

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2011

BRUNO RIBEIRO

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO E DE
DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS
DE POLIAMIDA 6,6/ NANOTUBOS DE CARBONO.

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Prof^a. Dra. Michelle Leali Costa

Guaratinguetá
2011

Ribeiro, Bruno
R484e Estudo da cinética de cristalização e degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/ nanotubos de carbono / Bruno Ribeiro – Guaratinguetá : [s.n], 2011.
117 f. : il.
Bibliografia: f. 104-117

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.
Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coorientadora: Michelle Leali Costa

1. Materiais compósitos 2. Compósitos nanoestruturados 3. Nanotubos de carbono I. Título

CDU 620.1

BRUNO RIBEIRO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. PEDRO CARLOS DE OLIVEIRA
EEL / USP


Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
IAE / CTA

Fevereiro de 2011

DADOS CURRICULARES

BRUNO RIBEIRO

NASCIMENTO 08.04.1986 – SÃO JOSÉ DOS CAMPOS / SP

FILIAÇÃO José Ivan Ribeiro
 Nilcélia Maria de Lima Ribeiro

2004/2008 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
 Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho pela oportunidade de trabalhar neste projeto e apoio para a conclusão deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Michelle Leali da Costa pela participação fundamental durante todo o trabalho e pelas sugestões e ajuda inestimável.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia pelo suporte técnico.

Aos técnicos da Divisão de Materiais/IAE/DCTA pelos serviços prestados.

À Dr^a. Liliana Burakowski Nohara pelas contribuições e sugestões no preparo dos nanocompósitos.

Aos meus pais Ivan e Nilcélia, que, sempre incentivaram meus estudos.

À minha irmã Bárbara pela paciência e amizade.

Aos meus amigos José Rodolfo de Melo Junqueira, Aline Pereira, Cirlene Fourquet Bandeira e Silvia Sizuka Oishi pela amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

À minha Namorada Sabrina Solar Lippi pelo incentivo, compreensão e paciência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades

- CAPES – através do processo 00.889.834/0001-08
- FAPESP – através do processo 2008/00171-1

RIBEIRO, B. **Estudo das cinéticas de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/ nanotubos de carbono.** 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

A incorporação de nanotubos de carbono (CNT) em matrizes poliméricas pode originar materiais com propriedades superiores aos compósitos tradicionais, principalmente quando são consideradas propriedades térmicas, elétricas e tribológicas. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo o estudo das cinéticas de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT. A obtenção dos compósitos nanoestruturados utilizados neste estudo foi realizada a partir da técnica de mistura em solução, onde foram obtidos filmes contendo poliamida 6,6 (PA 6,6) reforçada com CNT em quantidades de 0,1, 0,5, e 1,0% em massa. As análises por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X foram utilizadas com o intuito de avaliar a qualidade da dispersão dos CNTs na matriz polimérica, bem como as propriedades cristalográficas do compósito nanoestruturado obtido. O estudo cinético de cristalização dos compósitos nanoestruturados foi realizado por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) sob condições isotérmicas e não-isotérmicas (dinâmicas). Já o estudo da degradação térmica dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT foi realizado utilizando-se de análises termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio a diferentes taxas de aquecimento. Os resultados mostram que a adição de nanotubos de carbono na poliamida reduz o expoente de Avrami, afetando o processo de cristalização do material. A partir das curvas de TGA obtidas, foi utilizado o modelamento matemático de Ozawa-Wall-Flynn para a determinação dos parâmetros cinéticos de degradação. Neste estudo, os resultados mostram que a adição de CNTs em até 0,5% em massa aumentou a estabilidade térmica da poliamida.

PALAVRAS-CHAVE: nanotubos de carbono, cinética de cristalização, degradação térmica.

RIBEIRO, B. Crystallization and degradation kinetics study of polyamide 6.6/ carbon nanotubes nanostructured composites. 2011. 117. f Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

The carbon nanotubes incorporation into polymeric matrices can generate materials with superior properties when compared to the traditional composites, mainly when are considered thermal, electrical and tribological properties. In this way, this work presents as aim the PA 6.6/CNT nanostructured composites crystallization and degradation kinetics study. The mixing solution technique was used to obtain the nanostructured composites studied in this work. Thus, PA films were produced with amounts of 0.1, 0.5, and 1.0 wt% CNT. Analyses by using scanning electron microscopy and X-ray diffraction were performed in order to evaluate the CNTs dispersion quality in polymeric matrix, as well as the obtained nanostructured composite crystallographic properties. The nanostructured composites crystallization kinetic study was performed using the differential scanning calorimetry (DSC) under isothermal and non-isothermal (dynamic) conditions. The study of thermal degradation for PA 6.6/CNT nanostructured composites was performed by thermogravimetric analysis in nitrogen atmosphere at different heating rates. The results have showed that the addition of carbon nanotubes in polyamide reduces the Avrami exponent, affecting the crystallization process of the material. O-Z-W mathematical modeling was applied to the TGA results in order to calculate the degradation kinetic parameters. In this study, the results show that the CNTs addition in up to 0.5wt% increased the thermal stability of polyamide.

KEYWORDS: carbon nanotubes, polyamide 6.6, crystallization kinetic, thermal degradation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fluxograma de execução do projeto de pesquisa.....	20
FIGURA 2 - Comparação de escalas: a partir de um objeto com dimensões em centímetro (cm) até uma molécula com dimensões em nanômetro (nm).....	23
FIGURA 3 - Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) SWCNT; (b) MWCNT.....	26
FIGURA 4 - Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor quiral Ch.....	28
FIGURA 5 - Geometria para os SWCNT: (a) armchair; (b) zig-zag e (c) quiral.....	29
FIGURA 6 - Representação da estrutura da PA 6,6.....	33
FIGURA 7 - Estratégias para o preparo de compósitos nanoestruturados: I) mistura simples dos componentes; II) preparação de nanopartículas e III) polimerização da matriz polimérica in situ.....	36
FIGURA 8 - Variação da taxa de cristalização em função da temperatura.....	39
FIGURA 9 - Curva genérica para a fração cristalizada em função do tempo.....	44
FIGURA 10 - Linearização da curva de fração cristalizada.....	45
FIGURA 11 - Microscopia do MWCNTs funcionalizados fornecido pela Bayer.....	56
FIGURA 12 - Ponteira Ultrassônica da marca Sonics & Materials.....	58
FIGURA 13 - Estufa a vácuo da marca VacuCell utilizada.....	59
FIGURA 14 - Obtenção dos compósitos nanoestruturados na forma de filmes nas seguintes concentrações em massa: a) 0,1%; b) 0,5%, c) 1,0%.....	59
FIGURA 15 - Fluxograma de obtenção dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT.....	60
FIGURA 16 - Equipamento de DSC da Seiko, modelo 6220 utilizado.....	61
FIGURA 17 - Equipamento de TGA da SEIKO, modelo 6000 utilizado.....	63

FIGURA 18 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/ 0,1% em massa de CNT com ampliações de: (a) 150x; (b) 500x; (c) 5000x; (d) 15000x.....	66
FIGURA 19 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/ 0,5% em massa de CNT com ampliações de: (a) 150x; (b) 500x; (c) 5000x; (d) 15000x.....	67
FIGURA 20 - Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/ 1,0% em massa de CNT com ampliações de: (a) 150x; (b) 500x; (c) 5000x; (d) 15000x.....	68
FIGURA 21 - Perfil de difração de raios X de MWCNTs sintetizados por DQV. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller.....	69
FIGURA 22 - Difractogramas dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT.....	70
FIGURA 23 - Curvas de DSC para a poliamida e seus compósitos nanoestruturados a diferentes taxas de resfriamento: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	72
FIGURA 24 - Curvas de fração cristalizada em função do tempo para a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados a diferentes taxas de resfriamento: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	75
FIGURA 25 - Curvas da taxa de fração cristalizada para a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados em função do tempo a diferentes taxas de resfriamento: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5% e (d) CNT 1,0% em massa.....	77
FIGURA 26 - Gráfico de $\ln(T_p^2/f)$ em função de $1/T_p$ para a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	79
FIGURA 27 - Curvas de cristalização não-isotérmica para a PA 6,6 pura e seus compósitos nanoestruturados.....	83
FIGURA 28 - Curvas de fusão não-isotérmica para a PA 6,6 pura e seus compósitos nanoestruturados.....	84
FIGURA 29 - Curvas de cristalização isotérmica da PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	86

FIGURA 30 - Cristalinidade relativa em função do tempo em diferentes isotermas de cristalização para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	87
FIGURA 31 - Curvas de $\ln(-\ln(1-x(t)))$ em função $\ln t$ da PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados em diferentes temperaturas istoérmicas de cristalização: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	90
FIGURA 32 - Variação de massa em função da temperatura para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	93
FIGURA 33 - Derivada da variação de massa em função da temperatura para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.....	94
FIGURA 34 - Curvas isoconversionais obtidas pelo método de O-W-F para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%, (b) CNT 0,1%, (c) CNT 0,5%, (d) CNT 1,0%.....	97
FIGURA 35 - Energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados.....	99
FIGURA 36 - Tempo de meia vida em função da temperatura para os compósitos nanoestruturados.....	10

0

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades mecânicas e físicas da poliamida 6,6 e 6.....	34
TABELA 2 - Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas.....	35
TABELA 3 - Valores para o expoente de Avrami de acordo com a geometria de crescimento do cristal(FREITAG, 2009).....	43
TABELA 4 - Propriedades mecânicas e físicas da poliamida 6,6.....	55
TABELA 5 - Principais propriedades dos CNTs utilizados neste trabalho.....	56
TABELA 6 - Propriedades físico-químicas do ácido fórmico para a obtenção de compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNTs.....	57
TABELA 7 - Temperaturas (isotermas) de cristalização para os compósitos nanoestruturados.....	62
TABELA 8 - Dados cinéticos para PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados durante o processo de cristalização não-isotérmica.....	73
TABELA 9 - Energia de ativação para os compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6..	80
TABELA 10 - Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmico da poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados.....	81
TABELA 11 - Parâmetros cinéticos para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados a diferentes temperaturas isotérmicas de cristalização.....	88
TABELA 12 - Temperatura de máxima taxa de degradação da PA 6,6 e dos compósitos nanoestruturados em função da taxa de aquecimento (β).....	96
TABELA 13 - Parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) obtidos para os compósitos nanoestruturados a partir do método O-W-F.....	99

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	16
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2. MOTIVAÇÃO.....	17
1.3. OBJETIVO	18
1.4. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	18
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. INTRODUÇÃO.....	21
2.2. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS	23
2.3. NANOTUBOS DE CARBONO	25
2.3.1. <i>Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT)</i>	27
2.3.2 <i>Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)</i>	31
2.3.3 <i>Funcionalização e dispersão dos Nanotubos de Carbono</i>	31
2.4 POLIAMIDA 6,6.....	33
2.4.1 <i>Relação estrutura e propriedades</i>	33
2.5 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.	35
2.6. COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLIAMIDA 6,6 REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO.	37
2.7. ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS	38
2.7.1. <i>Cristalinidade de Polímeros</i>	38
2.7.2. <i>Modelos teóricos de análise</i>	40
2.7.3. <i>Teorias de cristalização</i>	41
2.7.4. <i>Comportamento da Cinética de Cristalização da Poliamida 6,6 reforçada com CNTs</i>	48
2.8. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS	49
2.8.1. <i>Degradação de polímeros</i>	49
2.8.2. <i>Estudo Cinético – Análise Termogravimétrica</i>	49
2.8.3. <i>Método Ozawa -Wall- Flynn (O-W-F)</i>	52

2.8.4. Comportamento da Cinética de Degradação da Poliamida 6,6 reforçada com CNTs.	53
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	55
3.2. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE PA 6,6/ CNT.....	57
3.3. ANÁLISES TÉRMICAS	60
3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	60
3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA).....	63
3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	64
3.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	64
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	65
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
4.1.2. Difração de Raios X.....	69
4.2. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES NÃO-ISOTÉRMICAS.....	71
4.3. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS	82
4.3. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DA POLIAMIDA 6,6 E DE SEUS COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS.	91
CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
5.1 CONCLUSÕES.....	101
5.2. PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA.....	103
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Atualmente, a nanotecnologia é um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados do mundo. Os investimentos destinados a esta área superam dois bilhões de dólares por ano e o seu desenvolvimento tem sido apontado como uma nova revolução tecnológica, que, em ritmo acelerado de crescimento, simboliza uma área estratégica para economias consolidadas e emergentes, promovendo uma competição tecnológica mundial, dentro de um mercado de um trilhão de dólares estimados para o período entre 2010 e 2015 (TOMA 2005; VOGT, 2002; SCHUCH; BEVILAQUA; FAGAN, 2007).

O interesse em materiais nanoestruturados vem ganhando grande destaque na comunidade científica, devido à sua inserção em diversas áreas como catálise, sensores biológicos, materiais optoeletrônicos e compósitos poliméricos. A busca de métodos mais criteriosos no que diz respeito ao preparo, caracterização e manipulação dessas nanoestruturas para um uso específico, vem ganhando cada vez mais importância (PEREIRA, 2003).

Dentro desta categoria de materiais, os nanotubos de carbono dispersos em matrizes poliméricas vêm sendo cada vez mais considerados para aplicações específicas (PEREIRA, 2003). Nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas e elétricas notáveis. Essas novas estruturas, identificadas pela primeira vez por Iijima em 1991, são as mais rígidas, flexíveis e resistentes a tensões mecânicas disponíveis na atualidade. Além disso, esses materiais apresentam excelentes propriedades térmicas e elétricas (CHEN, *et al.*, 2006).

Desta forma, diversas aplicações de grande potencial vêm sendo propostas para os CNTs, das quais podem-se citar: obtenção de compósitos condutores ou de elevada resistência mecânica; dispositivos para armazenamento e conversão de energia; sensores; dispositivos semicondutores em escala nanométrica, dentre outras (HERBST; MACEDO e ROCO, 2004). A utilização de compósitos reforçados com

nanotubos de carbono tem se mostrado também vantajosa em aplicações na área médica, molecular, de energia e militar, a partir do desenvolvimento de estruturas miniaturizadas, células combustíveis, roupas inteligentes, etc. Entretanto, também existem alguns inconvenientes para a utilização de CNT. Sua geometria, bem como algumas de suas características, colabora para que haja uma fraca interação com a matriz em que se encontram dispersos. Por isso, a pré-impregnação dos CNT, bem como sua aderência a matriz utilizada para a obtenção de um compósito nanoestruturado, é um fator que deve ser muito bem estudado e analisado, para que se garanta um compósito com boas propriedades finais.

Para assegurar a qualidade da impregnação dos CNT em matrizes termoplásticas, é necessária a realização de um estudo sistemático envolvendo a influência dos CNT na cinética de cristalização e de degradação destas matrizes. Os processos de cristalização e de degradação para uma matriz termoplástica são muito complexos e podem ser definidos como a mudança nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação. O estudo da cinética de cristalização permite determinar possíveis mecanismos de nucleação em polímeros semicristalinos. Para termoplásticos, existe a possibilidade de variação de graus de cristalinidade, possibilitando o aumento das resistências mecânica e química e a redução na degradação da mistura. Essas propriedades, e em especial, a resistência a solventes, se devem e variam em função da cristalinidade dos polímeros semicristalinos.

Desta forma, o presente trabalho tem o intuito de contribuir para a obtenção e caracterização de nanoestruturas em compósitos, utilizando para isso PA 6,6 e nanotubos de carbono, obtendo uma infra-estrutura adequada ao processamento e a caracterização desses compósitos. Desta forma, um criterioso e sistemático estudo dos parâmetros cinéticos de cristalização e de degradação foi realizado durante o desenvolvimento desta dissertação.

1.2. Motivação

As principais razões que justificam a execução do presente trabalho são citadas a seguir:

- capacitação na área de processamento de compósitos nanoestruturados com qualidade para aplicação em diversos setores da indústria;
- otimização dos parâmetros de processamento com a utilização das técnicas de análise (TGA e DSC), de difração de raios X e da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- obtenção de compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNTs;
- avaliação das propriedades térmicas a partir do estudo da cinética de cristalização e de degradação dos compósitos nanoestruturados;
- contribuir para o desenvolvimento de tecnologias de fabricação de materiais estratégicos.

1.3. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção e caracterização via estudos cinéticos de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de PA 6,6/ CNT.

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

1. obtenção de compósitos nanoestruturados por meio da técnica de mistura em solução;
2. estudo cinético da cristalização sob condições isotérmicas e não-isotérmicas;
3. estudo cinético de degradação sob condições não-isotérmicas.

1.4. Apresentação do Trabalho

O presente trabalho foi planejado de forma a ser executado de maneira sistemática, abordando as etapas relacionadas na Figura 1. Além deste capítulo de introdução, esta dissertação é composta de outros 5 capítulos.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando temas relevantes à elaboração deste trabalho de pesquisa. Este capítulo apresenta um breve histórico dos nanotubos de carbono, seus compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6 e os

principais modelos utilizados para a determinação do estudo cinético de cristalização e degradação destes materiais.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na obtenção dos compósitos nanoestruturados. Este capítulo descreve, também, o procedimento adotado nas técnicas de caracterização (TGA, DSC, difração de raios X e MEV) utilizadas para avaliar a dispersão e as cinéticas de cristalização e de degradação dos compósitos em estudo.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização utilizadas na avaliação dos compósitos nanoestruturados.

No Capítulo 5, Considerações Finais encontram-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, bem como a produção técnico-científica gerada durante o período de desenvolvimento desta dissertação.

O Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas consultadas em ordem alfabética, segundo a norma ABNT NBR 10520 de 2007.

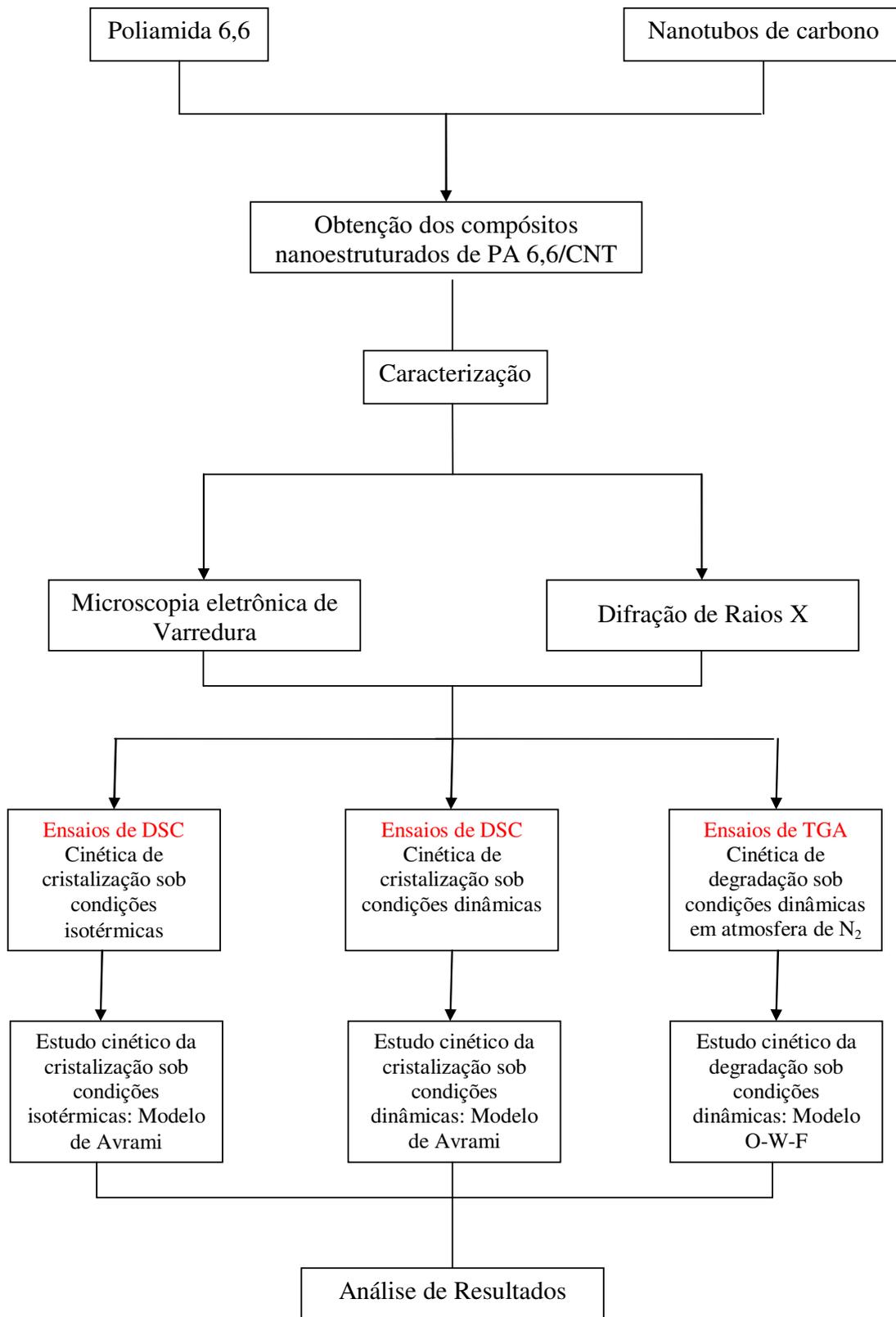


Figura 1. Fluxograma de execução do projeto de pesquisa.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Introdução

A nanotecnologia vem despertando muito interesse na comunidade científica e, principalmente, ao longo das últimas décadas, muitos esforços vêm sendo realizados no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais envolvendo este tipo de tecnologia. Com o surgimento dos materiais nanoestruturados e objetos de dimensões nanométricas novas técnicas de caracterização vêm sendo implementadas (BOTAN, 2010).

Como fruto desse interesse pelo domínio do conhecimento sobre as pequenas dimensões surgiu os nanotubos de carbono (CNT), sendo estes observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991 durante seus estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados na síntese de fulerenos. Imediatamente após seu descobrimento na forma de paredes múltiplas (MWCNT), foram também descobertos os CNTs de parede simples (SWCNTs) (KROTO, *et al.*, 1985; IJIMA, 1991; IJIMA; BETHUNE, *et al.*, 1993 e ICHIHASI, 1993).

Um nanotubo de carbono pode ser definido como uma estrutura cilíndrica formada por átomos de carbono estruturados como uma camada de grafite, com comprimentos na ordem de micrometros e diâmetros da ordem de nanômetros. Dentre suas principais características, as propriedades eletrônicas são as que vêm recebendo maior atenção da comunidade científica nos últimos anos, pois, embora os nanotubos de carbono sejam constituídos puramente de átomos de carbono, suas propriedades físicas podem variar significativamente dependendo sensivelmente da estrutura microscópica do nanotubo.

De acordo com a literatura, os CNTs podem suportar correntes de até 10^9 A/cm² (LARRUDÉ, 2007). Além disso, os CNTs são estruturas extremamente resistentes com um módulo de Young (medido em nanotubos de paredes simples) da ordem de 1 TPa, aproximadamente 1000 vezes maior do que os valores encontrados para o aço, e uma resistência à tração de aproximadamente 1 GPa (EBBESEN e AJAYAN, 1992;

SALVETAT, *et al.*, 1999; RADOSAVLJEVI; LEFEBVRE e JOHNSON, 2001 e LARRUDÉ, 2007).

A incorporação de CNT em polímeros pode originar materiais com resistência mecânica mais elevada (AUNE e BOCKRATH, 2006) maior estabilidade térmica (LI, *et al.*, 2006) ou com propriedades ópticas (ASOBE, FUKUZUMI e KAMAT, 2005) ou elétricas superiores (CAMPIDELLI, *et al.*, 2006). Atualmente, uma grande diversidade de matrizes termoplásticas e termorrígidas vem sendo utilizada com esta finalidade, porém, poucos estudos reportam a influência de CNT nas cinéticas de cristalização e de degradação de matrizes termoplásticas com aplicação estrutural.

Dentre as principais matrizes termoplásticas de engenharia disponíveis, a poliamida 6,6 (PA 6,6) vem se destacando em diversas aplicações, devido às suas ótimas propriedades mecânicas, sua elevada temperatura de fusão (263 °C) e suas elevadas resistências ao impacto e à fadiga. Quando reforçada, a PA 6,6 pode ser utilizada em um vasto campo de aplicações, onde os mais variados setores da indústria estão presentes como a automobilística, eletrônica, aeronáutica, engenharia mecânica leve e de precisão (ALBANO, *et al.*, 2000 e BOTELHO, 2002).

Materiais poliméricos com composições químicas semelhantes podem apresentar diferentes propriedades entre si, como tenacidade, elasticidade, transparência e permeabilidade. Essas características dependem da microestrutura do material que é determinada pelo seu processamento termomecânico. Para polímeros semicristalinos, o processo de solidificação é acompanhado pela cristalização em condições isotérmicas e não-isotérmicas. O produto final dependerá de fatores importantes, tais como: suas dimensões físicas; as taxas de resfriamento as quais o polímero é submetido e os parâmetros cinéticos de cristalização (LEE e PHILIPS, 2007).

A resistência química do polímero é uma característica necessária quando o material é colocado em ambientes agressivos. Logo, o conhecimento do estudo cinético a partir da degradação térmica também consiste em um importante fator a ser determinado para diversas aplicações, pois direcionará o processo de produção, ampliando e dando segurança ao campo de aplicação para a poliamida (SCHAFFER, *et al.*, 2007; SINGH, DESAI, e PATHAK, 2003).

2.2. Compósitos poliméricos nanoestruturados

A nanotecnologia descreve a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Para sua compreensão faz-se necessário o entendimento da escala em que esta atua; um nanômetro equivale a um metro dividido por um bilhão, ou seja, 1 nm é igual a 10^{-9} m. Como parâmetro para comparação, o diâmetro do fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior que um nanômetro. Apresentada como uma das áreas mais promissoras deste século, a nanotecnologia confirma esta percepção pelo número de publicações de alcance internacional (VALENTINI, *et al.*, 2004). A Figura 2 apresenta a comparação de escalas, a partir de um objeto com dimensões em centímetro (cm) até uma molécula com dimensões em nanômetro (nm).

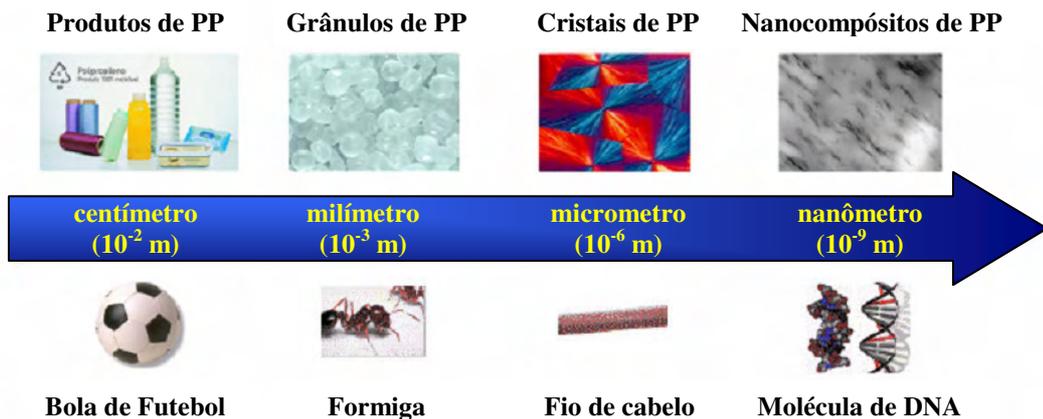


Figura 2. Comparação de escalas: a partir de um objeto com dimensões em centímetro (cm) até uma molécula com dimensões em nanômetro (nm) (LOMBA, 2007).

Dentro da categoria dos materiais nanoestruturados encontram-se as nanopartículas, nanocristais, nanofilamentos, nanotubos e compósitos nanoestruturados. O grande destaque que essas nanoestruturas vêm recebendo da comunidade científica consiste em sua capacidade de potencializar as propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos a partir do seu confinamento em escala nanométrica. Os compósitos nanoestruturados são definidos como materiais híbridos, onde ao menos um de seus componentes possui dimensões em escala nanométrica. De maneira similar, como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes

atua como matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas (LOMBA, 2007 e BOTAN, 2010).

Em um compósito nanoestruturado, os componentes podem ser de natureza inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica ou ainda orgânico-orgânica (BOTAN 2010). No presente trabalho é dado enfoque aos compósitos nanoestruturados de matriz polimérica de interface orgânico-orgânica (Poliamida 6,6/nanotubo de carbono). A melhoria nas propriedades resultantes da incorporação de nanoreforços nos compósitos nanoestruturados se deve, basicamente, à elevada área superficial associada à natureza química das nanopartículas de reforço. A área superficial altera as propriedades da matriz, sendo responsável pela interação química específica entre o reforço e o polímero. A dinâmica molecular do polímero pode ser influenciada por essa interação química, podendo resultar em mudanças nas suas propriedades físicas, principalmente no comportamento térmico e/ou mecânico do compósito nanoestruturado (KLABUNDE, 2001). Desta forma, a elevada área superficial de contato das nanopartículas em conjunto com a íntima ligação que ocorre entre nanopartículas e polímero, possibilita que os compósitos nanoestruturados venham a ter um promissor campo de aplicação com melhores características, quando comparados com os polímeros puros e com os compósitos tradicionais.

Nos últimos anos, o interesse pelo estudo e aplicação de compósitos nanoestruturados processados a partir de matrizes poliméricas vem crescendo consideravelmente em todos os campos. De acordo com pesquisas recentemente publicadas (LOMBA, 2007), o mercado mundial de compósitos poliméricos nanoestruturados em 2002 movimentou valores em torno de 15 milhões de dólares, já em 2007 esse valor apresentou um aumento para 275 milhões de dólares. Estima-se que em 2020 o mercado mundial de compósitos poliméricos nanoestruturados atinja valores de 15,5 bilhões de dólares. No Brasil, os investimentos destinados à nanotecnologia, tanto governamental quanto privado, ainda são muito baixos quando comparados aos países desenvolvidos. Entretanto, estes investimentos vêm crescendo exponencialmente. Os principais progressos neste ramo se concentram nos seguintes setores: eletrônica, óptica, comunicações, materiais, transportes aéreo e naval, biotecnologia, engenharia de produção e agronegócios (LOMBA, 2007).

2.3. Nanotubos de Carbono

Os CNTs foram observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991, durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Inicialmente, foram denominados como “buckytubes”. Atualmente, a denominação mais utilizada é nanotubos de carbono (KROTO, *et al.*, 1985; IIJIMA, 1991 e ROMERO, 2002).

Os CNTs apresentam propriedades únicas, devido à sua combinação de dimensões, estrutura e topologia. Sua constituição básica ocorre como no grafite, ou seja, há a presença de ligações covalentes entre carbonos sp^2 . Espera-se que para nanotubos livres de defeitos a resistência à tração seja por volta de 300 GPa, ou seja, entre 10 a 100 vezes maior que os valores encontrados para o aço, mas com 1/6 de seu peso. Os CNTs destacam-se também como excelentes condutores de calor, portanto, apresentam ótimas propriedades térmicas. Outro aspecto interessante é que os nanotubos possuem formato similar ao de agulhas e, como todos os objetos pontiagudos, emitem elétrons com facilidade (AJAYAN, 1999; THOSTENSON, REN e CHOU, 2001 e GREEN, *et al.*, 2009).

Os nanotubos de carbono são definidos por átomos de carbono dispostos em camadas planas, semelhantes a lâminas, sobrepostas umas às outras. Sua estrutura assemelha-se a “tela de um galinheiro”, ou seja, uma rede formada por inúmeros hexágonos em cujos vértices se encontram os átomos de carbono (FERREIRA, 2003; BUENO, 2004; LIMA, BONADIMAM e ELTZ, 2010). Pode-se ainda definir um nanotubo de carbono como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite enrolada, ou seja, uma rede de átomos de carbono sp^2 , na forma hexagonal com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos na ordem de micrometros (JUNIOR, 2004).

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de CNTs que podem apresentar elevada perfeição: os SWCNTs, que podem ser considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico (Figura 3a) e os MWCNTs que consistem em folhas de grafite enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos (Figura 3b), espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro. Os cilindros de

carbono podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas (AJAYAN, 1999; THOSTENSON, REN e CHOU, 2001; FERREIRA, 2003; BUENO, 2004; HERBST, MACÊDO, ROCCO, 2004; GREEN, *et al.*, 2009; LIMA, BONADIMAM e ELTZ, 2010).

Devido ao avanço tecnológico e ao conseqüente aperfeiçoamento dos processos de produção, atualmente já é possível controlar o número de camadas ou paredes provenientes do processo de obtenção dos CNTs, sendo possível o desenvolvimento de nanotubos de paredes duplas (*DWCNT*) e de paredes triplas (*TWCNT*). Tal fato é de grande relevância, pois as propriedades das nanoestruturas podem mudar, de acordo com a quantidade de camadas existentes neste nanoreforço (KANG, HWANG, 2006; IBEH, HUI, SHIVAKUMAR, 2010).

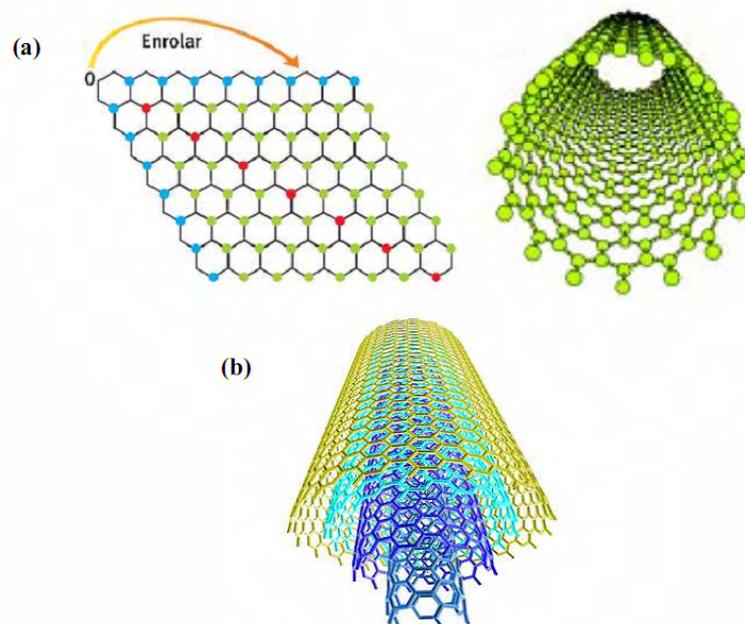


Figura 3. Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) SWCNT; (b) MWCNT (TIEN, WEI, 2001).

2.3.1. Nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT)

Um SWCNT pode ser considerado uma simples folha de grafite enrolada, formando um cilindro, sendo este constituído por átomos de carbono formando uma rede hexagonal com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre as camadas são do tipo van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Tais nanoestruturas podem ser fechadas em seus extremos com hemisférios de fulerenos e apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser consideradas como cristais e não como espécies moleculares. Observações experimentais indicam que os diâmetros dos SWCNTs variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrômetros (HAGGENMUELLER, *et al.*, 2000; MAESTRO, 2005; ERAS, 2007; LARRUDÉ, 2007 e NASCIMENTO, 2008).

Para a obtenção de um nanotubo, o processo de dobrar uma folha de grafite, pode ser realizado ao longo de diversas direções, podendo originar estruturas com diferentes diâmetros e simetrias. Desta forma, tais nanoestruturas são definidas por um vetor e ângulo quiral. O vetor quiral pode ser expresso em termos dos vetores a_1 e a_2 como também apresentado por (ROMERO, *et al.*, 2002):

$$C_h = na_1 + ma_2. \quad (1)$$

Onde: n e m são números inteiros (índices de Hamada).

O ângulo quiral θ pode ser definido como o ângulo entre os vetores C_h e a_1 (Figura 4), podendo seu valor variar entre 0° e 30° . Logo, tem-se 3 situações para o valor de θ (Figura 5):

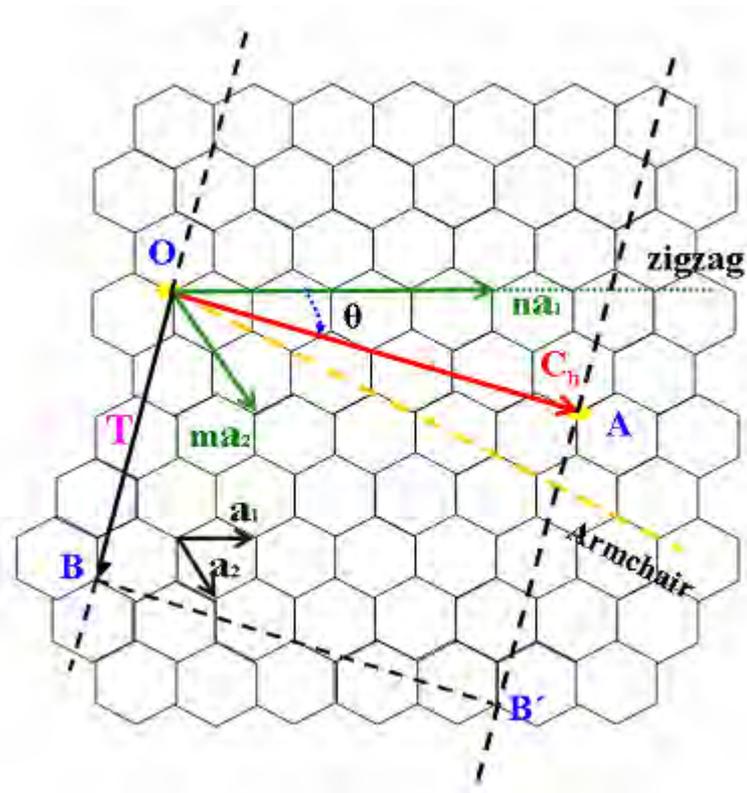


Figura 4. Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor quiral C_h (IBEH, HUI, SHIVAKUMAR, 2010).

- a) Para $\theta = 0$, $m = 0$. Logo, tem-se um nanotubo $(n, 0)$, os quais são conhecidos *por zig-zag*.
- b) Para $\theta = 30^\circ$, $m = n$. Logo, tem-se um nanotubo (n, n) , os quais são conhecidos *por armchair*.
- c) Para $0 < \theta < 30^\circ$, $n \neq m \neq 0$. Logo, tem-se um nanotubo (n, m) , os quais são conhecidos como *quirais*.

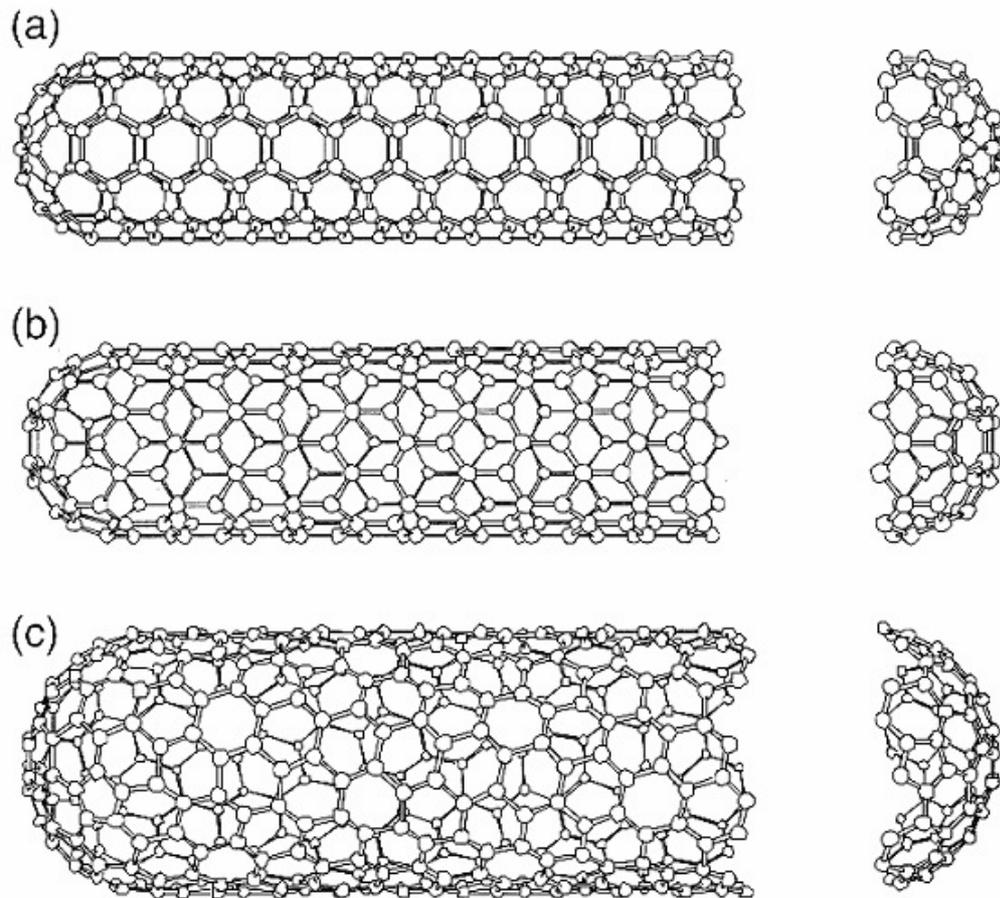


Figura 5. Geometria para os SWCNT:.. (a) armchair; (b) zig-zag e (c) quiral (ROMERO, 2002).

Uma vez conhecidos os números inteiros (n , m), o diâmetro dos tubos d e o ângulo quiral θ podem ser determinados a partir das Equações 2 e 3, respectivamente (ROMERO, 2002).

$$d = C_h / \pi = [(3a_{C-C})^{1/2} (n^2 + nm + m^2)^{1/2}] / \pi. \quad (2)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1} [(3m)^{1/2} / (m + 2n)]. \quad (3)$$

Onde a_{C-C} é a distância entre 2 átomos de carbono, sendo esta de 1,421 Å.

Além do vetor quiral, é necessário o conhecimento do vetor translação T , cuja direção é paralela ao eixo do tubo e normal a C_h . O vetor T define a célula unitária de

um nanotubo unidimensional, que pode ser definido pela Equação 4 (SCHAFFER, *et al.*, 2007):

$$T = [(2m + n) a_1 - (2n + m) a_2] / d_R . \quad (4)$$

Onde seu módulo é dado pela Equação 5:

$$T = (3C_h)^{1/2} / d_R. \quad (5)$$

Como o comprimento do vetor quiral C_h é dado na Equação 2, o d_R pode ser definido pela seguinte relação (ROMERO, 2002):

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n-m \text{ não é múltiplo de } 3d. \\ 3d, & \text{se } n-m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (6).$$

Onde d_R é o máximo comum divisor de n e m .

Logo, o número de hexágonos N , por célula unitária de um nanotubo quiral definido pelos vetores ortogonais T e C_h , resulta em (ROMERO, 2002):

$$N = 2(n^2 + nm + m^2) / d_R. \quad (7)$$

Os nanotubos de carbono, especialmente os SWCNTs, apresentam excelentes propriedades eletrônicas que são influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, pois a forma com que a folha de grafeno é enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e de condução das nanoestruturas. Em termos dos índices (n , m), um nanotubo é metálico quando $n-m$ é múltiplo de 3, caso contrário é semicondutor. Todos os nanotubos *armchair* são metálicos, enquanto que os zig-zag e quiral podem ser metálicos ou semicondutores (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, AVOURIS, 2001 e ROMERO, *et al.*, 2002;).

2.3.2 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)

Nos MWCNTs, a distância de separação entre suas camadas geralmente é da ordem de 0,34 nm, sendo 3-5% maior que o espaçamento entre as camadas de grafite, sendo este de aproximadamente 0,339 nm. Tal diferença é atribuída às forças de van der Waals entre as camadas de grafite e a curvatura dos tubos. Os MWCNTs apresentam diâmetros externos que podem variar de 2 – 100 nm, diâmetros internos da ordem de 1 a 3 nm e comprimentos que podem chegar a vários micrômetros. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais com elevada razão de aspecto (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, AVOURIS, 2001; ROMERO, *et al.*, 2002; LARRUDÉ, 2007; CHEN, *et al.*, 2006 e NASCIMENTO, 2008).

A partir de dados experimentais foi demonstrado que os MWCNTs podem suportar uma densidade de corrente elétrica cerca de 1000 vezes maior, quando comparada às densidades suportadas pelo cobre. Outra propriedade que merece destaque consiste em sua elevada condutividade térmica ao longo do eixo longitudinal do nanotubo. Neste caso, estima-se que possam ser alcançados valores da ordem de 6000 W/mK, ou seja, muito superiores aos valores encontrados para o cobre, sendo este em média de 385 W/mK. Quando adicionados a matrizes poliméricas, pode ser observado um aumento da condutividade térmica em até 125% (YU, *et al.*, 2000; BIERCUK, *et al.*, 2002; BHUSHAN, 2006; BEGTRUP, *et al.*, 2007).

2.3.3 Funcionalização e dispersão dos Nanotubos de Carbono.

A funcionalização dos CNTs vem recebendo grande atenção atualmente, pois a partir da modificação e/ou incorporação de grupos funcionais, é possível mudar o desempenho de um determinado compósito polimérico reforçado com CNT, direcionando melhor o campo de aplicação desses sistemas.

A funcionalização pode ser dividida em 2 grupos: funcionalização não-covalente e covalente, sendo ambas descritas a seguir:

a) Funcionalização não-covalente

A funcionalização não-covalente pode ocorrer a partir da neutralização física entre os tubos dos nanotubos, devido ao uso de surfactantes, peptídeos, polissacarídeos e ácidos nucleicos (FILHO e FAGAN, 2007; NASCIMENTO, 2008).

Uma das principais vantagens da funcionalização não-covalente é que durante este processo as propriedades eletrônicas e a aromaticidade dos nanotubos são preservadas. Tal processo facilita o uso dessas nanoestruturas como biosensores, possibilitando uma série de substituintes que podem ser ligados às paredes das nanoestruturas (NASCIMENTO, 2008).

b) Funcionalização covalente

A funcionalização por meio de ligações covalentes pode ocorrer em regiões que apresentam grande reatividade, onde os CNTs poderão ter as suas paredes ligadas a uma infinidade de moléculas que vão desde aminas a polímeros sintéticos ou naturais (FILHO e FAGAN, 2007; NASCIMENTO, 2008).

As ligações covalentes alteram de forma significativa a solubilidade dos CNTs. Na reação de carboxilação, por exemplo, as nanoestruturas passam a ser solúveis em água, devido às interações de hidrogênio ocorridas nas paredes do nanotubo. A funcionalização covalente também pode resultar em alterações das propriedades eletrônicas dos CNTs (FILHO e FAGAN, 2007; NASCIMENTO, 2008).

A dispersão dos CNTs para a fabricação de compósitos nanoestruturados também consiste em uma das fases mais importantes no processo de fabricação destes materiais (FILHO e FAGAN, 2007). Os CNTs geralmente são obtidos de forma muito aglomerada e unidos fisicamente com seus pares, sendo necessário utilizar algum processo de dispersão. Atualmente, os processos que vêm sendo mais utilizados para tal finalidade são: dispersão mecânica (utilizando-se um sistema misturador ou por calandragem) ou dispersão química, na qual os CNTs são adicionados diretamente no polímero ou em solventes que posteriormente são adicionados ao polímero. Neste último caso, vêm sendo utilizados sistemas ultrassônicos para permitir uma dispersão mais adequada (LAVALL, *et al.*, 2010; LADEIRA, 2010).

flexibilidade na região amorfa, garantindo tenacidade acima de sua temperatura de transição vítrea (WILLIANS *et al.*, 1995; DESIDERÁ, 2007).

Devido à sua elevada organização molecular e ao alto grau de interação intercadeia, ambos resultantes de sua habilidade em formar ligações de hidrogênio, a poliamida 6,6 pode ser obtida em diferentes estruturas morfológicas, conferindo-lhe diferentes propriedades características. Por exemplo: quando esse material, no estado fundido é resfriado lentamente, formam-se esferulitos e quando resfriada rapidamente, somente finos agregados são formados. Entretanto, em seu processamento, devem ser considerados vários parâmetros tais como: a tendência do material em absorver umidade, a ocorrência de condensação ou hidrólise em função da quantidade de água presente no material, o elevado ponto de fusão (263 °C), a baixa viscosidade do homopolímero no estado fundido, a tendência do material em se oxidar a elevadas temperaturas (acima de 165 °C) na presença de oxigênio, a cristalinidade do polímero sólido e, portanto o forte encolhimento ocasionado durante o processo de resfriamento.

Em geral, as propriedades da poliamida 6,6 são superiores quando comparadas às demais poliamidas disponíveis atualmente, porém, seu processamento é mais difícil, devido a sua temperatura de fusão mais elevada e ao fato desta apresentar maior encolhimento pós-moldagem (CARDOSO, 1994). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades mecânicas e físicas da poliamida 6,6 e poliamida 6.

Tabela 1. Propriedades mecânicas e físicas da poliamida 6,6 e 6 (CARDOSO, 1994; WIEBECK, HARADA, 2005) .

Propriedades	MÉTODO	Poliamida 6,6	Poliamida 6
Massa específica (g/cm ³)	ASTM D792	1,14	1,13
Resistência à tração na ruptura (MPa)	ASTM D638	70	50
Alongamento na ruptura (%)	ASTM D638	60 – 300	100 – 300
Módulo de flexão (GPa)	ASTM D790	1,1	2,0
Resistência ao impacto com entalhe (J/m ²)	ASTM D256	150	55
Absorção de umidade após 24 horas (%)	ASTM D570	1,3	1,6
Temperatura de fusão (T _m) (°C)		265	220

Apesar de apresentar boas propriedades mecânicas, todas as poliamidas apresentam uma elevada absorção de umidade, como pode ser constatado na Tabela 1. Este comportamento encontra-se relacionado com sua natureza higroscópica devido, principalmente, à existência de ligações de hidrogênio. A água atua como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g), reduzindo, a rigidez e a resistência à fluência da poliamida 6,6. Entretanto, quando plasticizada, a poliamida pode apresentar valores mais elevados quanto à resistência ao impacto e a tenacidade à fratura. A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade do polímero é um fator crítico, pois apresenta efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da poliamida 6,6 (WIEBECK, HARADA, 2005).

Tabela 2. Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas(WIEBECK, HARADA, 2005).

Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas	
Propriedades que aumentam	Propriedades que diminuem
Densidade	Resistência ao impacto
Módulo de Elasticidade	
Resistência à tração	
Dureza e resistência à abrasão	Tenacidade
T_m e T_g	
Resistência química	Permeabilidade
Propriedades elétricas	

2.5 Métodos de produção de compósitos nanoestruturados de matriz polimérica.

A preparação de compósitos nanoestruturados de matriz polimérica é uma área recente, principalmente quando matrizes termoplásticas são envolvidas. No processamento de tais nanoestruturas busca-se uma distribuição e uma dispersão

uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface entre estes componentes (ESTEVEES, TIMMONS e TRINDADE, 2004).

O preparo de compósitos nanoestruturados de matriz polimérica pode ser abordado segundo três estratégias principais, como apresentado na Figura 6. No entanto, nesta revisão bibliográfica é considerado somente o preparo a partir do método de mistura simples de componentes (método utilizado neste trabalho).

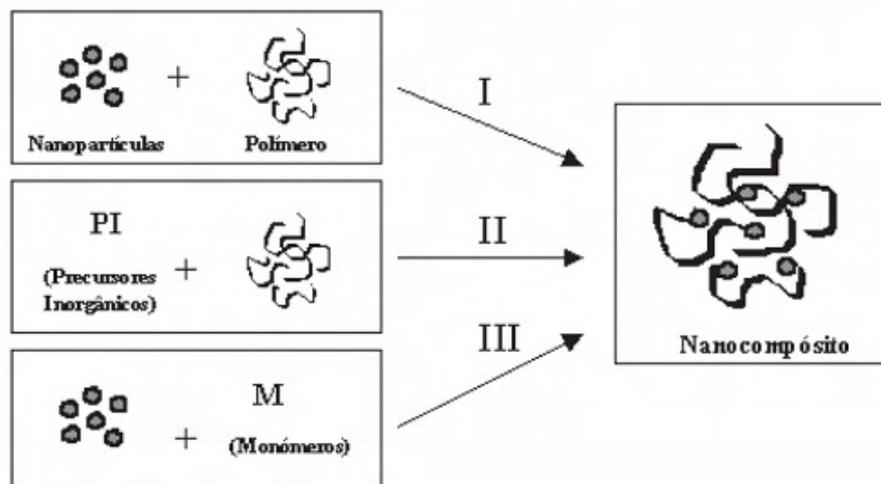


Figura 7. Estratégias para o preparo de compósitos nanoestruturados: I) mistura simples dos componentes; II) preparação de nanopartículas e III) polimerização da matriz polimérica in situ (ESTEVEES, TIMMONS e TRINDADE, 2004).

Na mistura simples dos constituintes, geralmente tem-se o polímero e o reforço, que são simplesmente misturados entre si. Este método tem sido até o momento, o mais utilizado na preparação de compósitos nanoestruturados, principalmente em compósitos em que os reforços são constituídos de estruturas lamelares ou em camadas, as quais apresentam maior flexibilidade quando comparadas com as estruturas tridimensionais. Este processo geralmente ocorre por fusão da matriz polimérica em extrusoras (TIEN e WEY, 2001; DAÍ, XU e GUO, *et al.*, 2004; GUO, MA, ZHANG, *et al.*, 2002; ESTEVEES, TIMMONS e TRINDADE, 2004).

2.6. Compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6 reforçados com nanotubos de carbono.

Entre os polímeros mais utilizados na preparação de compósitos nanoestruturados destacam-se as poliolefinas, os poliésteres insaturados, as resinas epóxi, as poliamidas e as poliimidas. Nestas matrizes, a adição de pequenas quantidades de CNTs (entre 0,1 e 2%), geralmente resulta em uma melhora nas propriedades físicas e elétricas do material, desde que a dispersão do CNT na matriz polimérica seja realizada de forma eficaz (PHANG, *et al.*, 2006; SENGUPTA, *et al.*, 2007).

De acordo com a literatura (SENGUPTA, *et al.*, 2007), estudos realizados a partir de técnicas de microscopias eletrônica de varredura (MEV), eletrônica de transmissão (TEM) e de força atômica (AFM) demonstraram que compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNTs funcionalizados apresentam uma dispersão muito melhor na matriz polimérica quando comparados aos compósitos obtidos a partir do CNT não funcionalizado.

Outro importante parâmetro que pode ser influenciado pela adição de CNT em poliamida 6,6 consiste na cristalinidade do polímero. Sengupta, *et al.* (2007) relataram em estudos por o DSC (calorimetria exploratória diferencial), DMA (análise dinâmico-mecânica) e difração de raios X que a cristalinidade da matriz polimérica aumenta com a adição de CNTs. Vale ressaltar que, a funcionalização dos nanotubos leva à uma maior cristalização da PA 6,6 do que a encontrada para o material não funcionalizado.

Estudos disponíveis em literatura também mostram que a adição de nanotubos na matriz termoplástica pode aumentar a resistência máxima à tração e o módulo de *Young* da matriz polimérica, embora este aumento não seja tão efetivo, sendo este mais significativo quando da utilização de CNTs funcionalizados (SENGUPTA, *et al.*, 2007).

Em compósitos de poliamida/CNT a absorção de umidade também pode ser afetada pela presença de CNTs. Sengupta (2007) conclui que a adição de CNTs reduz a absorção de água dos compósitos nanoestruturados, quando comparados à poliamida pura. Provavelmente, os nanotubos impedem a penetração de moléculas de água, fazendo com que a absorção de umidade diminua. No entanto, essa redução é mais

acentuada para os compósitos nanoestruturados, com nanotubos funcionalizados, pois a funcionalização, como já dito anteriormente, geralmente melhora a dispersão do material nanoestruturado na matriz polimérica fazendo com que a absorção de umidade seja prejudicada.

2.7. Estudo da Cristalização de Compósitos Nanoestruturados

2.7.1. Cristalinidade de Polímeros

O interesse pelo estudo da cristalização de materiais poliméricos tem crescido com o passar dos anos e ainda proporciona uma frutífera área de pesquisa. De maneira simplista, a cristalinidade de polímeros pode ser definida como o empacotamento de cadeias moleculares de forma a produzir um arranjo atômico ordenado. O grau de cristalinidade desenvolvido determina propriedades importantes no produto final. A maioria dos polímeros utilizados em aplicações industriais cristaliza-se quando resfriados a partir do fundido ou a partir do aquecimento do polímero, quando este sofre um determinado tratamento térmico (BROWN, 1988; LORENZO e SILVESTRE, 1999; SOLLA, 2005; CALLISTER, 2007).

Para que o processo de cristalização ocorra, alguns fatores devem ser considerados. Dentre estes os que merecem maior atenção são os relacionados com a regularidade das cadeias poliméricas e a presença de forças intermoleculares fortes. A arquitetura das cadeias poliméricas deve ser a mais regular possível, para que a distribuição dos grupos químicos seja feita de forma espacialmente ordenada, permitindo o empacotamento das cadeias. Já as forças intermoleculares devem apresentar uma magnitude elevada de forma a superar a desorganização natural das cadeias poliméricas, induzindo seu empacotamento. Como exemplo desse tipo de polímero, pode-se citar a PA 6,6, a qual, devido à presença de ligações de hidrogênio entre grupos amina e carbonila, apresenta-se normalmente na forma semicristalina (STACHURSILI, 1995; HUANG e CHANG, 2002; KUO, CHANG e CHAN, 2004 e LONG, SHANKS).

A cristalização de matrizes poliméricas ocorre em duas etapas: a nucleação (1) e o crescimento (2). Na nucleação as moléculas dispersas começam a se agrupar em escala nanométrica, onde os agregados estáveis formarão os núcleos. A nucleação é a fase onde as moléculas se arranjam de forma ordenada, definindo a estrutura cristalina do material polimérico. O crescimento do cristal é a fase subsequente à nucleação sendo que as duas podem ocorrer simultaneamente, enquanto existe fase fundida (RABELLO, 2000; KUCEROVÀ e JITKA, 2008). O processo de cristalização de polímeros ocorre entre sua temperatura de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g), ocorrendo uma transformação de fase no material. A Figura 7 apresenta a variação da taxa de cristalização em função da temperatura.

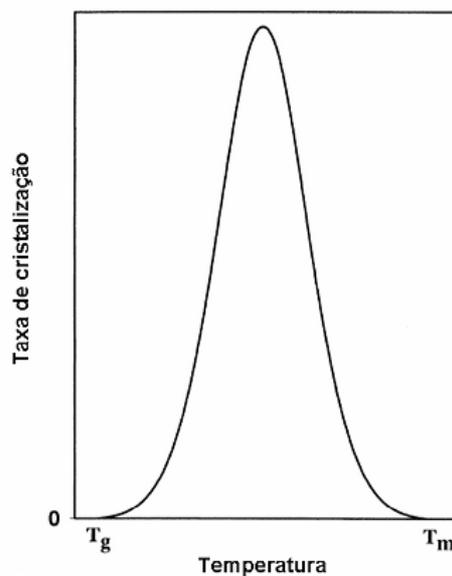


Figura 8. Variação da taxa de cristalização em função da temperatura (LORENZO e SILVESTRE, 1999).

As variáveis e os fatores relacionados com a solidificação de polímeros vêm sendo extensivamente estudados pela literatura científica, devido à sua importância para garantir a obtenção de polímeros, blendas poliméricas e compósitos com aplicações específicas. O processo de solidificação do material de forma controlada induz ao ganho de algumas propriedades específicas de materiais semicristalinos, podendo ser citados: a melhoria nas propriedades mecânicas e químicas. Na moldagem

por injeção ou em outros processos, dependendo da rapidez que alguns polímeros são resfriados, partes cristalinas ou amorfas podem ser obtidas (FREITAG, 2009).

2.7.2. Modelos teóricos de análise

Cálculo da energia de ativação: o método de Kissinger

A energia de ativação pode ser definida como sendo a energia mínima necessária para que tenha início um determinado processo físico-químico, no caso da cristalinidade de compósitos termoplásticos, o processo de cristalização. Esta energia pode ser calculada a partir da temperatura localizada no pico da curva de cristalização obtida por DSC, que corresponde à temperatura onde a taxa de cristalização é máxima (ATKINS, 1998). Considerando que o processo de cristalização envolve uma reação de primeira ordem, a partir das equações da lei de transformação, tem-se:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_T = k_T (1-x) \quad (8)$$

Onde:

x: fração do material transformado;

k_T : velocidade de reação.

Pela equação de Arrhenius pode-se determinar a velocidade de reação (k_T):

$$k_T = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (9)$$

Onde:

R: constante universal dos gases

T: temperatura em Kelvin

E: energia de ativação

A: fator de frequência ou fator pré-exponencial

A taxa total de reação pode ser reescrita combinando as Equações 8 e 9, de tal forma que:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = A(1-x)\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (10)$$

Quando a taxa total de reação atinge seu máximo, sua derivada em relação ao tempo torna-se igual a zero (SANCHES, 2007). Logo, a temperatura na qual a taxa de reação é máxima (T_p) pode ser definida como:

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (11)$$

Considerando que $\beta = \frac{dT}{dt}$ (taxa de aquecimento constante) e aplicando o logaritmo na Equação 11, tem-se que:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(A) \quad (12)$$

Ou na forma mais conhecida como Equação de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \text{Constante} \quad (13)$$

A partir do gráfico gerado de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, pode-se determinar a energia de ativação do processo de cristalização por meio do coeficiente angular da reta.

2.7.3. Teorias de cristalização

Materiais poliméricos com composições químicas idênticas podem apresentar propriedades diferentes, tais como: resistência, elasticidade, transparência e permeabilidade. Tais propriedades dependem da microestrutura do material que, por sua vez, pode ser determinada a partir de processos termomecânicos (MARTINS, NOVACK e GOMES, 1998).

O processo de cristalização pode ser estudado de maneira isotérmica (onde os parâmetros cinéticos são obtidos em função do tempo) e não-isotérmica (dinâmica). Durante o processo de cristalização sob condições isotérmicas pode ocorrer a formação de cristais lamelares, cujo tamanho e arranjo podem originar estruturas as quais eventualmente se transformam em esferulitos. Todo esse arranjo depende das condições térmicas envolvidas no processo de cristalização. Já os estudos sob condições dinâmicas, além de serem de grande interesse tecnológico, são importantes para a definição dos parâmetros mais adequados para o processamento de polímeros e compósitos a partir de técnicas, tais como extrusão, moldagem por compressão a quente, injeção, etc (MARTINS, NOVACK E GOMES, 1998).

a) Cristalização isotérmica

O estudo cinético do processo de cristalização isotérmica de materiais poliméricos é realizado com o auxílio da equação de Avrami (ALBANO, *et al.*, 2000; WENG, CHEN e WU, 2003; CUI, QING e YAN, 2005) que permite calcular a fração cristalina, $X(t)$, em função do tempo de análise decorrido (SANCHES, 2007). Esta equação é descrita a seguir:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (14)$$

Onde:

k: constante cinética de Avrami

n: expoente de Avrami.

O expoente de Avrami é um indicativo do tipo de nucleação envolvida no processo de cristalização (termal ou atermal), onde se pode reescrevê-lo da seguinte forma:

$$n = n_{\text{atermal}} + n_{\text{termal}} \quad (15)$$

Sendo:

n_{atermal} corresponde às dimensões do crescimento do cristal. Por tratar-se do número de dimensões envolvidas neste processo, os valores possíveis para o mesmo são 1, 2 ou 3. No caso de materiais poliméricos, 2 representa os axialitos (lamelas bidimensionais) e 3 os esferulitos (agregados de lamela radial) (LORENZO, *et al.*, 2007; FREITAG, 2009).

n_{termal} corresponde à nucleação termal que ocorre em uma determinada escala de tempo, com t variando entre 0 e 1, onde em $t=0$ ocorre a nucleação instantânea e em $t=1$ ocorre a nucleação esporádica. No entanto, a presença de uma nucleação intermediária poderá ocorrer, como no caso do crescimento não linear do esferulito com o tempo, resultando em um expoente de Avrami não inteiro (FREITAG, 2009).

Assim, o valor do expoente de Avrami está relacionado com a geometria de crescimento, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Valores para o expoente de Avrami de acordo com a geometria de crescimento do cristal(FREITAG, 2009).

<i>Geometria de Crescimento</i>	<i>Nucleação</i>		
	Instantânea	Esporádica	Heterogênea
Esferulito	3	4	$4 > n > 3$
Disco	2	3	$3 > n > 2$
Bastão	1	2	$2 > n > 1$

Em seus estudos, Avrami observou que, com baixas velocidades de resfriamento e temperaturas abaixo do ponto de equilíbrio de transformação, há a formação de uma nova fase, devido ao processo de incubação, onde pequenas partículas com a estrutura da nova fase começam a aparecer na fase antiga. Tal fato é observado a partir da Figura 8, do início até a região de t_a da curva apresentada (LIU, *et al.*, 2003; SANCHES, 2007; SHAN e LICKFIELD, 2007).

Ainda na Figura 8, a região localizada entre t_a e t_b , apresenta um aumento na velocidade de transformação (SANCHES, 2007), que pode ser visualizado a partir da mudança de inclinação da curva.

Nesse estudo, a velocidade de transformação do material analisado diminui, devido à saturação, ou seja, os núcleos cresceram ou foram absorvidos por outros núcleos em crescimento, diminuindo o espaço e a quantidade de matéria da fase anterior, permitindo, desta forma, a continuidade do processo de transformação. Tal fato é identificado a partir da região de t_b da Figura 8 (SANCHES, 2007).

A curva da fração transformada em função do tempo possui a forma sigmoidal (forma de “S”), sendo esta característica de mudanças de fase em sistemas super-resfriados (SANCHES, 2007).

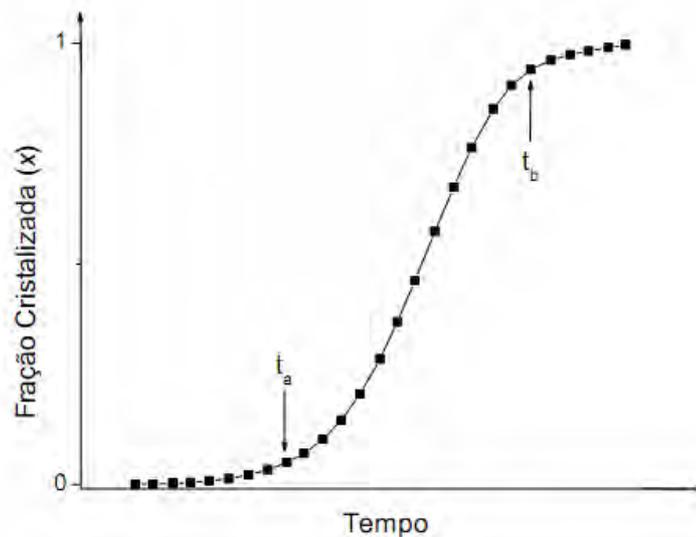


Figura 9. Curva genérica para a fração cristalizada em função do tempo (SANCHES, 2007 adaptado).

Para o estudo da cinética de cristalização da poliamida 6,6 a Equação 8 vem sendo utilizada aplicando-se consecutivamente o logaritmo natural 2 vezes, de forma a originar a Equação 16 (LIU, 2006):

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (16)$$

Neste caso, tanto o expoente de Avrami (n) pode ser determinado a partir do coeficiente angular do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln t$ (Figura 9), como a constante de velocidade a partir do coeficiente linear da reta obtida (LIU, *et al.*, 2003; LIU, 2006; SHAN e LICKFIELD, 2007).

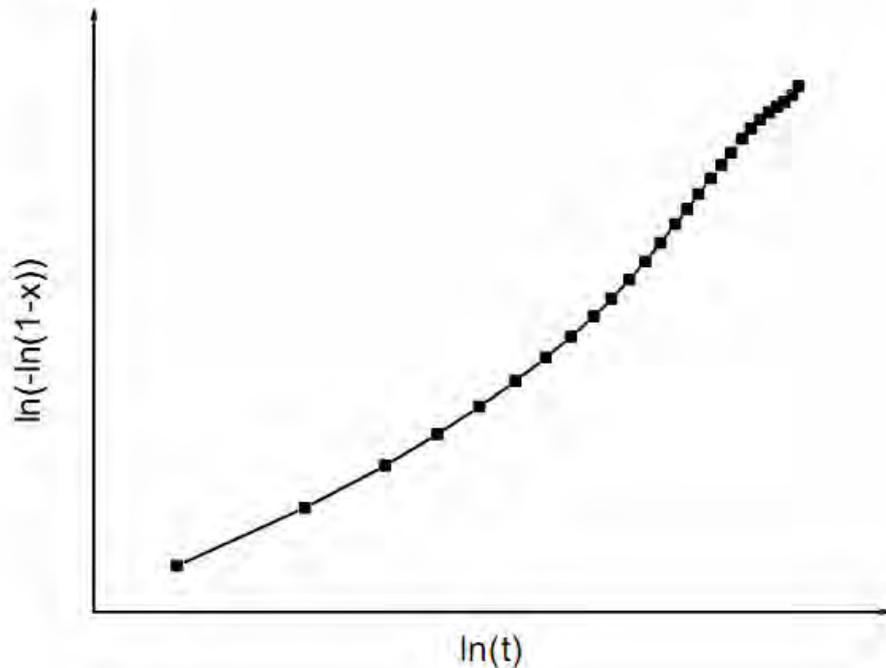


Figura 10. Linearização da curva de fração cristalizada (SANCHES, 2007).

Ainda a partir da Figura 9 pode-se observar 3 regiões distintas, onde somente a região central apresenta linearidade. Esta curva pode ser explicada pela teoria de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (SANCHES, 2007). Essa teoria explica que na parte inicial do pico de cristalização, medidas de pequenas áreas sob o pico para se determinar o valor de x são muito difíceis de serem realizadas e, como pequenas diferenças de x afetam de forma significativa os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$, desviando-se da linearidade. No final da curva, a saturação dos sítios de nucleação e o contato mútuo dos cristais, também levam ao desvio da linearidade para os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$. Como isso não é previsto pela teoria de JMAK, somente a região central da curva é utilizada para o cálculo de n e k (SANCHES, 2007).

b) Cristalização dinâmica

Para o estudo dinâmico da cinética de cristalização deve-se considerar que com o aumento da constante da temperatura, a taxa de reação k pode variar em função do tempo (SANCHES, 2007). Portanto, a Equação 14 pode ser reescrita como:

$$x = 1 - \exp \left[- \left(\int_0^t K(t) dt \right)^n \right] \quad (17)$$

Devido à dependência de k da lei de Arrhenius, a Equação 17 pode ainda ser reescrita como:

$$\begin{aligned} x &= 1 - \exp \left(- \left\{ \int_0^t \left[K_0 \exp \left(- \frac{E}{R(T_0 + \beta t)} \right) \right] dt \right\}^n \right) \\ &= 1 - \exp(-I^n) \end{aligned} \quad (18)$$

Neste caso, a taxa de fração cristalizada é obtida derivando-se a Equação 18 de forma a ser obtida a Equação 19.

$$\frac{dx}{dt} = nk(1-x)I^{n-1} \quad (19)$$

A taxa máxima de cristalização é obtida a partir de sua segunda derivada e igualando-se a zero, tem-se que:

$$nk_p I_p^n = \frac{\beta E I_p}{RT_p^2} + (n-1)k_p \quad (20)$$

Onde $\beta = \frac{dT}{dt}$ representa a taxa de aquecimento em processo dinâmico e o subscrito p representa os valores na taxa máxima de cristalização.

Quanto à integral I , a mesma só pode ser determinada a partir de uma troca de variáveis, representada por uma série alternada. Uma vez que $y = \frac{E}{RT}$ a integral I pode ser definida como:

$$I = -\exp(-y)y^{-2} \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^i (i+1)!}{y^i} \right] \quad (21)$$

Para evitar erros significativos somente são utilizados os dois primeiros termos. Logo, tem-se:

$$I = \frac{RT^2 k}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \quad (22)$$

Assumindo-se que $T_0 \ll T$

A partir Equação 22 pode ser observado que $\frac{2RT}{E}$ é desprezível, pois se verifica experimentalmente que $\frac{E}{RT} \gg 1$ (usualmente $\frac{E}{RT} \geq 25$) para taxas de aquecimento $\leq 100 \frac{k}{\text{min}}$. Logo, a Equação 22 pode ser reescrita como:

$$I_p = \frac{RT_p^2 k_p}{\beta E} \quad (23)$$

Substituindo o valor de I_p da Equação 23 na Equação 20, encontra-se o valor do mesmo igual a 1. Logo, a Equação 19 pode ser reescrita como:

$$n = \left(\frac{dx}{dt} \right)_p \frac{RT_p^2}{0,37 \beta E} \quad (24)$$

A Equação 24 pode ser descrita a partir da derivada da curva de fração cristalizada $(dx/dt)_p$, da temperatura de pico de cristalização (T_p), da taxa de aquecimento β e da energia de ativação E (previamente calculada pelo método de Kissinger). Desta forma, o expoente de Avrami (n) para situações não-isotérmicas (dinâmicas) pode ser determinado com precisão e segurança (ALBANO, *et al.*, 2000).

2.7.4. Comportamento da Cinética de Cristalização da Poliamida 6,6 reforçada com CNTs.

A maioria dos modelos cinéticos atualmente disponíveis para o estudo da cristalização de matrizes poliméricas encontra-se associada com a equação de Avrami. Albano *et al.* (2000) relataram em seus estudos sobre o processo de cristalização da poliamida 6,6 que os modelos de Avrami e Kamal se adequam perfeitamente ao estudo da cinética de cristalização sob condições isotérmicas e não-isotérmicas (LEE e PHILIPS, 2007).

A adição de pequenas quantidades de CNTs (entre 0,1 e 2%) na poliamida 6,6 pode gerar um ganho de propriedades para este compósito nanoestruturado, podendo ainda modificar o comportamento deste material quanto ao seu processo de cristalização (KANG, *et al.*, 2004; LI, *et al.*, 2007). Nestes casos, durante o processo de cristalização sob condições isotérmicas observa-se que alguns fatores cinéticos, como a temperatura de cristalização (T_C) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (tempo necessário para que 50% da cristalização ocorra), apresentam variações em seus valores com o aumento do conteúdo dos CNTs no compósito nanoestruturado. A partir de trabalhos disponíveis em literatura (LI, *et al.*, 2007) vem sendo observado que a adição de CNTs em polímeros termoplásticos aumenta os valores de $t_{1/2}$ e da temperatura de pico de cristalização. Por outro lado, a constante de velocidade de cristalização (k) apresenta um comportamento inverso ao tempo de meia vida, ou seja, ela é reduzida (LI, *et al.*, 2007).

Da mesma forma que ocorre com a temperatura de cristalização, a adição de material nanoestruturado pode resultar em variações nos valores do expoente de Avrami (n). Li *et al.* (2007) concluíram que o valor de (n) diminui ligeiramente com a adição dos CNTs. Este comportamento pode ser explicado devido à densa nucleação gerada na superfície dos CNTs durante o processo de cristalização e, desta forma, o crescimento dos cristais poliméricos fica confinado entre os cristais adjacentes ocasionando, assim, esta redução (LI *et al.*, 2007).

Diversos estudos reportados em literatura (HAGGENMUELLER, FISCHER E WINEY, 2006; LI, *et al.*, 2007) indicam que o efeito dos CNTs na cristalização da

poliamida é duplo: a presença dos CNTs na cristalização da poliamida 6,6 fornece uma nucleação heterogênea, enquanto que a estrutura de rede dos tubos dificulta a formação de cristais de grande tamanho. Para baixos teores de material nanoestruturado (abaixo de 0,1% em massa), a superfície dos CNTs inicia a cristalização da poliamida e os efeitos do nano confinamento não são significativos. Para maiores quantidades de CNTs (acima de 2,0% em massa) ocorre a formação de uma rede robusta de CNTs, tornando o efeito do nano confinamento ainda mais significativo nas cadeias da poliamida 6,6 (LI *et al.*, 2007).

2.8. Estudo da degradação térmica de compósitos nanoestruturados

2.8.1. Degradação de polímeros

A degradação de materiais poliméricos pode ser entendida como uma mudança de natureza física ou química sofrida pelo material, resultando em alterações em suas propriedades. Essas alterações oriundas dos processos degradativos estão relacionadas ao tipo de aplicação e aos ambientes em que o material é submetido durante sua vida útil. Desta forma, a degradação de materiais poliméricos pode ser classificada basicamente em cinco tipos: termomecânica, termooxidativa, fotooxidativa, catalítica e por intemperismo natural (SARON, 2001).

2.8.2. Estudo Cinético – Análise Termogravimétrica

O estudo cinético da decomposição térmica de materiais poliméricos por meio da termogravimetria (TGA) tem sido uma ferramenta útil para a estimativa do tempo de meia-vida do polímero em determinadas condições, bem como para calcular os parâmetros cinéticos envolvidos neste processo. Esta técnica envolve a medida de variação de massa de uma amostra (perda ou ganho) em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura (OLIVEIRA, *et al.*, 2006; LAGE e KAWANO, 2009).

A decomposição térmica pode ser considerada como um dos processos mais complexos do ponto de vista cinético. O grau de conversão da decomposição do

polímero pode ser calculado por análise termogravimétrica, que resultará na obtenção de parâmetros importantes para o processo cinético, como a energia de ativação (E_a) e a ordem da reação (n) (SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2006; SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009).

Devido à absorção ou liberação de calor durante o processo térmico, é aconselhável trabalhar em condições não-isotérmicas controladas. Uma curva termogravimétrica obtida em condições não-isotérmicas, isto é com variação programada de temperatura, é equivalente a uma grande família de curvas de perda de massa obtidas sob condições isotérmicas. Portanto, cada ponto da curva não-isotérmica se comporta como um processo térmico (CASTILLO e RODRIGUEZ, 2006; COSER, 2009; LAGE e KAWANO, 2009; SOUZA, SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009).

A decomposição polimérica ocorre de maneira complexa, podendo esta ser estudada utilizando-se de um ou mais modelos matemáticos. Cada um desses modelos pode ser expresso a partir de uma função $f(\alpha)$. Neste caso, os resultados são apresentados como a fração decomposta de polímero ou conversão da transformação (α) em função do tempo ou temperatura de análise (SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009). A variação de massa observada em uma análise termogravimétrica (Equação 25) é denominada de fração de conversão de massa.

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (25)$$

A Equação 26 descreve um modelo utilizado no estudo cinético relacionando a taxa de conversão $d\alpha/dt$ com a concentração dos reagentes $f(\alpha)$, por meio da constante de velocidade k (COSER, 2009), como descrito a seguir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (26)$$

De acordo com a equação de Arrhenius, a constante k pode ser calculada como:

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \quad (27)$$

Onde: A é o fator pré-exponencial (min^{-1}); E_a a energia de ativação; R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta (K). A partir desta equação, observa-se que a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Logo, para a Equação 28 tem-se ainda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{(-E_a/RT)}.f(\alpha) \quad (28)$$

Para condições não-isotérmicas, em que há uma taxa de aquecimento (β) envolvida, ou seja, existe um incremento de temperatura por unidade de tempo (SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2006; COSER, 2009; SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009), a Equação 28 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt}\beta = Ae^{(-E_a/RT)}.f(\alpha) \quad (29)$$

Na degradação de matrizes poliméricas a taxa de conversão é proporcional à concentração que reagirá ou que irá se decompor; n é a ordem de reação; α é definido como o grau de conversão do material degradado e β é a taxa de aquecimento utilizada (SENGUPTA, 2006).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (30)$$

Substituindo $f(\alpha)$ na Equação 31, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt}\beta = Ae^{(-E_a/RT)}.(1 - \alpha)^n \quad (31)$$

A partir da Equação 31 foram desenvolvidos os diversos métodos para o estudo do perfil cinético da degradação térmica de materiais poliméricos, sendo que tais métodos permitem a obtenção de parâmetros capazes de descrever este processo. Múltiplas taxas de aquecimento ou temperaturas isotérmicas são necessárias para uma avaliação cinética. Estes parâmetros (taxas de aquecimento e isoterms) não influenciam na energia necessária para a cisão das ligações durante o processo de degradação térmica. Os parâmetros podem influenciar apenas no momento (tempo) em

que um dado evento ocorre, sendo esta defasagem de tempo fundamental na determinação dos parâmetros cinéticos (COSER, 2009).

2.8.3. Método Ozawa -Wall- Flynn (O-W-F)

O método de O-W-F é relativamente simples e permite determinar a energia de ativação a partir dos dados termogravimétricos não-isotérmicos obtidos em diferentes taxas de aquecimento, sem um conhecimento prévio da fração de conversão de massa e do fator de frequência (COSER, 2009).

Neste caso, a Equação 28 pode ser reorganizada e escrita da seguinte forma:

$$f(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \quad (32)$$

Considerando $\alpha = Ea/RT$, a Equação 32 pode ser ainda reescrita como:

$$\frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT = \frac{AE_a}{\beta T} f(\alpha) \quad (33)$$

Aplicando-se o logaritmo, obtém-se:

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(\alpha)R} + \ln f(\alpha) \quad (34)$$

Para α (fator de conversão) entre $20 \leq \alpha \leq 60$, a aproximação de Doyle em $f(\alpha)$ é expressa como:

$$\log f(\alpha) \approx -2,315 - 0,456\alpha \quad (35)$$

Finalmente, o modelo de O-W-F é definido matematicamente, relacionando a Equação 34 com a Equação 35, de forma a ser obtida a Equação 36.

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(\alpha)R} - 2,315 - \frac{0,4567E_a}{RT} \quad (36)$$

Para diferentes taxas de aquecimento (β), a energia de ativação pode ser determinada a partir do gráfico $\ln\beta$ em função de $1/T$, de forma a ser gerada uma reta. A partir da inclinação desta reta, ou seja, $\frac{0,4567E_a}{R}$, a energia de ativação E_a pode ser determinada, sendo a mesma independente da reação de decomposição térmica (SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2006; SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009; COSER, 2009).

Por fim, conhecendo-se a energia de ativação envolvida no processo, o tempo de meia vida para uma taxa de conversão fixa e em relação à temperatura, pode ser determinado pela Equação 37:

$$\log(t_f) = \frac{E_a}{2,303.R.T_f} + \log\left(\frac{E_a}{R.\beta}\right) - a \quad (37)$$

Onde: t_f é o tempo de vida do material para uma temperatura (T_f) e para uma dada fração de material decomposto; a é um valor tabelado dependente de E_a e T_f , e β é a taxa de aquecimento mais próxima das taxas centrais de aquecimento (ASTM-E1641, 1999; ASTM-E1877, 1999).

2.8.4. Comportamento da Cinética de Degradação da Poliamida 6,6 reforçada com CNTs.

Uma das principais características da poliamida 6,6, que a torna interessante para o mercado, encontra-se em sua boa estabilidade térmica associada ao seu bom desempenho mecânico, assim como a facilidade de processamento e sua boa resistência a solventes, fatores estes que podem ser atribuídos à sua elevada cristalinidade, quando comparada aos demais polímeros de engenharia disponíveis. Aliada a estas características, a elevada temperatura de fusão deste termoplástico permite que este seja utilizado em aplicações que requerem elevadas temperaturas de trabalho (80 a 100°C). No entanto, apesar destas vantagens a poliamida 6,6 não possui

uma boa estabilidade à oxidação, quando submetida à presença do calor e de raios ultravioleta, ambos presentes no meio ambiente. A sensibilidade à oxidação é pronunciada quando esta matriz termoplástica encontra-se no estado fundido, sendo que sua exposição prolongada ao meio ambiente pode causar uma considerável mudança de coloração, acompanhada pelo fenômeno da degradação estrutural (SCHAFFER, *et al.*, 2007).

Para a poliamida 6,6, produzida a partir do ácido adípico, um dos principais produtos resultantes deste tipo de degradação é a ciclopentanona, com pequenas quantidades de nitrilas. Aminas, diaminas e oligômeros cíclicos podem também ser gerados a partir do processo de degradação da poliamida (HERRERA, MATUSCHEK e KETTRUP, 2001; LI *et al.*, 2004; BERNSTEIN, DERZON e GILLEN, 2005).

Especificamente para a PA 6,6 a degradação térmica não leva a produção de monômeros de partida, ou seja, geralmente não ocorre despolimerização. Neste caso, sabe-se que o processo é complexo, envolvendo hidrólise, descarboxilação, desaminação e desidratação, com a liberação de H₂O, NH₃, CO₂, ciclopentanona, ácido adípico, hexanodiamina, nitrila e oleofinas em geral (HERRERA, MATUSCHEK e KETTRUP, 2001).

De acordo com a literatura (SENGUPTA, 2006) a adição de CNTs não funcionalizados em quantidades maiores que 0,5% em massa geralmente leva a uma dispersão inadequada deste reforço na poliamida 6,6, quando utilizado o processo de mistura simples. Tal fato pode ser explicado pela natureza não polar dos CNTs não funcionalizados, gerando uma incompatibilidade com a poliamida 6,6, que tem um caráter polar. O efeito de uma dispersão inadequada afeta a energia de ativação de degradação dos compósitos nanoestruturados (SENGUPTA, 2006). Trabalhos disponíveis em literatura ainda relatam que durante o processo de degradação da poliamida 6,6 a energia de ativação diminui, quando são adicionadas quantidades de CNTs superiores a 0,5% em massa (SENGUPTA, 2006).

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

O presente trabalho foi realizado seguindo uma série de atividades, que foram desenvolvidas com o intuito de avaliar e melhor entender o comportamento térmico dos compósitos nanoestruturados. A matriz polimérica utilizada foi a poliamida 6,6 fornecida pela empresa Rhodia na forma de grânulos. A Tabela 4 apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas da poliamida 6,6 utilizada neste estudo.

Tabela 4. Propriedades mecânicas e físicas da poliamida 6,6(BOTELHO, 2001).

Propriedades	Poliamida 6,6
Massa molar viscosimétrica (g/mol)	15.000
Massa específica (g/cm ³)	1,14
Resistência à tração na ruptura (MPa)	70,0
Temperatura de fusão (T _m) (°C)	264,9
Temperatura de cristalização (T _c) (°C)	239,4
Absorção de umidade após 24 horas (%)	1,30

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), utilizados neste trabalho, foram produzidos pela técnica de CVD e fornecidos pela empresa Bayer, codificado como Baytubes C 150 P. Trata-se de nanotubos de carbono na forma aglomerada, que vêm sendo utilizados para diversas aplicações. Estes são caracterizados por apresentarem um diâmetro médio de suas paredes entre 13 – 16 nm, número de paredes entre 3 -15 e massa específica entre 140 – 160 kg/m³. Os fornecedores indicam ainda que o conteúdo de impurezas para estes nanotubos é menor que 5%. Estas dimensões e propriedades dão aos tubos uma elevada razão de aspecto, sendo esta importante para o aumento do desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados. As principais propriedades dos nanotubos utilizados neste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 5.

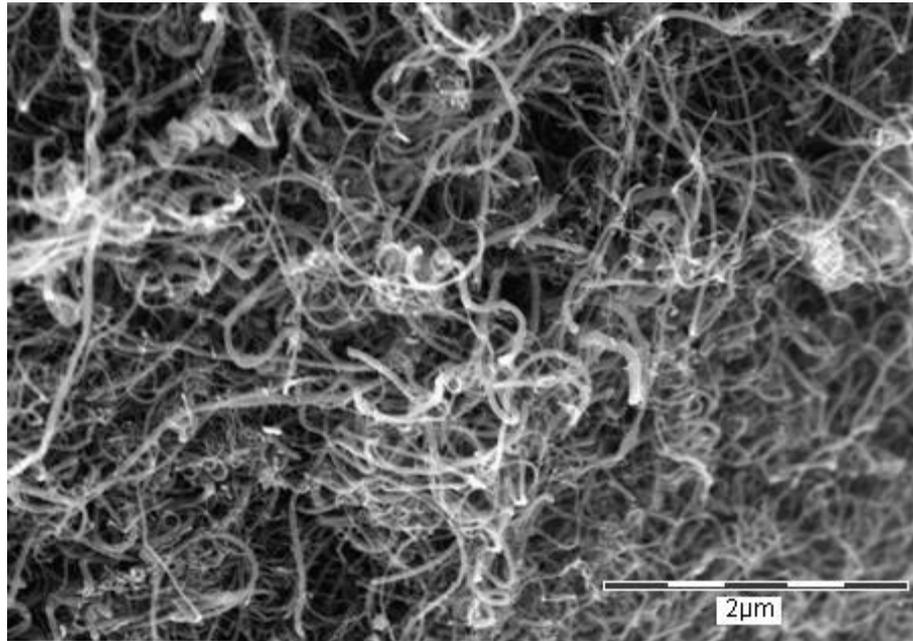


Figura 11. Microscopia do MWCNTs funcionalizados fornecido pela Bayer (Baytubes, 2010).

Tabela 5. Principais propriedades dos CNTs utilizados neste trabalho (Baytubes, 2010).

Propriedade	Método	Valor
Massa específica	EN ISO 60	120 – 170 kg/m ³
Pureza	Ashing (queima)	95% em massa
Cor	Visual	Preto
Tamanho de aglomeração	Medido por PSD*	0,1 – 1,0 mm
Tamanho médio de paredes	Medido por PSD*	13 – 16 nm
Módulo de elasticidade (teórico)	Calculado	340 Gpa
Tensão a ruptura (teórico)	Calculado	2,7 Gpa
Comprimento	Medido por PSD*	50 – 100 µm
Área superficial	Calculado por BET	178,4 m ² /g

* *particle size distribution* (distribuição do tamanho de partículas por espalhamento de luz).

Para a dissolução da poliamida 6,6 e posterior dispersão dos nanotubos de carbono foi utilizado como solvente o ácido fórmico (CH₂O₂), adquirido da empresa VETEC Química Fina LTDA de concentração de 85% PA. A Tabela 6 apresenta algumas propriedades físico-químicas do solvente utilizado na obtenção dos compósitos nanoestruturados.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do ácido fórmico para a obtenção de compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNTs.

Propriedade	Característica
Estado Físico	Líquido
Cor	Incolor
Odor	Pungente
pH (20°C e 10g/L H ₂ O)	2,2
Ponto de ebulição	101 °C
Ponto de Fusão	8 °C
Massa específica (20 °C)	1195 kg/m ³

3.2. Obtenção dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/ CNT.

Neste trabalho, a técnica empregada para o preparo dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT foi a de mistura em solução, atualmente considerada como sendo a mais utilizada quando são agregadas cargas de dimensões muito pequenas em matrizes poliméricas (MONIRUZZAMAN, WINEY, 2006). A escolha dos parâmetros utilizados no preparo dos compósitos nanoestruturados foi baseada em trabalhos disponíveis em literatura (LAVALL, *et al*, 2010 LACERDA; LADEIRA, 2010).

O processo para a obtenção dos compósitos nanoestruturados, utilizando-se do procedimento de mistura em solução, consiste basicamente em 3 etapas: 1) dispersão do nanotubo em ácido fórmico (solvente da PA 6,6); 2) mistura desta dispersão em uma solução de PA 6,6, utilizando também como solvente o ácido fórmico (à temperatura ambiente) e 3) recuperação do compósito nanoestruturado por evaporação do solvente (*casting*) com a obtenção de um filme de PA 6,6/CNT.

A dispersão dos CNTs em ácido fórmico foi realizada com o auxílio de uma ponteira ultrassônica da Sonics & Materials, modelo VC 750 (Figura 10), utilizando 40% de sua potência máxima durante um intervalo de tempo de 20 min.



Figura 12. Ponteira Ultrassônica da marca Sonics & Materials.

Na segunda etapa, 2g de poliamida 6,6 foram dissolvidas em 30 mL de ácido fórmico. A solubilização do polímero no solvente ocorreu após 5 horas, sendo a solução resultante então misturada à suspensão contendo CNTs, obtida a partir da primeira etapa deste processo. A suspensão de PA 6,6/CNT foi então submetida à ponteira ultrassônica por 20 min, sempre tomando o cuidado para que a temperatura da solução não aumentasse demasiadamente.

Na terceira e última etapa deste processo, a obtenção dos filmes com diferentes concentrações de CNTs ocorreu por evaporação do solvente. As suspensões foram transferidas para placas de Petri e, em seguida, secadas em estufa a vácuo, da marca VacuCell, modelo VUK/VU 55 (Figura 11) a 120 °C durante 1 hora para a eliminação do solvente. Utilizando-se desta metodologia, foram produzidas dispersões nas seguintes concentrações em massa de CNT: 0,1; 0,5 e 1,0% (denominados 0,1% CNT, 0,5% CNT e 1,0% CNT, respectivamente). A Figura 12 apresenta os filmes dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT obtidos após a evaporação do solvente em estufa a vácuo.



Figura 13. Estufa a vácuo da marca Vacucell utilizada.

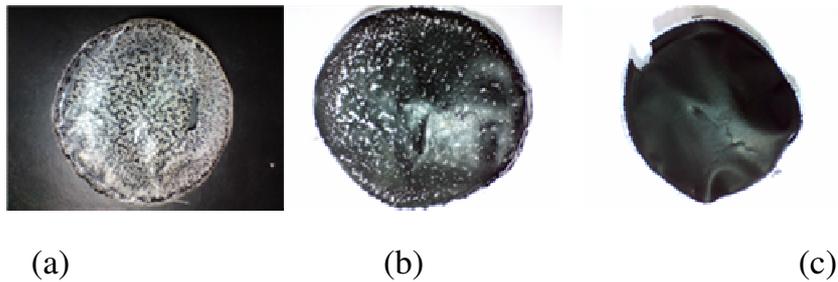


Figura 14. Obtenção dos compósitos nanoestruturados na forma de filmes nas seguintes concentrações em massa: a) 0,1%; b) 0,5%, c) 1,0%.

Um fluxograma simplificado do procedimento na obtenção dos compósitos nanoestruturados é apresentado na Figura 13.

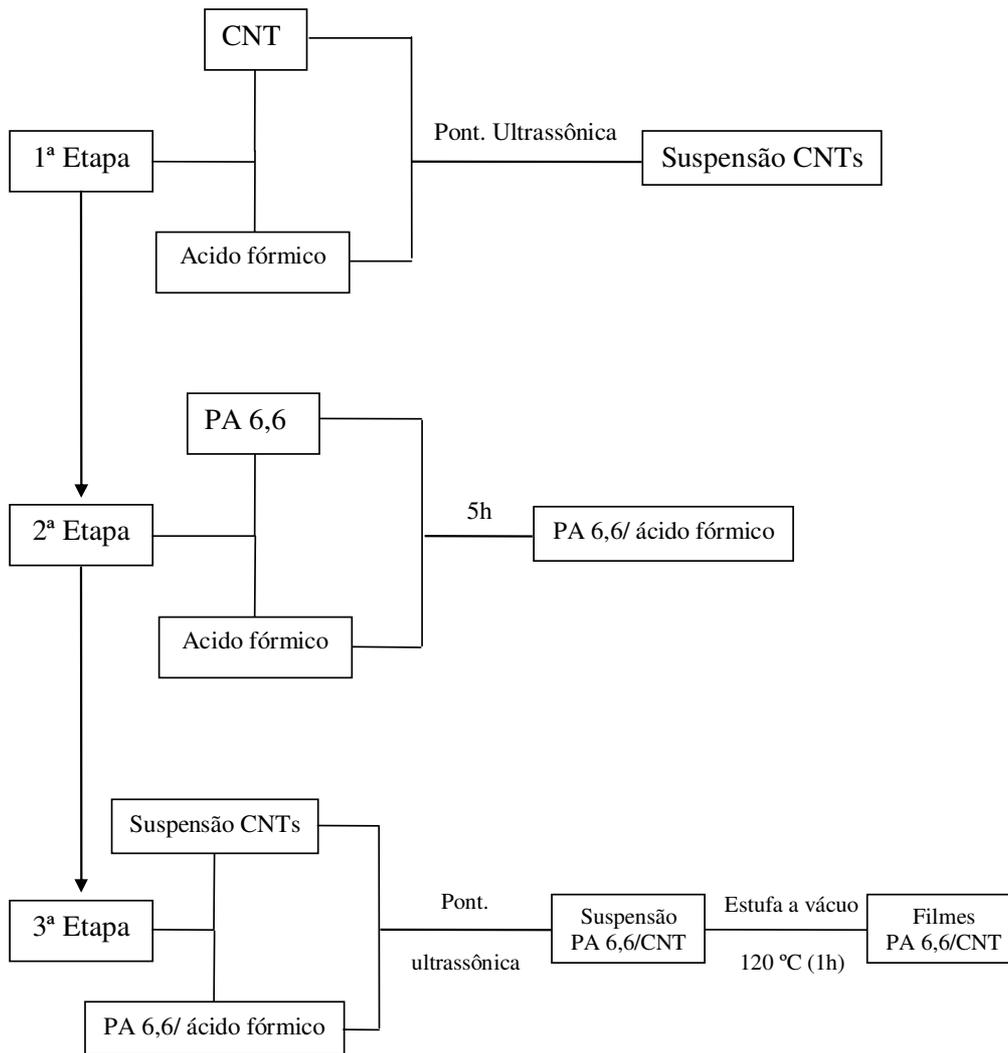


Figura 15. Fluxograma de obtenção dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT.

3.3. Análises Térmicas

3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) sob condições dinâmicas, para todos os compósitos nanoestruturados estudados neste trabalho, foram realizadas em um equipamento SII Nanotechnology SEIKO Modelo 6220 (Figura 14), previamente calibrado com índio e zinco, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Já as análises por DSC realizadas sob condições isotérmicas foram realizadas em um equipamento da Perkin Elmer, modelo

Pyris, disponível na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço, DCTA, também previamente calibrado com índio e zinco, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A massa utilizada das amostras foi ajustada de modo a não provocar vazamento das mesmas e possibilitar a obtenção de dados reprodutivos variando, assim, de 4,0 a 6,0 mg.



Figura 16. Equipamento de DSC da Seiko, modelo 6220 utilizado.

a) Cinética de Cristalização sob condições dinâmicas

Para a realização do estudo da cinética de cristalização em condições dinâmicas, as amostras com aproximadamente 6,0 mg do polímero foram encapsuladas em um porta-amostra padrão de alumínio e foram inicialmente aquecidas de 160 a 290 °C à taxa de 10 °C/min, permanecendo 1 minuto nesta temperatura, para permitir a fusão completa de todos os cristais de PA, eliminando, assim, que cristais remanescentes atuassem como sementes durante a cristalização. Posteriormente, as mesmas foram resfriadas a taxas de 2,5; 5,0; 10; 20 e 50 °C/min até a temperatura de 180 °C objetivando a formação de picos exotérmicos que determinam a existência de fases

cristalinas no polímero. A partir destas curvas foi possível estabelecer os parâmetros cinéticos de cristalização, com auxílio do modelamento cinético de Avrami.

b) Cinética de Cristalização sob condições isotérmicas

Amostras dos compósitos nanoestruturados de aproximadamente 6,0 mg foram encapsuladas em um porta-amostra padrão de alumínio. Inicialmente uma análise dinâmica entre 160 a 290°C, a 10 °C/min foi realizada para a determinação das temperaturas de fusão e de cristalização das amostras. Em seguida, as mesmas foram novamente aquecidas à taxa de aquecimento de 10 °C/min de 160 a 290 °C, entretanto, neste segundo aquecimento, estas permaneceram por 1 minuto na temperatura mais elevada, para permitir a fusão completa de todos os cristais eliminando, assim, sua história térmica. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a 10 °C/min até as temperaturas isotérmicas de cristalização desejadas (Tabela 7) e mantidas em isoterma até a formação do pico exotérmico de cristalização.

Tabela 7. Temperaturas (isotermas) de cristalização para os compósitos nanoestruturados.

Conteúdo de CNT	Temperatura de Cristalização (°C)				
	239	240	241	242	243
0%	239	240	241	242	243
0,1%	248	249	250	-	-
0,5%	252	253	254	-	-
1,0%	255	256	257	-	-

O estudo da cinética da cristalização sob condições isotérmicas foi realizado por meio da equação de Avrami para a determinação dos parâmetros cinéticos.

3.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando-se o equipamento da SII Nanotechnology - Seiko Modelo EXSTAR6000 (Figura 15).

Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente 6,0 mg, cadinho de platina e alumina como material de referência. As amostras foram aquecidas utilizando-se as taxas de 2,5, 5,0, 10, 15 e 20 °C/min, sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL/min e em uma faixa de temperatura compreendida entre 25 e 800 °C.



Figura 17. Equipamento de TGA da SEIKO, modelo 6000 utilizado.

Neste trabalho, a determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando-se as curvas obtidas a partir de análises termogravimétricas, em que os valores de energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (r) foram obtidos com base nos modelos não-isotérmicos. Dentre os modelos não-isotérmicos disponíveis, neste trabalho foi utilizado o proposto por Ozawa-Wall-Flynn (O-W-F).

3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises morfológicas dos compósitos nanoestruturados obtidos foram realizadas com o objetivo de se observar a dispersão dos nanotubos na matriz polimérica. O equipamento utilizado para esta finalidade foi um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss DSM 940A a 10 kV, disponível na Divisão de Materiais-AMR/IAE/DCTA.

3.5. Difração de Raios X

Análises por difração de raios X foram realizadas com o objetivo de se determinar as características cristalográficas do compósito nanoestruturado de PA 6,6/CNT. Os ensaios foram realizados em um equipamento Philips Xpert PRO 3060 com 40KV e 45 mA em um equipamento disponível na Divisão de Materiais-AMR/IAE/DCTA.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Morfológica

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada na avaliação da dispersão e interação dos nanotubos de carbono com matrizes poliméricas. As imagens obtidas a partir da utilização desta técnica de caracterização fornecem informações importantes sobre a morfologia dos nanotubos, assim como, da dispersão e interface deste reforço em matrizes poliméricas, entretanto, muitas vezes não permitem distinguir as suas diferentes formas (simples ou múltiplas camadas).

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam, respectivamente, as micrografias dos compósitos nanoestruturados com 0,1, 0,5 e 1,0% em massa de CNTs. A partir destas micrografias, observa-se uma boa dispersão dos CNTs na matriz polimérica indicando que o processamento via mistura simples, com posterior utilização de uma ponteira ultrassônica gerou um compósito homogêneo, apresentando poucas regiões com aglomerados.

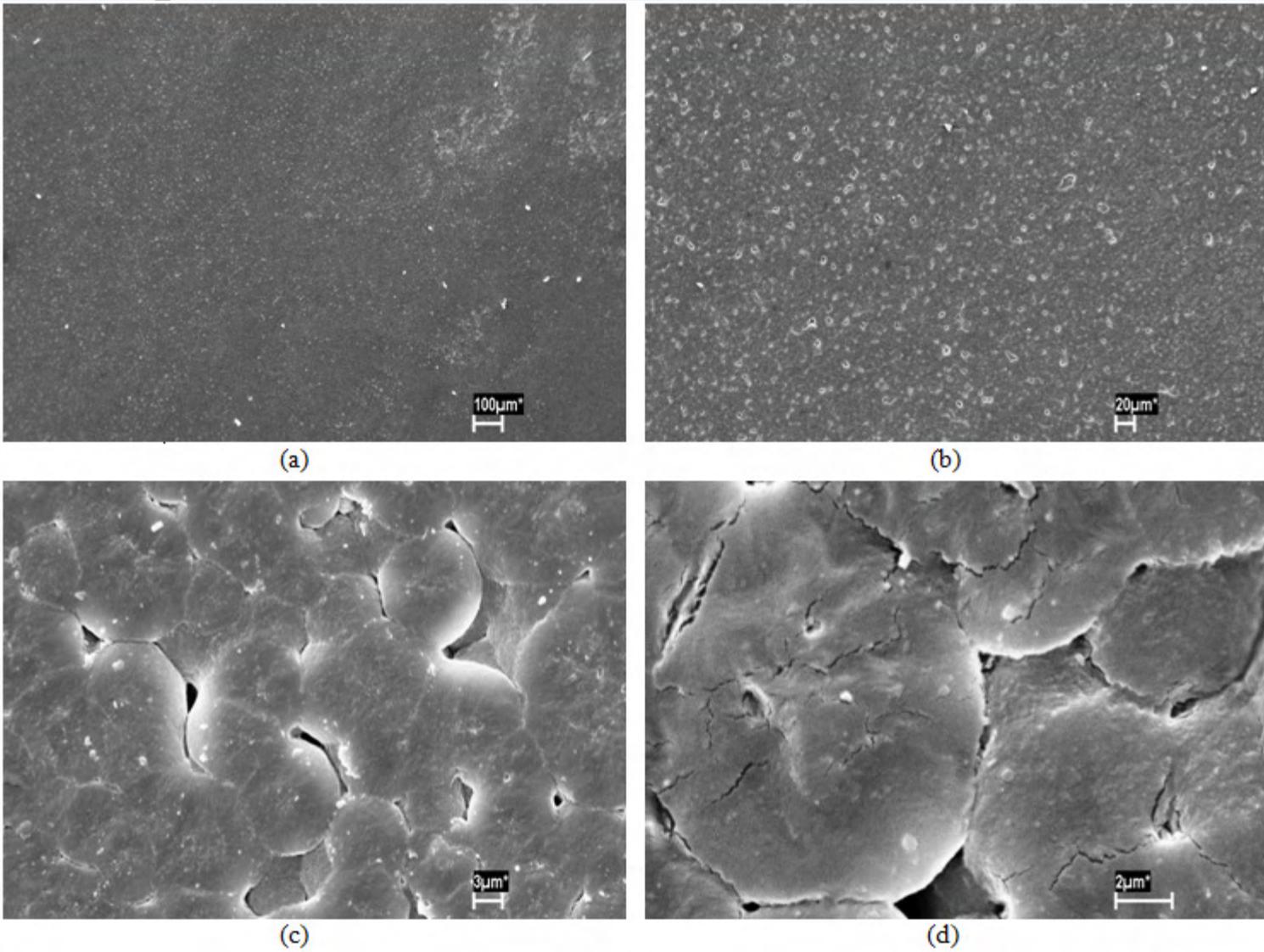


Figura 18. Micrografias dos compostos nanoestruturados de PA 6,6/ 0,1% em massa de CNT com ampliações de: (a) 150x; (b) 500x; (c) 5000x; (d) 15000x.

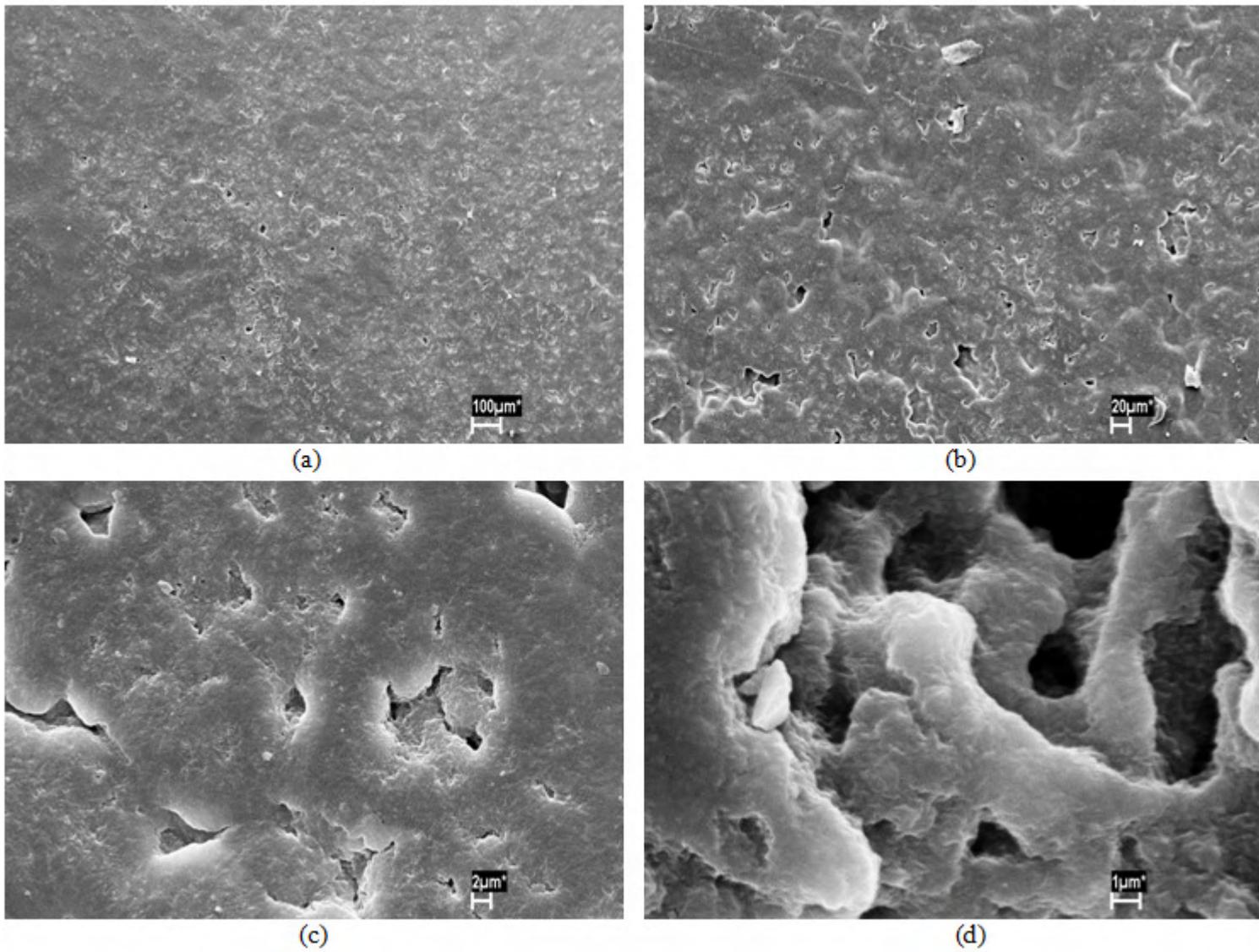


Figura 19. Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/ 0,5% em massa de CNT com ampliações de: (a) 150x; (b) 500x; (c) 5000x; (d) 15000x.

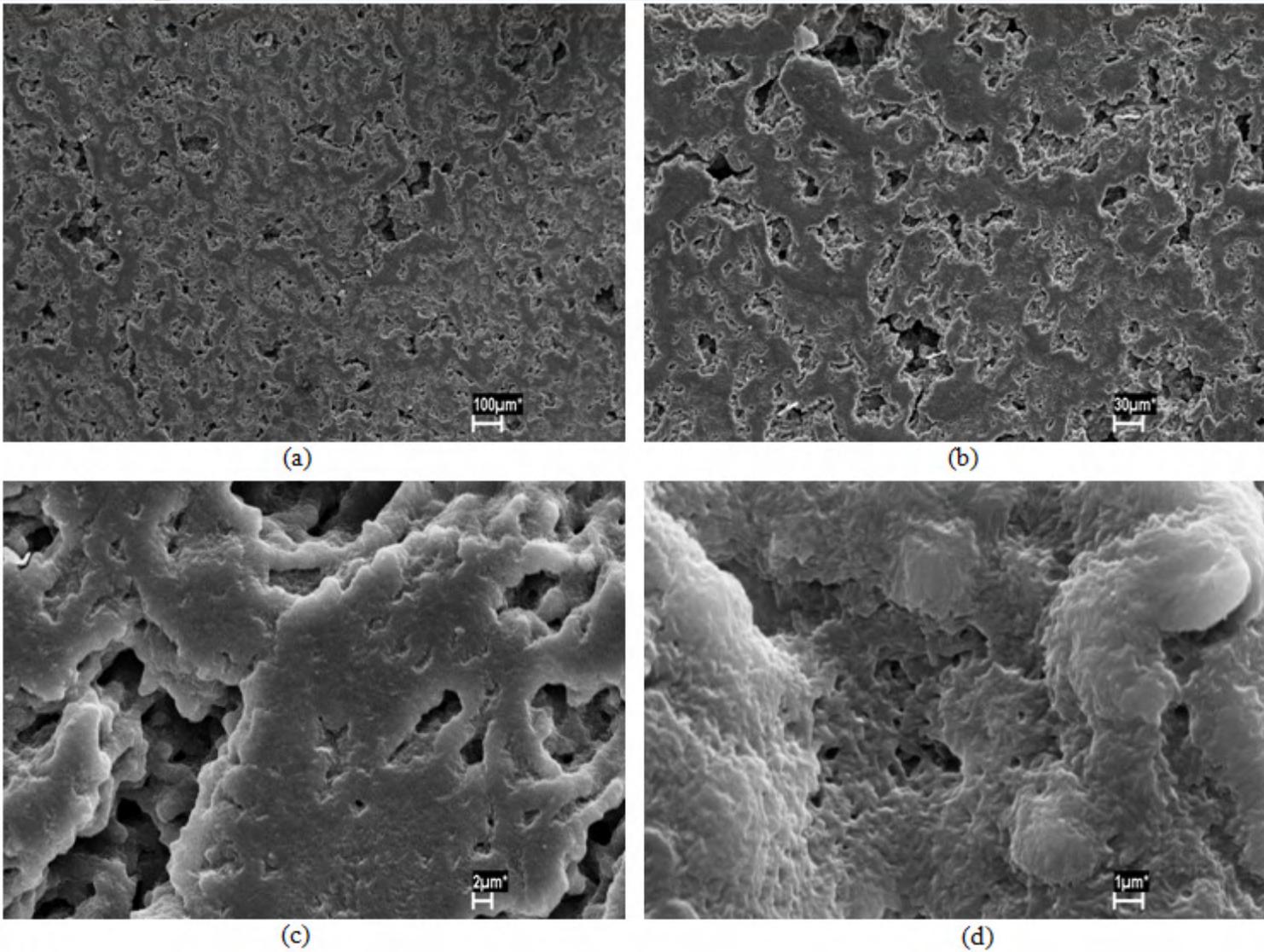


Figura 20. Micrografias dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/ 1,0% em massa de CNT com ampliações de: (a) 150x; (b) 500x; (c) 5000x; (d) 15000x.

4.1.2. Difração de Raios X

A difração de raios X é um método que vem sendo muito utilizado na obtenção de informações sobre o espaçamento intercamadas, tensão estrutural e pureza da amostra. Entretanto, como as principais características do padrão de difração dos nanotubos de carbono são muito próximas às do grafite, o perfil de difração de raios X não é muito útil para diferenciar detalhes microestruturais entre nanotubos de carbono e a estrutura do grafite. No padrão de difração dos nanotubos (Figura 21) está presente, assim como no grafite, o pico (0 2 1) e medidas do espaçamento intercamadas podem ser obtidas a partir de sua posição utilizando a lei de Bragg. A intensidade e a largura desse pico (0 2 1) estão relacionadas ao número de camadas, às variações do espaçamento intercamadas, às distorções da rede e à orientação dos nanotubos de carbono se comparados ao feixe de raios X incidente. Além do pico (0 2 1), uma família de picos (h k 0), devido à rede do tipo colméia da folha de grafeno, também é encontrada no padrão de difração dos nanotubos. Esses picos (h k 0) apresentam uma forma assimétrica, devido à curvatura dos nanotubos e às reflexões (h k l) e somente aparecem nos padrões de difração com um empilhamento regular das camadas.

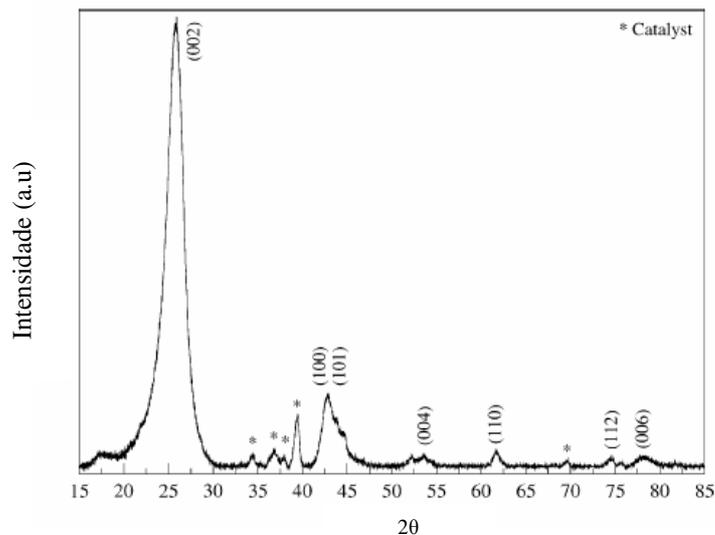


Figura 21. Perfil de difração de raios X de MWCNTs sintetizados por DQV. Os principais picos estão marcados com seus respectivos índices de Miller (OLIVEIRA, 2009).

A Figura 22 apresenta o difratograma obtido para os compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNTs. Na figura, dois picos distintos podem ser observados em 2θ de 20° e de 25° que são consistentes com os planos cristalinos (002) e (100, 101), respectivamente. A presença destes picos indica que o CNTs foram incorporados na matriz polimérica de maneira satisfatória na matriz polimérica. Além disso, observa-se que o aumento da concentração dos CNTs na matriz polimérica aumenta a intensidade das bandas em raios X, mostrando a incorporação gradativa dos CNTs na matriz polimérica.

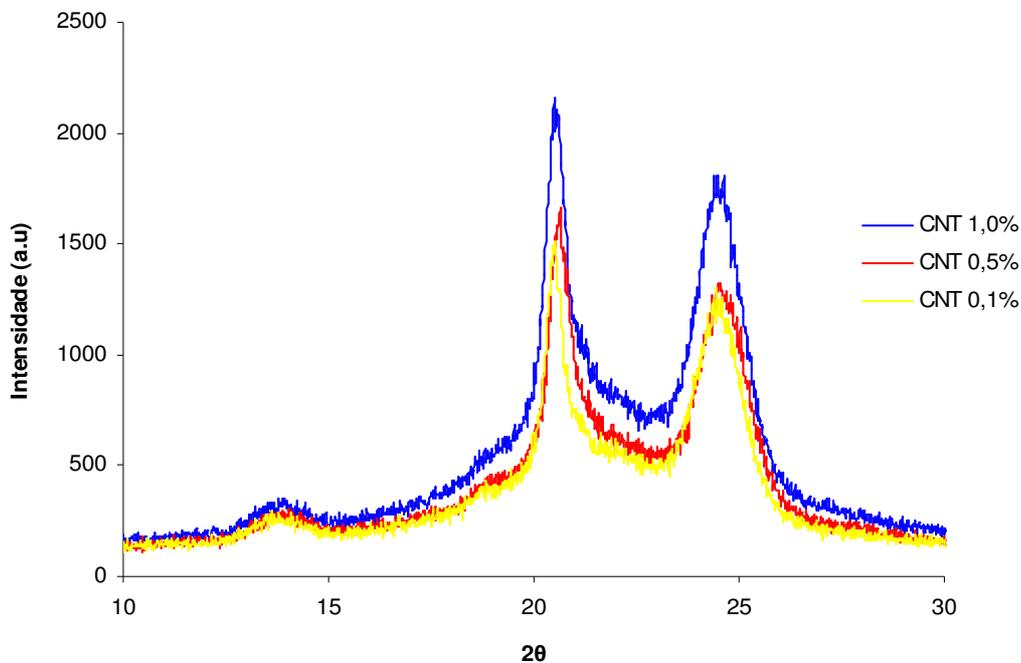


Figura 22. Difratogramas dos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT.

Desta forma, tanto os resultados obtidos das análises de difração de raios X quanto os gerados por MEV mostram que a introdução, dispersão e homogeneização dos nanotubos no interior da matriz de PA 6,6 foi realizada de forma adequada, dando credibilidade aos resultados obtidos por análises térmicas.

4.2. Cinética de cristalização sob condições não-isotérmicas

Neste trabalho, a poliamida 6,6 pura, assim como, os compósitos nanoestruturados obtidos a partir desta poliamida reforçada com CNT foram analisados por DSC utilizando diferentes velocidades de resfriamento, com o propósito de se investigar a cinética de cristalização sob condições não-isotérmicas. Durante este estudo, a cinética de cristalização não-isotérmica das amostras foi avaliada utilizando o modelo cinético de Avrami.

A Figura 23 apresenta a sobreposição das curvas de DSC de resfriamento obtida para a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados, variando-se a taxa de resfriamento de 2,5 a 50 °C/min. A partir das curvas apresentadas nesta figura pode ser obtida a temperatura do pico (T_p), que corresponde ao máximo de cristalização, o tempo correspondente a esse máximo (t_p), o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (tempo necessário para que 50% da cristalização da amostra ocorra) e a taxa de cristalização (G_C) (calculada a partir do inverso de $t_{1/2}$). Estes resultados são apresentados na Tabela 8. Como pode ser observado a partir da Figura 21 e dos resultados apresentados na Tabela 8, o processo de cristalização é afetado tanto pela taxa de resfriamento utilizada, quanto pela presença dos nanotubos de carbono (principalmente quando considerado até 0,5% em massa).

Com o auxílio da Figura 23 e da Tabela 8, é observado que tanto a T_p quanto o t_p aumentam com a diminuição da taxa de resfriamento (β). Tal fato ocorre devido às taxas de resfriamento mais baixas resultarem em maiores tempos para superar a barreira de nucleação, iniciando-se o processo de cristalização a temperaturas mais elevadas. Já para maiores taxas de resfriamento ocorre o inverso, ou seja, a nucleação tem início em temperaturas mais baixas. A presença dos nanotubos de carbono na poliamida 6,6 promove o aumento da T_p para todas as taxas de resfriamento. Este fato pode ser explicado por este reforço nanoestruturado ser responsável por uma quantidade maior de núcleos ativos na matriz polimérica, o que acaba antecipando o processo de cristalização (LI, *et al.*, 2007).

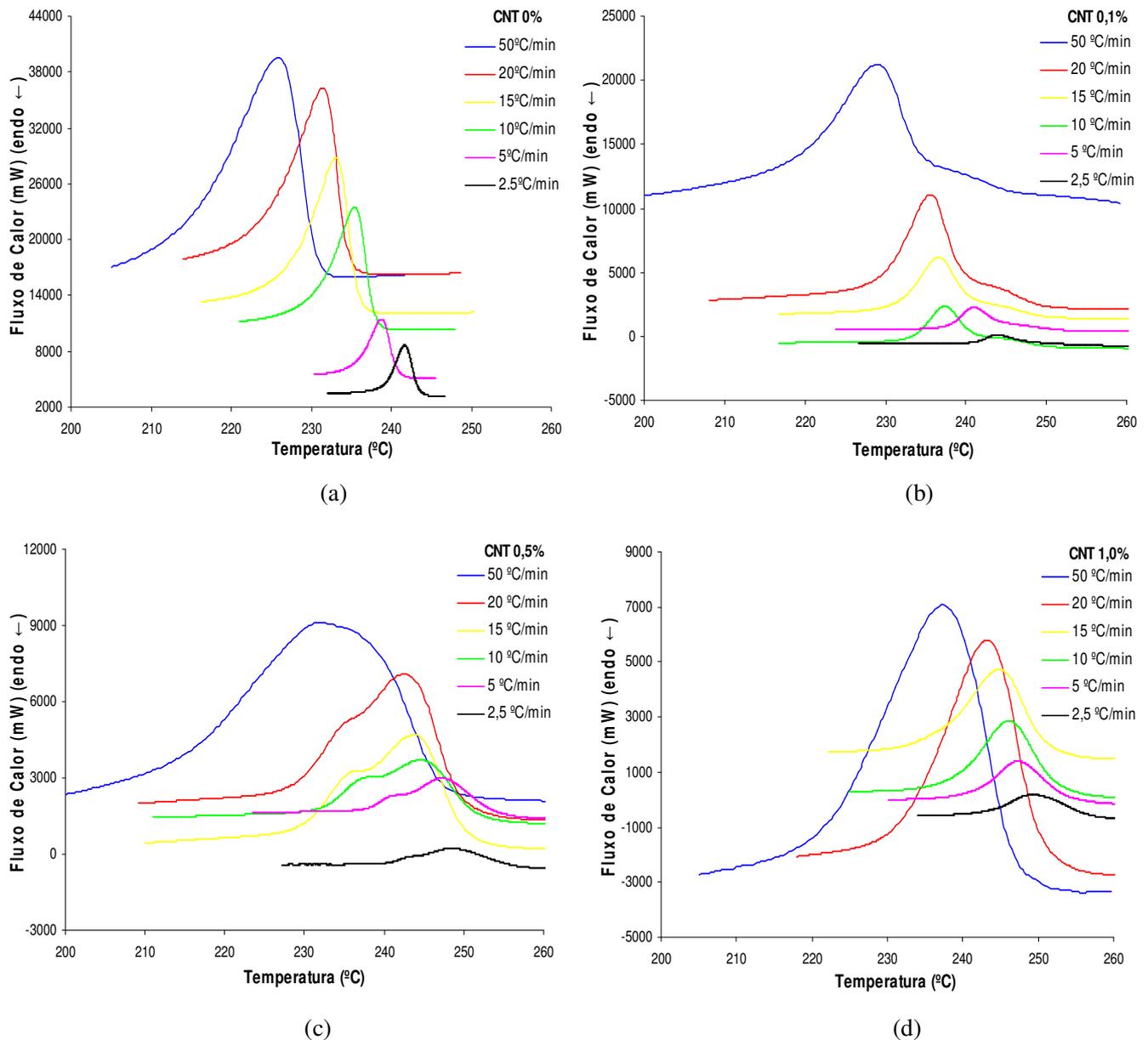


Figura 23. Curvas de DSC para a poliamida e seus compósitos nanoestruturados a diferentes taxas de resfriamento: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.

Assim como ocorreu com os demais parâmetros analisados, o tempo de cristalização (t_p) também é afetado pela taxa de resfriamento e pela adição de nanotubos de carbono. Neste estudo é observado que maiores valores no tempo de cristalização encontram-se relacionados a velocidades de resfriamento mais baixas. Com a adição de reforços nanoestruturados em até 0,5% em massa observa-se uma redução no tempo de cristalização (t_p) para uma mesma taxa de resfriamento. Verifica-

se ainda que este tempo de cristalização permanece praticamente inalterado para concentração de 1,0% em massa de CNT, sugerindo que a concentração de 0,5% em massa de CNT seja a limite para se observar uma variação no tempo de cristalização dos compósitos de PA 6,6/CNTs nanoestruturados.

Tabela 8. Dados cinéticos para PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados durante o processo de cristalização não-isotérmica

CNT 0%	2,5 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	50 °C/min
T _P (°C)	241,6	238,8	235,4	233,0	231,5	225,7
t _P (min)	33,3	24,5	19,8	18,2	17,4	16,4
t _{1/2} (min)	2,39	1,81	1,06	1,09	0,73	0,46
G _C (min ⁻¹)	0,42	0,55	0,94	0,92	1,37	2,17
CNT 0,1%						
T _P (°C)	243,9	241,0	237,4	236,7	235,5	229,1
t _P (min)	32,2	23,7	19,5	17,9	17,1	15,7
t _{1/2} (min)	6,24	3,11	1,76	1,25	1,01	0,62
G _C (min ⁻¹)	0,16	0,32	0,57	0,8	0,99	1,61
CNT 0,5%						
T _P (°C)	248,6	247,3	244,5	243,9	242,5	232,1
t _P (min)	30,3	22,7	18,8	17,5	16,7	15,6
t _{1/2} (min)	6,85	3,36	1,99	1,23	1,06	0,62
G _C (min ⁻¹)	0,15	0,3	0,5	0,81	0,94	1,61
CNT 1,0%						
T _P (°C)	249,2	247,3	246,1	244,8	243,3	237,3
t _P (min)	30,1	22,6	18,7	17,3	16,7	15,5
t _{1/2} (min)	6,73	3,66	2,02	1,47	1,15	0,56
G _C (min ⁻¹)	0,15	0,27	0,49	0,68	0,87	1,79

As curvas de cristalinidade relativa (X_c) podem ser obtidas a partir da integração do pico exotérmico durante o processo de cristalização em função do tempo. A Figura 24 mostra a $X_c(t)$ em função do tempo para a poliamida 6,6 pura e para os compósitos nanoestruturados obtidos a partir desta poliamida reforçada com CNTs a diferentes velocidades de resfriamento.

Como pode ser observado a partir da Figura 24, a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados, quando submetidos a elevadas velocidades de resfriamento, cristalizam-se em tempos menores, ou seja, o processo de cristalização se torna mais rápido. Tal fato pode ser facilmente identificado a partir da inclinação das curvas, onde o aumento desta inclinação significa o aumento da velocidade do processo de cristalização. Com o aumento da concentração de CNTs, observa-se que o processo de cristalização torna-se mais lento, acarretando no aumento do tempo de meia vida dos compósitos nanoestruturados (Tabela 8). As curvas “S” tornam-se mais definidas com o aumento da concentração de CNTs. Verifica-se que o aumento da concentração dos CNTs aumenta o tempo de cristalização dos compósitos nanoestruturados, sendo que o tempo maior obtido foi para o sistema com 0,5% em massa de CNT onde se observa quase 14 minutos (a taxa de resfriamento de 2,5 °C/min) para se obter a cristalização total do sistema.

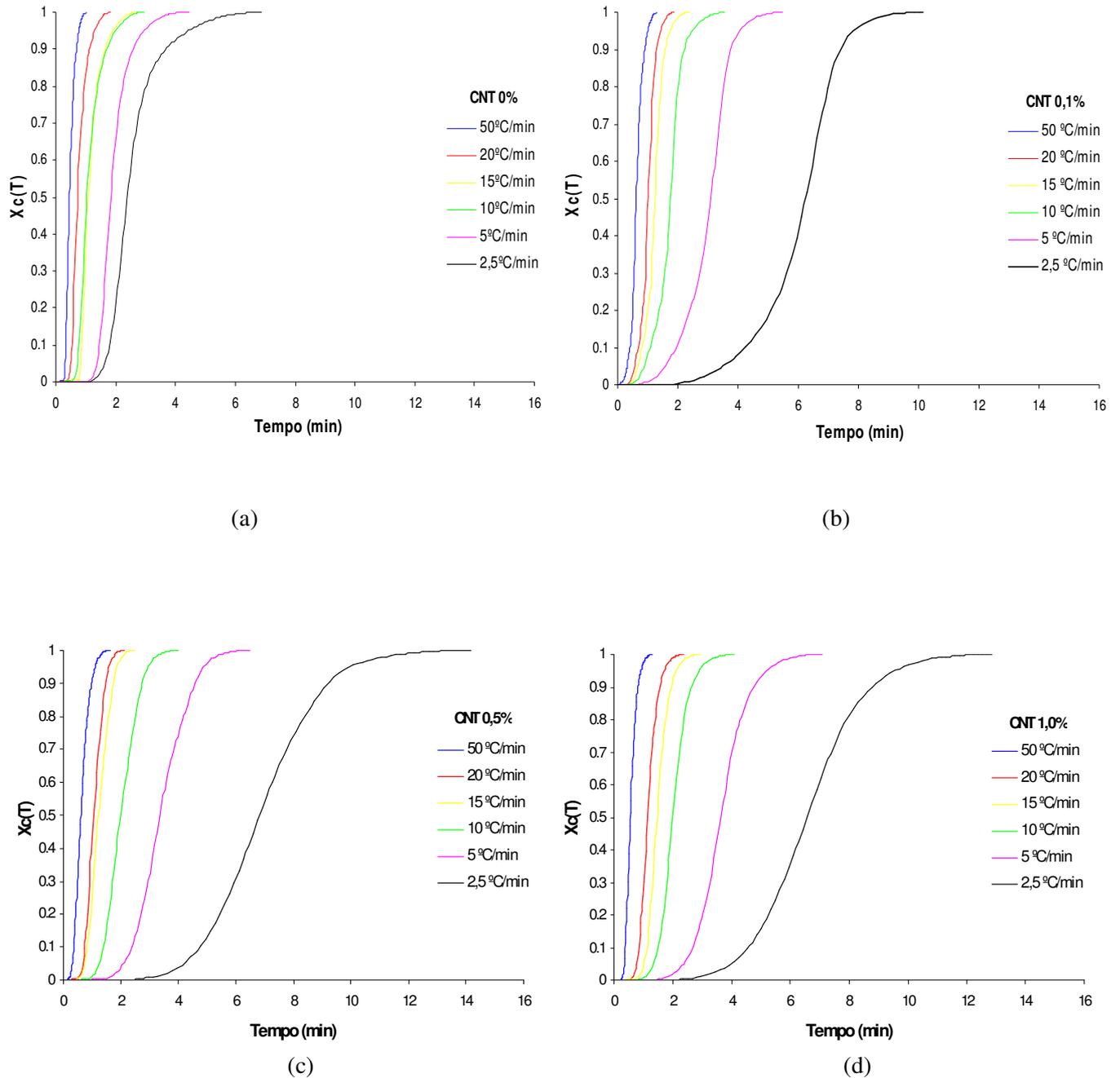


Figura 24. Curvas de fração cristalizada em função do tempo para a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados a diferentes taxas de resfriamento: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.

A Figura 25 apresenta as curvas provenientes da taxa da fração cristalizada (dx/dt), avaliadas em função do tempo. Como pode ser observado, existe uma semelhança entre estas curvas e os picos de cristalização obtidos no DSC. Entretanto, estas curvas representam a velocidade na qual a transformação está ocorrendo em função do intervalo de tempo. Nas curvas da taxa da fração cristalizada pode ser

observado que, devido ao aumento da velocidade de resfriamento, os picos se deslocam para tempos menores e sua intensidade aumenta, ou seja, o processo se torna mais rápido. Para os compósitos de PA 6,6 nanoestruturados observa-se, ainda, que a presença dos CNTs aumenta o tempo necessário para que a transformação física líquido-sólido ocorra, tornando o processo mais lento. Já quando os picos são avaliados, é observado que sua intensidade diminui com o aumento da concentração dos CNTs no material nanoestruturado. Estes dados estão coerentes com os encontrados na Figura 24, ou seja, no presente trabalho os CNTs reduziram e dificultaram a cristalização dos compósitos nanoestruturados.

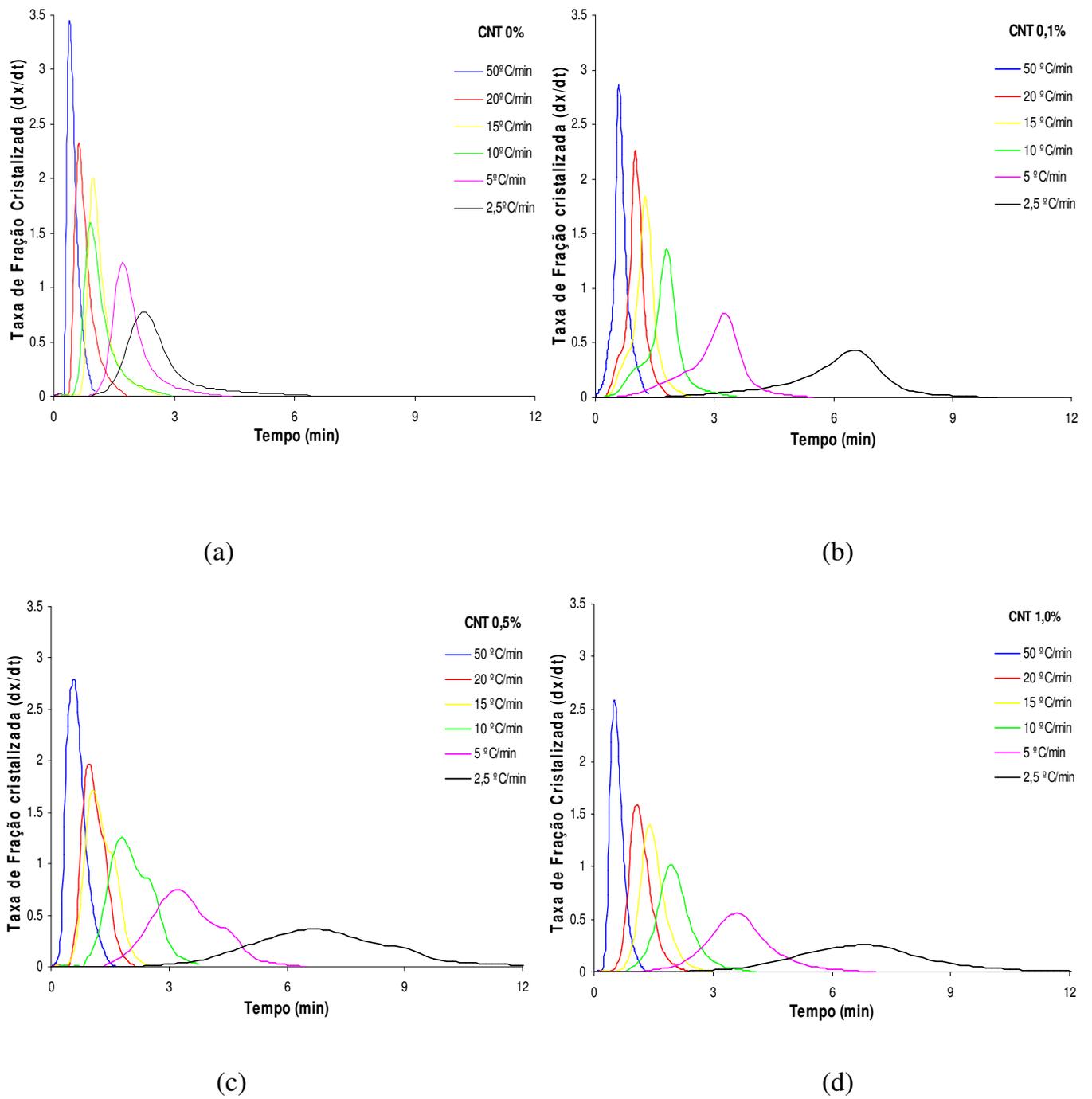


Figura 25. Curvas da taxa de fração cristalizada para a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados em função do tempo a diferentes taxas de resfriamento: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5% e (d) CNT 1,0% em massa.

A Figura 26 apresenta os resultados provenientes da curva de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ utilizada para a determinação da energia de ativação (E_a) do processo de cristalização por meio do coeficiente angular das retas obtidas. De acordo com a literatura (SANCHES, 2007), tal energia é obtida considerando-se a temperatura de pico da curva de cristalização, que corresponde à temperatura onde a taxa de cristalização é máxima. Utilizando-se deste procedimento, a energia de ativação de cristalização para todas as amostras estudadas no presente trabalho foi calculada e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 9. Com o auxílio do método de Kissinger observa-se que a energia de ativação dos nanocompósitos aumenta com o aumento do conteúdo dos CNTs. Este resultado está coerente com os demais encontrados, uma vez que a partir das Figuras 24 e 25 é observado que a presença dos CNTs dificulta a cristalização dos compósitos nanoestruturados. Consequentemente, a energia necessária para atingir a barreira de ativação de cristalização (E_a) aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração do CNTs nos nanocompósitos.

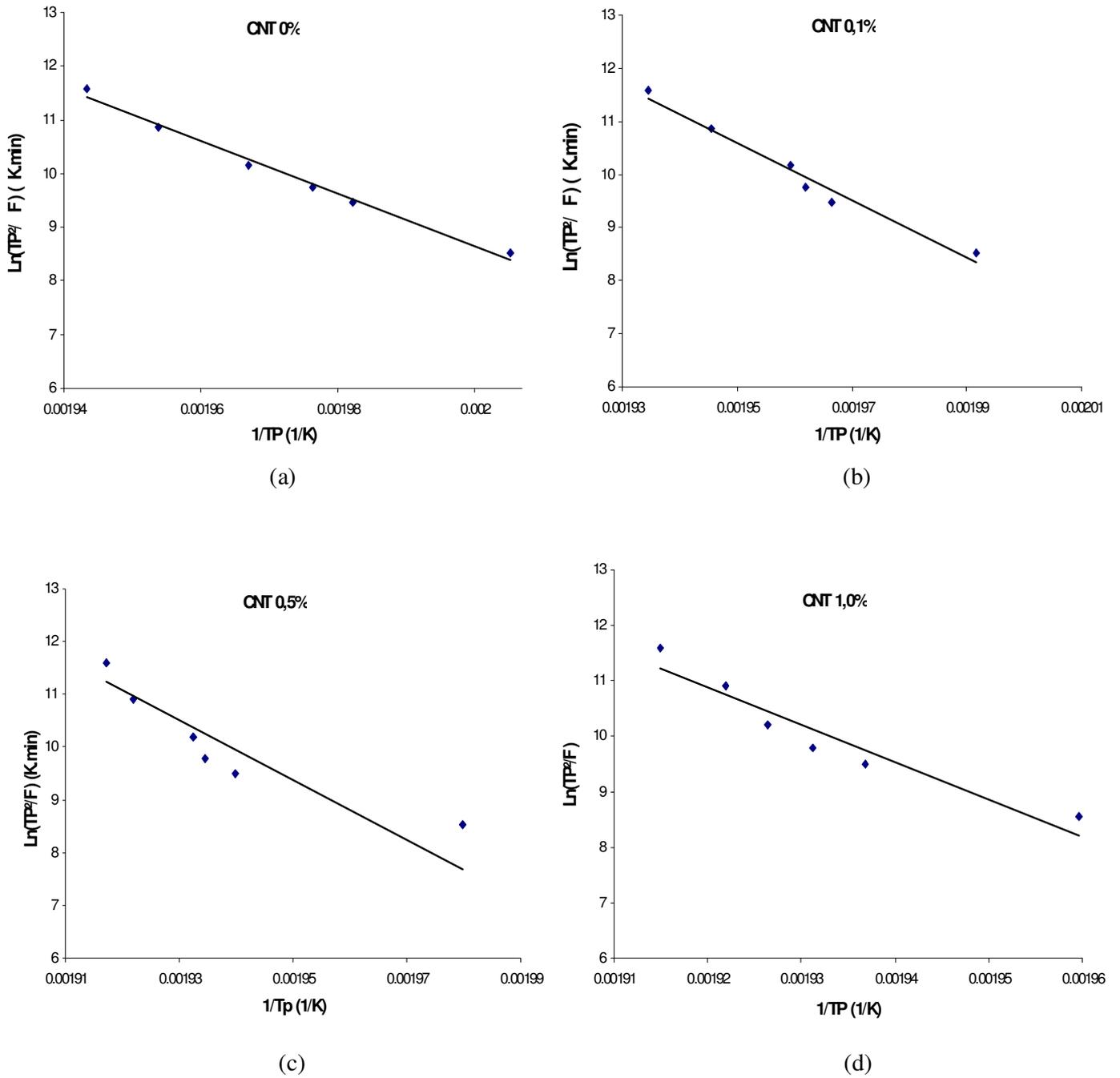


Figura 26. Gráfico de $\ln(Tp^2/f)$ em função de $1/Tp$ para a poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.

Tabela 9. Energia de ativação para os compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6

CNT (em massa %)	Ea (kJ/mol)
0	406,9
0,1	452,2
0,5	461,6
1,0	499,5

De acordo com a literatura (FREITAG, 2009), do ponto de vista cinético, a energia de ativação está relacionada à taxa de cristalização. O aumento da energia de ativação dificulta a cristalização, resultando na diminuição da taxa de cristalização. Tal resultado pode ser uma consequência do efeito duplo dos CNTs na cristalização, como relatado por Li e colaboradores (LI, *et al.*, 2007). De um lado, os CNTs podem servir como pontos de nucleação heterogêneos e favorecer o crescimento da cristalização molecular na interface dos nanocompósitos. Por outro lado, os CNTs podem dificultar a migração de segmentos macromoleculares do polímero fundido para a sua superfície, que é a região onde ocorre o crescimento do cristal. Isto ocorre devido à fraca interação existente entre os CNTs e os segmentos do polímero, conduzindo a um aumento da energia de ativação e, conseqüentemente, a redução da taxa de cristalização.

A partir da Equação 26 e dos demais parâmetros cinéticos obtidos e apresentados ao longo deste trabalho, calculou-se o expoente de Avrami (n) para a poliamida 6,6 e para seus compósitos nanoestruturados em diferentes taxas de resfriamento, como apresentado na Tabela 10. O expoente de Avrami, como demonstrado anteriormente, é um importante parâmetro utilizado no estudo da cinética de cristalização em polímeros, com o qual é possível avaliar as principais características dos processos de nucleação e crescimento de cristais.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos do processo de cristalização não-isotérmico da poliamida 6,6 e seus compósitos nanoestruturados

CNT 0%	2,5 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	50 °C/min
$(dx/dt)_{\text{pico}}$	0,77	1,23	1,63	2,01	2,33	3,46
T_p^2 (K ²)	264813,2	261939,2	258470,6	256036,1	254520,3	248004,1
n	4,52	3,55	2,32	1,89	1,63	0,95
CNT 0,1%						
$(dx/dt)_{\text{pico}}$	0,43	0,77	1,36	1,84	2,26	2,86
T_p^2 (K ²)	267185,6	264196,1	260508,2	252794,1	258572,3	252908,4
n	2,28	2,02	1,76	1,58	1,45	0,72
CNT 0,5%						
$(dx/dt)_{\text{pico}}$	0,37	0,75	1,25	1,72	1,97	2,79
T_p^2 (K ²)	272066,6	270608,1	267806,3	267082,3	265740,3	255126,1
n	1,92	1,93	1,59	1,46	1,25	0,68
CNT 1,0%						
$(dx/dt)_{\text{pico}}$	0,26	0,56	1,10	1,40	1,59	2,58
T_p^2 (K ²)	272066,6	270608,1	267806,3	267082,2	265740,3	255126,1
n	1,27	1,36	1,33	1,12	0,95	0,59

Como pode ser observado, os valores de n apresenta grande variação (valores menores que 1 e maiores que 4) para a poliamida pura quando esta foi avaliada a diferentes taxas de resfriamento, indicando que a variação da taxa de resfriamento induz a diferentes mecanismos de nucleação e tipos de geometrias dos cristais. Isso pode ser explicado pelo fato de que a nucleação pode ocorrer de duas maneiras: termal e atermal. Bernal (2002) relata que a nucleação atermal ocorre em um tempo específico e a nucleação termal ocorre em uma escala de tempo começando em $t=0$. O valor de n pode variar desde valores menores que 1 até maiores que 4, mas é independente da temperatura. Desta forma, para a PA 6,6 as fases cristalinas presentes se formam com nucleação heterogênea. Para a taxa de 5 °C/min a geometria de crescimento encontrada foi do tipo esferulito. A 10 °C/min a geometria de crescimento foi do tipo disco. Já a taxas de 15 e 20 °C/min a geometria de crescimento encontrada

para a PA 6,6 foi do tipo bastão. A partir da tabela 10, observa-se que o aumento na taxa de resfriamento a velocidades superiores a 10 °C/min favorecem a formação de estruturas com geometria de crescimento do tipo bastão.

Entretanto, a adição de nanotubos de carbono na matriz polimérica, permite o início da nucleação a temperaturas mais próximas à de fusão ou inibe o crescimento normal do cristal, devido à curta distância existente entre os centros de nucleação, afetando todo o processo de cristalização. Com a inclusão dos CNTs nos compósitos nanoestruturados observa-se uma redução nos valores do expoente de Avrami, alterando a geometria dos cristais (LI, *et al.*, 2007). Desta forma, para os compósitos nanoestruturados, as geometrias de crescimento encontradas, em sua maioria, são do tipo bastão, no entanto, para a PA 6,6 reforçada com 0,1% em massa de CNT analisada a taxas de resfriamento de 2,5 e 5 °C/min, a geometria de crescimento encontrada foi do tipo disco. Com concentrações de CNTs a partir de 0,5% dispersos na matriz polimérica observa-se a tendência do material em apresentar uma geometria de crescimento do tipo bastão. O mesmo comportamento ocorre para os compósitos nanoestruturados com concentração de CNTs em 1,0% em massa. Com isto pode-se concluir que tanto a taxa de resfriamento quanto a adição de CNTs nos compósitos nanoestruturados afetam a cinética de cristalização do sistema. Para uma mesma taxa de resfriamento o aumento da concentração de CNTs nos compósitos nanoestruturados reduz o expoente de Avrami, modificando conseqüentemente a sua cinética de cristalização.

4.3. Cinética de cristalização sob condições isotérmicas

Após a realização do estudo da cinética de cristalização não-isotérmica, a PA 6,6 pura e seus compósitos nanoestruturados foram analisados por DSC sob condições isotérmicas, com o intuito de se avaliar a cinética de cristalização nesta nova condição de trabalho. Neste estudo, a cinética de cristalização isotérmica das amostras foi avaliada pelos modelos cinéticos de Avrami, a partir da Equação 14. As Figuras 27 e 28 apresentam, respectivamente, as curvas de DSC de resfriamento (cristalização) e o

segundo aquecimento sob condições dinâmicas a 10 °C/min, para todas as amostras analisadas neste trabalho.

Pode-se observar a partir da Figura 27 que a temperatura de cristalização obtida a partir do pico de cristalização é de 236 °C para a poliamida 6,6. A adição de CNTs em quantidades de 0,1 a 1,0 % em massa resultou no aumento da temperatura de pico de cristalização, porém, na redução de sua intensidade. Tal fato pode ser explicado pela presença dos CNTs resultar em uma quantidade maior de núcleos ativos na matriz polimérica, antecipando o processo de cristalização e gerando, assim, o aumento da temperatura de pico de cristalização. Quanto maior a quantidade de CNTs dispersa na PA 6,6, maior é a quantidade de núcleos ativos na matriz polimérica, resultando em um aumento na temperatura de pico de cristalização e um conseqüente decréscimo na intensidade do pico de cristalização, devido à desordem na cristalização. Vários núcleos de cristalização surgem e competem entre si causando pequenos crescimentos de cristais em regiões distintas. Isto causa o alargamento do pico de cristalização no DSC e uma redução na sua intensidade, uma vez que o equipamento detecta o evento como uma amostra heterogênea (princípio de van t'Hoff: quanto mais puro ou homogêneo for um material mais estreita e de maior amplitude será a curva no DSC).

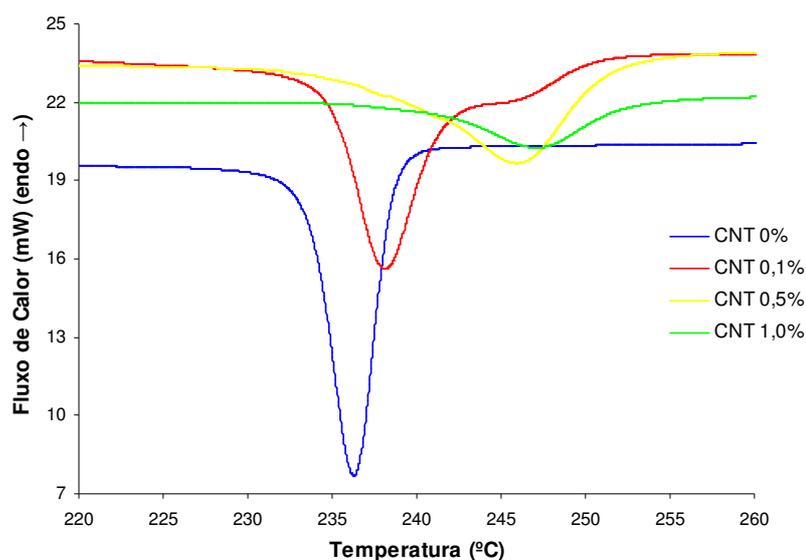


Figura 27. Curvas de cristalização não-isotérmica para a PA 6,6 pura e seus compósitos nanoestruturados.

A Figura 28 apresenta os resultados provenientes do segundo aquecimento para a poliamida 6,6, indicando que a fusão da matriz polimérica pura ocorreu em 263°C (considerando-se o pico principal de maior intensidade). De acordo com a literatura (LI, *et al.*, 2007), a fusão da poliamida 6,6 encontra-se em torno de 255 a 265°C. Assim, o valor encontrado está dentro da faixa prevista pela literatura (LI, *et al.*, 2007). Observa-se ainda que a adição de CNTs não altera, de forma significativa, a temperatura de fusão dos compósitos nanoestruturados, uma vez que o pico principal de fusão permanece dentro da faixa citada na literatura (LI, *et al.*, 2007). Deve-se lembrar que os valores de temperatura de fusão estão diretamente relacionados ao ciclo de aquecimento/resfriamento sofrido pelo polímero (taxa de aquecimento, de resfriamento, isoterma) dificultando, assim, uma comparação direta entre os dados quando não informado qual a qual ciclo térmico que o material foi submetido para a determinação da temperatura de fusão.

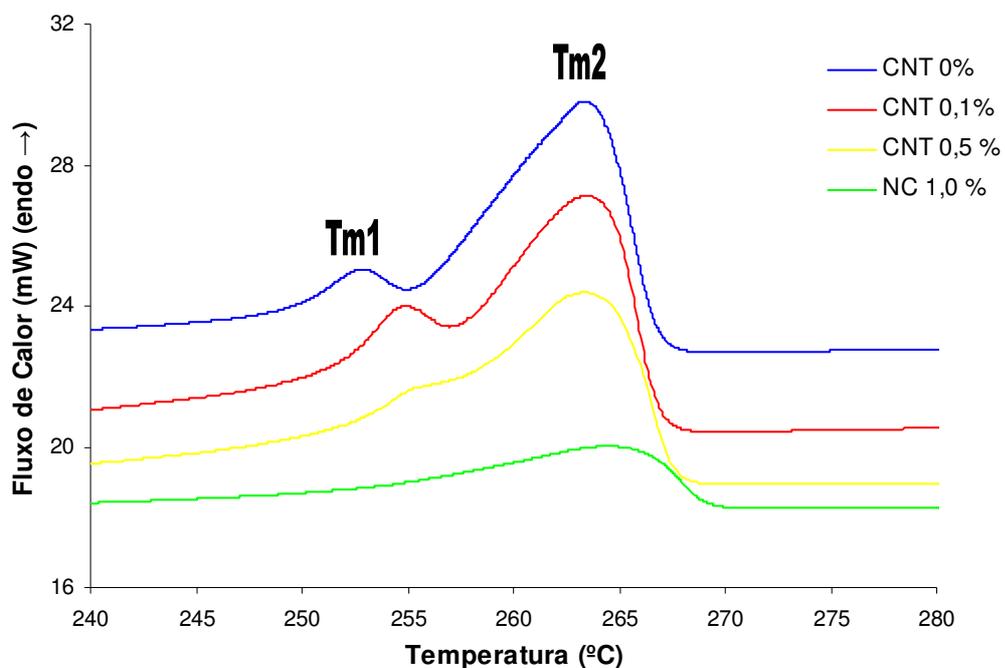


Figura 28. Curvas de fusão não-isotérmica para a PA 6,6 pura e seus compósitos nanoestruturados.

Embora a fusão mais representativa da PA 6,6 tenha ocorrido a 263°C (T_{m2}), observa-se na Figura 26 a presença de dois picos de fusão chamados aqui de T_{m1} e T_{m2} . Para a PA 6,6 a T_{m1} encontrada foi de 253°C . Segundo a literatura (KOHEN, 1995; AHARONI, 1997), é conhecido que a poliamida 6,6 possui diferentes fases polimórficas, que existem conjuntamente, sendo dominante a fase $-\alpha$ com fusão em torno de 265°C e a fase $-\gamma$, com fusão em, aproximadamente, 255°C . Assim, determinadas taxas de resfriamentos levam à formação de uma variedade de cristais perfeitos, observados como múltiplas endotermas (transições T_{m1} e T_{m2}) no aquecimento, onde a fusão, representada pelo último pico, reflete a estrutura cristalina mais perfeita atingida (POEL, MATHOT, 2007; BRAGA, 2009).

Um comportamento semelhante é observado nos compósitos nanoestruturados, quando aditados em até 0,5% em massa de CNT, ou seja, verifica-se a presença de dois picos de fusão (T_{m1} e T_{m2}) nas curvas de DSC dos compósitos nanoestruturados. Porém, o aumento da concentração de CNTs nos compósitos nanoestruturados altera o formato e a intensidade do primeiro pico de fusão (T_{m1}), sendo que maiores quantidades de CNT resultam até mesmo na extinção deste pico (caso da adição de 1,0% em massa de CNT). O comportamento de múltiplos picos de fusão para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados foi também estudado e discutido por Li e colaboradores (2007). De acordo a literatura (LI, *et al.*, 2007) a ocorrência de múltiplos picos durante a fusão dos compósitos nanoestruturados deve-se, provavelmente, ao rearranjo das lamelas dos cristais da PA 6,6. O primeiro pico de fusão é ainda atribuído à formação de lamelas finas que surgem durante o processo de cristalização e a T_{m2} refere-se à fusão da estrutura cristalina mais perfeita atingida durante o processo de cristalização. Com adição de CNTs observa-se uma redução na área dos picos e, conseqüentemente, na entalpia de fusão de ambos os picos, até que T_{m1} deixe de existir, neste caso, quando são utilizadas quantidades de CNT acima de 1,0% em massa.

A Figura 29 apresenta as curvas de cristalização isotérmica da PA 6,6 e dos compósitos nanoestruturados. Estas curvas foram utilizadas para o estudo da cinética isotérmica da PA 6,6 e de seus compósitos nanoestruturados. A adição de CNTs na

matriz polimérica, como já discutido anteriormente, aumenta à temperatura de pico de cristalização, sendo impossível a obtenção de temperaturas isotérmicas iguais para todos os compósitos nanoestruturados utilizados neste estudo.

A Figura 30 mostra as curvas de cristalinidade relativa (X_c) em função do tempo. Verifica-se que o formato em S das curvas encontra-se deformado, indicando que o estágio primário de cristalização é muito acelerado. O processo de cristalização torna-se mais lento com o aumento da temperatura isotérmica. Este mesmo efeito é observado com o aumento da concentração de CNTs na matriz de PA 6,6 (comprovado por meio da redução da inclinação das curvas de fração cristalizada).

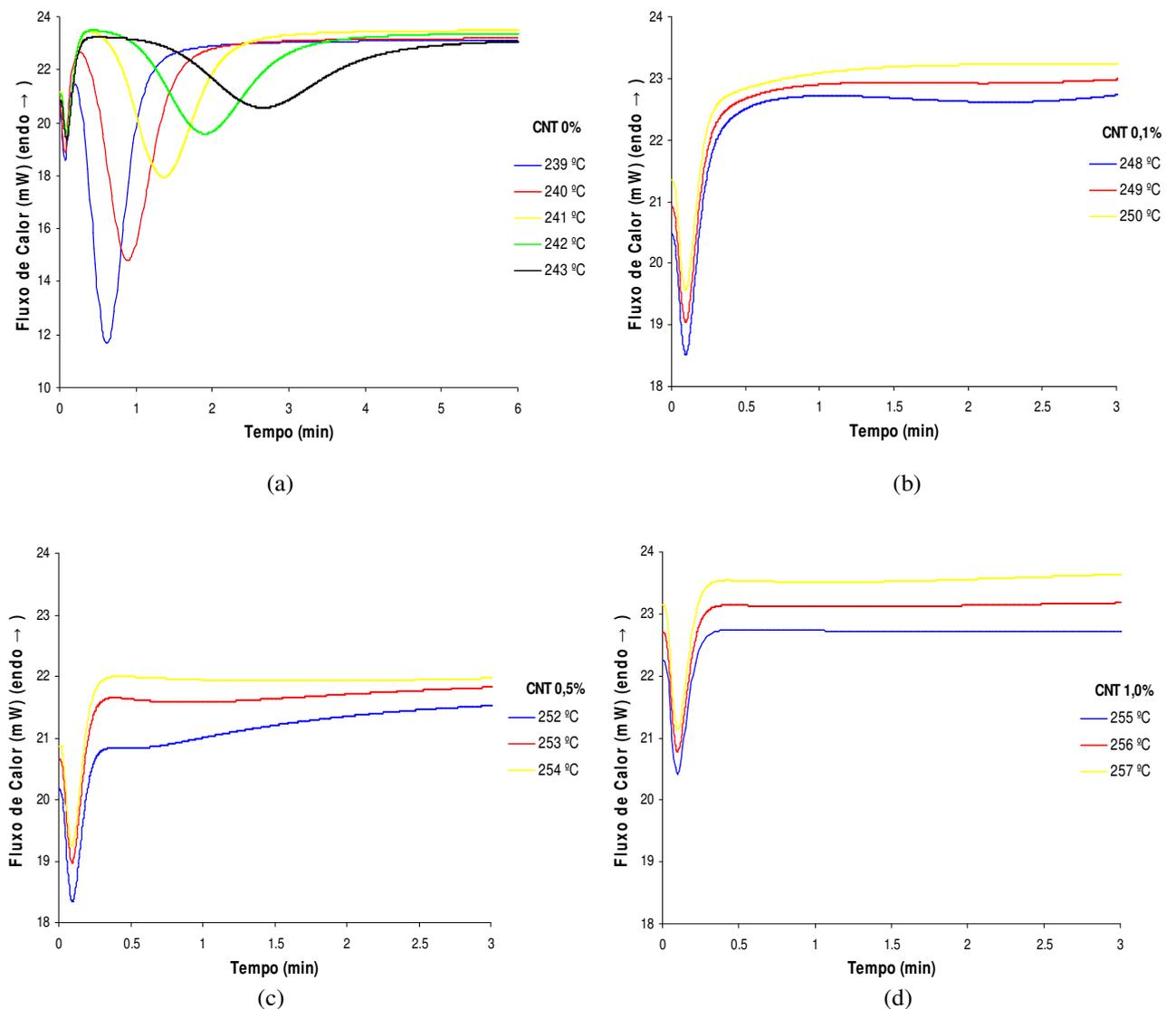


Figura 29. Curvas de cristalização isotérmica da PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.

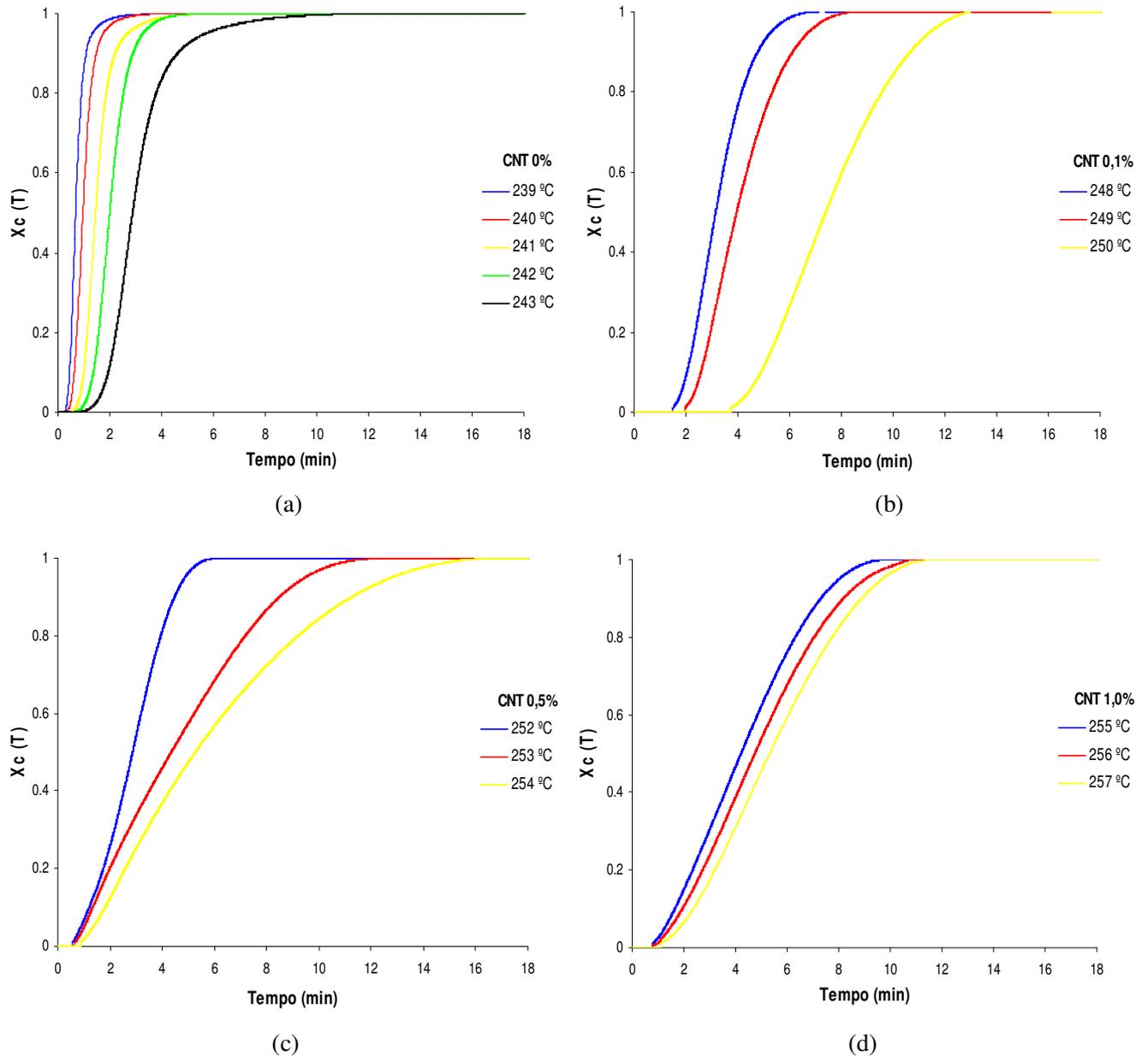


Figura 30. Cristalinidade relativa em função do tempo em diferentes isotermas de cristalização para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.

A Tabela 11 fornece os valores de $t_{1/2}$, n e k determinados a partir da região linear do início das retas apresentadas na Figura 31. A partir destes dados observa-se que os valores de $t_{1/2}$ aumentam com a elevação da temperatura isotérmica de cristalização. Deve-se lembrar que, no processo de cristalização parte-se de uma temperatura mais elevada (geralmente 10°C acima da temperatura de fusão) para uma temperatura mais baixa. Em uma curva dinâmica de DSC, a temperatura de início de cristalização é

sempre mais elevada que a temperatura de pico máximo de cristalização. Geralmente, as isotermas de cristalização escolhidas para o estudo cinético encontram-se entre a temperatura inicial (no caso mais elevada) e a de pico máximo de cristalização (mais baixa). Assim, em uma cristalização isotérmica, as temperaturas isotérmicas escolhidas mais próximas do início da temperatura dinâmica de cristalização terão mais tempo para se cristalizar (formação ordenada dos cristais gerando estruturas mais perfeitas e com baixo polimorfismo), do que as temperaturas isotérmicas escolhidas próximas da temperatura de pico (formação acelerada e desordenada de cristais).

Apesar das temperaturas isotérmicas de cristalização serem diferentes para cada sistema de PA 6,6/CNTs observa-se uma tendência de $t_{1/2}$ aumentar com a adição CNT na matriz polimérica. Já o comportamento de k é o inverso do observado para $t_{1/2}$. O aumento da temperatura diminui a constante da taxa de cristalização, ou seja, como explicado anteriormente, quanto maior a temperatura mais lento o processo de cristalização. Este comportamento foi igualmente observado por Freitag (2009), que concluiu que o $t_{1/2}$ aumenta e a constante da taxa de cristalização diminui com o aumento da temperatura de cristalização.

Tabela 11. Parâmetros cinéticos para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados a diferentes temperaturas isotérmicas de cristalização

CNT 0%				CNT 0,1%			
Temp (°C)	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	n	Temp (°C)	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	N
239	0,69	1,35	2,96	248	3,13	1,84	2,74
240	0,96	1,27	3,18	249	3,94	1,61	2,84
241	1,45	1,14	3,39	250	7,38	1,46	3,39
242	1,99	1,11	3,71	-	-	-	-
243	2,87	0,96	3,14	-	-	-	-
CNT 0,5%				CNT 1,0%			
Temp (°C)	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	n	Temp (°C)	$t_{1/2}$ (min)	k (min ⁻¹)	N
252	2,85	1,58	2,43	255	4,20	1,47	1,99
253	4,33	1,53	1,59	256	4,73	1,38	2,09
254	5,25	1,39	1,57	257	5,33	1,22	2,33

A partir da Tabela 11 e da Figura 31 observa-se que o expoente de Avrami (n) varia de 1,57 a 3,71, indicando que o crescimento dos esferulitos não segue a propagação esferulítica 3D (LI *et al.*, 2007). De maneira geral, verifica-se que n

diminui com a presença dos CNTs na matriz polimérica. A diminuição no valor de n encontra-se associada à redução da dimensão de crescimento dos esferulitos, decorrente da adição de CNTs, que pode ser explicado devido à densa nucleação na superfície do CNT, onde o crescimento dos cristais poliméricos fica confinado entre os cristais adjacentes, ocasionando, conseqüentemente, a redução das dimensões dos esferulitos.

Assim, pode-se concluir tanto pelo estudo dinâmico quanto pelo isotérmico, que a cinética de cristalização da PA 6,6 é afetada pela introdução de CNTs no sistema polimérico. Os dois estudos mostram que os CNTs reduzem a velocidade de cristalização e o expoente de Avrami, modificando a formação e crescimento dos cristais nos compósitos nanoestruturados de PA 6,6 e CNTs.

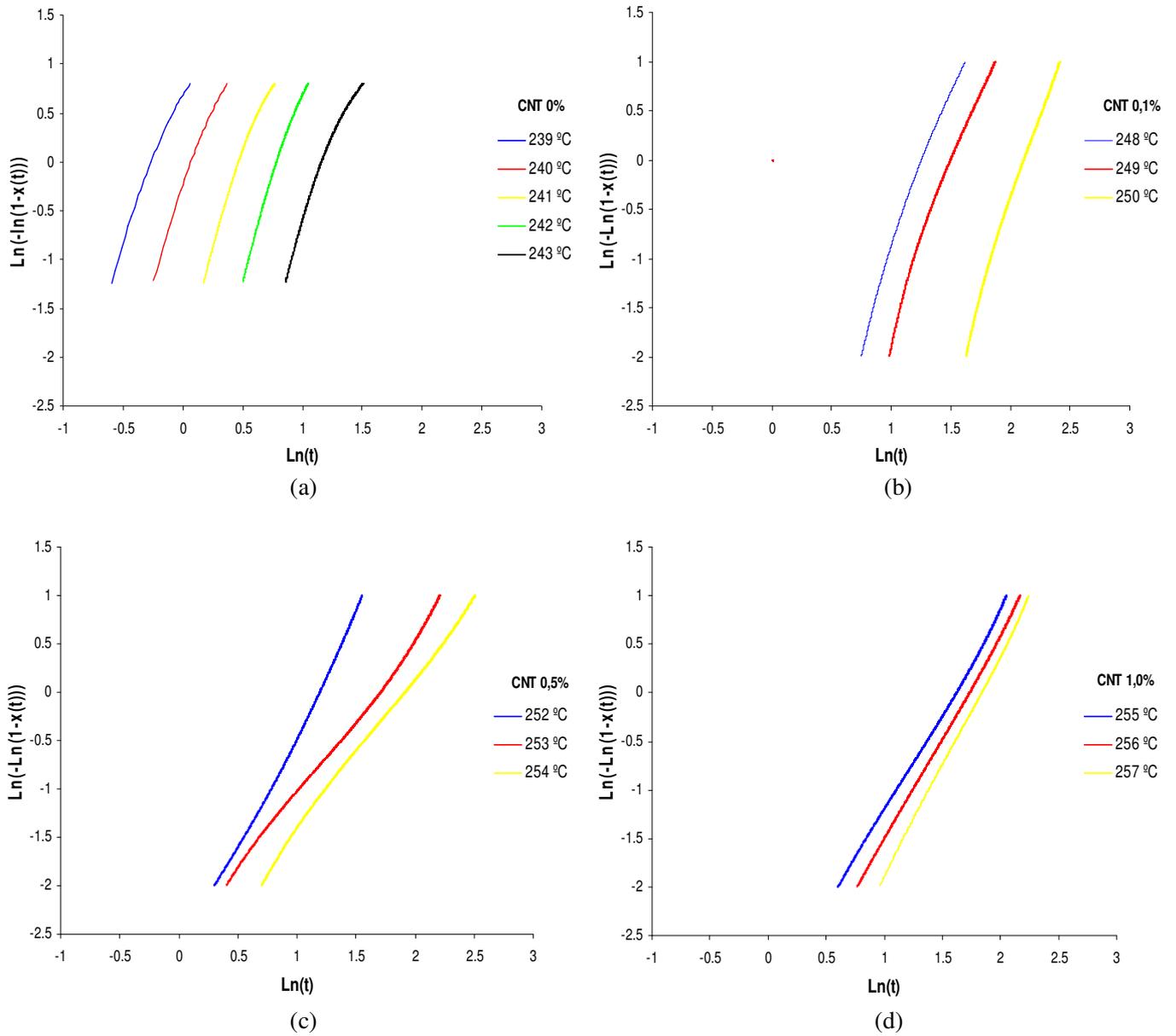


Figura 31. Curvas de $\ln(-\ln(1-x(t)))$ em função $\ln t$ da PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados em diferentes temperaturas istoérmicas de cristalização: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.

4.3. Estudo cinético da degradação da poliamida 6,6 e de seus compósitos nanoestruturados.

O estudo da decomposição térmica da poliamida 6,6 e de seus compósitos nanoestruturados é, em geral, complexo, porém pode ser avaliado utilizando-se de um modelo cinético. Atualmente, existem vários modelos que explicam a decomposição térmica de sólidos baseados em diferentes conceitos teóricos e empíricos. Neste trabalho foi escolhido o método integral de Flyn-Wall-Ozawa, por ser um método muito utilizado na decomposição térmica de materiais poliméricos.

As Figuras 32 e 33 apresentam, respectivamente, a variação de massa em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento (TGA) e a derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura.

Observa-se a partir da Figura 32 que os compósitos nanoestruturados apresentam um comportamento similar de variação de massa. Observa-se pelo menos cinco etapas de decomposição dos compósitos nanoestruturados a partir das curvas de TGA obtidas. Nestas figuras, a etapa **a** corresponde a perdas provenientes de produtos voláteis de baixa massa molecular (água ou solventes), onde ainda não foi iniciado o processo de degradação da PA 6,6. A região denominada **b** corresponde ao início do processo de degradação. Já a etapa **c** encontra-se associada à inflexão da velocidade máxima de degradação, onde algumas reações conseguem manter sua velocidade máxima de reação por um período de tempo significativo.

As variações de velocidade máxima presentes no ponto **c** em cada taxa de aquecimento resultam no aparecimento de uma grande variedade de comportamentos cinéticos, onde o valor máximo da velocidade de reação determina os valores de conversão (α), e caracteriza-se como a etapa de liberação de frações poliméricas com baixas massas moleculares. Esta consiste na etapa mais complexa no estudo de degradação térmica para compósitos poliméricos.

O ponto **d** corresponde ao decaimento da reação de degradação. Nesta etapa observa-se uma pequena inclinação na etapa final da curva que é consequência do processo de liberação de gases resultante da decomposição da cadeia polimérica. O ponto **e** corresponde ao final da reação de degradação dos compósitos nanoestruturais.

A partir da análise da Figura 33, observa-se observado que entre as etapas *b* e *d* existe uma pequena diferença na inclinação das curvas. À medida que se aumenta a taxa de aquecimento nota-se um deslocamento da temperatura de degradação para valores mais elevados. Isso é explicado pelo acomodamento das moléculas e pela inércia térmica causada pelas elevadas taxas de aquecimento (em uma análise térmica quanto maior a taxa de aquecimento mais deslocado estará seu evento térmico para temperaturas mais elevadas).

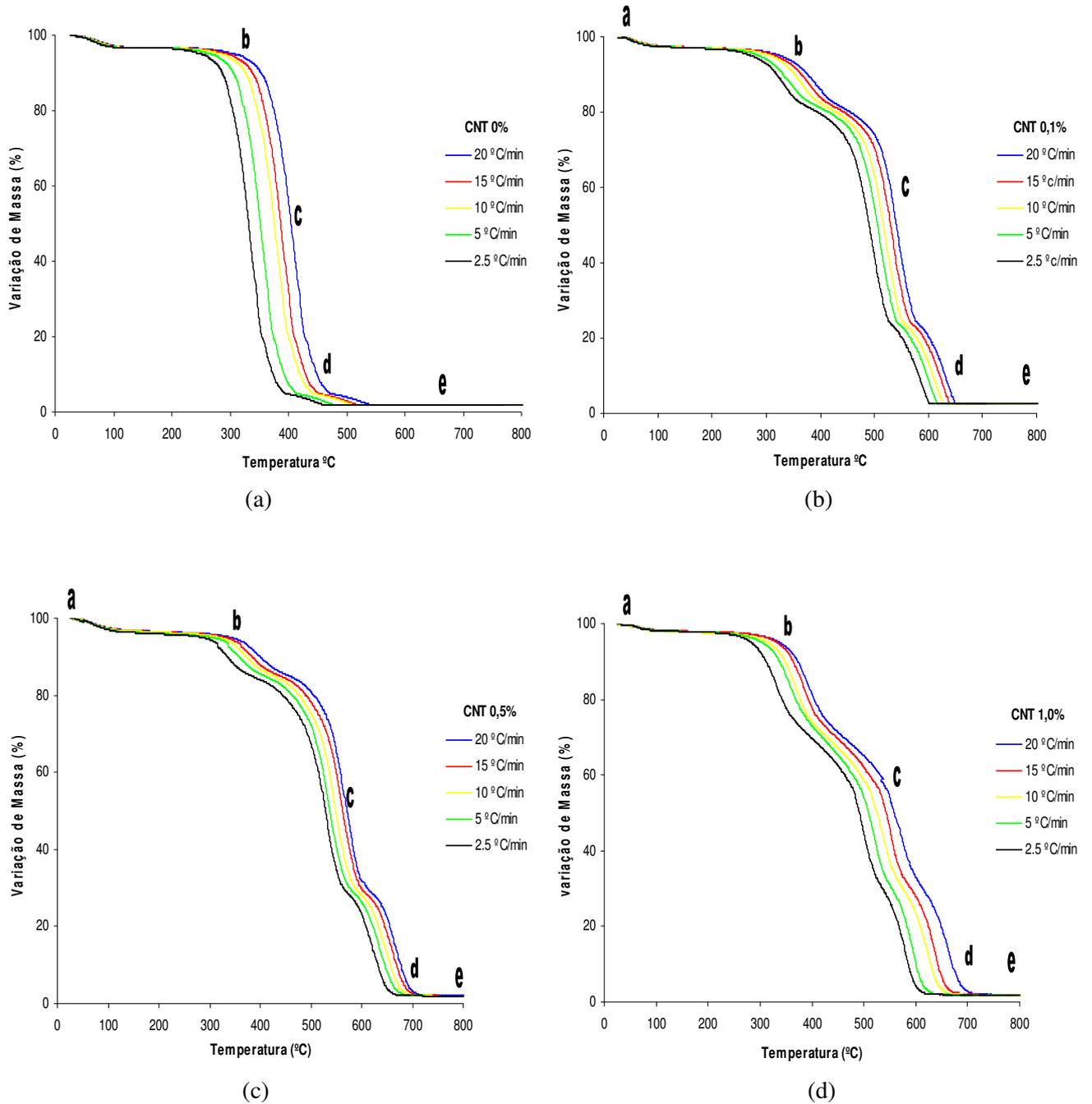


Figura 32. Variação de massa em função da temperatura para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa

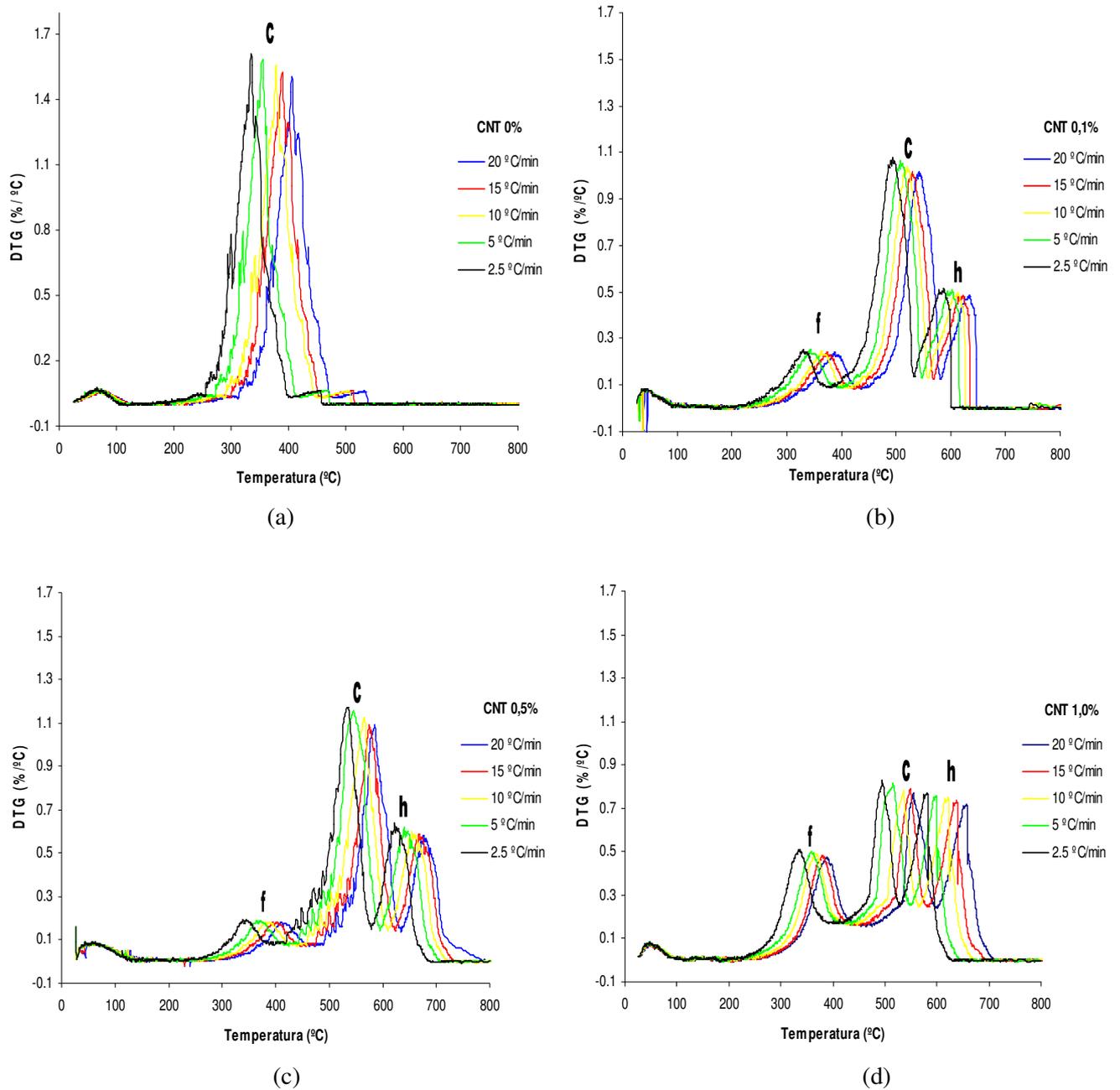


Figura 33. Derivada da variação de massa em função da temperatura para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados: (a) CNT 0%; (b) CNT 0,1%; (c) CNT 0,5%; (d) CNT 1,0% em massa.

A Figura 33 apresenta os resultados provenientes da DTG de todas as amostras avaliadas por TGA. Observa-se que a adição de CNTs na matriz polimérica de PA 6,6 separa os eventos térmicos relacionados com sua decomposição. Verifica-se no gráfico de DTG da matriz polimérica de PA 6,6 pura observa-se dois picos nítidos de decomposição, sendo que no último nota-se a existência de vários picos múltiplos, associados a reações de decomposição sobrepostas. Com a adição de CNTs na matriz polimérica observa-se que os picos sobrepostos são separados e encontram-se melhor resolvidos no compósito nanoestruturado, isto para a amostra com a maior concentração de CNTs, ou seja, 1,0% em massa. Isto sugere a existência de uma boa interação (dispersão) entre os CNTs e a matriz polimérica PA 6,6. A altura do pico da curva de DTG fornece a taxa de variação de massa em função da temperatura, onde ocorre a maior velocidade de reação. Tal velocidade encontra-se representada pelo ponto **c** (Figura 33).

Com a adição de CNT, dois eventos térmicos ficam mais evidentes nas curvas de DTG: 1) a formação de uma nova fase representada pelo ponto **f**, ocorrendo este último por volta de 350 °C; 2) e entre 550 e 650 °C tem-se início o processo de degradação dos compósitos nanoestruturados, representado pelas etapas **c** e **h**.

A Tabela 12 apresenta os valores para a temperatura de máxima taxa de degradação para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados. A presença dos CNTs alterou o comportamento térmico dos compósitos nanoestruturados, quando estes são comparados ao comportamento apresentado pela PA 6,6 pura sendo, neste caso, observado um aumento nas temperaturas de máxima taxa de degradação com o aumento da quantidade de CNTs. Este comportamento pode ser explicado como consequência de um aumento na estabilidade térmica originada pela presença dos CNTs na poliamida 6,6.

Tabela 12. Temperatura de máxima taxa de degradação da PA 6,6 e dos compósitos nanoestruturados em função da taxa de aquecimento (β)

β (°C/min)	Temperatura de taxa de degradação (°C)			
	0% CNT	0,1% CNT	0,5% CNT	1,0% CNT
2,5	333,8	493,3	535,7	494,4
5	355,2	506,9	546,4	515,4
10	378,8	519,6	565,3	536,7
15	389,8	529,2	575,2	549,2
20	405,4	544,2	584,8	570,0

O estudo cinético da degradação térmica em condições não-isotérmicas dos compósitos nanoestruturados foi realizado utilizando-se do método isoconversional de Ozawa-Wall-Flynn, o qual fornece resultados complementares em relação às características inerentes ao processo de degradação térmica, permitindo uma descrição mais completa deste fenômeno.

O comportamento das curvas isoconversionais, obtidas a partir do método de O-W-F para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados encontra-se apresentado na Figura 34 onde foram utilizados fatores de conversão (α) de 5 a 15%, em intervalos de 2,5%.

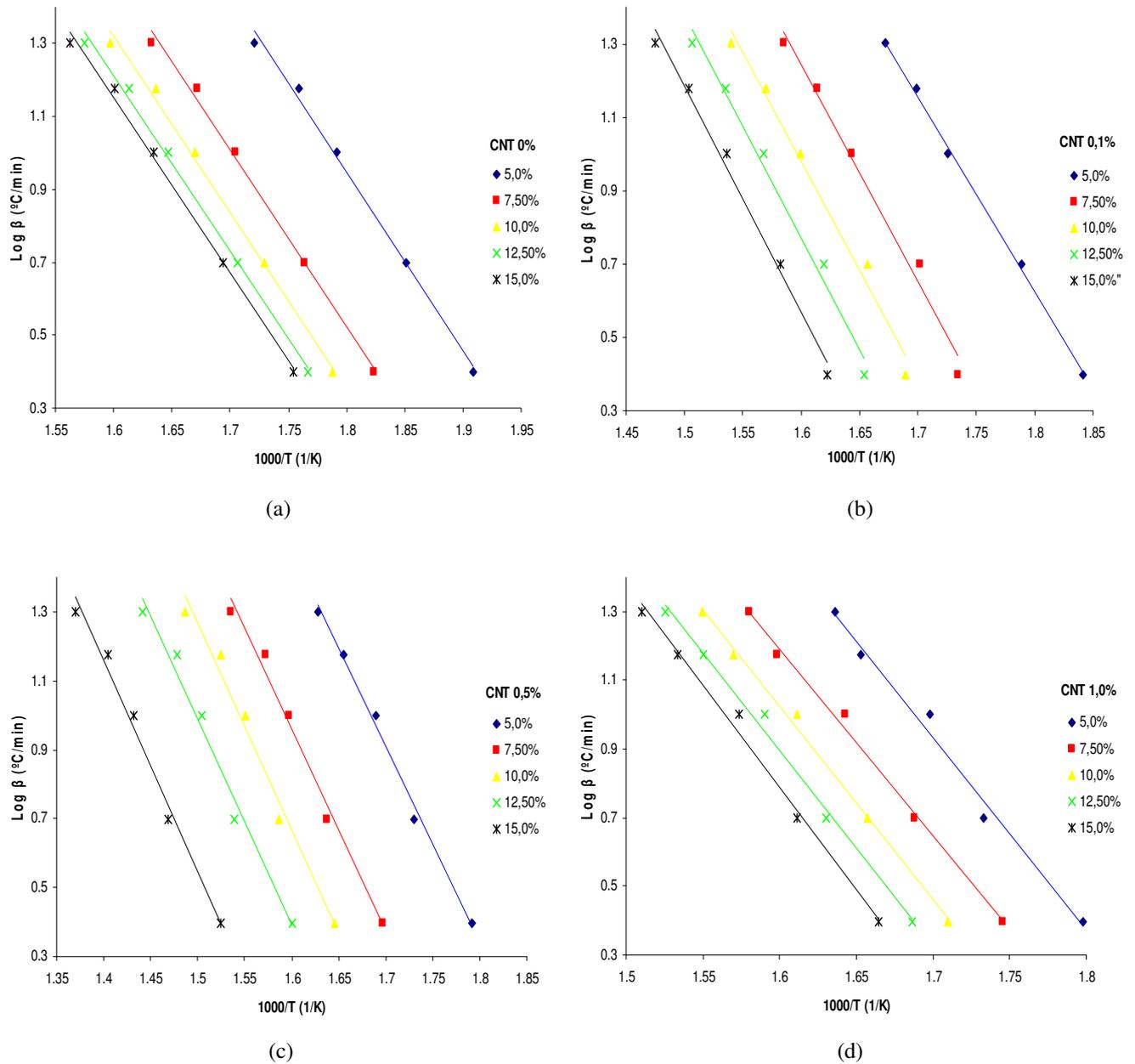


Figura 34. Curvas isoconversionais obtidas pelo método de O-W-F para a PA 6,6 e seus compostos nanoestruturados: (a) CNT 0%, (b) CNT 0,1%, (c) CNT 0,5%, (d) CNT 1,0%.

A partir dos gráficos isoconversionais, é verificado que existe um espaçamento irregular entre as curvas. Tal comportamento é característico de processos com quebras de ligações covalentes de diferentes níveis de energia (SOUZA; CASTILHO e RODRIGUEZ, 2009).

A energia de ativação (E_a) de degradação térmica foi determinada a partir do método O-W-F. Este método consiste em determinar a energia de ativação diretamente das curvas termogravimétricas em várias velocidades de aquecimento.

A Figura 35 apresenta o comportamento da E_a de degradação térmica em função do grau de conversão (α). Os parâmetros cinéticos dos compósitos nanoestruturais analisados e seus respectivos coeficientes de correlação linear (r), calculados a partir do método proposto O-W-F, são apresentados na Tabela 13. No presente trabalho foi utilizada a taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} para o estudo da decomposição térmica dos nanocompósitos avaliados, tratando-se esta do ponto médio da razão de aquecimento experimental. Logo, a comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho é baseada nesta taxa de aquecimento (ASTM E 1641, 1999). Valores de E_a superiores a 100 kJ mol^{-1} sugerem um mecanismo de degradação associado à cisão das ligações fortes (quebra randômica da cadeia) refletindo a existência de múltiplas reações competindo no processo de degradação. De acordo Coser (2009) a ordem de reação zero indica perda de massa pela cisão das terminações da cadeia polimérica e/ou cisão de moléculas menores da cadeia lateral. Por outro lado, reações de cisão randômica da cadeia principal são indicadas para reações de primeira ordem, enquanto reações de transferência intermoleculares apresentam reação de segunda ordem. No presente trabalho é considerado para os compósitos nanoestruturados cinética de ordem 1.

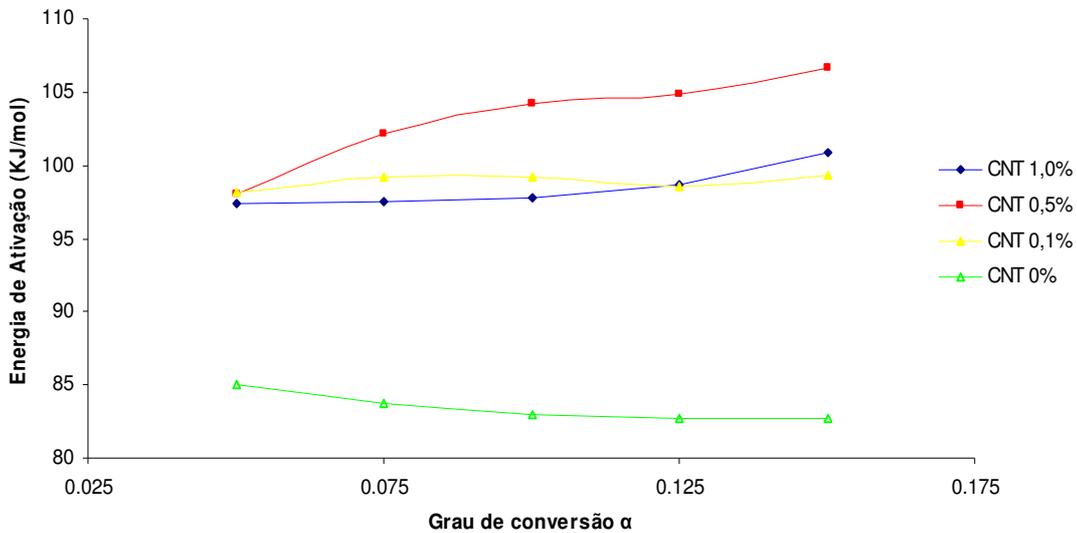


Figura 35. Energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para a PA 6,6 e seus compósitos nanoestruturados.

Tabela 13. Parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) obtidos para os compósitos nanoestruturados a partir do método O-W-F

CNT (%)	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})	R
0	82,93	$8,86 \times 10^5$	0,998
0,1	99,13	$9,44 \times 10^6$	0,993
0,5	104,27	$1,33 \times 10^7$	0,992
1,0	97,73	$8,39 \times 10^6$	0,998

A PA 6,6 pura apresenta os menores valores de E_a , sugerindo a formação de sistemas menos estáveis. A adição de CNT mostrou um efeito sinérgico, pois os valores de E_a foram superiores ao determinado para a PA 6,6 pura, indicando um aumento na estabilidade térmica desta matriz polimérica com a adição de CNTs. Todas as curvas apresentam o mesmo perfil indicando que, conforme se aumenta concentração de CNTs, as amostras tornam-se mais estáveis, ou seja, necessitam de mais energia para que ocorra a quebra de ligações.

Sengupta *et al.* (2006) em estudos sobre a degradação térmica da poliamida e seus compósitos nanoestruturados observou que a dispersão dos CNTs não funcionalizados na poliamida 6,6 para quantidades superiores a 0,5% em massa não foi adequada. Tal fato é explicado pela característica não polar dos CNTs, gerando uma incompatibilidade com a matriz polimérica, de natureza polar. A dispersão inadequada dos CNTs em quantidades superiores a 0,5% em massa gerou um decréscimo na energia de ativação (E_a) e, conseqüentemente, no fator pré-exponencial (A). Este mesmo comportamento é observado no presente trabalho. Neste trabalho, o tempo de meia-vida estimado para os compósitos nanoestruturados foi escolhido como sendo aquele em que há aproximadamente 10% de perda de massa do material, em diferentes temperaturas, conforme apresentado na Figura 36. Ainda nesta figura, observa-se que a adição de material nanoestruturado aumenta a estabilidade térmica da poliamida 6,6. Dentre todos os compósitos nanoestruturados estudados o de concentração de 0,5% em massa de CNTs apresenta-se como sendo o termicamente mais estável. Como já discutido anteriormente, CNTs não funcionalizados em quantidades superiores a 0,5% em massa apresentam uma dispersão inadequada na matriz polimérica. Este fato fica evidente, pois tanto a energia de ativação (E_a) quanto o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) diminuem quando maiores quantidades de CNTs são adicionadas. Logo, a estabilidade térmica dos compósitos nanoestruturados é prejudicada quando quantidades superiores a 0,5% em massa de CNTs são dispersas na matriz termoplástica.

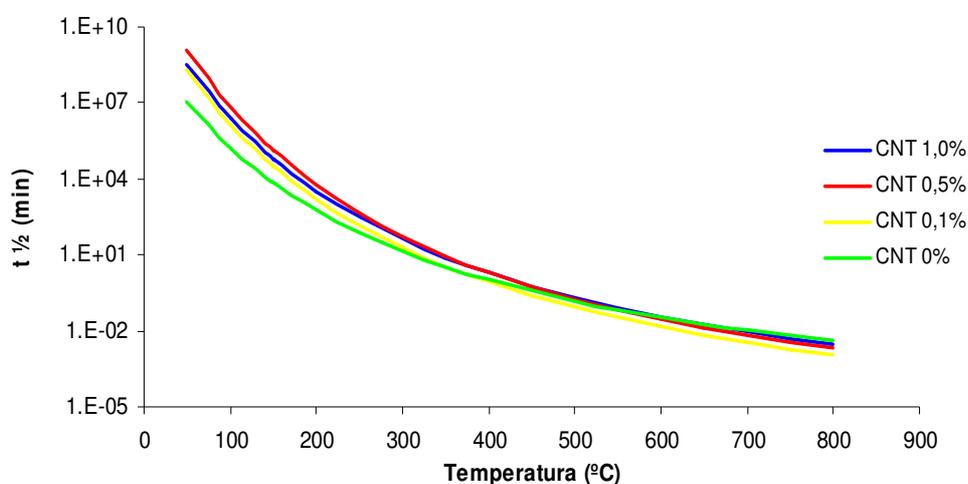


Figura 36. Tempo de meia vida em função da temperatura para os compósitos nanoestruturados.

CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Diante dos resultados apresentados nesta dissertação, podem-se destacar as seguintes conclusões:

- O presente trabalho mostrou que é possível preparar compósitos nanoestruturados utilizando poliamida 6,6 com diferentes concentrações em massa de nanotubos de carbono (entre 0,1 e 1,0%) por meio do método de mistura em solução, uma vez que os resultados obtidos a partir das análises de MEV e difração de raios X mostram que os CNTs foram bem dispersos nesta matriz polimérica após a realização deste processamento.
- O comportamento da cinética de cristalização da PA 6,6 é influenciado pela adição dos CNTs. A presença do mesmo na matriz polimérica reduz a velocidade de cristalização e o expoente de Avrami, modificando a formação e o crescimento dos cristais nos compósitos nanoestruturados de PA 6,6/CNT. Tal efeito é atribuído à formação de uma maior quantidade de núcleos de cristalização.
- A partir do estudo cinético de cristalização sob condições dinâmicas dos compósitos nanoestruturados concluir-se que tanto a taxa de resfriamento quanto a adição de CNTs afetam a cinética de cristalização do sistema. Para uma mesma taxa de resfriamento o aumento da concentração de CNTs nos compósitos nanoestruturados reduz o expoente de Avrami modificando, conseqüentemente, sua cinética de cristalização. Além disso, observa-se, a partir dos resultados encontrados neste trabalho, que os tempos de meia vida para os compósitos nanoestruturados variam entre 0,46 e 6,85 minutos, dependendo da taxa de resfriamento utilizada e da quantidade de CNTs dispersa na matriz polimérica. Isso significa que para promover a cristalização não é necessário manter o mesmo a temperaturas elevadas por um tempo muito elevado. Porém, o processo de cristalização não é demasiadamente rápido, o que ocasiona uma maior dificuldade de controle de processamento e da

crystalinidade do mesmo. Observa-se, ainda, que o tempo de cristalização permanece praticamente inalterado para a concentração de 1,0% em massa de CNT, sugerindo que a concentração de 0,5% em massa de CNT consiste na concentração limite para que seja observado uma variação no tempo de cristalização do compósito nanoestruturado de PA 6,6/CNTs.

- O comportamento cinético de cristalização sob condições isotérmicas mostrou a presença de dois picos de fusão, chamados nesse trabalho de T_{m1} e T_{m2} . A adição de CNTs no sistema polimérico alterou o formato e a intensidade do primeiro pico de fusão (T_{m1}), sendo que maiores quantidades de CNTs resultaram na extinção deste pico.
- O formato da curva em S deformado, observado no gráfico da cristalização relativa com o tempo de fusão cristalina isotérmica, indica que o estágio primário de cristalização é muito acelerado, tornando-se mais lento com o aumento da temperatura isotérmica. Este mesmo efeito é observado com o aumento da concentração de CNTs na matriz de PA 6,6 (comprovado por meio da redução da inclinação das curvas de fração cristalizada).
- O comportamento cinético de degradação dos compósitos nanoestruturados em atmosfera de nitrogênio mostrou que a decomposição térmica dos mesmos ocorreu em pelo menos cinco etapas (observado a partir dos resultados de TGA). A presença dos CNTs alterou o comportamento térmico dos compósitos nanoestruturados quando estes são comparados ao comportamento apresentado pela PA 6,6 pura sendo, neste caso, observado um aumento nas temperaturas de máxima taxa de degradação com o aumento da quantidade de CNTs. O estudo cinético a partir do modelo de Ozawa-Wall-Flynn (O-W-F) se adequou ao processo de decomposição térmica do material, sendo que por meio deste foi possível à determinação de parâmetros cinéticos importantes tais como: a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A). O estudo da cinética de decomposição mostrou que o compósito nanoestruturado apresenta uma boa estabilidade térmica. Com a adição dos CNTs observa-se um aumento da mesma, que pode ser visualizado a partir das curvas de E_a em função de α (grau de conversão) e $t_{1/2}$ em função da temperatura.

5.2. Produção Técnico-Científica gerada.

5.2.1. Trabalhos publicados em anais de congressos

1. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. **Estudo da cinética de cristalização isotérmica da poliamida 6,6.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMAT, Campos do Jordão – SP, 2010.
2. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. **Study of Kinetics of Non Isothermal Crystallization of Polyamide 6.6 Reinforced with Carbon Nanotubes.** V Congresso Brasileiro de Carbono – Rio de Janeiro - RJ, 2011.
3. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. Influência de nanotubos de carbono na cinética de degradação da poliamida 6/6. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campos do Jordão – SP, 2011 - em andamento.

5.2.2. Trabalhos publicados e/ou submetidos a Periódicos

1. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. The effect of Water Imersion and UV Radiation Ageing on Shear Behavior of Woven Contiuous Fiber/PEI Laminates. **Journal of Advanced Materials** (Cambridge), v. 45, p. 12-18, 2010.
2. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. Effects of Carbon Nanotube Fillers on the Crystallization Kinetics of Polyamide 6.6. *Journal of Applied Polymer Science* – em andamento.
3. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. Monitoring of Degradation Kinetics of Polyamide 6/6 reinforced with Carbon Nanotubes. *Materials Research* – em andamento.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHARONI, S.M. **n-Nylons, their synthesis, structures and properties**. Chinchester: Wiley & Sons, p. 579, 1997.

AJAYAN, P.M. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 1787 -1799, 1999.

ALBANO, C. *et al.* Analysis of nylon 66 solidification process. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 851-860, 2000.

ASOBE, T.; FUKUZUMI, S. e KAMAT, P. V. Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotube. J- and H-aggregates to nanorods. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, p. 11884, 2005.

ASTM-E1641. **Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry**. West Conshohocken, 1999.

ASTM-E1877. **Standard Practice for Calculating Thermal Endurance of Materials from Thermogravimetric Decomposition Data**. West Conshohocken, 1999.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. New York: Oxford University Press, 1998.

ATKINS, P.W. **Moléculas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p. 199, 2000.

AUNE, H.; BOCKRATH, M. Elastomeric carbon nanotube circuits for local strain sensing. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 173131, 2006.

BAYTUBES. Disponível em http://www.baytubes.com/jp/downloads/datasheet_baytubes_c_150_p.pdf. Acesso em 09 de novembro de 2010.

BEGTRUP, G. E et al. Extreme thermal stability of carbon nanotubes. **Physica. Status. Solid.** V. 244, p. 3960, 2007.

BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 849-855, 2002.

BERNSTEIN, R.; DERZON, D. K.; GILLEN, K. T. Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v.88, p. 480-488, 2005.

BETHUNE, D. *et al.* Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls. **Nature**, v. 363, p. 605–607 1993.

BHUSHAN EDITOR, **Handbook of nanotechnology**. 2nd edition, Springer 2006.

BIERCUK, M. J. *et al.* Carbon nanotubo composites for thermal management. **Journal of Applied. Physics. Letters**. 80, p. 2767 2002.

BOTAN, R. **Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados de poliestireno – hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ**. 2010, B657s. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

BOTELHO, E. C. **Compósitos Aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização**

interfacial. Tese (Doutorado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

BOTELHO, E. C. et al. Synthesis of polyamide 6/6 with simultaneous impregnation of cables of carbon fibers. **Macromolecules**. v. 34, n. 10, p. 3367-3375, 2001.

BRAGA, C.I. **Desenvolvimento de metodologia para análise de dsc em altas taxas de transferência de calor.** Dissertação de mestrado, Mestre em Ciências, ITA, São José dos Campos, 2009.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis techniques and application.** New York, London Chapman and Hall Ltd, 1988.

BUENO, R. Fabricação de nanotubos em larga escala é gargalo para indústria. **Inovação Unicamp.** 2004 Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/report/news-nanotubos.shtml> , Acessado em 18 de março de 2010.

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**, 7ª Edição, John Wiley & Sons Inc, 2007.

CAMPIDELLI, S. *et al.* Dendrimer-functionalized single-wall carbon nanotubes: synthesis, characterization and photoinduced electron transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128(38), p. 12544, 2006.

CARDOSO G. **Modificação da poliamida 6,6 através de aditivos macromoleculares.** Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, 1994.

CHAVES, A. Nanociência e Nanotecnologia. **Nanociência & Nanotecnologia**, 2002. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm> Acessado em 14/11/2010.

CHEN, G, X. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes reinforced nylon 6 composites. **Polymer** v. 47, p. 4760 – 4767, 2006.

COSER, E. **Caracterização da borracha de silicone utilizada em isoladores para a rede elétrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

CUI. X.; QING. S.; YAN. D. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of novel odd-odd polyamide 9 11. **European Polymer Journal**, v.41, p. 3060-3068, 2005.

DAI, X. H.; XU, J. I.; GUO, X. L. *et al.*, Study on structure and orientation action of polyurethane nanocomposites. **Macromolecules**, v. 37, p. 5615- 5623, 2004.

DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal Crystallization of Polymers. **Progress in Polymer Science**. v. 24, p. 917–950, 1999.

DESIDERÁ C. **Blendas de poliamida reciclada e polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, 2007.

DRESSELHAUS, M, S; DRESSELHAUS, G; AVOURIS, P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Berlin, New York, Springer, 2001.

EBBESEN, T.W.; AJAYAN, P.M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v.358, p. 220-222, 1992.

ERAS, J, A, L. **Deposição controlada e características das propriedades elétricas de nanotubos de carbono**. 2007. L553d. Tese (doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, 2007.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS; A. B.; e TRINDADE, T. Compósitos nanoestruturados de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e caracterização**. Monografia correspondente ao exame geral de qualificação de doutorado, Unicamp, abril de 2003. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf, acesso em 18 de março de 2010.

FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**. V. 30, n. 7, 0. 1695-1703, 2007.

FREITAG, C. P. M. **Estudo do processo de cristalização e propriedades de poliuretanos termoplásticos com agentes nucleantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GREEN, M. J; BEHABTU, N; PASQUALI, M; ADAMS, W. W. Nanotubes as polymers. **Polymer**, v. 50, p. 4979 – 4997, 2009.

GUO, C. Y.; MA, Z.; ZHANG, M. G. et al. Preparation of PE/MMT nanocomposite by monomer intercalation and in situ copolymerization. **Chinese Science Bulletin**, v. 47, p. 1267-1270, 2002.

HAGGENMUELLER, R; *et al.* Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. **Chemical physics**, letters 330, p. 219 – 225, 2000.

HAGGENMUELLER, R; FISCHER, J.E; WINEY, K.I. Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity. **Macromolecules**, v. 39, p. 2964, 2006.

HERBST, M. H; MACÊDO, M. I; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. **Chemosphere**, v. 42, p. 601-607, 2001.

HUANG, J.; CHANG, F.; Miscibility, Melting, and Crystallization of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ether imide) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.84, p. 850-856, 2002.

IBEH, C. C.; HUI, D.; SHIVAKUMAR, K. **Literature Survey of Current State of Research on Nanocomposites & Multifunctional Materials**. Universidade Estadual de Pittsburg, Pittsburg KS, Universidade de Nova Orleans, New Orleans LO, Universidade A & T da Carolina do Norte, NC. Disponível em: www.pittstate.edu/cncmm/documents/NanocompositesSURVEYIbeh%20et%20al012007.pdf , Acesso em 19 de março de 2010.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 56, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603- 605, 1993.

JUNIOR, R, D. **Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico**. 2004 D837s. Tese (doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, 2004.

KANG, J. W.; HWANG, H. J. Operating Frequency in a Triple-Walled Carbon-Nanotube Oscillator. **Journal of the Korean Physical Society** v. 49, n. 4, p. 1488-1492, 2006. Disponível em: <http://icpr.snu.ac.kr/resource/wop.pdf/J01/2006/049/R04/J012006049R041488.pdf> , Acesso em 20 de março de 2010.

KANG, X. *et al.* Studies on Crystallization Behaviors and Crystal Morphology of Polyamide 66/Clay Nanocomposites. **Wiley Interscience**, p. 756-763, 2004.

KLABUNDE, K. J. **Nanoscale Materials in Chemistry**. John Wiley & Sons, New York 2001.

KOHEN, M.I. (ed). **Nylon Plastics Handbook**. New York: Hansen, 1102p, 1995.

KROTO, H. W. *et al.* C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n.162, 1985.

KUCEROVÀ, JITKA. **Nucleating and clarificating agents for polymer**. Ve Zline: 2008. 35p. Bachelor Thesis. Univerzita Tomase Bati ve Zline, 2008.

KUMAR, A., GUPTA, R.K. *Fundamentals of Polymers*. New York: McGraw-Hill Companies, 544p, 1998.

KUO, S., CHAN, S., CHANG, F., Crystallization Kinetics and Morphology of Binary Phenolic/ Poly(ϵ -caprolactone) Blends. **Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 117-128, 2004.

LAGE, L, G; KAWANO, Y. Estudos sobre a cinética de decomposição térmica do poli (sulfeto de fenileno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, p. 82-85, 1999.

LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LAVALL, R. L. *et al*; LACERDA, R. G; LADEIRA, L. O. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, v. 33, n.1, p. 133-140, 2010.

LEE, S. S.; PHILIPS, P. J. Melt crystallized polyamide 6.6 and its copolymers, Part II. Crystallization mechanisms in the homopolymer. **European Polymer journal**, v. 43, p.1952-1962, 2007.

LI, J. *et al*. Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2046, 2006.

LI, L. *et al.* Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents. **Polymer**, v.48, p. 3452-3460, 2007.

LI, L. *et al.* Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of polyimides. **Polymer Degradation and Stability**, v.84, p. 369-373, 2004.

LIMA, M. D.; BONADIMAM, R.; ELTZ, B. **Nanotubos de Carbono obtidos no Lacer por deposição Química de Vapor Catalizado**. Disponível em: <http://www6.ufrgs.br/lacer/gmn/nanotubosbr.htm> , Acessado em 19 de março de 2010.

LIU, F. Effect of multi-walled carbon nanotubos on non isothermal crystallization kinetics of polyamide 6. **European Polymer journal**, v.42, p. 3230-3235, 2006.

LIU, M; ZHAO, Q; WANG, Y; ZHANG, C; MO, Z; CAO, S. Melting behaviors, isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon 12 12. **Polymer**, v. 44, p. 2537-2545, 2003.

LOMBA, B. S. **Compósitos nanoestruturados de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas**. 2010, L838n. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

LONG, Y., SHANKS, R. A., STACHURSILI, Z. H. Kinetics of polymer crystallization. **Program Polymer Science**, v. 20, p. 651-701, 1995.

LORENZO, A. *et al.* DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: guidelines to avoid common problems. **Polymer testing**. v. 26, p. 222-231, 2007.

MAESTRO, L. F. **Aperfeiçoamentos na Obtenção de Nanotubos de Carbono com Paredes Simples (NTCPS) e possíveis Aplicações na Estocagem de Energia.** 2005. M268a. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, 2005.

MARTINS. J. A.; NOVACK, K. M.; GOMES. A. M. Estudo cinético da cristalização dinâmica de um poliéster líquido cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, p. 76-80, 1998.

MAZALI, C. A. I.; SILVA, S.; POSSOMATO, H. M.; REIS, F. J. R.; COSTA, F. I. Síntese do Nylon via Polimerização Interfacial: A Primeira Fibra Têxtil Sintética da Era dos Plásticos, **Revista Científica do IMAPES**, v. 3, p. 12-15, 2005.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v.39, n16, p. 5194-5205, 2006.

NASCIMENTO, R, O. **Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênio: Preparação de carbono-selênio e tio-nanotubos.** 2008. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro universitário Franciscano, Santa Maria, RS, Agosto de 2008.

OLIVEIRA, A, F; CRISTIANO, C, M, Z; ANDREANI, L; PORTO, L, C; SOLDI, V. Estudos cinéticos de degradação térmica de blendas formadas por carboximetilcelulose / goma guar ou hidroxipropilmetilcelulose. 17 ° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, p. 8191-8200, Foz do Iguaçu, 2006.

PEREIRA, M. B.; **Caracterização de filmes ópticos compósitos nanoestruturados, inhomogeneos ou anisotrópicos, produzidos por troca iônica e pelo método sol-gel.** 2003. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

PHANG, I. Y.; MA, J.; SHEN, L.; LIU, T. and ZHANG, D. Crystallization and melting behavior of multi-walled carbon nanotube-reinforced nylon-6 composites. **Polymer International**, v. 55, p. 71-79, 2006.

POEL, G. V.; MATHOT, V. B.F. High performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): A powerful analytical tool for the study of the metastability of polymers. **Thermochimica Acta**, v.461, p.107-121, 2007.

RABELLO, M. S. **Aditivacão de Polímeros.** Editora Artliber, p.159-171, 2000.

RADOSAVLJEVIĆ, M.; LEFEBVRE, J.; JOHNSON, A. T. High-field electrical transport and breakdown in bundles of single-wall carbon nanotubes. **Phys. Rev**, v. 64, n. 24, p. 241 307, 2001.

ROMERO, J. G. V. *et al.* Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. **Química. Nova**, v. 25, n. 1, p. 59 – 61, 2002.

ROMERO, J. G. V; **Síntese de Fulerenos (C60 e C70) e Nanotubos de Carbono de Parede Simples por pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UV-Vis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET.** Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SALVETAT, J.-P. *et al.* Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotubes ropes. **Phys. Rev. Lett.** 82, p. 944-947, 1999.

SANCHES, R. C. **Estudos não isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros $20\text{Li}_2\text{O}80\text{TeO}_2$** . 2007. S211e. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2007.

SARON, C. **Estudo da degradação térmica e fotoquímica das blendas PPO/HIPS**. Dissertação (mestrado em engenharia Química), universidade estadual de campinas, 2001.

SCHAFFER, M. A. *et al.* Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions. **Macromolecular Journals**, v.1, p. 563-567, 2007.

SCHUCH, F.F.; BEVILAQUA, R. C. A.; FAGAN, S. B. Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono e aplicação como carregadores de fármacos. **Ciências Naturais e Tecnológicas**, v.8, p. 95-105, 2007.

SENGUPTA R. *et al.* Termogravimetric studies on polyamide 6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers. **Polymer Degradation and Stability**, V. 91, p. 1311-1318, 2006.

SENGUPTA, R. *et al.* MWCNT reinforced Polyamide-6,6 films: preparation, characterization and properties. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 923-934, 2007.

SHAN, H; LICKFIELD, G, C. Crystallization kinetics of polyethylene. **International journal of polymer**, v. 12, p. 327-338, 2007.

SINGH, R. P.; DESAI, S. M.; PATHAK, G. Thermal decomposition kinetics of photo-oxidized nylon 66. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2146-2150, 2003.

SOLLA, M. P. Estudo da cristalização de sistemas poliméricos multifásicos. **UFRGS**, 2005. Disponível em:

http://www.eng.ufrgs.br/cursos/grad/TrabConc/TCC_2005_1/trabalhos_pdf/TCC_Mark.pdf , acessado em 21 de abril de 2010.

SOUZA, D; CASTILLO, T, E; RODRIGUEZ, R, J, S. Estudo da cinética de degradação térmica de misturas de acetato propionato de celulose com polihidroxicanoatos. 17 ° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, p. 8457-8468 Foz do Iguaçu, 2006.

SOUZA, D; CASTILLO, T, E; RODRIGUEZ, R, J, S. Impacto do co-monômero hidroxivalerato na cinética de degradação térmica dos poli (3-hidroxicanoatos). **Revista matéria**, v. 14, n. 3, p. 946-956, 2009.

THOSTENSON, E. T; REN, Z; CHOU, T. W; Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899 – 1912, 2001.

TIEN, Y. I.; WEI, K. H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. **Polymer**, v. 42, p. 3213- 3221, 2001.

TOMA H. E.; Interfaces e organização da pesquisa no Brasil: Da química à Nanotecnologia. **Química Nova**, v. 28, s. 48-51, 2005.

VALENTINI, L. *et al.* conductivity of conjugated polymer onto self-assembled aligned carbon nanotubes. **Diamond and related materials** v.13 p.250-255, 2004.

VOGT, C. Admirável Nano-Mundo-novo. **Nanociência & Nanotecnologia**, 2002. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm>. Acessado em 14/11/2010.

WENG, W; CHEN, G; WU, D. Crystallization kinetics and behaviors of nylon 6/ foliated graphite nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 8119-8132, 2003.

WIEBECK, H; HARADA, J. Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações, 1ª edição, Artliber, 2005.

WILLIAMS J. C. L.; WATSON S. J.; BOYDELL P. "Properties". In: Nylon Plastics Handbook. Kohan, M. I. (Ed.). **Munich Hanser Publishers**, p. 293-360, 1995.

YU, M, F *et al.* Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 637-640, 2000.