

# Obtenção de um revestimento compósito de poliéster-uretana reforçado com alumina pela técnica de deposição por imersão sobre fibras de poliamida 6

## *(Preparation of a composite coating of alumina reinforced polyester urethane by dip coating on polyamide 6 fibers)*

F. A. L. Sánchez<sup>1,2</sup>, F. A. Reifler<sup>2</sup>, F. Clemens<sup>2</sup>, S. C. Amico<sup>3</sup>, C. P. Bergmann<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,

Av. Osvaldo Aranha 99, sala 705C, Porto Alegre, RS 90035-190

<sup>2</sup>EMPA - Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research

<sup>3</sup>Laboratório de Materiais Poliméricos - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

### Resumo

O uso de revestimentos compósitos de matriz polimérica e reforço cerâmico capazes de manter a flexibilidade e a elasticidade das fibras poliméricas, agregando propriedades típicas dos materiais cerâmicos (como ação bactericida ou fotocatalítica, resistência à chama, ao desgaste e à abrasão), tem atraído interesse da indústria têxtil. Baseado na técnica dip coating e usando fibras sintéticas de poliamida como substrato, foram produzidas suspensões de poliéster-uretana com partículas de alumina (tamanho médio de partícula 2,2  $\mu\text{m}$ ) para obtenção de revestimentos uniformes e espessos sobre o material base, poliamida 6. A viscosidade das suspensões foi controlada pela adição de carboximetilcelulose e avaliada por reometria rotacional. A distribuição granulométrica das suspensões também foi determinada. Os parâmetros operacionais do *dip coating*, i.e., velocidade de bobinamento e temperatura dos fornos, foram mantidos constantes em todas as amostras. O processo mostrou viabilidade para deposição uniforme do recobrimento avaliado, com espessura adequada, indicando ser promissor para revestir fibras, agregando propriedades de interesse tecnológico.

**Palavras-chave:** revestimentos compósitos, barbotinas, *dip coating*, alumina, fibras sintéticas.

### Abstract

Ceramic reinforced polymer composite coatings that can retain the flexibility and elasticity of the polymeric fibers, being also able to incorporate the functionality of ceramic materials (e.g. fire, wear, or abrasion resistance, antibacterial performance, photocatalytic effect) are interesting to the processing of textile materials. In this work, polyester-urethane slurries with alumina particles (mean particle size: 2.2  $\mu\text{m}$ ) were developed based on the dip coating technique and using polyamide-6 synthetic fibers as the substrate, seeking to obtain an uniform and thick coating. The viscosity of the slurries was varied using carboxymethylcellulose as a rheological agent and evaluated by rotational rheometry. Particle size distribution of the slurries was also analyzed. The developed process successfully deposited a thick and homogeneous composite coating on the fibers, which has the potential of enhancing the original fiber properties and the technological interest towards this material.

**Keywords:** composite coating, slurries, dip coating, alumina, synthetic fibers.

## INTRODUÇÃO

O uso de materiais compósitos vem crescendo consideravelmente devido, principalmente, à grande diversidade de propriedades que podem ser exploradas a partir da combinação de dois ou mais materiais de natureza distinta. Uma alternativa para modificar as propriedades de fibras sintéticas que compõem um tecido sem comprometer sua funcionalidade original é revesti-las com um sistema compósito de partículas cerâmicas, distribuídas homogêneas em uma matriz polimérica [1-4].

Fibras poliméricas sintéticas revestidas com partículas cerâmicas podem combinar as características positivas de

ambos os materiais, isto é, conservam a flexibilidade e a elasticidade intrínseca destes polímeros e podem agregar propriedades vantajosas típicas dos materiais cerâmicos, como a resistência à abrasão, ao desgaste, à chama, ou mesmo a ação bactericida e/ou fotocatalítica [5, 6].

Uma das técnicas de deposição para se formar camadas homogêneas de um determinado material, inicialmente em suspensão ou no estado líquido, sobre uma dada superfície, é a técnica do *dip coating*, na qual ocorre a imersão de um corpo em um líquido (ou suspensão, barbotina) e, quando removido, o corpo terá sua superfície revestida pela suspensão. Este processo pode ser contínuo (i.e. para fibras) ou descontínuo para peças com formatos variados [7-



todas as amostras foi 0,4 m/min e, como substrato, utilizou-se monofilamentos de poliamida 6 (nylon 6) da Nexis, com diâmetro 0,4 mm.

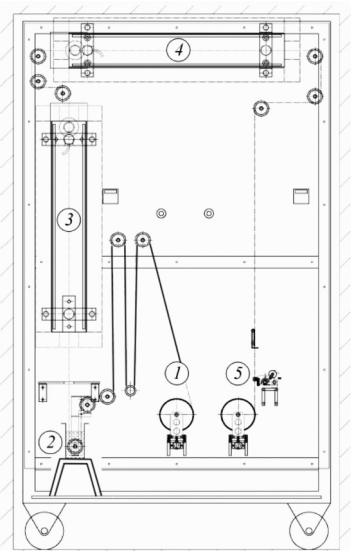


Figura 1: Equipamento para *dip coating* de fibras feito sob medida: (1) bobina com substrato, (2) barbotina, (3) forno de secagem, (4) forno de cura, (5) bobina de recolhimento. Largura total: 100 cm; altura total: 180 cm.

[Figure 1: Custom built fiber dip coating machine. The monofilament passes from the pure fiber bobbin (1) through the slurry (2), the drying oven (3) and the curing oven (4) to the winding bobbin (5). Overall width: 100 cm; overall height: 180 cm.]

Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto à espessura com um microscópio óptico Leica Wild M3Z Kombistereio e micrômetro digital acoplado o que serviu também para avaliar a uniformidade do substrato formado sobre as fibras. Um microscópio eletrônico de varredura (AMRAY 3200C modo ECO-SEM), operando a baixo vácuo (150 mTorr) foi empregado para se avaliar a morfologia superficial das fibras, tanto da secção longitudinal como da transversal.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Preparo da barbotina

A Fig. 2 apresenta a distribuição de tamanho das partículas da barbotina em função do método de cominuição e da intensidade de agitação mecânica impingida no preparo da barbotina de alumina. A agitação mecânica de baixa velocidade (1000 rpm) não homogeneizou adequadamente a barbotina mostrando uma curva com uma tendência bimodal e picos muito largos, indicando a presença de aglomerados.

A mistura em moinho de bolas resultou em uma homogeneização mais eficiente, com a presença de uma curva bimodal bem definida, porém, mais larga que a curva da distribuição granulométrica da barbotina preparada com agitação mecânica de alta velocidade (10.000 rpm).

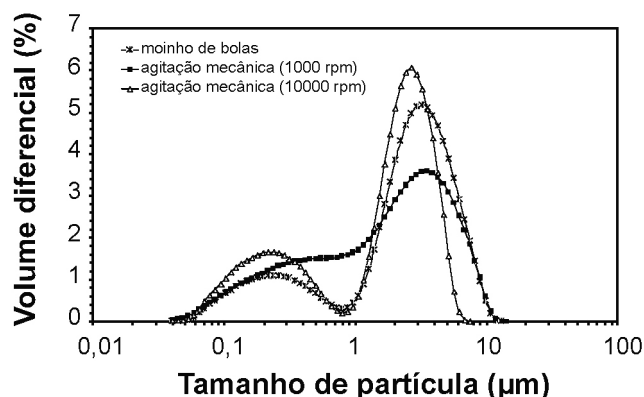


Figura 2: Distribuição de tamanho de partículas para as barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura (moinho de bolas e agitação mecânica).

[Figure 2: Particle size distribution for the slurries prepared via different mixture methods (ball milling and mechanical stirring).]

Esta última condição foi escolhida, então, como padrão no preparo das barbotinas.

O primeiro pico da distribuição do tipo bimodal das curvas da Fig. 2, referente ao tamanho médio de aproximadamente  $0,20 \mu\text{m}$  é, provavelmente, devido à presença discreta de pequenas colônias de partículas de alumina inseridas na matriz polimérica de PEU.

A viscosidade das barbotinas investigadas não variou significativamente com as condições de preparo. De fato, os gráficos da Fig. 3, que apresenta a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, mostram comportamento bastante similar nos valores de viscosidade para as diferentes amostras.

As Figs. 4 e 5 apresentam, respectivamente, a distribuição do tamanho de partículas e a viscosidade, comparando a barbotina com a dispersão de PEU e a solução contendo apenas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e surfactante, após agitação padrão. Os resultados permitem estimar que a distribuição de tamanho de partículas da barbotina é influenciada preponderantemente pela suspensão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e surfactante. Assim, a influência da suspensão de PEU no tamanho médio de partícula da

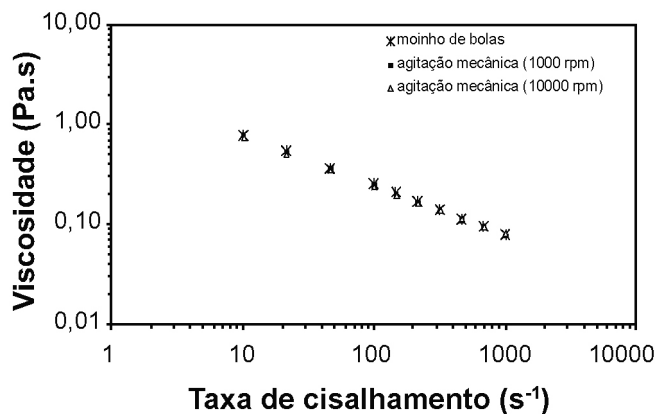


Figura 3: Viscosidade das barbotinas preparadas por diferentes métodos de mistura.

[Figure 3: Viscosity of the slurries prepared via different mixture methods.]

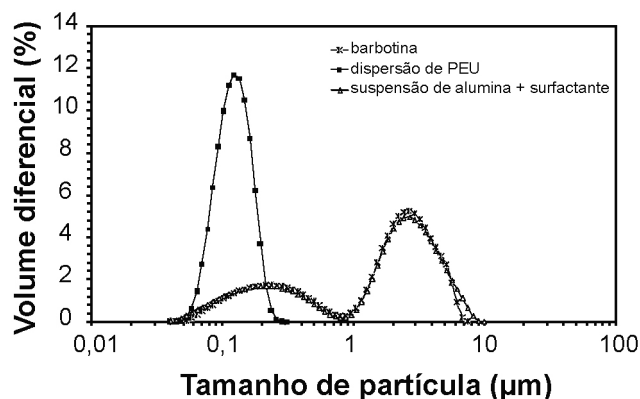


Figura 4: Distribuição de tamanho de partículas para a barbotina, a dispersão de PEU e a suspensão de alumina em água com o surfactante.

[Figure 4: Particle size distribution of the slurry, the PEU dispersion and the alumina suspension in water with surfactant.]

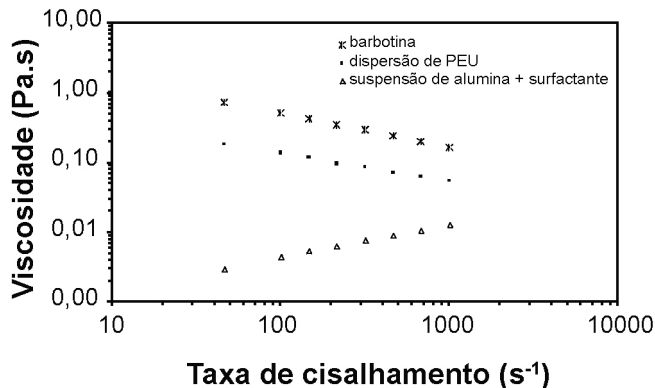


Figura 5: Viscosidade da barbotina, da dispersão de PEU e da suspensão de alumina em água com o surfactante.

[Figure 5: Viscosity of the slurry, the PEU dispersion and the alumina suspension in water with surfactant.]

barbotina pode ser considerada desprezível. De fato, a distribuição granulométrica da suspensão de PEU após agitação padrão apresenta um grande volume diferencial em torno de  $0,12 \mu\text{m}$ , que corresponde, provavelmente, a agregados de monômeros de éster-uretana, os quais não são observados após a incorporação e a mistura na formação da barbotina. Ou seja, durante a preparação da barbotina, ocorreria, portanto, a desagregação desses monômeros.

A suspensão de alumina em água mostra um segundo pico mais largo que o correspondente ao da barbotina, indicando que ocorre uma possível aglomeração e sedimentação do pó cerâmico na água. Na barbotina, a distribuição é mais estreita devido à presença da dispersão polimérica que evitaria a sedimentação e a aglomeração das partículas cerâmicas. Com relação às características reológicas, tanto a dispersão de PEU quando a barbotina apresentam um comportamento não-Newtoniano do tipo pseudoplástico, isto é, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Já a suspensão de alumina em água com o surfactante apresenta um comportamento não-Newtoniano discreto do tipo dilatante, ou seja, há um leve aumento da viscosidade

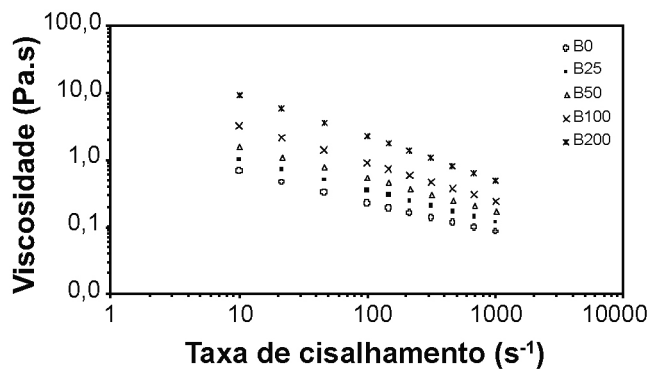


Figura 6: Viscosidade das barbotinas preparadas com aumento de 25, 50, 100 e 200% do teor de CMC em peso (B25, B50, B100 e B200 respectivamente) em relação à composição padrão (B0).

[Figure 6: Viscosity of the slurries prepared with 25, 50, 100 and 200% CMC weight content (B25, B50, B100 e B200 respectively) in comparison with the standard composition (B0).]

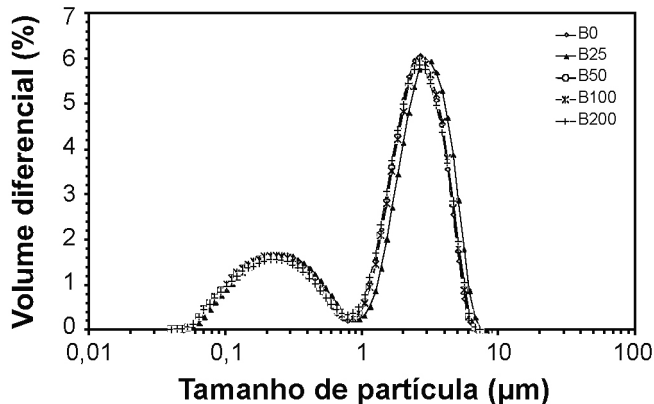


Figura 7: Distribuição do tamanho de partículas das barbotinas preparadas com aumento de 25, 50, 100 e 200% de CMC em peso (B25, B50, B100 e B200 respectivamente) em relação à composição padrão (B0).

[Figure 7: Particle size distribution of the slurries prepared with 25, 50, 100 and 200% CMC weight content increase (B25, B50, B100 e B200 respectively) in comparison with the standard composition (B0).]

com a tensão aplicada.

É interessante observar o efeito do agente espessante CMC no comportamento reológico da barbotina (Fig. 6). O incremento da quantidade de CMC na barbotina e a respectiva diminuição do teor de água acarretam um aumento da viscosidade, preservando, porém, o comportamento não-Newtoniano do tipo pseudoplástico da barbotina. Por outro lado, o aumento do teor de CMC na barbotina praticamente não tem influência nos valores e na forma (bimodal) de distribuição de tamanho de partículas resultante (Fig. 7).

#### Dip coating

A Fig. 8 apresenta a variação da espessura dos revestimentos obtidos em função da viscosidade da barbotina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que variou de acordo com a quantidade de CMC adicionado. Para a comparação, escolheu-se a taxa de cisalhamento de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Pode-se verificar que a espessura



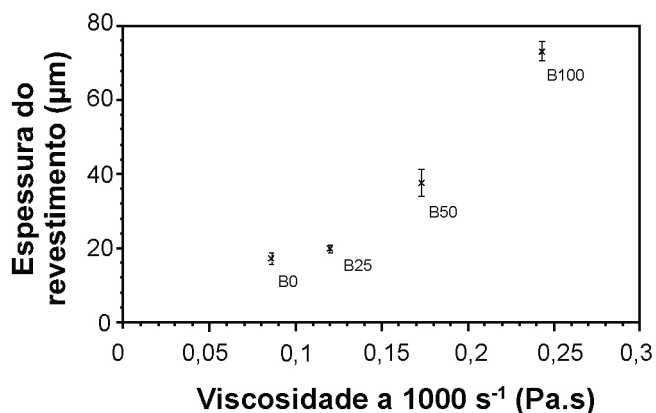


Figura 8: Variação da espessura do revestimento em função da viscosidade das barbotinas com diferentes teores de CMC na formulação.

[Figure 8: Variation of the coating thickness with the viscosity of the slurries prepared with different CMC weight content in the composition.]

de camada do revestimento aumentou com o teor de CMC na barbotina no intervalo investigado. A espessura das fibras recobertas com a barbotina denominada B200 apresentou-se significativamente irregular, impossibilitando a definição de um valor representativo para esta análise.

As micrografias obtidas por MEV apresentadas nas Figs. 9 (vista da superfície longitudinal) e 10 (secção transversal) permitem analisar os aspectos morfológicos das fibras sem revestimento (Figs. 9a e 10a) e das fibras com revestimentos de espessura crescente: 17,1 µm (Figs. 9b e 10b); 19,8 µm (Figs. 9c e 10c); 37,6 µm (Figs. 9d e 10d) e 73,1 µm (Figs. 9e e 10e). As fibras revestidas com a barbotina B200, as quais não tiveram seu revestimento mensurado, apresentam uma superfície irregular. Tal fato pode ser atribuído a uma viscosidade excessiva da barbotina, o que impossibilita o seu adequado processamento pela técnica selecionada e para os parâmetros de operação adotados (Figs. 9f e 10f).

É interessante observar que as fibras revestidas com

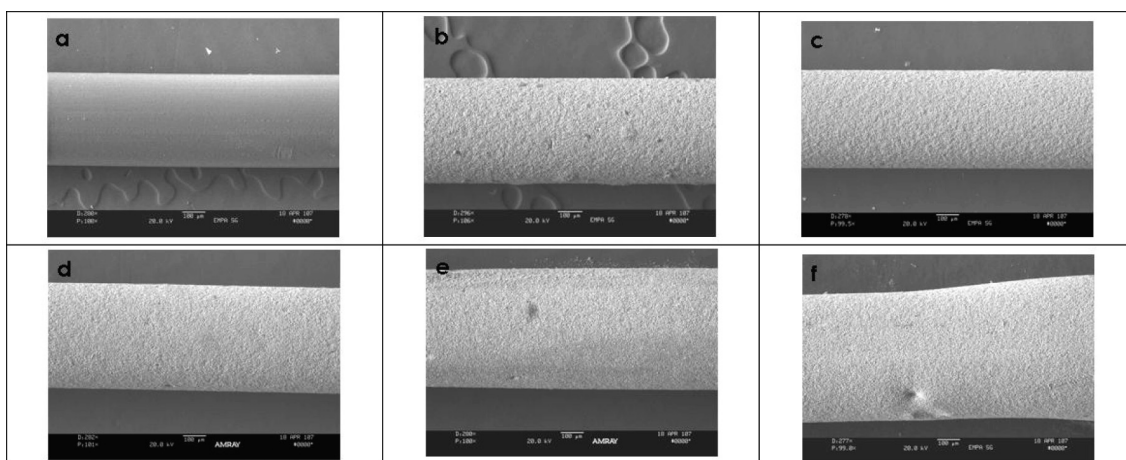


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção longitudinal das fibras de PA-6 pura (a), e recobertas com a barbotina de composição B0 (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f).

[Figure 9: SEM micrographs of the longitudinal view of the PA-6 fibers as received (a), and coated with the slurry composition B0 (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) and B200 (f).]

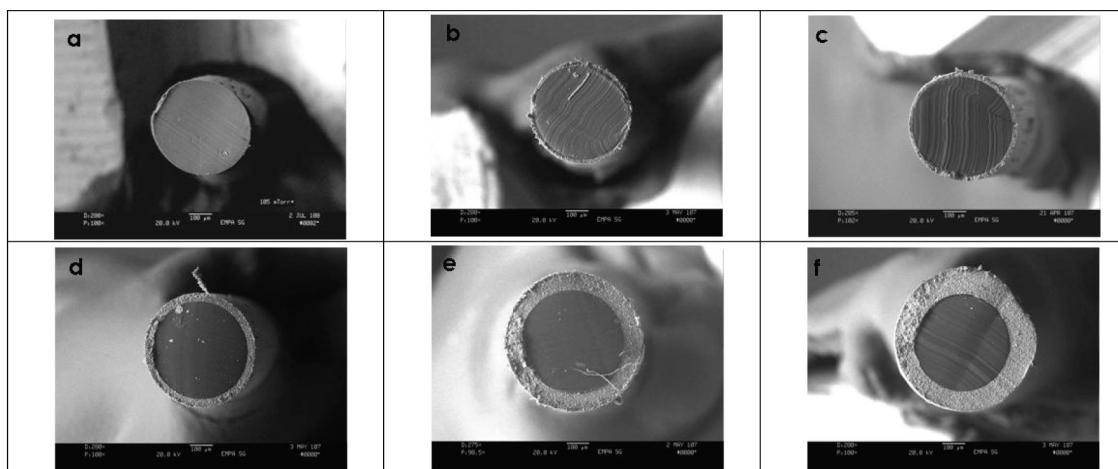


Figura 10: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das fibras de PA-6 pura (a), e recobertas com a barbotina de composição B0 (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) e B200 (f).

[Figure 10: SEM micrographs of the cross-sectional view of the PA-6 fibers as received (a) and coated with the slurry composition B0 (b), B25 (c), B50 (d), B100 (e) and B200 (f).]

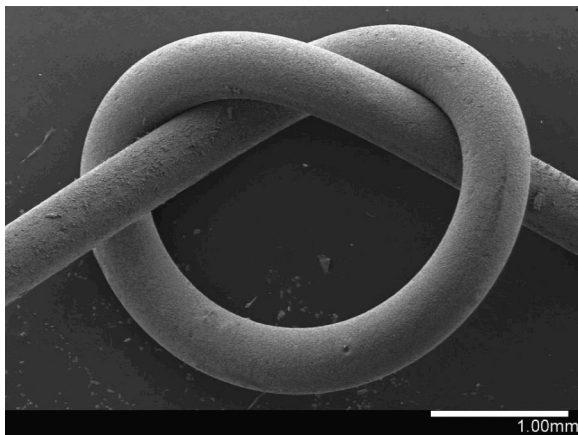


Figura 11: Fibra de poliamida 6 revestida com PEU+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flexionada formando um nó.

[Figure 11: Polyamide 6 fiber coated with PEU+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tied in a knot.]

PEU+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mantiveram a flexibilidade intrínseca das fibras de poliamida 6. A Fig. 11 mostra a fibra revestida com a barbotina B50 que foi flexionada formando um nó, sem, no entanto, apresentar evidências de descontinuidade no revestimento.

## CONCLUSÕES

Foi possível obter um revestimento compósito de PEU (poliéster uretana) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre fibras de poliamida 6 utilizando a técnica de *dip coating* contínua. Os revestimentos obtidos mostraram-se bastante dependentes das características reológicas da barbotina PEU+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada.

As melhores características da barbotina em termos da distribuição de tamanho de partículas e da viscosidade foram obtidas quando se utilizou agitação mecânica de alta velocidade (10.000 rpm). O comportamento reológico da barbotina foi determinado preponderantemente pela suspensão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto a dispersão de PEU utilizada na formulação mostrou um efeito menor. O incremento do teor de CMC nas barbotinas ocasionou um considerável aumento da viscosidade das mesmas, que refletiu diretamente na espessura dos revestimentos obtidos. Constatou-se também um limite de viscosidade (aproximadamente 0,25 Pa.s a 1000 s<sup>-1</sup>) para se obter um revestimento homogêneo e espesso a uma velocidade de bobinamento constante de 0,4 m/min.

As fibras de poliamida 6 revestidas com compósito PEU+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foram obtidas neste trabalho combinam a flexibilidade do polímero com as características próprias das partículas cerâmicas, o que lhes confere um promissor

potencial de aplicação tecnológico, para sistemas que requerem as propriedades de flexibilidade e leveza da fibra sintética com reforço e funcionalidade de partículas cerâmicas.

## REFERÊNCIAS

- [1] F. Kern, R. Gadow, Surf. Coat. Tech. **80** (2004) 533.
- [2] F. Kern, R. Gadow, Surf. Coat. Tech. **151** (2002) 418.
- [3] R. Gadow, K. Niessen, Ceram. Eng. Sci. Proc. **23** (2002) 277.
- [4] K. Niessen, R. Gadow, Ceram. Trans. **129** (2002) 137.
- [5] K. Varga, F. A. Reifler, F. Clemens, 37<sup>th</sup> Int. Symp. Novelties in Textiles, Ljubljana, Eslovênia (2006).
- [6] F. A. L. Sánchez, F. A. Reifler, F. Clemens, C. P. Bergmann, NanoEurope Fair & Conf., St. Gallen, Suíça (2007).
- [7] E. D. Cohen, E. B. Guttoff, Encyclopedia of Polymer Science and Technology - Coating Methods, Survey, Ed. John Wiley & Sons, Inc. **1** (2002) 635.
- [8] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, Thin Solid Films **201** (1991) 97.
- [9] H. Schmidt, M. Mennig, Wet Coating Technologies for Glass. Disponível em <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>. Acesso em 01/12/2008.
- [10] L. Zhifeng, J. Zhengguo, L. Wei, L. Xiaoxin, J. Sol-Gel Sci. Tech. **40** (2006) 25.
- [11] L. Tuantuan, L. Junhee, K. Takayuki, A. Hideki, J. Mater. Sci.: Materials in Medicine **7** (1996) 355.
- [12] K. Kajihara, K. Nakanishi, J. Mater. Res. **6** (2001) 58.
- [13] A. C. L. A. Paiva, A. C. F. M. Costa, L. G. F. Vieira, H. L. Lira, A. M. D. Leite, R. H. G. A. Kiminami, D. F. Maia, Anais do 17<sup>o</sup> CBECIMAT, Foz do Iguaçu, PR (2006) 1424.
- [14] C. Falamaki, M. Naimi, A. Aghaie, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 949.
- [15] Y. I. Song, G. Y. Kim, H. K. Choi, H. J. Jeong, K. K. Kim, Y. Cheol-Min, S. C. Lim, K. H. An, K. T. Jung, T. Y. Lee, Chem. Vap. Deposition **12** (2006) 94.
- [16] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. Heer, Science **297** (2002) 787.
- [17] R. D. dos Anjos, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, Cerâmica **51**, 318 (2005) 173.
- [18] A. Tsetsekou, C. Agrarotis, A. Miliias, J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001) 363.
- [19] F. J. Liu, K. S. Chou, Ceram. Int. **26** (2000) 159.
- [20] C. A. Gutiérrez, R. Moreno, Mater. Res. Bull. **36** (2001) 2059.
- [21] K. S. Chou, J. L. Lee, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1622.
- [22] D. Quéré, Ann. Rev. Fluid Mechanics **31** (1999) 347. (Rec. 02/12/2008, ac. 13/02/2009)