

MODIFICAÇÃO DA ADESIVIDADE DE FIBRAS DE *p*-ARAMIDA ATRAVÉS DE TRATAMENTO SUPERFICIAL A PLASMA¹

Samuel Victorino Oliveira da Silva²
Marcia Parente Melo da Costa³
Mauro Glória Gaiotte⁴
Renata Antoun Simão⁵
Fernando Luiz Bastian⁶

Resumo

O tratamento superficial por plasma em temperatura ambiente foi utilizado para tratar fibras de *p*-aramida. O principal objetivo foi a melhoria nas propriedades adesivas das fibras à resina epóxi, através de modificações químicas e físicas da superfície. Três diferentes potências de radiofrequência (RF) foram utilizadas: 45, 60 e 90 W, com intervalo de tratamento de 15 min. A adesividade nos compósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e as propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaio de tração. Os resultados mostraram que o aumento da potência teve influencia na resistência à fratura, mantendo inalterado o módulo de Young e a deformação máxima. Estes resultados apresentaram uma melhoria quanto a adesividade pelo tratamento por plasma.

Palavras-chave: *p*-aramida; Resina epóxi; Tratamento por plasma; Adesividade.

MODIFICATION OF *p*-ARAMID FIBERS ADHESIVENESS BY PLASMA SURFACE TREATMENT

Abstract

Plasma surface treatment at room-temperature was used on *p*-aramid fibers. The main goal was improving the adhesiveness of the fiber to the epoxy matrix, by changing the chemical and physical surface of the fibers. Three different radio frequencies (RF) were used: 45, 60 and 90 W, with an interval of 15 min treatment. The adhesiveness was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). In order to check the increasing of adhesiveness, it was made the tensile test. The results showed that with the increased radio frequency power, the ultimate strength was gradually increased, while the Young modulus and the strain the tensile specimen can undergo have no significant changes, what is a good indicative of improved adhesiveness.

Key words: *p*-aramid; Epoxy; Plasma surface treatment; Adhesiveness.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Engenharia e de Materiais. COPPE/UFRJ/RJ

³ Doutora. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Engenharia e de Materiais. COPPE/UFRJ/RJ. Email: marciaparente@metalmat.ufrj.br

⁴ Engenheiro de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Engenharia e de Materiais. COPPE/UFRJ/RJ.

⁵ Doutora em Ciências de Materiais. Professor da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Engenharia e de Materiais. COPPE/UFRJ/RJ. Email: renata@metamat.ufrj.br

⁶ Doutor em Ciências de Materiais. Professor da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Engenharia e de Materiais. COPPE/UFRJ/RJ. Email: fbastian@metalmat.ufrj.br

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento cada vez maior em pesquisas que conduzam a um melhor desempenho de energia e conservação de recursos torna-se cada vez mais um papel fundamental em todas as aplicações, tornando o grupo de materiais compósitos (fibra e plástico) (FRP) de uma importância de alto potencial em muitas aplicações industriais. Materiais compósitos surgiram no mercado para atender as necessidades de diversos segmentos industriais, com o objetivo de se obter determinadas vantagens em relação aos chamados materiais de engenharia convencionais. A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras cerâmicas ou poliméricas de alto módulo elástico e resistência mecânica, permitiu a produção de novos compósitos com um grupo de propriedades específicas (por unidade de peso) superiores ao aço, alumínio e outros. Esses compósitos apresentam, em geral, altas razões módulo/peso e resistência/peso superiores à de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos ^(1,2).

Fibra de aramida (Kevlar 49) foi a fibra empregada como reforço neste trabalho, sendo utilizada especialmente em serviços de reforço estrutural. Os compósitos de Kevlar estão sendo cada vez mais utilizados nas indústrias automotiva e aeroespacial. A fibra de aramida, fibra orgânica, da família dos polímeros, possui uma cadeia molecular excepcionalmente rígida, composta de poliamidas aromáticas, de baixa densidade, sendo atraente por combinar rigidez, alta resistência à tração, a impactos, elevada deformação e com estabilidade térmica diferenciada para temperaturas que variam de -40 a 130°C, entretanto, estas fibras possuem uma fraca adesão com a matriz ⁽³⁻⁵⁾.

Compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas têm sido amplamente utilizados pela indústria para obter materiais com melhores propriedades mecânicas e aplicações. Entre as resinas, a resina epóxi (EP) tem sido utilizada na fabricação de compósitos de alta *performance* em muitos segmentos industriais tais como materiais de estrutura aeroespacial, materiais laminados eletrônicos e materiais de isolamento, devido à sua excelente aderência mecânica e características de isolamento ^(6,7). A resina epoxídica é amplamente utilizada na confecção de compósitos estruturais devido às suas características como resistência química e térmica além da sua característica adesiva conferindo estabilidade dimensional ao material ⁽⁸⁾.

Portanto, para alcançar este objetivo a técnica de tratamento por plasma foi aplicado na superfície das fibras de aramida causando alterações físicas e químicas e assim, aumentando a adesão fibra/matriz do compósito.

A tecnologia do tratamento por plasma a frio (*cold plasma*) tornou-se cada vez mais popular por oferecer inúmeras vantagens sobre os processos químicos convencionais. Modificação da superfície por plasma não requer o uso de água e produtos químicos, resultando em um processo altamente econômico e tendo a vantagem de ser considerado como uma tecnologia ambientalmente benigna, sem formação de resíduo químico. O mecanismo de adesão interfacial e a influência do processamento por plasma sobre as fibras de aramida pode aumentar consideravelmente o desempenho mecânico dos compósitos fibra/resina epóxi ⁽⁹⁾.

Neste trabalho, materiais compósitos foram produzidos a partir de fibras de aramida e resina epóxi com o objetivo de melhoria das propriedades mecânicas do material.

As modificações ocorridas nos compósitos obtidos a partir de fibras tratadas e não tratadas por plasma foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e as propriedades mecânicas avaliadas pelo ensaio de resistência à tração.

2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho estão detalhados na Tabela 1.

Especificação	Fibra de aramida (Kevlar 49 [®])	Resina epóxi
Fornecedor	DuPont	Huntsman
Nome comercial	Kevlar 49	Araldite [®] GY282 + Aradur [®] 14 BD
Densidade (g/cm ³)	1,44	1,11 – 1,40
Módulo de Young (MPa)	112400	-
Elongação de Fratura (%)	2,40	-

2.2 Tratamento Superficial das Fibras

As fibras de *p*-aramida foram tratadas num reator de plasma indutivo desenvolvido no próprio Laboratório de Superfície e Filmes Finos, especificamente para tratamento em fibras (Figura 1).

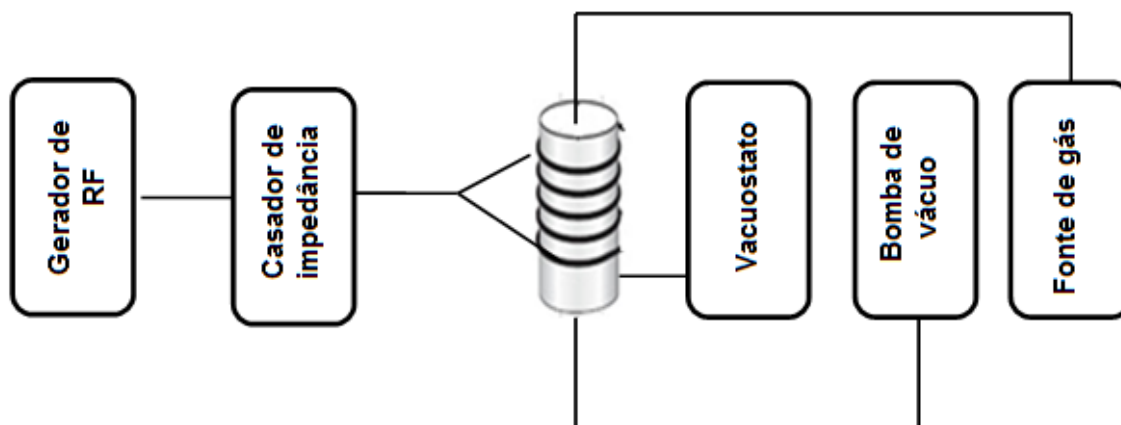


Figura 1. Esquema simplificado do reator por plasma.

A fibra foi submetida ao tratamento por plasma como recebida (Figura 2) durante 15 min com uma pressão de aproximadamente $2,5 \times 10^{-1}$ mbar e os valores de potência utilizada variaram de 45 a 90 W.

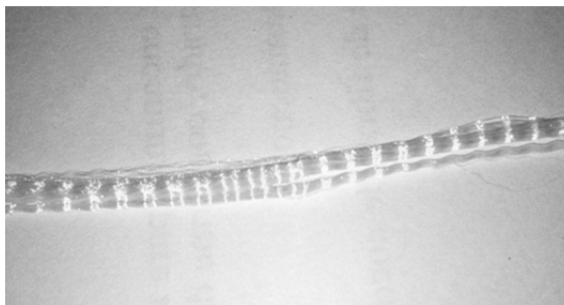


Figura 2. Feixe de fibras de *p*-aramida (Kevlar) como recebida

A adesividade entre as fibras e a resina epóxi dos compósitos resultantes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (SEM), em equipamento *Jeol JSM 6460LV*, com voltagem de operação de 15 kV e 20 kV. Os corpos de prova (CP) foram mantidos por um período de 3 minutos em nitrogênio líquido, fraturados e recobertos por uma fina camada de ouro. Todas as imagens foram obtidas utilizando elétrons secundários, oriundos do material analisado.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados na máquina de ensaio universal EMIC DL 10000[®], com carga de 10 kN e taxa de deformação de 2 mm/min em temperatura ambiente (23,8°C e 58% de umidade relativa) conforme a norma ASTM 638 II. Foram confeccionados 36 corpos de prova, sendo 6 em cada condição: resina epóxi pura, resina epóxi com fibra tratada e não tratada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A adesividade entre as fibras tratadas e não tratadas com diferentes potências é observada na Figura 3. Foi observado que a superfície da fibra de *p*-aramida sem tratamento é extremamente lisa, dificultando o ancoramento mecânico, não sendo capaz de promover transferência de esforços entre os componentes do compósito, como mostrado na Figura 3(a). As fibras tem diâmetro de aproximadamente 10 μ m. Por outro lado, as micrografias apresentadas na Figura 3 (b) a (d) mostraram significativas evidências de aumento da adesividade superficial entre a fibra e a resina após tratamento por plasma, já que se observa a total degradação das fibras após os ensaios de tração. Observa-se que, quanto maior a potência aplicada, as fibras tratadas com plasma aderem mais fortemente à resina. Após o ensaio de tração, a parte mais externa da fibra fica aderida à resina, é verificado uma desestruturação das fibras após o ensaio, na forma de fibrilas muito finas de diâmetro menores que 1 μ m. O bombardeamento com o plasma modifica a superfície das fibras incorporando grupos ativos na superfície da fibra de Kevlar e aumentando a rugosidade superficial. Ambos os fatores proporcionaram um aumento da aderência entre a fibra e a matriz. O desempenho dos compósitos foi significativamente maior após o Kevlar ter sido bombardeado com plasma em uma potência de 90 W, a presença de fibrilas indica a maior dificuldade com que estas fibras foram arrancadas corroborando maior adesividade neste compósito (Figura3(d)).

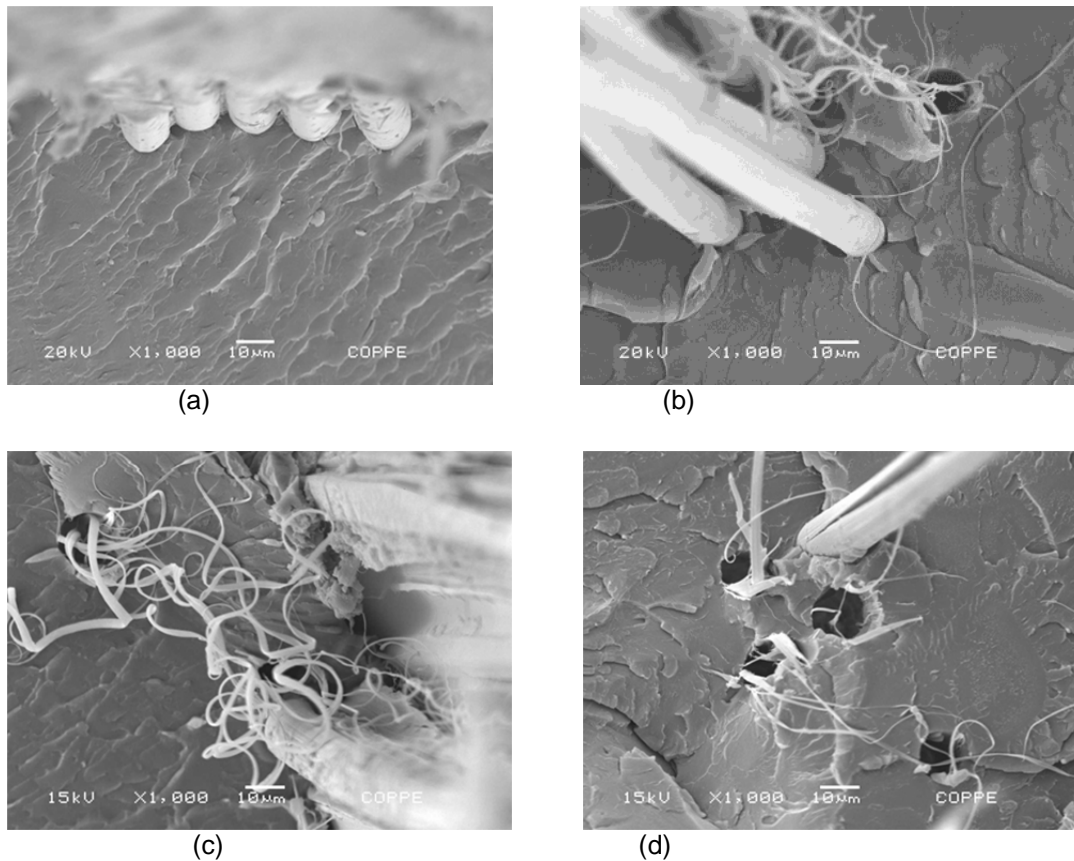


Figura 3. Micrografias de SEM das fibras de *p*-aramida na matriz de resina epóxi: (a) sem tratamento; (b) com tratamento a 45W; (c) com tratamento a 60W; (d) com tratamento a 90W.

3.2 Propriedade Mecânica: Ensaio de Tração

O tratamento por plasma realizado nas fibras de *p*-aramida (Kevlar) em diferentes potências proporcionou um aumento no módulo elástico de todos os materiais. No ensaio de tração, pôde ser avaliada a resistência à fratura dos diferentes compósitos e suas respectivas potências (45W; 60W e 90W).

Os resultados da tensão na ruptura (Mpa) *versus* os compósitos tratados e não tratados estão apresentados na Figura 4.

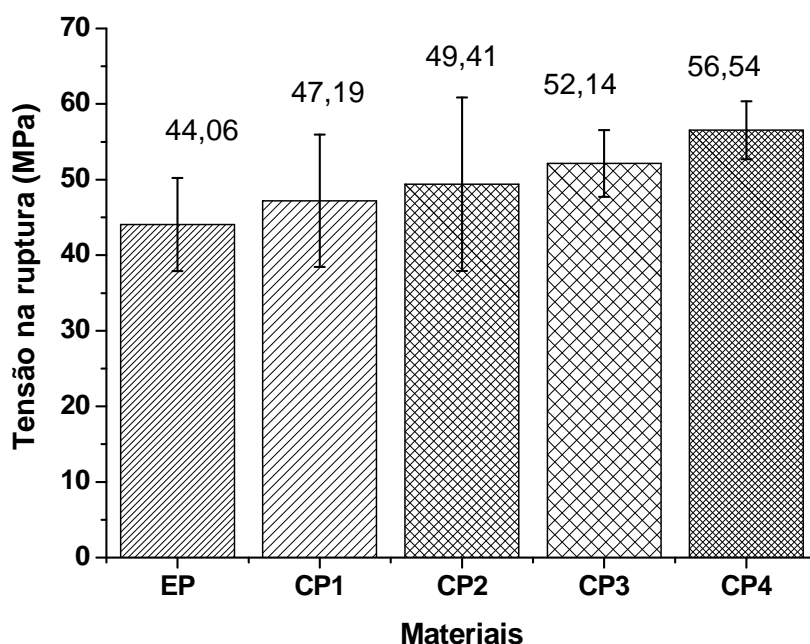


Figura 4. Tensão na ruptura *versus* materiais: EP(resina epóxi); CP1 (resina+fibra sem tratamento); CP2(resina+fibra tratada a 45W); CP3(resina+fibra tratada a 60W); CP4 (resina+fibra tratada a 90W).

Foi verificado um aumento na resistência à fratura em todos os compósitos em relação ao compósito com a fibra não tratada, porém os compósitos com as fibras tratadas sob a potência de 90 W obtiveram um aumento de aproximadamente 20% em relação aos demais compósitos. Na Tabela 1 estão expostos os valores percentuais comparativos em relação ao compósito com a fibra não tratada, no qual este obteve um decréscimo em relação ao compósito de melhor resultado na tensão de ruptura.

Tabela 1. Valores da tensão de ruptura dos materiais

Materiais	Tensão na ruptura (%)
CP1	4,7
CP2	10,5
CP3	11,0
CP4	16,5

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a propriedade de adesividade da fibra de aramida (Kevlar) tratadas superficialmente por plasma usando diferentes potências. A partir dos resultados foi possível concluir que:

1. O tratamento superficial por plasma é um método eficiente na modificação de propriedades físico-químicas e tribológicas devido às suas principais vantagens em relação aos métodos puramente químicos, pois apresenta menor gasto de material, maior facilidade de controle do processo, menos etapas a serem executada e menor desprendimento de gases poluentes.

2. Através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi constatada a eficiência do tratamento por plasma, promovendo uma modificação superficial, na qual foi evidenciada uma melhor adesão entre a resina epóxi e a fibra.
3. O resultado obtido através da tensão de ruptura (Mpa) foi possível comprovar a eficiência do tratamento por plasma na fibra de *p*-aramida (Kevlar) obtendo um compósito com melhorias significativas de aproximadamente 20% de resistência à fratura.

REFERÊNCIAS

- 1 FREIRE, E.; MONTEIRO, E.E.C.; CYRINO, J.C.R. Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 4, n. 2, p. 25-32, Jul-Set. 1994
- 2 SANTOS, A. M. Estudo de compósitos híbridos de polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicação em engenharia. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Setor Tecnologia)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006
- 3 GUO, F. *et al.* Effect of plasma treatment of Kevlar fabric on the tribological behavior of Kevlar fabric/phenolic composites. *Tribology International*, v. 42, n. 2, p. 243 – 249, 2009.
- 4 GARCIA, J. M. High-Performance Aromatic Polyamides. *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 623-686, 2010.
- 5 FIBRA De KEVLAR® *only by* DuPont. Disponível em:<<http://www.rogertec.com.br/Produtos/kevlar.pdf> Fax consulta nº 464
- 6 WANG, X. *et al.* Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substitued organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, p. 164 – 170, 2011.
- 7 PIHTILI, H. An experimental investigation of wear of glass fibre–epoxy resin and glass fibre–polyester resin composite materials. *European Polymer Journal*, v. 45, p. 149–154, 2009.
- 8 VAN OOIJ, W. J.; LUO, S.; DATTA, S. Surface Modification of Textile Fibers and Cords by Plasma Polymerization, v. 4, n. 1, p. 33 - 35, 1999.
- 9 MORENT, R. *et al.* Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, n. 14, p. 3427–3449, 2008.