

## **Estudo da adesão interfacial resina epóxi/fibra de carbono por medidas de ângulo de contato**

Jaciara Alves dos Santos<sup>1</sup>, Rosangela Balaban Garcia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bolsista FINEP-CTPETRO, <sup>2</sup>Professora Orientadora, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

---

### **Resumo**

Neste trabalho foi feito um estudo da interação interfacial entre a fibra de carbono e a resina epóxi, através das energias de superfície, por medidas de ângulo de contato. Foram calculados os componentes polar, dispersivo e ácido-base para a fibra de carbono e resina epóxi, bem como o trabalho de adesão utilizando as teorias de Owens e Wendt e a de Good. Os resultados mostraram que existe uma boa adesão na interface fibra/matriz, devido ao alto valor do trabalho de adesão obtido, o que garante uma boa resistência mecânica deste material compósito.

*Palavras-chave:* ângulo de contato, adesão, fibra de carbono, resina epóxi.

---

### **Abstract**

This work is an interfacial interaction study between the carbon fiber and epoxy resin through the surface energy measured by contact angle. The polar, dispersive and acid-base components of the carbon fiber and epoxy resin, as well as the work of adhesion, were calculated according to Owen and Wendt's and Good's theories. The results showed that there is a good adhesion at the fiber/matrix interface, due to the high value of the work of adhesion obtained, which guarantees a good mechanical resistance for this composite material.

*Keywords:* contact angle, adhesion, carbon fiber, epoxy resin.

---

## Introdução

Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de carbono, atualmente são usados em inúmeros setores industriais, como por exemplo, na indústria aeronáutica, na construção civil e em produtos esportivos. Estes materiais aliam a alta resistência das fibras de carbono à baixa densidade da matriz polimérica, o que resulta em materiais com melhor desempenho e mais leves (MORAIS; ALMEIDA, 2003).

A adesão fibra/matriz nesses materiais compósitos pode se dar por: encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, atração eletrostática, forças de van der Waals ou formação de ligações químicas mais fortes (BURADOWSKI; REZENDE, 2001). Uma forte ligação na interface fibra/matriz é importante para uma eficiente transferência da carga aplicada sobre a matriz para as fibras, o que acarreta em um aumento da resistência do material compósito. As fibras, responsáveis por suportarem a maior parte da carga aplicada, são mais resistentes que a matriz. Sob a aplicação de uma tensão, a ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra (CALLISTER JR., 2002). Entretanto, para que exista uma boa interação na interface fibra/matriz são necessários grupos funcionais atuando na região interfacial, ou seja, sítios ativos ácido-base de Lewis. A força de adesão existente em uma interface é dada pelo trabalho termodinâmico de adesão que está relacionado à energia de superfície da fibra e da matriz (DILSIZ; WIGHTMAN, 2000; CLINT, 2001).

Neste trabalho foi feita uma estimativa da energia interfacial no compósito de resina epóxi/fibra de carbono, através do cálculo do trabalho de adesão e da energia livre de superfície da fibra e da resina.

### *Medidas de energia de superfície*

A determinação indireta da energia livre de superfície de um sólido por medidas de ângulo de contato, baseia-se na equação de Young (CANTIN et al., 2006).

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Esta equação relaciona o ângulo de contato em equilíbrio ( $\theta$ ) formado por um líquido sobre a superfície de um sólido às tensões interfaciais ( $\gamma$ ). Subscritos *SV*, *SL* e *LV* referem-se às interfaces sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, respectivamente (CANTIN, et al., 2006; ZHAO et al., 2005). De forma equivalente, o trabalho de adesão ( $w_{ad}$ ) entre o sólido e o líquido é definido por (CANTIN et al, 2006; SAIHI et al., 2002):

$$w_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (2)$$

Em 1964, Fowkes sugeriu que a energia de superfície de um material ( $\gamma_i$ ) fosse dividida em dois componentes, um devido às forças dispersivas de London ( $\gamma^d$ ) e o outro devido às interações dipolo-dipolo e às ligações de hidrogênio ( $\gamma^p$ ) (ZHAO et al., 2005; FOWKES, 1964).

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (3)$$

Owens e Wendt (1969) criaram a equação seguinte utilizando os conceitos de Fowkes e aplicando o método da média geométrica à equação de Young (Equação 1) (DILSIZ; WIGHTMAN, 2000; ZHAO et al., 2005; OWENS; WENDT, 1969):

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (4)$$

Posteriormente, foi proposto (GOOD et al., 1986) um outro método para medida de energia de superfície, no qual era considerado que as moléculas interagem na interface sólido/líquido através de grupos doadores e receptores de elétrons (CANTIN et al., 2006). Portanto, a energia de superfície seria um somatório dos componentes apolar Lifshitz-van der Waals ( $\gamma^{LW}$ ) e polar ácido-base de Lewis ( $\gamma^{AB}$ ) (DILSIZ e WIGHTMAN, 2000; ZHAO et al., 2005; GOOD, et al., 1986).

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma^{AB} \quad (5)$$

O componente ácido-base de Lewis pode ser subdividido em mais dois componentes: o componente doador de elétrons ( $\gamma^-$ ) e o componente receptor de elétrons ( $\gamma^+$ ). Aplicando esses conceitos à equação de Young (Equação 1), a relação entre o ângulo de contato medido e a energia livre de superfície de um sólido ( $S$ ) e de um líquido ( $L$ ) pode ser obtida por (CLINT, 2001; CANTIN et al., 2006; ZHAO et al., 2005):

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (6)$$

Para se determinar os componentes de energia livre de superfície ( $\gamma^{LW}$ ) e ( $\gamma^{AB}$ ), basta medir o ângulo de contato do sólido em pelo menos três líquidos com os componentes  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+$  e  $\gamma_L^-$  conhecidos. Combinando as Equações 2 e 6, podemos estimar o trabalho de adesão no compósito de resina epóxi ( $M$ ) e fibra de carbono ( $F$ ) através da equação seguinte (DILSIZ; WIGHTAMN, 2000; ZHAO et al., 2005).

$$w_{ad} = 2 \left( \sqrt{\gamma_F^{LW} \gamma_M^{LW}} + \sqrt{\gamma_F^+ \gamma_M^-} + \sqrt{\gamma_M^+ \gamma_F^-} \right) \quad (7)$$

## **Metodologia**

### *Materials*

Foram utilizadas fibras de carbono de poliacrilonitrila (PAN) de módulo intermediário (Toho Tenax), resina epóxi a base de bisfenol A Araldite<sup>®</sup> (Huntsman) e endurecedor Aradur 955 (Huntsman). Os líquidos padrões utilizados nas medidas de ângulo de contato foram formamida (Carlo Erba Reagenti), etileno glicol (Vetec) e diiodometano (Merck), todos de grau analítico.

### *Medidas de ângulo de contato*

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um tensiômetro DCA 315 (*Thermo Cahn*), que utiliza a técnica da placa de Wilhelmy.

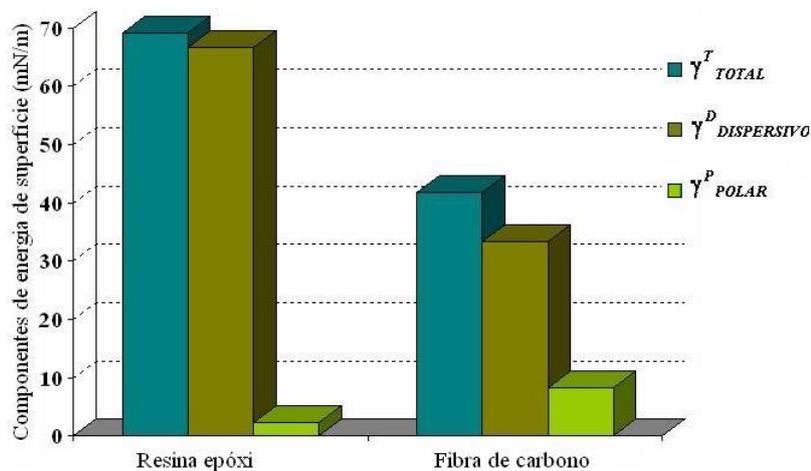
Algumas fibras de carbono foram coladas em um fio de níquel-cromo com cianoacrilato e pendurados na eletrobalança do tensiômetro. Em seguida, essas fibras foram mergulhadas nos líquidos padrões de teste a uma velocidade de 20  $\mu\text{m/s}$  e seus ângulos de contato registrados pelo equipamento.

A resina epóxi foi curada à temperatura ambiente por 24 horas e, posteriormente, foram confeccionadas placas desta resina com 18 mm de largura e 2 mm de espessura. As placas foram mergulhadas nos mesmos líquidos padrões de teste utilizados para a fibra para que fossem medidos os ângulos de contato.

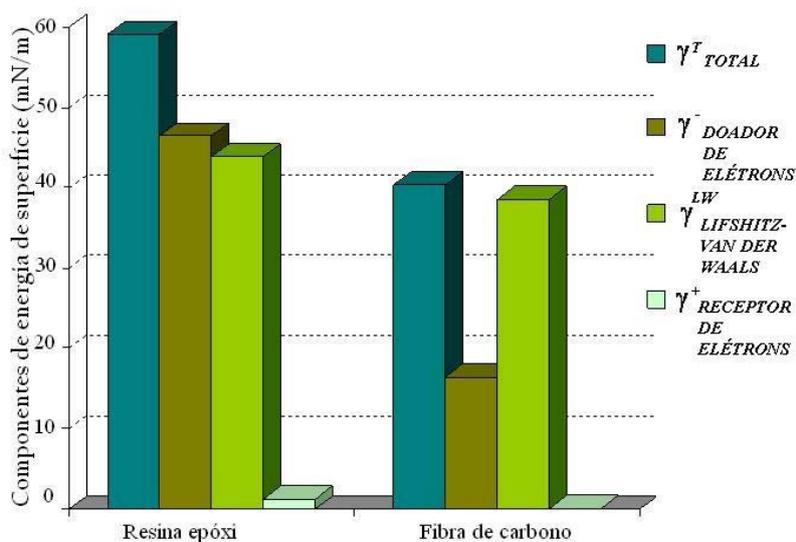
Os ângulos de contato obtidos, tanto para a fibra de carbono quanto para a resina epóxi, foram tratados no software *DCA Advantage Analysis* para obtenção dos componentes polar, dispersivo, ácido-base de Lewis e Lifshitz-van der Waals de energia de superfície.

## **Resultados e Discussão**

As energias de superfície da fibra de carbono e da resina epóxi foram calculadas pela média geométrica de Owens e Wendt e pelo método ácido-base de Lewis, utilizando as Equações 4 e 6 para cada método, respectivamente. Os componentes de energia livre de superfície dos líquidos padrões de teste utilizados nos cálculos foram obtidos na literatura (DILSIZ; WIGHTMAN, 2000; CANTIN, *et. al.*, 2006). A Figura 1 mostra os resultados obtidos pelo método da média geométrica e a Figura 2 pelo método ácido-base de Lewis.



**Figura 1** – Componentes polar, dispersivo e total de energia de superfície para a fibra de carbono e resina epóxi.



**Figura 2** – Componentes doador e receptor de elétrons, Lifshitz-van der Waals e total de energia de superfície para a fibra de carbono e resina epóxi.

Na Figura 1, observa-se que a energia de superfície total e o componente dispersivo foram maiores para a resina epóxi do que para a fibra de carbono. De acordo com o método de Owens e Wendt (1969), a energia de superfície total é um somatório dos componentes polar e dispersivo. O componente dispersivo está relacionado às fracas forças de London e o componente polar às interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Em virtude do exposto

anteriormente, podemos afirmar que nas superfícies estudadas existe uma predominância de grupos apolares. O componente polar está relacionado às interações do tipo ligações de hidrogênio e este componente foi maior na fibra de carbono do que na resina.

Segundo Dilsiz e Wightman (2000), as fibras de carbono são compostas basicamente de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, sendo que a presença de oxigênio se dá principalmente na forma de grupos funcionais hidroxila, carboxila e carbonila. Assim, podemos atribuir o valor do componente polar da fibra, que foi maior que da resina, à presença desses grupos funcionais na superfície da fibra. No caso da resina, o valor do componente polar deve ser atribuído à presença do oxigênio dos grupos epóxi.

A Figura 2 mostra que, de um modo geral, as energias de superfície da resina epóxi foram maiores que as da fibra de carbono. De acordo com o método ácido-base de Lewis (GOOD et al., 1986), o componente Lifshitz-van der Waals engloba todas as interações dipolo-dipolo, íon-dipolo e forças de London e o componente ácido-base de Lewis ( $\gamma^+ + \gamma^-$ ) abrange as interações moleculares de doação e recepção de elétrons entre as superfícies envolvidas.

As superfícies da fibra de carbono e da resina epóxi apresentaram um caráter básico, devido ao componente doador de elétrons ter sido bem maior do que o componente receptor de elétrons. O caráter básico dessas superfícies se deve, principalmente, à presença de grupos funcionais doadores de elétrons, mencionados anteriormente, em ambas as superfícies. Apesar do elevado valor do componente básico, o também elevado valor do componente Lifshitz-van der Waals denota que existe uma boa interação apolar em ambas as superfícies.

Pelo fato das interações ácido-base serem interações muito fortes e, conseqüentemente, de vital importância na obtenção de uma interface fibra/resina forte, calculou-se o trabalho de adesão nesta interface pelo método ácido-base de Lewis, utilizando a Equação 7. O valor obtido, 94,28 mJ/m<sup>2</sup>, encontra-se de acordo com dados reportados na literatura e é característico de compósitos de alta resistência mecânica (DILSIZ; WIGHTMAN, 2000).

## **Conclusão**

As energias de superfície da resina epóxi foram maiores do que as da fibra de carbono. Pelo método da média geométrica de Owens e Wendt (1969), a presença de grupos funcionais na superfície da fibra e da resina foram os principais responsáveis pelos valores observados nos componentes polares de energia de superfície. Os componentes dispersivos (responsáveis pela parte apolar) apresentaram valores altos, caracterizando as superfícies da fibra e da resina como predominantemente apolares. Pelo método ácido-base de Lewis, o alto valor do componente

básico de energia de superfície comprovou a existência de grupos doadores de elétrons em ambas as superfícies estudadas. O alto trabalho de adesão obtido apresentou boa correlação entre as medidas das tensões interfaciais em termos de energias de superfícies. Por esses motivos, podemos concluir que o trabalho de adesão de um compósito fibra de carbono/resina epóxi pode ser maximizado através do conhecimento dos componentes de energia livre de superfície da fibra de carbono e da resina epóxi, o que pode ocorrer, principalmente, por interações ácido-base de Lewis na interface.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao FINEP-CTPETRO pelo suporte financeiro.

### **Referências**

BURADOWSKI, L. e REZENDE, M.C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 51-57, 2001.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 360 – 363, 2002.

CANTIN, S., BOUTEAU, M., BENHABIB, F., *et al.* Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir-Blodgett surfaces comparison of different approaches. **Colloids and Surface A**, v. 276, p. 107-115, 2006.

CLINT, J. H. Adhesion and components of solid surface energies. **Colloid & Interface Science**, v. 6, p. 28-33, 2001.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J.P. Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion. **Colloids and Surfaces A**, v. 164, p. 325-336, 2000.

FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 40-52, 1964.

GOOD, R.J, VAN OSS, C.J.; CHAUDHURY, M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 111, p. 378-390, 1986.

MORAIS, W.A.; ALMEIDA, J.R.M. Comparação do comportamento à flexão com restrições à deflexão de placas de compósitos de matriz polimérica epoxídica em função do tipo de fibra de reforço. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 181-187, 2003.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1741-1747, 1969.

SAIHI, D., EL-ACHARI, A., GHENAIM, A., *et. al.* Wettability of grafted poly(ethylene terephthalate) fibers. **Polymer Testing**, v. 21, p. 615-618, 2002.

ZHAO, Q. LIU, Y.; ABEL, E.W. Surface free energies of electroless Ni-P based composite coatings. **Applied Surface Science**, v. 240, p. 441-451, 2005.

Jaciara Alves dos Santos

**Endereço eletrônico:** [jaci\\_ufrn@yahoo.com.br](mailto:jaci_ufrn@yahoo.com.br)

**Base de pesquisa:** Laboratórios de Pesquisa em Petróleo - LAPET

**Endereço postal:** Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, 59078-970, Natal/RN – Brasil.