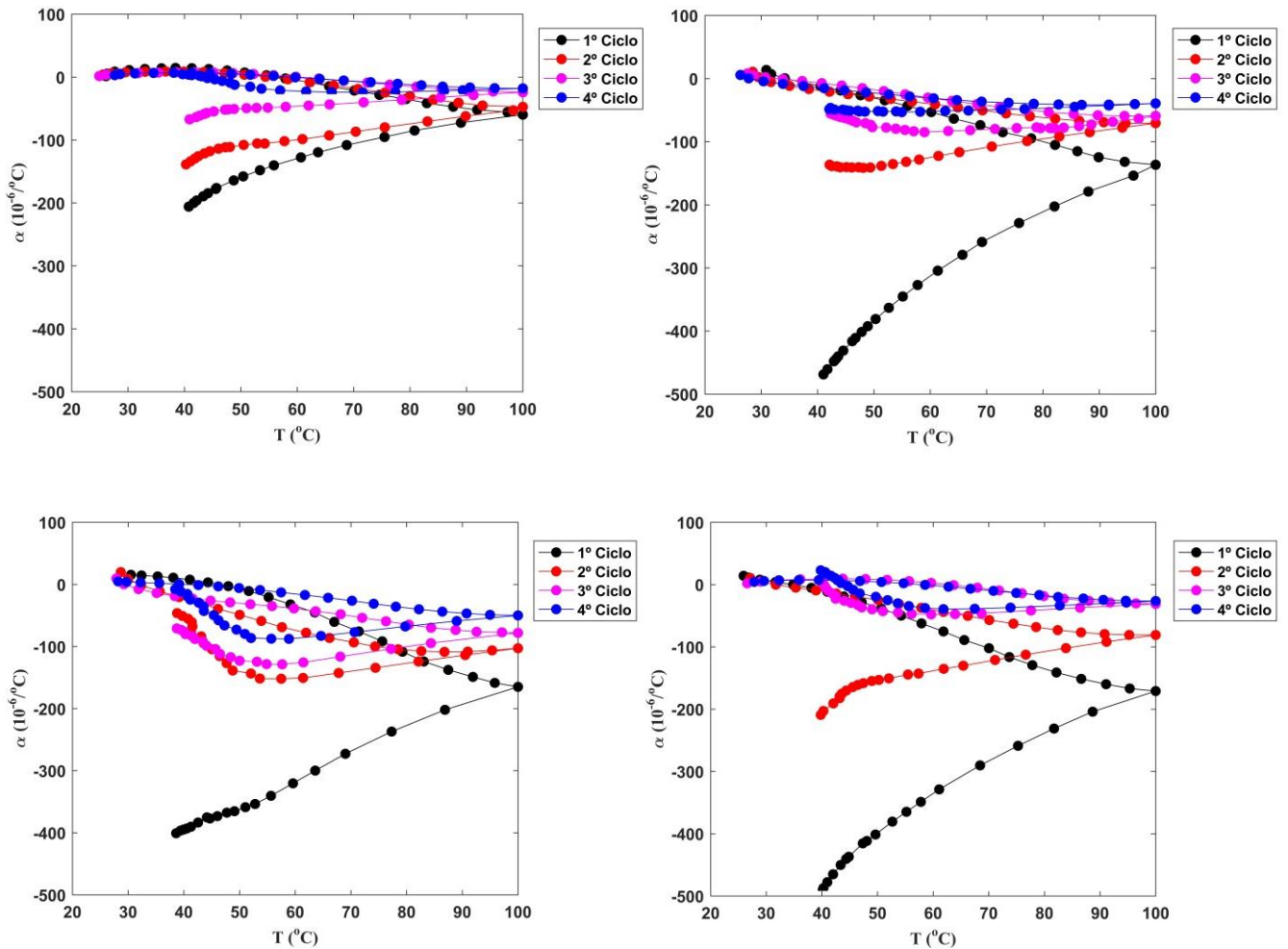


Figura 6. Curvas da variação do coeficiente de expansão térmica longitudinal pelo tempo dos corpos de prova de Nylon 2

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi demonstrada de forma satisfatória a utilização do Método de Correlação de Imagens Digital para a medição da deformação longitudinal e da variação do coeficiente de expansão térmica durante quatro ciclos térmicos de dois tipos monofilamentos de Nylon de marcas diferentes. Para tal, imagens da região de interesse dos corpos de prova foram capturadas a cada 10 segundos durante os ciclos térmicos. Estas imagens foram processadas usando um software de Correlação de Imagens que gerou os campos de deslocamento das amostras. Com esses campos de deslocamento foi possível determinar as expansões térmicas e a variação do coeficiente de expansão térmica longitudinal das fibras de poliamida.

Através dos testes de Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) os materiais foram caracterizados. Nestes testes, foram obtidos os perfis de degradação das amostras e as temperaturas de transições do material (T_g , T_m e T_c), que são fundamentais na compreensão da expansão térmica.

A partir dos resultados pode-se observar que os valores de deformação longitudinal e os coeficientes de expansão térmica variam com o aumento da temperatura e tendem a estabilizar com os ciclos térmicos. Este trabalho tem caráter preliminar, mais testes serão realizados futuramente com o intuito de avaliar a influência da presença de água no nylon em seu comportamento ao ser submetido a ciclos térmicos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao apoio financeiro das agências de financiamento do governo brasileiro FAPERJ, Capes e CNPq.

6. REFERÊNCIAS

- Aziz, Shazed *et al.* , 2015 "Characterisation of Torsional Actuation in Highly Twisted Yarns and Fibres", *Polymer Testing*, V. 46, P. 88-97.
- Aziz, Shazed *et al.* , 2017 "Thermomechanical Effects in The Torsional Actuation of Twisted Nylon 6 Fiber". *Journal of Applied Polymer Science*, V. 134, N. 47.
- Bing, Pan *et al.* , 2009 "Measurement of Coefficient of Thermal Expansion of Films Using Digital Image Correlation Method" *Polymer Testing*, V. 28, N. 1, P. 75-83.
- Canevarolo Jr, S. V. 2002. "Ciência dos polímeros". Artliber editora, São Paulo.
- Cherubini, Antonello *et al.* , 2015 "Experimental Characterization of Thermally-Activated Artificial Muscles Based on Coiled Nylon Fishing Lines". *Aip Advances*, V. 5, N. 6, P. 067158.
- Choy, C. L.; Chen, F. C.; Young, K. , 1981 "Negative Thermal Expansion in Oriented Crystalline Polymers". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, V. 19, N. 2, P. 335-352.
- Choy, C. L.; Leung, W. P.; ong, E. L. , 1985 "Thermal Expansivity of Oriented Nylon-6 and Nylon-6, 6". *Polymer*, V. 26, N. 6, P. 884-888.
- De Strycker, Maarten *et al.*, 2010 "Measuring The Thermal Expansion Coefficient of Tubular Steel Specimens With Digital Image Correlation Techniques". *Optics and Lasers in Engineering*, V. 48, N. 10, P. 978-986.
- Haines, Carter S. *et al.* , 2014 "Artificial Muscles From Fishing Line and Sewing Thread". *Science*, V. 343, N. 6173, P. 868-872.
- Lee, Tae-Ik; Kim, Min Sung; Kim, Taek-Soo. , 2016 "Contact-Free Thermal Expansion Measurement of Very Soft Elastomers Using Digital Image Correlation". *Polymer Testing*, V. 51, P. 181-189.
- Liu, L.; Qi, Z.; Zhu, X. "Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process". *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 71, n. 7, p. 1133-1138, 1999.
- Mark, H. F., 2014. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 15 Volume Set. Wiley.
- Pan, Chi Hsiang. , 2002 "A Simple Method for Determining Linear Thermal Expansion Coefficients of Thin Films". *Journal of Micromechanics and Microengineering*, V. 12, N. 5, P. 548.
- Schreier, Hubert; Orteu, Jean-José; Sutton, Michael A. , 2009 "Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements". Springer Us.
- Sharafi, Soodabeh; Li, Guoqiang., 2015 "A Multiscale Approach for Modeling Actuation Response of Polymeric Artificial Muscles". *Soft Matter*, V. 11, N. 19, P. 3833-3843.
- Stoychev, Georgi V.; Ionov, Leonid., 2016 "Actuating Fibers: Design and Applications". *Acs Applied Materials & interfaces*, V. 8, N. 37, P. 24281-24294.
- Wang, Y. G.; Tong, W. , 2013 "A High Resolution Dic Technique for Measuring Small Thermal Expansion of Film Specimens". *Optics and Lasers in Engineering*, V. 51, N. 1, P. 30-33.
- Wypych, George., 2016 "Handbook of Polymers". Elsevier.
- Yang, Qianxi; Fan, Jizhou; Li, Guoqiang. , 2016 "Artificial Muscles Made of Chiral Two-Way Shape Memory Polymer Fibers". *Applied Physics Letters*, V. 109, N. 18, P. 183701.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE THERMAL BEHAVIOR OF POLYAMIDE MONOFILAMENT USING DIGITAL IMAGE CORRELATION

Sarah Silveira Mendes, smendes@id.uff.br¹

Amanda Ramos Aragão Melo, aramelo@ima.ufrj.br²

Carolina Seixas Moreira, carolina_moreira@id.uff.br¹

Luiz Carlos da Silva Nunes, luizcsn@id.uff.br¹

¹PGMEC-Universidade Federal Fluminense, Laboratório de Opto-Mecânica (LOM) - Departamento de Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria 156, Bloco E, sala 210- Niterói, RJ, Brasil

²Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Av. Horácio Macedo 2030, Centro de Tecnologia- Prédio do Bloco J- Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Abstract. *The aim of this paper is to investigate the thermal expansion of polyamide monofilaments submitted to thermal cycles using Digital Image Correlation (DIC). The thermal cycle consisted in a linear heating from 30°C to 100°C, followed by a cooling, from 100°C to 40°C. Four thermal cycles were performed with each polyamide sample. A heating chamber was designed in order to subject the polyamide specimens to the thermal cycles. During the tests, images of the polyamides were captured every 10 seconds. A Digital Image Correlation software was used to attain the displacement fields. With the displacement fields it was possible to determine the thermal expansions and measure the coefficient of thermal expansion of the polyamides fibers. Tests of Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were performed on the polyamides to characterize the specimens.*

Keywords: *Polyamide, Digital Image Correlation, Thermal expansion.*