

# ESTUDO DAS PROPRIEDADE MECÂNICAS DOS TECIDOS HÍBRIDOS DE KEVLAR E FIBRA DE CARBONO EM MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DEGRADADAS PELO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO MOLHADO

M.C Campos<sup>1</sup>; C.A Soufen<sup>2</sup>; D. Scapin<sup>1</sup>; E. Marques<sup>1</sup>; H. Morales<sup>1</sup>; L. Terrabuio<sup>1</sup>

1- Faculdade de Tecnologia de Jahu – Prefeito Octavio Celso Pacheco de Almeida Prado  
Rua Frei Galvão, s/n - Jd. Pedro Ometto CEP: 17212-599 – Jahu- SP – Brasil  
Telefone: (14) 36228280 – Email: [marcelo.campos13@fatec.sp.gov.br](mailto:marcelo.campos13@fatec.sp.gov.br)

2- Departamento de engenharia mecânica – UNESP – FEB  
Rua: Avenida Engenheiro Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01, CEP: 17033-360  
Telefone: (14) 31036109

**RESUMO:** O desenvolvimento de novos materiais cresce rapidamente e como consequência a busca por melhores propriedades torna-se uma constante. O presente estudo aplicou a degradação molhada através de uma solução de ácido nítrico e água deionizada, com concentração, temperatura e tempo preestabelecidos com o objetivo de melhorar a adesão matriz reforço. Posteriores ao tratamento, esses tecidos foram laminados com uma matriz epóxi através do processo de infusão a vácuo. Para estudarmos as propriedades mecânicas foi confeccionado um laminado de compósito polimérico semelhante ao anterior, porém sem a degradação, sendo extraído de ambos os corpos de prova necessários para os ensaios. Juntamente a caracterização por MEV, constatou-se que a degradação não atuou de forma positiva no tecido híbrido do laminado, pois serviu para facilitar o escorregamento da matriz. A importância deste estudo reside em não aplicar do processo de degradação para tecidos híbridos que contenham kevlar em sua composição.

**PALAVRAS-CHAVE:** degradação, oxidação, compósitos.

**ABSTRACT:** The development of new materials is growing rapidly and as a result the search for better properties becomes a constant. This study applied wet degradation by a nitric acid solution and deionized water, concentration, temperature and time preset for the purpose of improving the adhesion reinforcing matrix. After the treatment, the tissues were laminated with an epoxy matrix through the vacuum infusion process. To study the mechanical properties was made of a laminated polymeric composite similar to the above, but without the degradation, being extracted from both specimens needed for the tests. Along characterization by SEM, it was found that the degradation did not act positively in the hybrid fabric of the laminate, since it served to facilitate sliding of the array. The importance of this study lies in the non-application of the degradation process in hybrid tissues containing Kevlar in its composition.

**KEYWORDS:** degradation, oxidation, composites.

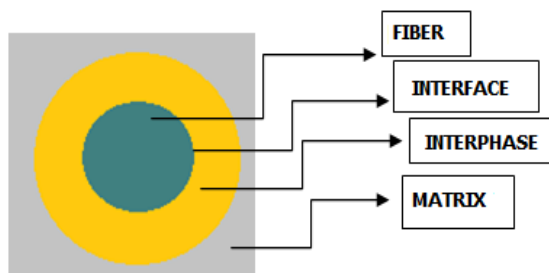
## 1. INTRODUÇÃO.

Os tecidos híbridos de fibra de carbono e kevlar são usados como reforço estrutural em compósitos poliméricos. A fibra de carbono diverge de outros tecidos, por sua elevada resistência mecânica, elevado módulo de

elasticidade, baixa densidade e boa resistência química. Analisando o tecido híbrido, observa-se que pode haver em determinados casos pouca identidade com certas matrizes poliméricas, menor aderência da interface, e

adesão reforço/ matriz, fator determinante para a obtenção de melhores propriedades mecânicas com sucesso nas mais diversas aplicações [1]. Entende-se que a adesão entre o reforço e a matriz está condicionado a cinco mecanismos que interferem diretamente na qualidade do compósito: adsorção/molhamento, interdifusão, atração eletrostática, ligação química e aderência mecânica.

Frequentemente, as interações físicas e químicas entre o reforço e a matriz produz, um gradiente estrutural [1-3]. A região interfacial, responsável pela adesão, é chamada interfase [4]. A Figura 1, mostra esquematicamente o conceito de interfase e interface.



**Figura 1.** Diagrama esquemático mostrando as regiões de interface.

Quando a interface reforço/ matriz tem melhor resistência, aumenta-se a integridade do material compósito e como consequência existe uma melhora na transferência das possíveis tensões de carregamentos, por conseguinte o reforço pode ser submetido a diversos tipos de tratamento antes de ser transido com a matriz, seguidamente estruturando o material compósito polimérico [2].

Os processos de tratamento superficial das fibras poliméricas, são variados, podendo ser através de métodos químicos, pela ação de substâncias oxidantes, oxidação eletroquímica ou anódica, e métodos utilizando tratamentos térmicos. As metodologias oxidativas podem ser melhores agrupadas em oxidação por gases a seco, englobando “*etching*” (corrosão), por plasma de gases oxidantes e oxidação úmida, realizada quimicamente ou eletroliticamente.

De outra maneira os tratamentos oxidativos podem incluir algumas deposições e formas ativas na fibra de carbono, sendo uma opção eficaz para a formação de *wiskers*.

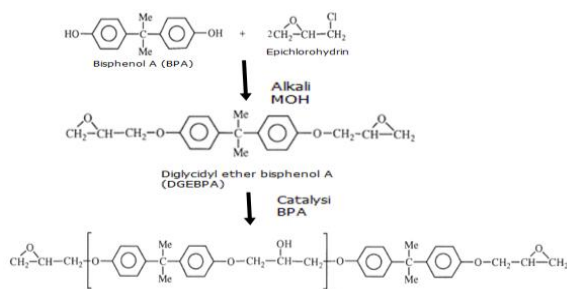
A polimerização por plasma ou aplicação de uma fina camada de polímero na superfície da fibra de carbono são denominadas de *size*, tendo o objetivo de proteger o reforço contra possíveis problemas externos e colaborar com a adesão a determinadas matrizes [5-6].

O tratamento oxidativo por meios líquidos, podem gerar grupos funcionais contendo oxigênio e em conjunto aumentar a área superficial da fibra [6]. Diversos agentes para oxidação de fase líquida como o ácido nítrico, dicromato de potássio, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio são utilizados com sucessos [6-8].

Porém a aplicação destes agentes contribuem para obtenção dos resultados almejados, no processo da degradação da fibra, entre estes fatores podem ser citados, a temperatura, o tempo de exposição e o modo de tratamento, podendo formar pequenos poros ou o aparecimento de sulcos longitudinais, favorecendo uma melhor ancoragem mecânica e a interpenetração entre reforço/matriz [9-11].

A denominação de matriz polimérica é entendida como uma mistura em quantidades adequadas de resinas e agentes de cura, que polimerizados, fornecem um material sólido, com boas propriedades mecânicas. A matriz polimérica coopera com atributos importantes como a transferência da solicitação mecânica do compósito para os reforços fibrosos [11-14]. A resina do grupo epóxi detém um importante papel dentro do mercado industrial internacional, sendo um dos polímeros com maior consumo, em virtude de sua versatilidade e variedade de aplicações.

Atualmente, as resinas fornecidas pelo mercado atendem as necessidades de aplicação das diversas áreas de atuação dentro dos materiais compósitos poliméricos. A Figura 2, mostra a reação do grupo epóxi (Bisfenol A) e do reagente (epicloridrina) [15-19]



**Figura. 2** Reação de polimerização entre o Bisfenol A e o agente de polimerização epicloridrina.<sup>[16]</sup>

## 1.1 OBJETIVO

Promover a degradação de tecidos de fibra híbrido de carbono e *kevlar* em sarja pelo método oxidativo molhado, tendo como agente oxidativo o ácido nítrico, buscando aumentar a superfície de contato para posterior impregnação com uma matriz polimérica e caracterização do compósito laminado e da resina.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se tecido híbrido de fibra de carbono sarja 200 e *kevlar*, confeccionando 6 camadas, com dimensões de 36 cm por 32 cm para cada placa. Com relação ao ácido nítrico, aplicou-se uma relação de 95 % de H<sub>2</sub>O deionizada e 5 % HNO<sub>3</sub>. As camadas de tecidos híbridos foram colocadas em ácido nítrico por 5 min à 100°C e posteriormente estas foram limpas com água deionizada e colocadas em estufa para secagem a temperatura constante de 60° por duas horas (Placa B).

A resina epoxídica utilizada foi a SQ 2001 pertencente ao grupo funcional o Bisfenol A e como agente de polimerização a epicloridrina, sendo balanceados na seguinte proporção 100:50. Foi aplicado no processo de laminação a resina com alta impregnação para as 6 camadas de cada laminado com aproximadamente 15g (10g de resina e 5g de

agente de polimerização), aferidas em balança digital Marte, modelo AD 200 cuja sensibilidade é de 0,001 g e reservando certa quantidade de matriz para caracterização via análise térmica por TG e DSC. A caracterização por análise térmica da TG e o DSC foram realizados em equipamento *NETZSCHSTA 409C*, inserindo uma amostra de 27,7 mg tendo como gás de purga o nitrogênio (N<sub>2</sub>) com uma vazão de 40 ml/min e temperatura de aquecimento fixo de 10 °C/min, para a amostra. Os dados da TG e do DSC foram obtidos simultaneamente.

Os laminados confeccionados, tanto os que sofreram o processo de degradação (tecido) e o não tratado com ácido nítrico, foram preparados para serem ensaiados tanto por tração quanto por flexão. A caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, para as possíveis constatações da eficiência ou não do método.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Ensaios mecânicos de tração

O ensaio de tração mostrou que a placa sem o processo de degradação tem maior resistência do que no laminado que passou pelo processo. Os valores baixos são provenientes de um processo de cura ambiente, sem o tratamento de pós cura. A Tabela 1, mostra os valores dos corpos de prova de ambos os laminados.

**Tabela 1.** Resultados dos ensaios de tração.

$\sigma_t$ (MPa)	Placa A	Placa B
CP 01	260	190
CP 02	252	197
CP 03	269	201
CP 04	225	270

CP 05 293 280

A análise estatística foi aplicada para analisar as diferenças de resultados. A diferença entre os laminados é de 8,50%, ou seja, o laminado sem degradação (placa A) tem os melhores resultados. A Tabela 2 mostra os valores obtidos da análise descritiva do processo estatístico referente ao ensaio de tração.

**Tabela 2.** Dados estatísticos dos ensaios de tração.

	Placa A	Placa B
Média (MPa)	259	237
Desvio padrão ( $\pm$ )	28,62	119,28

### 3.2 Ensaios mecânicos de flexão

Nos ensaios de flexão o laminado não degradado (placa A) obteve melhores resultados quando comparado com aquele que passou pelo tratamento (placa B). Os resultados da tensão de flexão são apresentados na Tabela 3 a seguir.

**Tabela 3.** Resultados dos ensaios de flexão.

$\sigma_f$ (MPa)	Placa A	Placa B
CP 01	144	115
CP 02	167	112
CP 03	127	106
CP 04	107	128
CP 05	124	114

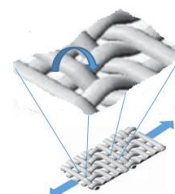
Os dados estatísticos apontam que no laminado (placa A) que não sofreu o processo de degradação possui melhores resultados, tendo uma variação de 12,21% em relação ao

degradado (placa B). A Tabela 4 mostra a análise estatística destes ensaios.

**Tabela 4.** Dados estatísticos dos ensaios de flexão.

	Placa A	Placa B
Média (MPa)	131	115
Desvio padrão ( $\pm$ )	25,0	9,30

Analizando esses dados dos ensaios mecânicos, precisamos entender o porque dessas diferenças, onde existe dois aspectos um macro mecânico que esta relacionado com a configuração do tecido em trama sarja. Na Figura 3, vemos o sentido de carregamento da tensão, que em virtude de ser uma trama em sarja (*twill*) 2x1, favorece o cisalhamento da trama pelo urdume. A seta em que acompanham o sentido do tecido mostram o carregamento e a seta curva, mostra o cisalhamento proveniente do carregamento

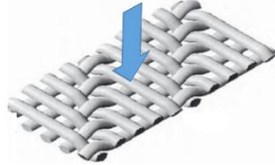


**Figura. 3** Tensão de tração gerando cisalhamento no tecido.

No caso dos resultados do ensaio de flexão terem apontado o laminado da placa A com melhor resistência, existem dois fatores que contribuem para esse feito. Um deles acontece em ambos os laminados, que esta relacionado com o comportamento do carregamento, devido ao tipo de trama sarja do reforço que contribui para uma melhor absorção dos esforços, pois o cutelo descarrega em cima de 2 fios da trama e 1 do urdume, proporcionando uma melhor distribuição das tensões. O outro fator esta relacionado com a degradação que não



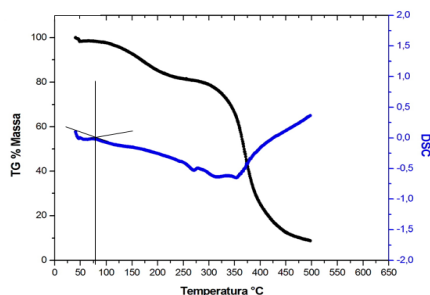
melhorou a ancoragem da matriz. A Figura 4 mostra esquematicamente a solicitação mecânica e o descarregamento no reforço.



**Figura 4.** Esquema de carregamento de flexão.

### 3.3 Resina epóxi.

A resina epoxídica SQ 2001 através da caracterização da TG, que é uma técnica que exprime a variação da massa da amostra (perda ou ganho) medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, que neste caso apresentou alguns pontos de inflexões. Pelos resultados da caracterização de análise da TG da resina, o começo da degradação é de aproximadamente 127 °C. Uma análise por calorimetria exploratório diferencial (DSC) mede a quantidade de energia (calor) absorvida ou liberada por uma amostra quando submetida a um programa de aquecimento, resfriamento ou mantida a temperatura constante (isoterma). Esta caracterização ajudou a apontar o ponto



de transição vítrea da resina, que se encontra em torno de 75 °C. A Figura 5, mostra os pontos de transição analisados.

**Figura 5.** TG e DSC da resina epóxi.

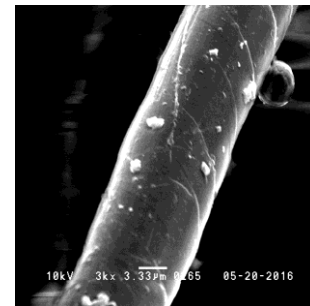
### 3.4 Caracterização por MEV

A comparação entre os laminados de tecidos híbridos que tenham sido degradados ou não degradados apresentaram resultados consistentes, proposta nesta tarefa. A Figura 6 e Figura 7, mostram as fibras do

tecido híbrido, sem degradação na direção longitudinal. Observa-se uma baixa rugosidade pela área da superfície da fibra.

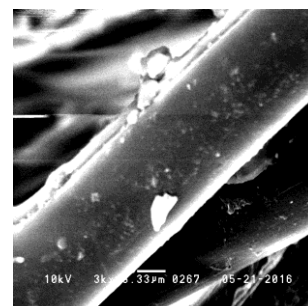


**Figura 6.** Fibra de Kevlar do tecido híbrido sem degradação.



**Figura 7.** Fibra de carbono do tecido híbrido não degradada.

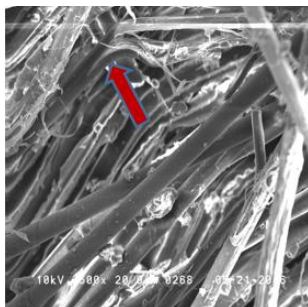
A figura 8 mostra a fibra de carbono, na direção longitudinal. Aplicou-se uma solução de concentração de ácido nítrico de 5% com 95% de água desionizada. Na imagem pode ser visto, que existiu algum fator que não permitiu aumento da rugosidade superficial, facilitando inclusive o escorregamento da matriz.



**Figura 8.** Fibras de carbono degradada

A Figura 9 mostra a fibra de Kevlar degradada. A seta mostra uma fibra partida ao meio. Essa fragilidade pode ter sido

ocasionada pelo tratamento oxidativo, que hidrolisou o Kevlar, prejudicando a estabilidade química, resultando em uma baixa resistência mecânica.



**Figura 9.** Fibras de Kevlar degradada.

#### 4. CONCLUSÃO

Os materiais compósitos poliméricos são materiais versáteis, de grande importância para a indústria e indiscutivelmente ganham cada vez mais espaço. Mostrou-se que através do processo de degradação com ácido nítrico, o laminado de tecido híbrido degradado (placa B), não obteve os melhores resultados, pois a degradação, afetou o Kevlar de forma diferente, ou seja, houve uma hidrólise do kevlar, provocando uma instabilidade estrutural da cadeia devido ao anel aromático, que quando tratado pelo processo pode ter gerado ácido tereftálico, influenciando de forma negativa os resultados favorecendo a baixa propriedade mecânica deste laminado. A fibra de carbono, possui outro comportamento, pois a cadeia química estrutural da fibra de carbono, não a deixa instável como a do kevlar. Portanto esta técnica não se mostra eficiente para este tipo de tecido híbrido.

#### 5. REFERÊNCIAS

- [1] WEI, S., Aijuan Gu, Guozheng liang, Li Yuan. Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites. *Applied Surface Science* vol 257 (2011) p. 4069–4074
- [2] DILSIZ, N.; Wightman, J.P. . *Carbon*, 37, p.1105-1114 (1999).
- [3] JANG K K, Yiu, Wing M. Engineered Interfaces in fiber reinforced composites, editor Elsevier, 2006.
- [4] FUJIMAKI, H.; et al. Process for the surface treatment of carbon fibers. *United States Patent*, 4009305 (1977).
- [5] CARVALHO, W.S. Otimização Interface/interfase de fibra de carbono/termoplástico. *USFCAR*
- [6] CANH, R. W. et al; Materials science and technology, editora Cambridge (1993).
- [7] SOO, J. P.; Carbon Fibers, editora Springer
- [8] VAUTARD, F. Fiox, P. Vidal, L. Dentzer, J, Schultz, J. Influence of an oxidation of the carbon fiber surface by boiling nitric acid on the adhesion strength in carbon fiber-acrylate composites cured by electron beam. *Surface and Interface Analysis*. 2013, vol 45.
- [9] EUNG S. K, Tae H. L, Eun J. K., Jin-San Y. Surface Modification of Carbon Fiber and the Mechanical Properties of the Silicone Rubber/Carbon Fiber Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, p.410–418
- [10] YUANYUAN, Z, Shiwei, Z. Yuan L. Bin Y. Xinling W. The mechanical and tribological properties of nitric acid-treated carbon fiber-reinforced polyoxy methylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*
- [11] LANGSTRON, T.A, Granata, R.D. Influence of nitric acid treatment time on the mechanical and surface properties of high-strength carbon fibers. *Journal of Composite Materials* 2014, Vol 48(3) p. 259–276
- [12] LEWIS, C. – *Mat. Eng.*, 106, p.37-40
- [13] Li, C.L. Cai, *Curr. Appl. Phys.* Vol 11.
- [14] Li. L, *Surface and Interface Analyses*. Vol 41, p.759
- [15] MARINUCI, G. Materiais Compósitos Poliméricos, Artliber Editora, 2011.
- [16] REZEND, M; Cândido, G.M. Avaliação da Temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n° 1, p. 79-87, 2006
- [17] LEAL, A. S. C. Araújo, C. J, Silva, S. M. L. Efeito do tipo de agente de cura, do tratamento de cura e de argila organofílica nas propriedades térmicas de resina epóxi. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.53, 2010
- [18] ELLIS, B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, editora SPRINGER, 1993.



[19] ABREU, M.S.P. Análise cinética de cura de resinas epoxídicas com endurecedor a base de anidrido por calorimetria exploratória diferencial, *10° CBpol.*