

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

FLÁVIA OKAMOTO UNTEM

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA RESINA BENZOXAZINA E SEUS
COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS**

Guaratinguetá

2015

FLÁVIA OKAMOTO UNTEM

ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA RESINA
BENZOXAZINA E SEUS COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação de Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Michelle Leali Costa
Co-orientador: Prof. Dr Edson Cocchieri Botelho


Guaratinguetá
2015

U61e	<p>Untem, Flávia Okamoto Estudo da cinética de degradação da resina benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados / Flávia Okamoto Untem – Guaratinguetá, 2015. 86 f. : il. Bibliografia : f. 81-86</p> <p>Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.</p> <p>Orientador: Prof^a. Dr^a. Michelle Leali Costa Coorientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho</p> <p>1. Resinas fenólicas 2. Nanotubos de carbono 3. Analise termica I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 665.9</p>
------	---

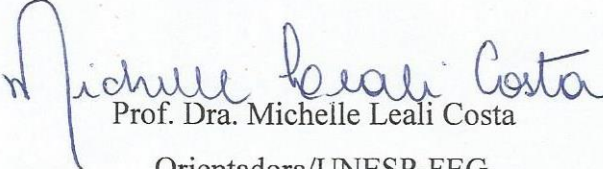
FLÁVIA OKAMOTO UNTEM


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

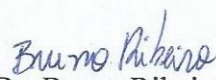
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dra. Michelle Leali Costa
Orientadora/UNESP-FEG


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Co-orientador / UNESP-FEG


Dr. Bruno Ribeiro
FEG/UNESP

Novembro 2015

DADOS CURRICULARES
FLÁVIA OKAMOTO UNTEM

NASCIMENTO 06.09.1988 – SÃO PAULO / SP

FILIAÇÃO Oscar Seitetsu Untem
Ruth Okamoto Untem

2010/2015 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
UNESP – FEG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Oscar e Ruth, por todo apoio durante minha trajetória, pela paciência, confiança e incentivo que me deram nos momentos de alegria e de dificuldade. Agradeço por terem sido meu suporte e fundamentais para que eu realizasse esse sonho.

Ao meu irmão André, por ser um exemplo de pessoa e por me dar ótimos conselhos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Michelle Leali Costa, pelas diretrizes seguras e dedicação. Por estar sempre presente e disposta a me orientar e dar sugestões sobre meu trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, por todo incentivo e confiança ao longo desses 5 anos.

Aos meus amigos e familiares, pela amizade e apoio durante minha graduação.

Aos técnicos e demais funcionários do Departamento de Materiais e Tecnologia pelos serviços prestados.

A todos aqueles que me auxiliaram direta ou indiretamente neste trabalho, muito obrigada.

UNTEM, F. O. **Estudo da cinética de degradação da resina benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados**. 2015. 86p. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Nas últimas décadas uma nova classe de resina fenólica termorrígida vem substituindo as tradicionais resinas epóxi e fenólicas na indústria aeroespacial. São chamadas polibenzoxazinas e associam as propriedades mecânicas da resina epóxi; as térmicas e de retardante de chama da resina fenólica. Dentro deste contexto, as resinas polibenzoxazinas são excelentes candidatas a substituir as atuais matrizes termorrígidas utilizadas na obtenção de compósitos de elevado desempenho. Sabe-se, que a incorporação de baixa concentração em massa de nanotubo de carbono (NTC) em matrizes poliméricas pode produzir materiais estruturais com propriedades superiores.

Assim, no presente estudo foram produzidos compósitos nanoestruturados de resina benzoxazina com diferentes concentrações de nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados (0,1%, 0,5 e 1,0% m/m). A estabilidade térmica da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados foi estudada com o auxílio da técnica de termogravimetria (TGA) e do modelo de cinética de degradação de Ozawa-Wall-Flynn (O-W-F). A caracterização térmica dos compósitos Benzoxazina/NTC incluiu também análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A introdução de NTC não funcionalizados a baixas concentrações permitiu a obtenção de um compósito nanoestruturado com propriedades térmicas superiores a da resina pura. Para todos os casos, no entanto, a dispersão de NTC na matriz mostrou-se ineficaz.

PALAVRAS-CHAVE: benzoxazina, nanotubo de carbono, compósito nanoestruturado, cinética de degradação, análises térmicas.

UNTEM, F.O. **Benzoxazine resin and its nanostructured composites degradation kinetics**. 2015. 86p. Undergraduate Thesis (Undergraduation in Materials Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

The benzoxazine resin is a new class of thermoset phenolic resin, which is presenting, in the last decades, a great application in the aircraft industry due mainly to its excellent mechanical and thermal properties. This resin associates the mechanical properties of epoxy resin with the thermal and flame retardant properties of phenolic resin. In this context, they are considered polymers of high performance and they are excellent candidates to replace the current thermoset matrices used in the processing of high performance composites. Thus, in this study nanostructured composites Benzoxazine/CNT were produced at different concentrations of functionalized and non-functionalized CNT (0,1%; 0,5% and 1,0% w/w). The thermal stability of the benzoxazine resin and its nanostructured composites was studied using thermogravimetry (TGA) and degradation kinetic model Ozawa-Wall-Flynn (O-W-F). The thermal characterization also included differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic-mechanical analysis, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The introduction of non-functionalized CNT at low concentrations resulted in nanostructured composites with better thermal properties in relation to the neat resin. For all cases, however, the dispersion of CNT in the matrix was ineffective.

KEYWORDS: Polibenzoxazine, carbon nanotubes, nanostructured composites, degradation kinetics, thermal analyses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fluxograma de atividades desenvolvidas no trabalho.....	18
Figura 2 Mecanismo de síntese da resina benzoxazina.....	19
Figura 3 Mecanismo de cura da resina benzoxazina.....	20
Figura 4 Quantidade de energia liberada por alguns polímeros de alto desempenho.....	21
Figura 5 Classificação dos nanotubos de carbono (a) NTCPS e (b) NTCPM.....	23
Figura 6 Perfis de curvas de TGA mais comuns: a) TGA isotérmico, b) TGA quase-isotérmico, c) TGA convencional.....	27
Figura 7 Curva teórica da decomposição térmica de um material.....	29
Figura 8 Curva teórica da decomposição térmica de um material: TGA - curva termogravimétrica e DTG - derivada da curva TGA.....	29
Figura 9 Subtração das curvas DSC da amostra e da referência em relação à linha base.....	35
Figura 10 Processo de funcionalização dos NTC.....	39
Figura 11 Estufa à vácuo da marca Vacucell.....	40
Figura 12 Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos para estudo da cinética de degradação.....	40
Figura 13 Compósitos nanoestruturados de benzoxazina/NTC não funcionalizados obtidos com diferentes concentrações de nanotubo de carbono: a) 0,0%; b) 0,1%; c) 0,5%, e d) 1,0% (m/m).....	41
Figura 14 Equipamento de TGA da SEIKO, modelo 6200.....	42
Figura 15 Equipamento DSC SII Nanotechnology SEIKO, modelo 6220.....	43
Figura 16 Fluxograma para determinação do calor específico dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC.....	44
Figura 17 Equipamento SII Nanotechnology - SEIKO, modelo EXSTAR DMS 6100.....	45
Figura 18 Equipamento Quorum Technology, modelo Q150RES.....	46
Figura 19 Variação da massa em função da temperatura para resina benzoxazina pura.....	47

Figura 20 Gráfico de DTG em atmosfera de N ₂ da resina benzoxazina pura em diferentes taxas de aquecimento.	48
Figura 21 Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para resina benzoxazina pura.	49
Figura 22 Energia de ativação (E _a) em função do grau de conversão (α) para a resina benzoxazina pura.....	50
Figura 23 Tempo de meia vida em função da temperatura para a resina benzoxazina pura.	50
Figura 24 Variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.	52
Figura 25 Derivada da variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.	53
Figura 26 Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.	54
Figura 27 Energia de ativação em função do grau de conversão (α) para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.	55
Figura 28 Tempo de meia vida (em anos) em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.	56
Figura 29 Variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.	57
Figura 30 Derivada da variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.	58
Figura 31 Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.	60
Figura 32 Energia de ativação em função do grau de conversão (α) para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.	61
Figura 33 Tempo de meia vida (em anos) em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.	62
Figura 34 Calor específico em função da temperatura para resina benzoxazina pura.	63

Figura 35 Calor específico em função da temperatura para compósito nanoestruturado Benzoxazina/NTC com concentração de 0,1% em massa de NTC.....	63
Figura 36 Calor específico em função da temperatura para compósito nanoestruturado Benzoxazina/NTC com concentração de 0,5% em massa de NTC.....	64
Figura 37 Calor específico em função da temperatura para compósito nanoestruturado Benzoxazina/NTC com concentração de 1,0% em massa de NTC.....	64
Figura 38 Espectros de FTIR para NTC funcionalizados e não funcionalizados.....	67
Figura 39 Micrografias da resina benzoxazina pura com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.	68
Figura 40 Micrografias dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC 0,1% em massa de NTC com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.	69
Figura 41 Micrografias dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC 0,5% em massa de NTC com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.	69
Figura 42 Micrografias dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC 1,0% em massa de NTC com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.	70
Figura 43 Fotomicrografia à ampliação de 500x da fratura do compósito benzoxazina/NTC a concentração de 0,1% em massa.	70
Figura 44 Fotomicrografia à ampliação de 500x da fratura do compósito benzoxazina/NTC a concentração de 1,0% em massa.	71
Figura 45 Fotomicrografia a ampliação de 5000x do compósito Benzoxazina/NTC a concentração de 0,1% em massa de NTC.	71
Figura 46 Fotomicrografia a ampliação de 500x do compósito Benzoxazina/NTC a concentração de 1,0% em massa de NTC.	72
Figura 47 Ampliação de 12000x de uma aglomeração de NTC do compósito Benzoxazina/NTC a concentração de 1,0% em massa de NTC.	72
Figura 48 Curvas do módulo de elasticidade da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC não funcionalizados.....	73
Figura 49 Curvas do módulo viscoso da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC não funcionalizados.....	74

Figura 50 Curvas da tangente de perda da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%, 0,5% e 1,0% em massa de NTC não funcionalizados.....	75
Figura 51 Curvas do módulo de elasticidade da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC funcionalizados.....	76
Figura 52 Curvas do módulo viscoso da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC funcionalizados.	76
Figura 53 Curvas da tangente de perda da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%, 0,5% e 1,0% em massa de NTC funcionalizados.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas, térmicas e elétricas para as resinas benzoxazina, fenólica, epóxi e bismaleimida.	20
Tabela 2 Classificação das principais técnicas de análise térmica.	26
Tabela 3 Relação dos processos com os fenômenos químicos e físicos.	33
Tabela 4 Atribuição de bandas de absorção dos espectros de FTIR.	36
Tabela 5 Propriedades da resina benzoxazina.	38
Tabela 6 Comparação entre teores de resíduos (%) de compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados.	58
Tabela 7: Temperaturas de máxima taxa de degradação em função da taxa de aquecimento para a resina pura e os compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa.	59
Tabela 8 Tempos de meia vida para compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados a baixa (25°C) e a alta (200°C) temperaturas de operação.	62
Tabela 9: Valores mínimos, máximos, média e desvio padrão dos calores específicos para compósitos Benzoxazina/NTC à concentrações de 0%; 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa.	65
Tabela 10 Valores de calores específicos à 25°C e 80°C para compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC.	66
Tabela 11 Valores de módulo de elasticidade (E') a 50°C obtidos por DMA para a resina benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados de NTC.	74
Tabela 12 Valores de transição vítrea da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%, 0,5% e 1,0% em massa de NTC obtidos por DMA pelos diferentes métodos disponíveis.	75
Tabela 13 Comparação entre os módulos elásticos para os compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados a 50°C.	77
Tabela 14 Comparação das temperaturas de transição vítrea para compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	- American Society for Testing and Materials
DMA	- Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	- Derivada da variação em massa (termogravimetria)
FEG	- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FT-IR	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ITA	- Instituto Tecnológico de Aeronáutica
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NTC	- Nanotubo de Carbono
NTCPS	- Nanotubo de Carbono de Parede Simples
NTCPM	- Nanotubo de Carbono de Parede Múltiplas
O-W-F	Ozawa-Wall-Flynn (método de estudo da cinética de degradação)
PUC	- Pontifícia Universidade Católica
TGA	- Análise Termogravimétrica
UFRJ	- Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFMT	- Universidade Federal do Mato Grosso
UNESP	- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
USP	- Universidade de São Paulo
T _g	- Temperatura de Transição Vítrea

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial ou de frequência	s^{-1}
Ea	Energia de ativação	$J.mol^{-1}$
T	Temperatura absoluta	K
R	Constante dos gases	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
k	Constante de velocidade da reação na temperatura T	s^{-1}
t	tempo	s
β	Razão de aquecimento	$^{\circ}C/min$

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2 OBJETIVO	18
1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	18
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 RESINA BENZOXAZINA	19
2.2 NANOTUBOS DE CARBONO.....	22
2.2.1 Nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) e de paredes múltiplas (NTCPM)	22
2.2.2 Funcionalização e dispersão dos Nanotubos de Carbono.....	23
2.2.3 Nanocompósitos Poliméricos Reforçados com Nanotubos de Carbono	25
2.3 ANÁLISE TÉRMICA	26
2.3.1 Termogravimetria (TGA)	27
2.3.1.1 Estudo Cinético – Análise Termogravimétrica	29
2.3.1.2 Método Ozawa -Wall- Flynn (O-W-F).....	31
2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	33
2.3.2.1 Calor específico	34
2.3.2.2 ASTM E1269-05	34
2.3.3 Análise Dinâmico-Mecânica	35
2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	35
2.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	36
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 MATERIAIS	38
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NTC	38
3.3 METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO BENZOXAZINA/NTC	39
3.4 ANÁLISE TÉRMICA	41
3.4.1 Termogravimetria	41
3.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	42
3.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica	45
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	45

3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	46
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO COMPÓSITO BENZOXAZINA/NTC	47
4.1.1 Resina benzoxazina pura	47
4.1.2 NTC não funcionalizados	51
4.1.3 NTC funcionalizados.....	56
4.2 DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO DA BENZOXAZINA E DE SEUS COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS BENZOXAZINA/NTC NÃO FUNCIONALIZADOS	62
4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	66
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	68
4.5 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	73
4.5.1 Análise Dinâmica Mecânica dos Compósitos Benzoxazina/NTC não funcionalizados .	73
4.5.2 Análise Dinâmica Mecânica dos Compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados	75
CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
5.1 CONCLUSÕES.....	79
5.2 PUBLICAÇÕES GERADAS COM O PRESENTE TRABALHO	80
REFERÊNCIAS	81

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Desde a sua introdução, há um século, as resinas fenólicas desempenham um importante papel em uma vasta área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes para indústria aeroespacial de alta tecnologia (REGHUNADHAN et al., 2004; PILATO, 1994; PEREIRA, 2011).

Este mérito vem do fato de que essas resinas apresentam diversas características desejáveis, podendo-se destacar principalmente: elevada resistência química; boas propriedades elétricas e mecânicas. Além disso, estas resinas apresentam elevada resistência à temperatura, suportando um longo período sem que ocorra sua decomposição (HAIK, 1995; REGHUNADHAN NAIR, 2004). Entretanto, essa classe de resinas apresenta limitações, tais como: fragilidade e liberação de subprodutos (água e amônia durante a sua polimerização), requerem catalisadores de elevada toxicidade e possui curto tempo de prateleira (GHOSH et al., 2007, PEREIRA, 2011).

As polibenzoxazinas constituem uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas, que surgiram nas últimas décadas, superando as propriedades das tradicionais resinas epóxis e fenólicas utilizadas na indústria aeroespacial. As polibenzoxazinas associam as boas propriedades térmicas e de retardante de chama das fenólicas com as boas propriedades mecânicas da epóxi. Desta forma, são consideradas polímeros de elevado desempenho, com alta resistência a temperatura, estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade, além de não necessitarem de catalisadores e não gerarem subprodutos durante sua cura, podendo ser armazenadas em condições ambientes (NAKAMURA et al., 2009; CHERNYKH et al., 2006; AGAG et al., 2006; ISHIDA, 1996; PEREIRA, 2011).

Dentro deste contexto, as resinas polibenzoxazinas são excelentes candidatas para substituir as atuais matrizes termorrígidas utilizadas na obtenção de compósitos de elevado desempenho, tanto reforçados com fibras de carbono quanto com estruturas nanométricas.

Atualmente, a nanotecnologia é um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. Desta forma, uma das tendências que se tem observado ao longo dos últimos anos na área de materiais compósitos consiste na preparação de materiais em que a interação entre os constituintes ocorre em escala nanométrica, ou seja, em que pelo menos um dos constituintes apresente dimensões

nanométricas, visando à melhoria dos desempenhos mecânico, térmico e elétrico de um determinado material (ORIAKHI, 2000). Em princípio, alguns tipos de materiais podem ser produzidos com formas e tamanhos nanométricos, mas nenhuma dessas partículas ganhou tanta atenção como os nanotubos de carbono (NTC), descoberto por Iijima em 1991 (FIEDLER et al., 2006).

Uma das formas de assegurar a qualidade do produto final da impregnação dos NTC em matrizes termorrígidas é realizar um estudo sistemático e criterioso envolvendo a influência dos NTC na cinética de cura e de degradação dessas matrizes. Os processos de cura e de degradação para uma matriz termorrígida são muito complexos e podem ser definidos como a mudança irreversível nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação (COSTA, 1998; GILLHAM, 1986; LOOS, 1983; FERRARI, 2005).

O estudo da cinética de degradação de um determinado sistema polimérico permite encontrar modelos cinéticos que melhor descrevam a reação de degradação e gerar variáveis que auxiliem no estabelecimento do tempo de vida do material em estudo (PEREIRA, 2011).

A degradação de materiais poliméricos decorre de reações químicas ou físicas sofridas pelo material e que podem ser relacionadas ao tipo de aplicação e ao meio ambiente a que foi submetido. Esse processo afeta a estrutura do material, resultando na alteração de suas propriedades. 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 da benzoxazina (SCHAFFER, et al., 2007; SINGH, DESAI e PATHAK, 2003).

Atualmente há uma extensa pesquisa na área de caracterização e produção de compósitos poliméricos termorrígidos e termoplásticos (COSTA, 1998; COSTA et al., 2005; BOTELHO, 1988; FERRARI, 2005; PEREIRA, 2011; RIBEIRO, 2011), bem como numerosos estudos envolvendo a relação processamento-morfologia-propriedades dos sistemas poliméricos mais utilizados na indústria aeroespacial (principalmente envolvendo resinas epóxis e fenólica), contudo, nenhuma literatura nacional descreve este estudo envolvendo as resinas benzoxazinas e seus mecanismos de degradação, principalmente quando esta matriz é reforçada com nanotubos de carbono.

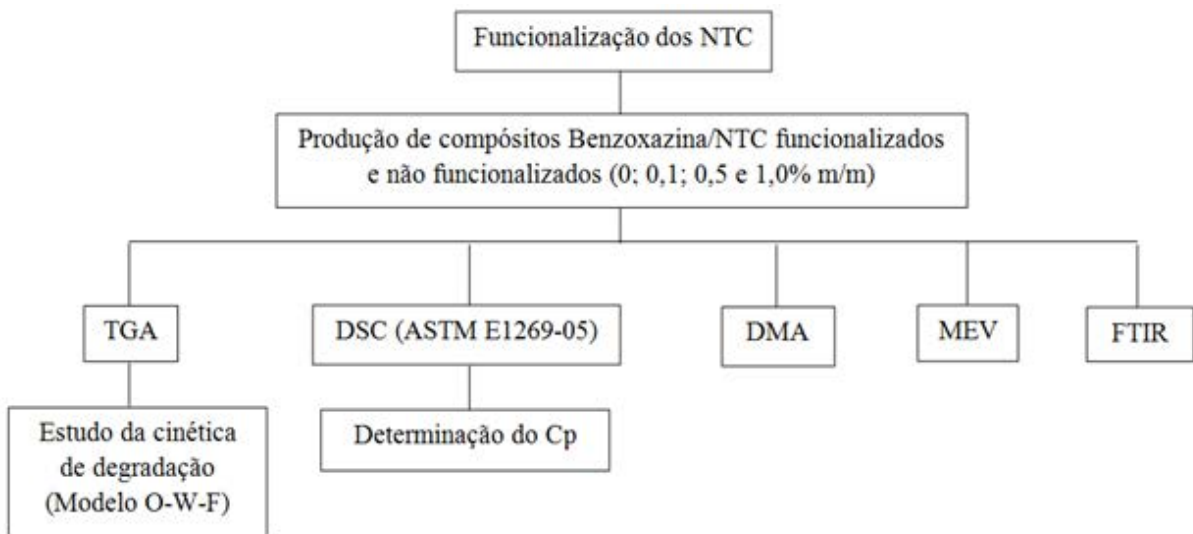
1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo compreender melhor a estabilidade térmica, a capacidade de transferência de calor (c_p – calor específico) e a faixa de trabalho (via T_g) da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados de Benzoxazina/NTC, funcionalizados ou não funcionalizados. O estudo da estabilidade térmica dos compósitos foi realizado através da técnica de termogravimetria (TGA). Esta foi utilizada para o estudo da cinética de degradação do material através do método de Ozawa-Wall-Flynn. As propriedades térmicas também foram avaliadas por análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A Figura 1 apresenta o fluxograma de atividades desenvolvidas neste trabalho.

Figura 1 Fluxograma de atividades desenvolvidas no trabalho.



Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

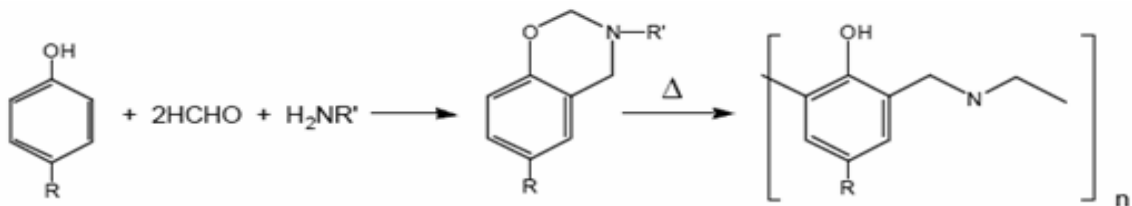
2.1 RESINA BENZOXAZINA

As benzoxazinas foram sintetizadas pela primeira vez em 1944 por Holly e Cope (PEREIRA, 2011). Entre 1950 e 1960, Burke e seus colaboradores sintetizaram vários tipos de resinas benzoxazinas e naftoxazinas com fins medicinais, destinadas ao combate de tumores. A síntese da resina benzoxazina pode ser realizada por meio de uma mistura de formaldeído, derivado fenólico e uma amina primária. A Figura 2 ilustra o mecanismo de síntese da resina benzoxazina (SHEN et al., 1999; WANG, 2002).

Para a síntese desta resina, as matérias-primas utilizadas geralmente apresentam baixo custo e encontram-se comercialmente disponíveis, o que permite uma grande variedade de produtos e flexibilidade na aplicação final (GHOSH et al., 2007; CHERNYKH et al., 2009).

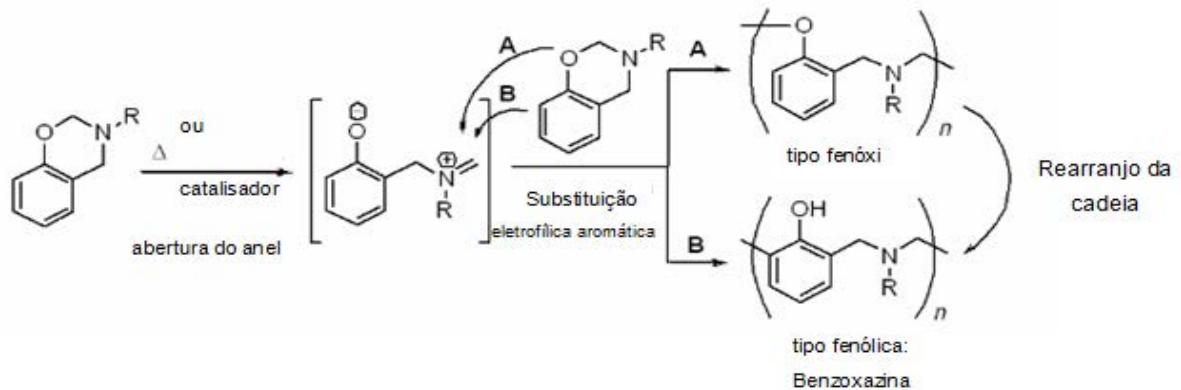
As resinas benzoxazinas contêm anéis oxazinas combinados com anéis aromáticos como grupos funcionais reativos. O processo de cura do monômero acontece com o auxílio de calor ou de um catalisador apropriado, sendo que neste processo ocorre a abertura do anel de oxazina, por polimerização catiônica, por meio de um cátion imínio (imina protonada) e um intermediário poliéter que rapidamente sofre rearranjo da cadeia principal, resultando no polímero final tipo fenólico: a benzoxazina (Figura 3) (PEREIRA, 2011).

Figura 2 Mecanismo de síntese da resina benzoxazina.



Fonte: SHEN et al., 1999; WANG, 2002.

Figura 3 Mecanismo de cura da resina benzoxazina.



Fonte: SCHÖNFELD, et al., 2009.

Atualmente, as resinas mais utilizadas na indústria aeroespacial são as resinas epóxi e fenólica, devido às suas ótimas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Uma vez que as propriedades da resina benzoxazina também são excelentes e de forma geral, superiores às demais utilizadas até então (Tabela 1), é necessário que pelo menos um fator se destaque em relação às outras para que compense a sua utilização neste ramo (PEREIRA, 2011).

Tabela 1: Propriedades mecânicas, térmicas e elétricas para as resinas benzoxazina, fenólica, epóxi e bismaleimida.

Resina	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Módulo de armazenamento (GPa)	Alongamento à ruptura (%)	Densidade (g/cm ³)	Tg (°C)
Benzoxazina	44 - 64	4,3 - 5,2	1,8 - 2,2	1,0 - 2,4	1,22 - 1,25	150 - 260
Fenólica	35 - 62	2,7 - 4,8	-	1,5 - 2,0	1,24 - 1,32	≈ 175
Epóxi	28 - 90	2,4	-	3 - 6	1,11 - 1,40	150 - 261
Bismaleimida	-	-	-	≤ 2,0	1,35 - 1,40	250 - 300

Fonte: SHEN, 1995.

Neste aspecto é possível citar 3 vantagens da resina benzoxazina em relação às demais: não necessita de catalisadores, não gera subprodutos durante a cura e pode ser armazenada em condições ambientes (NAKAMURA et al., 2009; CHERNYKH et al., 2006; AGAG et al., 2006; ISHIDA, 1996).

A Figura 4 ilustra a não geração de subprodutos na reação de polimerização da resina benzoxazina, mostrando que, diferentemente da resina fenólica, que reage por reação de condensação, sua cura ocorre por abertura do anel. Pode-se ainda ressaltar que os diferentes comportamentos térmicos e mecânicos da resina benzoxazina são garantidos devido à grande variabilidade de possibilidades de radicais na resina benzoxazina, representados por R na Figura 3 (CHERNYKH et al., 2006; AGAG et al., 2006, ISHIDA, 1996).

Figura 4 Quantidade de energia liberada por alguns polímeros de alto desempenho.



Fonte: ISHIDA, et al., 1996; TAKEICHI, et al., 2006.

No entanto, a resina benzoxazina possui algumas desvantagens, sendo que a maior delas é a elevada temperatura de cura, de aproximadamente 250°C (TAKEICHI et al., 2006, KISKAN et al., 2010). Esse fator justifica as investidas em estratégias para facilitar a processabilidade e as propriedades mecânicas da resina. Dentre as possibilidades, tem-se a incorporação de cargas na matriz benzoxazina para a fabricação de compósitos e/ou fabricação de blendas poliméricas (KISKAN, 2008; KISKAN et al., 2010). Dentre os estudos feitos até então, os compósitos nanoestruturados de benzoxazina/NTC foram realizados com sucesso, uma vez que houve redução significativa em sua temperatura de cura e um expressivo aumento no módulo de armazenamento e na temperatura de transição vítrea (CHEN et al., 2006, PEREIRA, 2011).

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

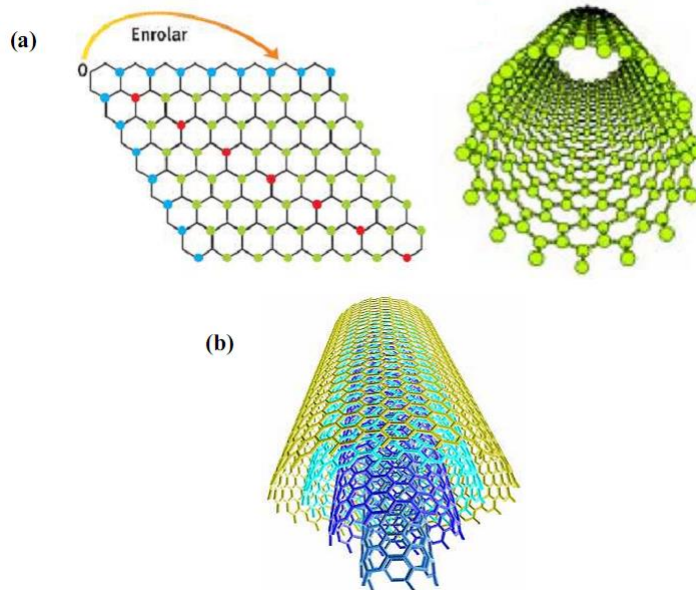
2.2.1 Nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) e de paredes múltiplas (NTCPM)

Em 1991, Sumio Iijima demonstrou a existência de uma nova estrutura elementar do carbono, os nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991). Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas cilíndricas constituídas por átomos de carbono ligados covalentemente na forma de uma rede hexagonal. Sua dimensão é da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. As extremidades dos nanotubos podem estar ou não fechadas por semiestruturas de fulerenos (MONIRUZZAMAN, WINEY, 2006).

Existem dois tipos básicos de NTC (Figura 5), os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM). Os NTCPS podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico. Já os NTCPM consistem em folhas de grafeno enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (AWASTHI et al., 2005), consistindo num processo com elevado grau de pureza. No presente trabalho foram usados os NTCPM de paredes múltiplas.

A utilização de NTC como reforços estruturais em compósitos poliméricos vem apresentando nos últimos anos excelentes resultados, sempre tendo como preocupação a interação interfacial entre os nanotubos de carbono e a matriz polimérica. Uma adequada interação melhora a eficiência da transferência de carga do compósito com os NTC e, conseqüentemente, a eficiência do reforço nos compósitos nanoestruturados, conforme observado em trabalhos experimentais com NTCPM e matriz epóxi (ZHU et al., 2003, RONG, et al., 2010).

Figura 5 Classificação dos nanotubos de carbono (a) NTCPS e (b) NTCPM .



Fonte: RIBEIRO, 2011.

A utilização de nanotubos de carbono nos compósitos poliméricos nanoestruturados apresenta vantagens em relação às fibras de carbono, pois podem ser torcidos e dobrados sem que haja rompimento dos seus componentes (TAIA, et al., 2004). No entanto, o estudo e a pesquisa da aplicação de nanotubos em polímeros termoplásticos e termorrígidos para o processamento de compósitos nanoestruturados em aplicações estruturais ainda é um grande desafio, pois depende, principalmente, do grau de dispersão dos nanotubos e da interação interfacial entre os nanotubos e a matriz polimérica (PEDRONI, 2009; RONG, et al., 2010).

2.2.2 Funcionalização e dispersão dos Nanotubos de Carbono

Atualmente, compósitos poliméricos reforçados por NTC tem ganhado bastante destaque nas áreas de pesquisa de síntese e caracterização. Porém, o grande dificultador na sua produção está relacionado diretamente a dois fatores: da dispersão adequada do reforço na matriz e de sua adequada interação interfacial (PEREIRA, 2010).

Esses fatores estão relacionados basicamente à dificuldade de se desfazer os aglomerados durante o processo de mistura devido a sua insolubilidade na maioria dos solventes, além de as interações interfaciais entre matriz e reforço serem fracas (KALEEMULLAH, 2011). A necessidade de se neutralizar as forças de atração entre os NTC garante uma melhor interação entre a matriz polimérica e os NTC (PEREIRA, 2010). A dispersão homogênea do reforço na matriz torna-se importante para obter um bom

desempenho final do compósito polimérico reforçado com NTC, possibilitando uma vasta aplicabilidade (MA et al., 2010).

Dentre os métodos de dispersão dos NTC, podem ser citados: método químico (uso de surfactantes e solventes, polimerização in situ de monômeros na presença de nanotubos e funcionalização química) e o método físico (mistura sob alta taxa de cisalhamento, sonificação usando sonda de alta energia e moagem) (LIU e WAGNER, 2005; PEREIRA, 2010).

O método mecânico é responsável por separar os NTC que se encontram aglomerados. Porém, durante esse processo é possível ocorrer também a fragmentação e destruição dos NTC e a indução de danos à superfície. Este problema pode ser intensificado com a utilização do processo de sonificação quando o material é submetido a uma vibração intensa ou por tempo prolongado (KALEEMULLAH, 2011).

Já no caso do método químico, podem ocorrer danos referentes à utilização de tratamentos com ácidos e a elevadas temperaturas e à adsorção química, provocando danos aos NTC e acoplamento de impurezas a eles, respectivamente (CHUN et al., 2006). O procedimento que visa à modificação e/ou incorporação de grupos funcionais aos NTC para melhorar as interações com a matriz é chamada de funcionalização. No caso, os NTC são estruturas quimicamente estáveis devido a sua aromaticidade, o que indica que para ocorrer tal modificação é necessário que o método seja bastante eficiente para fortalecer a interação entre a matriz e o reforço (KALEEMULLAH, 2011).

O uso de surfactantes pode aumentar a dispersão dos NTC, porém há possibilidade de que fique retido no compósito, podendo alterar algumas de suas propriedades, como a condutividade térmica e resistências mecânicas (PEREIRA, 2011). É possível ainda trabalhar junto a outras técnicas para estabilizar a dispersão dos NTC, já que o surfactante reduz a tensão superficial dos NTC, impedindo sua aglomeração (LIAO et al., 2004). Os NTC tratados com surfactantes geram uma camada que induz repulsões elétricas, que contrabalançam as forças de van der Waals e atrações entre eles, garantindo uma melhor dispersão. Esta, no entanto, depende ainda das propriedades do surfactante e da própria matriz (KALEEMULLAH, 2011).

Outra técnica que vem sendo utilizada para melhorar a dispersão dos NCT é a oxidação, que permite a retirada de impurezas e introduz novos grupos funcionais (hidroxila ou carboxila na lateral ou nas extremidades no NTC). Essas funcionalidades permitem aos NTC realizarem reações com diversos grupos funcionais da matriz polimérica (PEREIRA, 2011; KÓNIA et al., 2002).

2.2.3 Nanocompósitos Poliméricos Reforçados com Nanotubos de Carbono

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 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 (RIBEIRO, 2011).

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 (RIBEIRO, 2011).

Em um compósito nanoestruturado, os componentes podem ser de natureza inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica ou ainda orgânico-orgânica. No presente trabalho é dado enfoque aos compósitos nanoestruturados de matriz polimérica de interface orgânico-orgânica (Benzoxazina/nanotubo de carbono). A melhoria nas propriedades resultantes da incorporação de nanoreforços nos compósitos nanoestruturados se deve basicamente a 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, elétrico e/ou mecânico do compósito nanoestruturado (RIBEIRO, 2011). 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.

2.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é o conjunto de técnicas que possibilitam analisar uma propriedade física ou química (massa, entalpia, dimensão, propriedades magnéticas, propriedades elétricas, temperatura, reações, etc) de uma substância e/ou de seus produtos de reação a uma taxa de temperatura controlada e uma atmosfera específica (KOREEDA, 2011).

Esse tipo de análise é realizado para diversos tipos de estudo (cinética de reação, composição, degradação e caracterização dos materiais, polimerização e cura, mudança de estado, entre outros) e pode ser aplicado para diversos materiais tais como compósitos, termorrígidos, termoplásticos e cerâmicos por exemplo (KOREEDA, 2011).

A Tabela 2 apresenta as propriedades físicas envolvidas na análise térmica, as principais técnicas utilizadas e suas respectivas abreviaturas aceitáveis.

Tabela 2 Classificação das principais técnicas de análise térmica.

Propriedade física	Principais técnicas	Abreviatura aceitável
	Termogravimetria	TGA
Massa	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emanação	ETA
Temperatura	Determinação de curva de aquecimento	DTA
	Análise térmica diferencial	
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise dinâmico-mecânica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Emissão de luz	Termoluminescência	TL

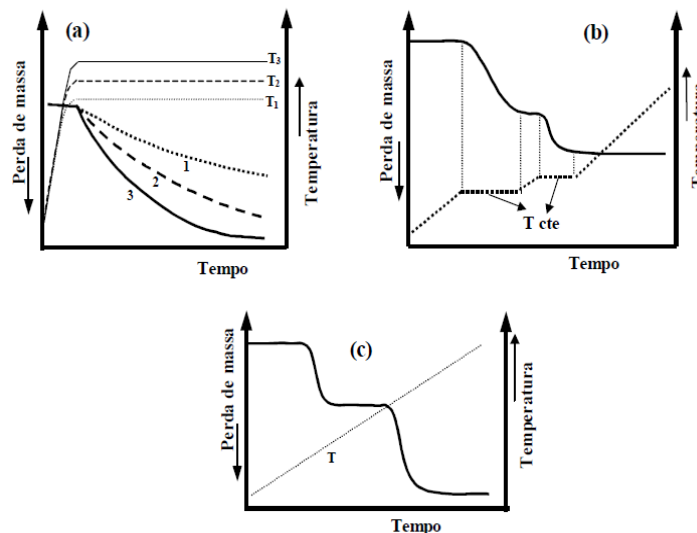
Fonte: KOREEDA, 2011.

2.3.1 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma das técnicas de análise térmica que envolve o estudo da variação de massa em função da temperatura e/ou tempo. Com auxílio desta técnica é possível realizar estudos da cinética de degradação de um material. Neste método, a amostra é colocada sobre uma termobalança, que viabiliza a análise da variação de massa em condições pré-determinadas para o sistema, como o controle da taxa de aquecimento (em °C/min) a que o material estará submetido (OLIVEIRA, *et al.*, 2006) e da escolha da atmosfera de trabalho: inerte (N₂ ou Ar) ou oxidativa (ar sintético ou O₂) (CARPIO, 2009).

Três modos de TGA são mais comuns (Figura 6): a) TGA isotérmica, em que à temperatura constante a variação de massa da amostra é analisada em função do tempo; b) TGA quase-isotérmica, em que processos de aquecimento linear da amostra a uma razão constante durante o período em que não se verifica variação de massa alteram-se com manutenção da temperatura constante pelo período em que se observa essa mudança; c) TGA convencional, em que há aquecimento ou resfriamento linear a razão pré-determinada.

Figura 6 Perfis de curvas de TGA mais comuns: a) TGA isotérmico, b) TGA quase-isotérmico, c) TGA convencional.



Fonte: SILVA, 2008.

Durante o processo térmico, a variação de massa ocorrerá devido à interação da amostra com a atmosfera através de absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos (produzem ganho de massa) ou ao envolvimento de processos físico-químicos como a oxidação, redução, desidratação, vaporização, entre outros, que resultam na formação de gases (produzem

aumento de massa). Essa variação de massa pode ser obtida quantitativamente (SILVA, 2008).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a equação (1):

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad (1)$$

Essas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas de TGA. Alguns termos como curva termólise, curva pirólise, termograma, termogravigrama e curvas de análise termogravimétricas são rejeitados pela *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) (da SILVA, 2006).

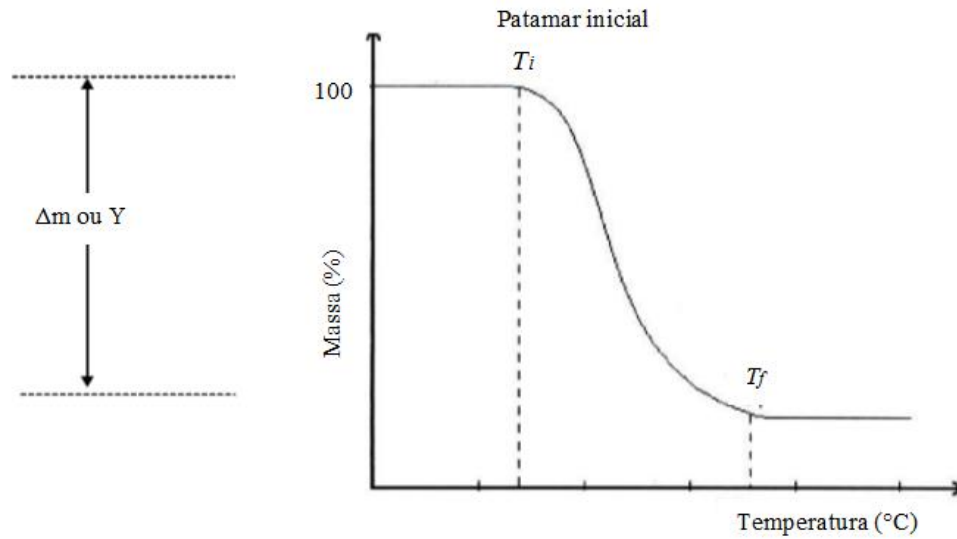
As curvas de TGA podem e devem ser derivadas (primeira) registrando-se a DTG (termogravimetria derivada) que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT), conforme equação (2) [1]:

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (2)$$

Deve ser compreendido que uma curva DTG, obtida matematicamente ou registrada diretamente, não contém informações a mais do que uma curva TGA integral, obtida sob as mesmas condições experimentais. Ela, simplesmente, apresenta os dados de uma forma diferente.

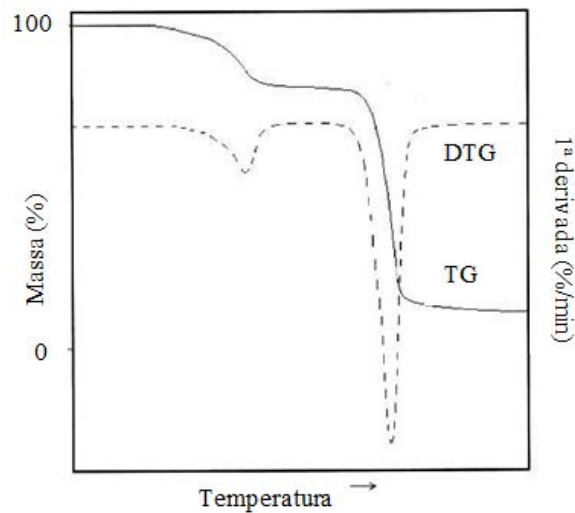
As Figuras 7 e 8 apresentam curvas típicas teóricas da decomposição térmica de um material, tanto a TGA como a DTG. T_i representa a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e T_f é a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído.

Figura 7 Curva teórica da decomposição térmica de um material.



Fonte: COSTA, 2010.

Figura 8 Curva teórica da decomposição térmica de um material: TGA - curva termogravimétrica e DTG - derivada da curva TGA.



Fonte: COSTA, 2010.

2.3.1.1 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 (LAGE e KAWANO, 2009; RIBEIRO 2011).

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, 2009, RIBEIRO 2011).

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 (COSER, 2009; LAGE e KAWANO, 2009; SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009; RIBEIRO, 2011).

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 3) é denominada de fração de conversão de massa (RIBEIRO, 2011).

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (3)$$

A Equação 4 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:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (4)$$

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

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (5)$$

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 6 tem-se ainda (RIBEIRO, 2011):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{(-Ea/RT)} \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

Para condições não-isotérmicas, em que há uma taxa de aquecimento (β) envolvida, ou seja, existe um incremento de temperatura por unidade de tempo (COSER, 2009; SOUZA, CASTILLO e RODRIGUEZ, 2009; RIBEIRO, 2011), a Equação 7 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt} \beta = Ae^{(-Ea/RT)} \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

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 razão de aquecimento utilizada (RIBEIRO, 2011).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

Substituindo $f(\alpha)$ na Equação 7, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} \beta = Ae^{(-Ea/RT)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (9)$$

A partir da Equação 9 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 razões de aquecimento ou temperaturas isotérmicas são necessárias para uma avaliação cinética. Estes parâmetros (razão de aquecimento e isothermas) 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).

2.3.1.2 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 7 pode ser reorganizada e escrita da seguinte forma:

$$f(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT \quad (10)$$

Considerando $\alpha = Ea / RT$, a Equação 10 pode ser ainda reescrita como:

$$\frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT = \frac{AE_a}{\beta T} f(\alpha) \quad (11)$$

Aplicando-se o logaritmo, obtém-se:

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(\alpha)R} + \ln f(\alpha) \quad (12)$$

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

$$\log f(\alpha) \approx -2,315 - 0,456\alpha \quad (13)$$

Finalmente, o modelo de O-W-F é definido matematicamente, relacionando a Equação 12 com a Equação 13, de forma a ser obtida a Equação 14.

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(\alpha)R} - 2,315 - \frac{0,4567E_a}{RT} \quad (14)$$

Para diferentes razões 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, 2009; COSER, 2009; RIBEIRO, 2011).

Por fim, conhecendo-se a energia de ativação envolvida no processo, o tempo de vida para uma taxa de conversão fixa e em relação à temperatura, pode ser determinado pela Equação 15:

$$\log(t_f) = \frac{E_a}{(2,303.R.T_i)} + \log \frac{E_a}{R.\beta} - \alpha \quad (15)$$

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 razão de aquecimento mais próxima das razões centrais de aquecimento (ASTM-E1641, 1999; ASTM-E1877, 1999).

2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica que procedeu a técnica de análise térmica diferencial (DTA), apresentando a vantagem de compensar a inviabilidade de conversão da área em calor desta última técnica. Assim, o DSC consiste na medição da diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto submetidas a uma programação controlada de temperatura, de forma que ambas sejam mantidas em condições isotérmicas (IONASHIRO, 2004).

Existem dois tipos de equipamentos utilizados: por compensação de potência e por fluxo de calor. No primeiro caso, a amostra e a referência são submetidas a resfriamento ou aquecimento em compartimentos separados individualmente, enquanto no segundo caso, ambas são aquecidas por uma única fonte de calor (IONASHIRO, 2004). Neste trabalho, foi utilizado o DSC do tipo fluxo de calor.

Assim, o DSC permite avaliar os efeitos de calor associados às alterações físicas ou químicas da amostra, podendo notar o tipo de processo envolvido com o fenômeno ocorrido. Abaixo, na Tabela 3, encontram-se aplicações do DSC nos processos envolvendo trocas de calor (IONASHIRO, 2004).

Tabela 3 Relação dos processos com os fenômenos químicos e físicos.

Fenômenos		Processos	
		Endotérmico	Exotérmico
Físicos	Cristalização		x
	Fusão	x	
	Sublimação	x	
	Adsorção		x
	Desorção	x	
	Transição vítrea	Alteração de linha base	
Capacidade calorífica			

Fenômenos	Processos	
	Endotérmico	Exotérmico
Químicos		
Quimisorção		x
Desidratação	x	
Combustão		x
Reação no estado sólido	x	x
Polimerização		x

Fonte: IONASHIRO, 2004.

2.3.2.1 Calor específico

As propriedades físicas de um material estão relacionadas às mudanças de temperatura e são responsáveis pela possibilidade de adequação de um material para determinado fim (SANTOS et al., 2004). O calor específico é uma destas propriedades físicas e permite avaliar a energia necessária para realizar o aumento de 1°C em 1g de amostra de (WALKER, 2002).

Esta propriedade pode ser determinada através da técnica de calorimetria exploratória diferencial segundo a norma ASTM E1269-05. Sendo o calor específico uma propriedade intrínseca do material, para compósitos, espera-se que esta propriedade seja influenciada à medida que o reforço é adicionado à matriz. No caso dos compósitos nanoestruturados de Benzoxazina/NTC, sendo os NTC bons condutores térmicos, espera-se que a introdução de NTC diminua o calor específico do compósito à medida que sua concentração aumenta.

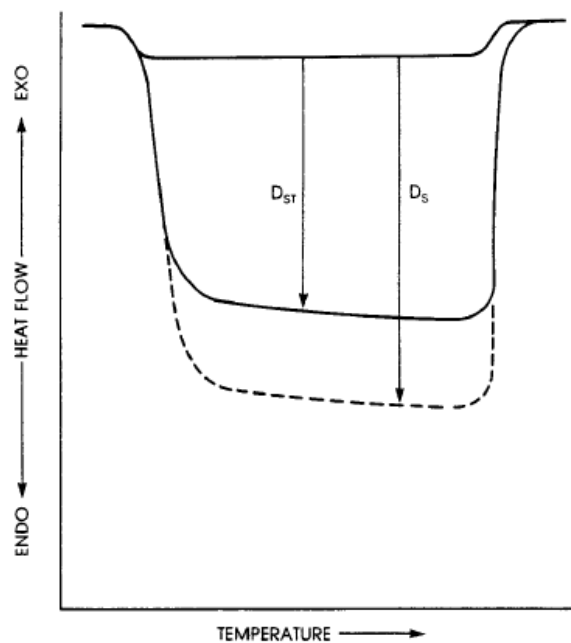
2.3.2.2 ASTM E1269-05

A norma utilizada para a determinação do calor específico da benzoxazina e dos seus compósitos nanoestruturados com auxílio do DSC foi a ASTM E1269-5. O método consiste no aquecimento do material, sólido ou líquido, a uma taxa controlada e a uma atmosfera também controlada, variando a temperatura na região de interesse, normalmente entre -100 e 600°C. A diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência ou a variação da linha base são devidas às mudanças de energia no material, que é constantemente monitorada e gravada (ASTM E1269-5, 2009).

Esta norma aborda dois procedimentos, sendo eles: (a) com a referência conhecida e (b) com amostra desconhecida. Neste trabalho foi utilizado o primeiro procedimento, que consiste

no ensaio de DSC, para a amostra, para a panelinha de alumínio e para a referência (safira) nas mesmas condições, especificadas na seção 3.4.2. da norma. O cálculo do calor específico é realizado através da obtenção das distâncias entre as curvas de DSC da amostra (D_s) e da linha base e da referência (D_{st}) e a linha base, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 Subtração das curvas DSC da amostra e da referência em relação à linha base.



Fonte: ASTM E1269-05.

2.3.3 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica é a técnica que tem como objetivo avaliar as propriedades viscoelásticas de um material. Quando solicitada a uma tensão ou deformação constantes ou a taxas constantes, a resposta do material, que pode ser sólido ou líquido, ocorrerá na forma de deformação ou tensão, respectivamente. Assim, o DMA é responsável pela análise sobre o comportamento viscoelástico do material estudado, fornecendo informações sobre os módulos viscoso e elástico, além da temperatura de transição vítrea (CASSU et al., 2005).

2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica que projeta um feixe de elétrons sobre a amostra, sendo que as colisões provenientes entre estes elétrons com núcleos ou elétrons da

superfície da amostra são captados na forma de sinais derivados destes fenômenos (DEDAVID et al., 2007).

Esta técnica permite avaliar a morfologia e identificar elementos químicos de uma amostra sólida, sendo amplamente utilizada devido a sua alta resolução, apresentando a vantagem, ainda, de fornecer imagens em 3D (DEDAVID et al., 2007). Neste trabalho o MEV foi utilizado com o intuito de analisar a dispersão dos NTC na resina e as interações entre matriz e reforço dos compósitos nanoestruturados de Benzoxazina/NTC, a fim de melhor compreender os resultados de TGA, DSC e DMA.

2.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho baseia-se nas vibrações moleculares que ocorrem durante a variação no momento bipolar da região do infravermelho e do número de onda (400 a 4000 cm^{-1}) (MAI, 2011).

Esta técnica é utilizada para avaliar a eficiência dos tratamentos químicos realizados para a funcionalização dos NTC. Nesse caso, na análise do espectro do material as bandas que contenham carbono, oxigênio e hidrogênio se destacam. A Tabela 4 apresenta as principais bandas a serem observadas (MAI, 2011).

Tabela 4 Atribuição de bandas de absorção dos espectros de FTIR.

Faixa de frequência (cm^{-1})	Atribuição	Possíveis grupos estruturais
3600 – 3100	O-H	H ₂ O, grupos superficiais OH (hidroxil, carboxil)
3010 – 3040	Estiramento C-H	C sp ² – alquenos e sistemas aromáticos
2860 – 2950	Estiramento C-H (simétrico e assimétrico)	C sp ³ – Alcanos
1800 – 1650	Estiramento C=O	Carboxílicos, ésteres, lactonas, quinonas, grupos carboxílicos em anéis aromáticos.
1650 – 1500	Estiramento C=C	Anéis aromáticos, sistemas de alquenos

Faixa de frequência (cm ⁻¹)	Atribuição	Possíveis grupos estruturais
1415, 1430	CH ₂	C sp ²
1430 – 1450	Estiramento C=C	Sistemas polinucleares aromáticos
1375, 1398, 1450, 1480	-C-H	C sp ³
1350 – 1000	Combinação de estiramento C-O e deformação O-H, estiramento simétrico e assimétrico =C-O, estiramento C-O-C (anel)	Álcoois insaturados e aromáticos
1250 – 1000	Deformação =C-H	Sistemas aromáticos
600 - 650	No plano do estiramento do anel	Sistemas polinucleares aromáticos

Fonte: MAI, 2011

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O presente estudo foi realizado seguindo uma série de atividades, que foram desenvolvidas com o intuito de avaliar e melhor compreender a cinética de degradação da benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados.

Neste trabalho utilizou-se a matriz benzoxazina com o nome comercial Epsilon 99100 RTM, juntamente com o agente endurecedor Epsilon 99900, ambas fornecidas pela empresa Henkel. As especificações dos materiais, fornecidas pelo fabricante, estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 Propriedades da resina benzoxazina.

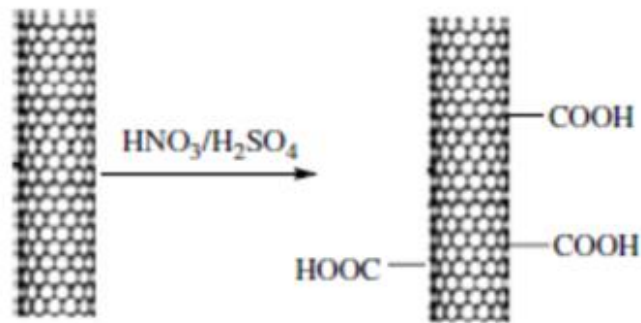
Propriedades	Benzoxazina
Massa específica (g.cm ⁻³)	1,22
T _g seca obtida pelo “onset” de E’(°C)	187
Viscosidade mínima (160°C) (mPa.s)	25

Fonte: Technical Data Sheet- Epsilon 99100, acessado 04/04/2011;
<http://www.henkelepsilonresin.com/assets/downloads/Epsilon%2099100%20DS.pdf>.)

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NTC

O processo de funcionalização dos NTC foi realizado com a sua adição a uma mistura de H₂SO₄ + HNO₃ (3:1). Essa mistura foi tratada em banho ultrassônico por 20 minutos a uma frequência de 40 kHz e após, promoveu-se seu refluxo por um período de 1 hora. A mistura foi então filtrada sob vácuo, numa membrana de politetrafluoretileno da Millipore com diâmetro de poros de 0,22 μm, seguido de uma lavagem com água destilada até que o pH do filtrado atingisse o valor 7. Com este procedimento foi possível causar a oxidação dos NTC, conforme ilustra a imagem da Figura 10.

Figura 10 Processo de funcionalização dos NTC.



Fonte: MEN et al.; 2008.

3.3 METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DO NANOCOMPÓSITO BENZOXAZINA/NTC

Para a obtenção dos nanocompósitos Benzoxazina/NTC foi utilizada a metodologia proposta na literatura (PEIREIRA, 2011), descrita abaixo com maiores detalhes.

A resina benzoxazina foi colocada em sistema de aquecimento por água à temperatura de 70°C. Foi adicionado uma quantidade de acetona de 10% (m/v) em relação à resina e o sistema foi submetido ao processo de sonificação por 4 minutos, utilizando 25% da amplitude máxima de operação (750 W, 20 kHz) da ponteira ultrassônica da Sonics & Materials, modelo VC 750. Foram introduzidos os NTC, sendo estes dispersos pelo processo de sonificação nas mesmas condições especificadas. Após esta etapa, foi acrescentado o endurecedor (8% (m/m) em relação à resina) e foi feita a homogeneização manual.

Este procedimento foi adotado para dispersões de NTC nas seguintes concentrações em massa: 0,0; 0,1; 0,5 e 1,0%.

A mistura obtida foi colocada em moldes de silicone e levados à estufa da marca VacuCell, modelo VUK/VU 55 (Figura 11), previamente aquecida a 70°C para início do processo de cura. A estufa foi programada de forma a trabalhar a uma taxa de aquecimento de 2°C/min em todas as rampas. O material permaneceu a 100°C por 1 hora, a 185°C por 3 horas, a 195°C por 1 hora e finalmente foi resfriado à temperatura ambiente.

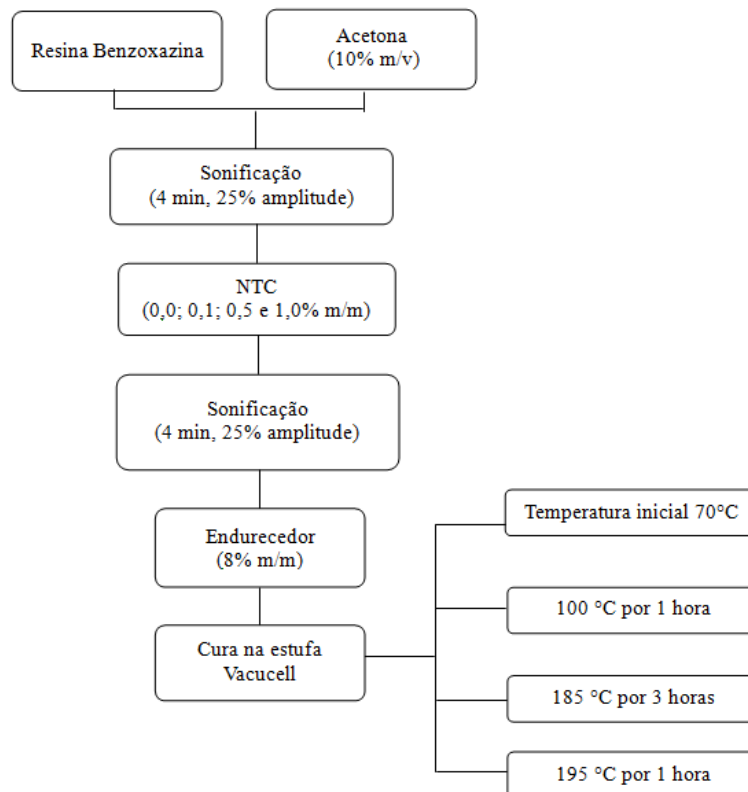
Figura 11 Estufa à vácuo da marca Vacucell.



Fonte: PEREIRA, 2011.

A Figura 12 apresenta simplificada o fluxograma para obtenção dos compósitos nanoestruturados.

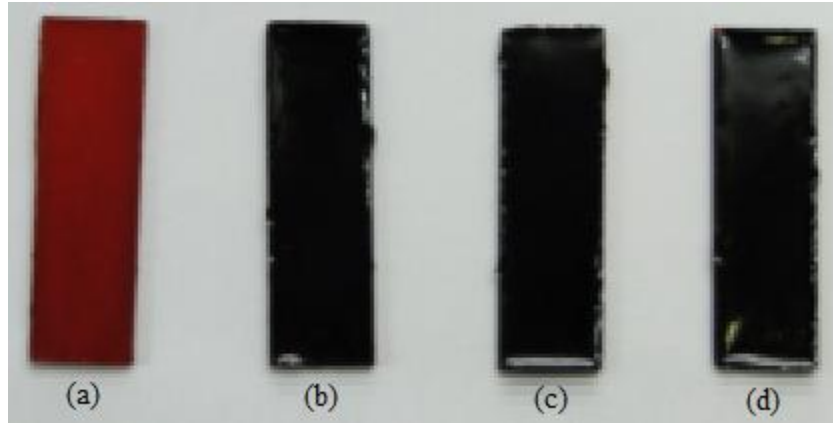
Figura 12 Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos para estudo da cinética de degradação.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 13 apresenta os compósitos nanoestruturados benzoxazina/NTC obtidos após a cura na estufa.

Figura 13 Compósitos nanoestruturados de benzoxazina/NTC não funcionalizados obtidos com diferentes concentrações de nanotubo de carbono: a) 0,0%; b) 0,1%; c) 0,5%, e d) 1,0% (m/m).



Fonte: PEREIRA, 2011.

3.4 ANÁLISE TÉRMICA

3.4.1 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando-se o equipamento da SII Nanotechnology - Seiko Modelo EXSTAR6000 (Figura 14) com módulo automático de controle de gases, disponível no Laboratório de Análises Térmicas da UNESP, Campus de Guaratinguetá.

Figura 14 Equipamento de TGA da SEIKO, modelo 6200.



Fonte: PEIREIRA, 2011.

Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente 10,0 mg retirada de amostra do compósito benzoxazina/NTC funcionalizado ou não funcionalizados, porta-amostra de platina e utilizado a alumina como material de referência. As amostras foram aquecidas utilizando-se as taxas de 2, 4, 6, 8, 10 e 20°C/min, sob fluxo constante de nitrogênio de 100 mL/min e em uma faixa de temperatura compreendida entre 25 e 1000 °C.

Neste trabalho, a determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando 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).

3.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

O equipamento utilizado para as análises foi o DSC marca SII Nanotechnology SEIKO, modelo 6220 (Figura 15) previamente calibrado com índio. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 10 mg, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, variando a temperatura de 10°C a 100°C. A temperatura inicial foi mantida por 4 minutos para estabelecimento do equilíbrio.

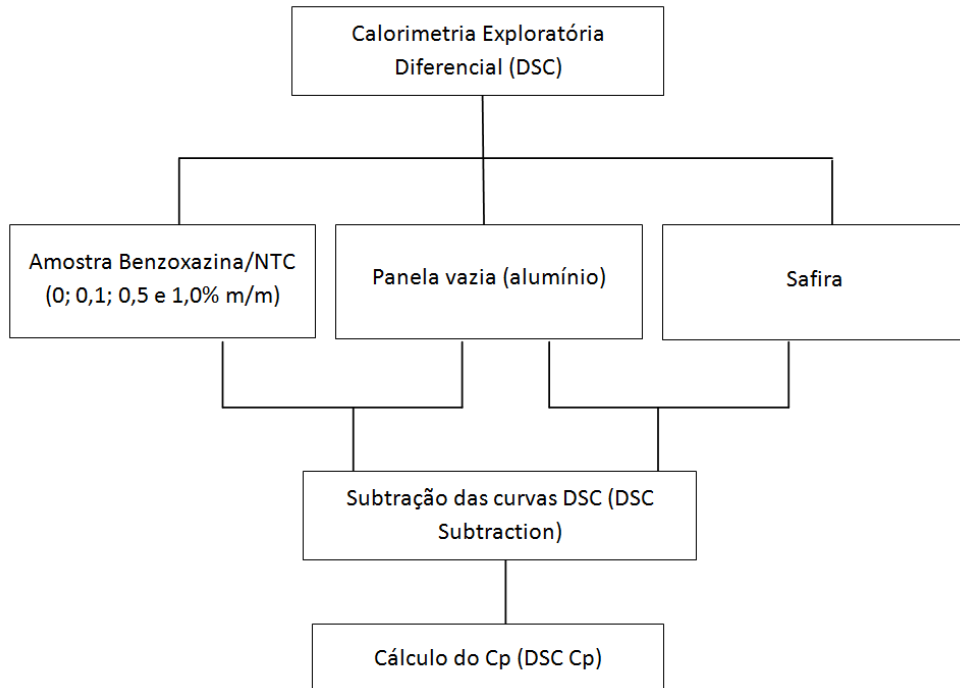
Figura 15 Equipamento DSC SII Nanotechnology SEIKO, modelo 6220.



Fonte: PEREIRA, 2011.

O procedimento adotado para se determinar o calor específico dos compósitos nanoestruturados de Benzoxazina/NCT consistiu em 3 etapas (Figura 16): (1) realização de ensaios das amostras, da panelinha vazia e do material de referência (safira) pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC); (2) subtração das curvas de DSC das amostras e da safira em relação à curva da linha base e (3) determinação do cp. Todas as condições utilizadas nesta etapa seguem a norma E 1269-05 (Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry).

Figura 16 Fluxograma para determinação do calor específico dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC.



Fonte: Autoria própria.

Para realização das etapas 2 e 3 foi necessária a utilização dos softwares chamados de DSC Subtraction e DSC Cp, respectivamente, ambos da versão 5.7 do EXSTAR6000 System disponível no DSC da SII Nanotechnology. O primeiro software tem como objetivo produzir duas curvas: uma resultando da subtração da curva da amostra em relação à linha base e outra resultando da subtração da curva da safira em relação a linha base. Depois, o segundo software reúne as informações das duas curvas resultantes de modo a permitir o conhecimento da diferença entre elas, necessário para determinação do cp, como mostra a equação 16:

$$c_{ps} = \frac{Y_s}{Y_r} \times \frac{M_{rs}}{M_s} \times c_{pr} \quad (16)$$

Onde: c_{ps} é o calor específico da amostra, c_{pr} é o calor específico da referência, Y_s é a diferença entre as curvas DSC da panelinha vazia e da amostra, Y_r é a diferença entre as curvas DSC da panelinha vazia e da referência, M_r é a massa da referência e M_s é a massa da amostra.

3.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento de DMA da marca SII Nanotechnology – Seiko, modelo EXSTAR DMS 6100, mostrado na Figura 17. Foram utilizadas as seguintes condições para as análises: amostras com dimensões de (33 x 14 x 2) mm, variação de temperatura de 25 a 300°C, taxa de aquecimento de 3°C/min, fluxo de 100 mL/min de nitrogênio, frequência de 1 Hz e garra *single cantilever*. Para todas as concentrações foram feitas análises em triplicata.

Figura 17 Equipamento SII Nanotechnology - SEIKO, modelo EXSTAR DMS 6100.



Fonte: PEREIRA, 2011.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para o estudo de MEV, foi realizada a deposição de ouro por plasma *sputtering* nas amostras com o equipamento Quoru Technology, modelo Q150RES, como mostra a Figura 18.

Figura 18 Equipamento Quorum Technology, modelo Q150RES.



Fonte: Autoria própria.

Após a metalização, foram feitas imagens por microscopia eletrônica de varredura com o equipamento Zeiss EVO LS 15, a baixa voltagem (2kV) utilizando detector de elétrons secundários (Everhart-Thorley), com abertura de 30 μ m.

3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), através do equipamento Perkin Elmer 1600 de 2000 a 22000 nm, a fim de se verificar os grupos funcionais obtidos através da funcionalização dos NTC.

Inicialmente foi realizada uma diluição dos NTC em pó de KBr, tomando o cuidado de repetir o procedimento até que a amostra ficasse clara o suficiente para que o feixe de laser do equipamento conseguisse fazer as medições adequadamente.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

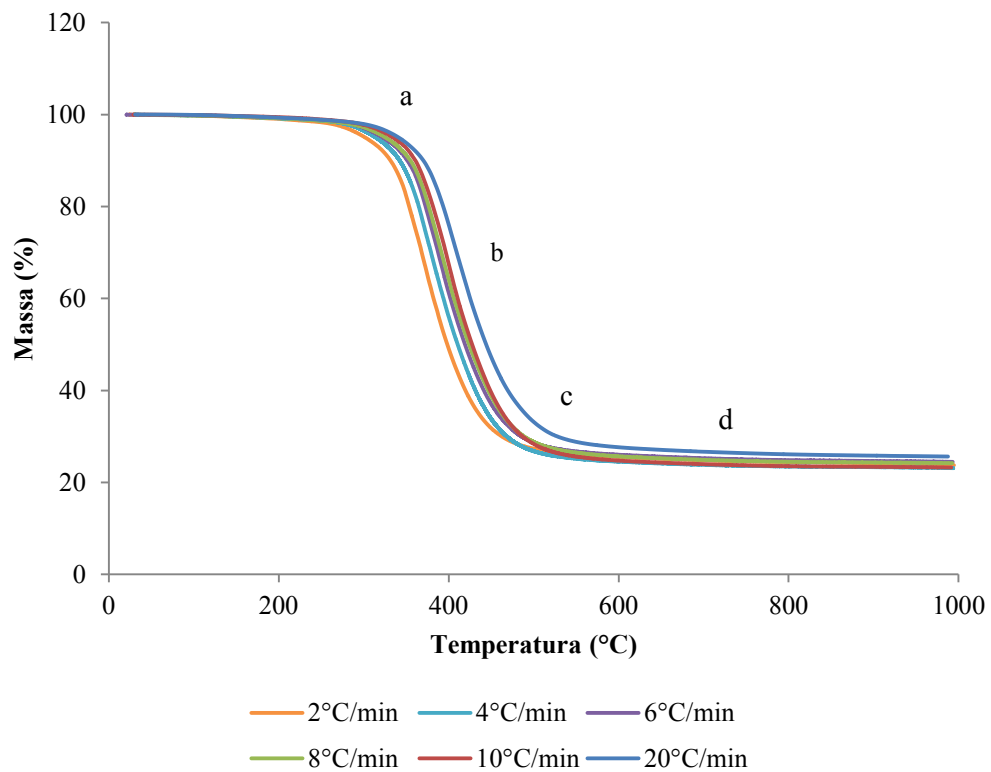
4.1 ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO COMPÓSITO BENZOXAZINA/NTC

4.1.1 Resina benzoxazina pura

Dentre os diversos métodos existentes para o estudo de decomposição térmica de materiais sólidos, o método integral de Ozawa-Wall-Flynn foi escolhido para a análise da resina benzoxazina e de seus nanocompósitos estruturados por ser o mais utilizado para materiais poliméricos.

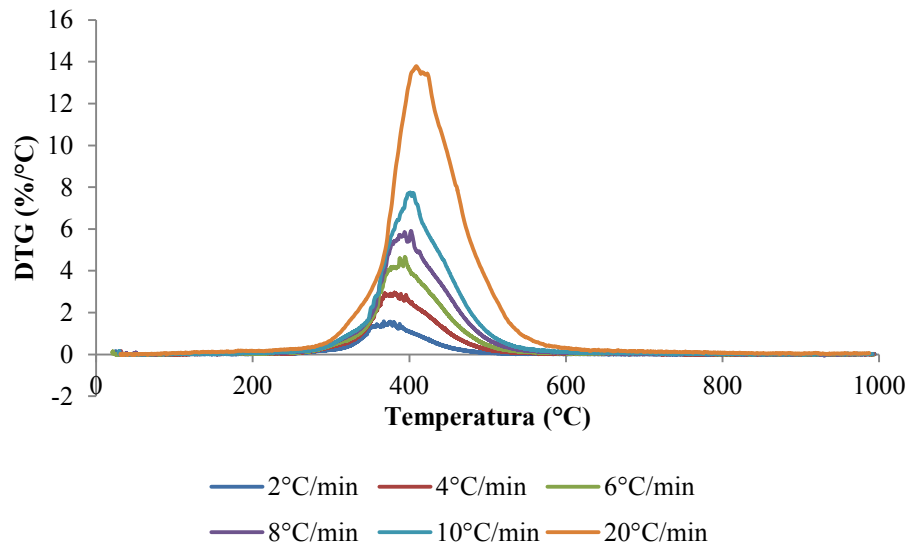
As Figuras 19 e 20 apresentam, respectivamente, a variação de massa em função da temperatura a diferentes taxas de aquecimento (TGA) e a derivada da variação de massa (DTG) em função da temperatura.

Figura 19 Variação da massa em função da temperatura para resina benzoxazina pura.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 Gráfico de DTG em atmosfera de N₂ da resina benzoxazina pura em diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se pelas Figuras 19 e 20 que o início da temperatura de degradação da resina benzoxazina pura em atmosfera de nitrogênio se dá em torno de 283°C independente da taxa de aquecimento utilizada, restando um resíduo de aproximadamente 20% após 600°C. Este alto conteúdo de cinzas deve-se, provavelmente, à própria estrutura da benzoxazina que possui elevado teor de carbono fixo na sua cadeia polimérica. Os dados obtidos são coerentes com os encontrados na literatura (AGAG, et al, 2006; ISHIDA, et al., 1996; PEREIRA, 2011) que mostram que a resina benzoxazina é bem resistente à temperatura.

Conforme esperado pela teoria clássica de análise térmica, quanto maior a taxa de aquecimento utilizada observa-se um deslocamento dos eventos térmicos para maiores temperaturas devido à inércia térmica do sistema (CANEVAROLO, 2005), conforme pode ser observado na inclinação das curvas da Figura 19 entre **a** e **c**.

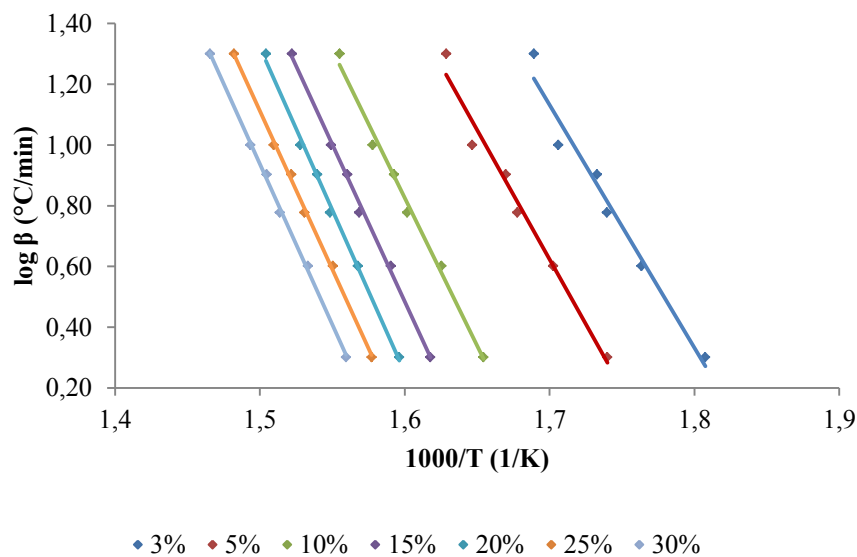
A etapa **a** representa o início do processo de degradação, e ocorre em aproximadamente 283°C. A etapa **b**, por sua vez, está associada à capacidade de algumas reações manterem sua velocidade máxima de degradação por um período de tempo significativo, determinado, assim, os valores de conversão (α). Esta etapa é marcada pela liberação de frações poliméricas de baixa massa molecular. A etapa **c** representa o decaimento da reação de degradação e nela é possível verificar uma sutil inclinação na curva, indicando a liberação de gases resultantes da decomposição polimérica. Finalmente, a etapa **d** corresponde ao final do processo de degradação do material. A Figura 20 mostra que o aumento da taxa de aquecimento influencia

na reação de degradação, tornando-a mais efetiva. A análise do gráfico de DTG permite concluir que quanto maior a razão de aquecimento, maior será a liberação de energia do sistema polimérico e, portanto, maior será a amplitude do pico de degradação.

O método de Ozawa-Wall-Flynn foi utilizado para análise do comportamento das curvas isoconvencionais com fatores de conversão (α) variando de 3 a 30%. Com base na Figura 21, verifica-se que os pontos experimentais (círculos cheios no gráfico) possuem bom ajuste com a curva teórica (linhas cheias nos gráficos) indicando que ocorreu uma boa adequação do modelo matemático utilizado com os dados experimentais. Além disso, verifica-se que as retas para cada grau de conversão (porcentagem de degradação utilizada) são paralelas entre si confirmando novamente o bom ajuste matemático.

As curvas isoconversionais da Figura 21 mostram a relação entre o inverso da temperatura em kelvin e o logaritmo da taxa de aquecimento para diferentes graus de conversão. A regularidade entre os espaçamentos das retas indicaria que a degradação estaria ocorrendo da mesma forma, independentemente da taxa de conversão, ou seja, as curvas seriam apenas arrastadas para a esquerda devido ao aumento da temperatura para taxas de conversão maiores. A partir da Figura 21 é possível verificar que o espaçamento entre as curvas é irregular para valores até 15%, sugerindo que as quebras de ligações possuem diferentes níveis de energia (SOUZA; CASTILHO E RODRIGUES, 2009).

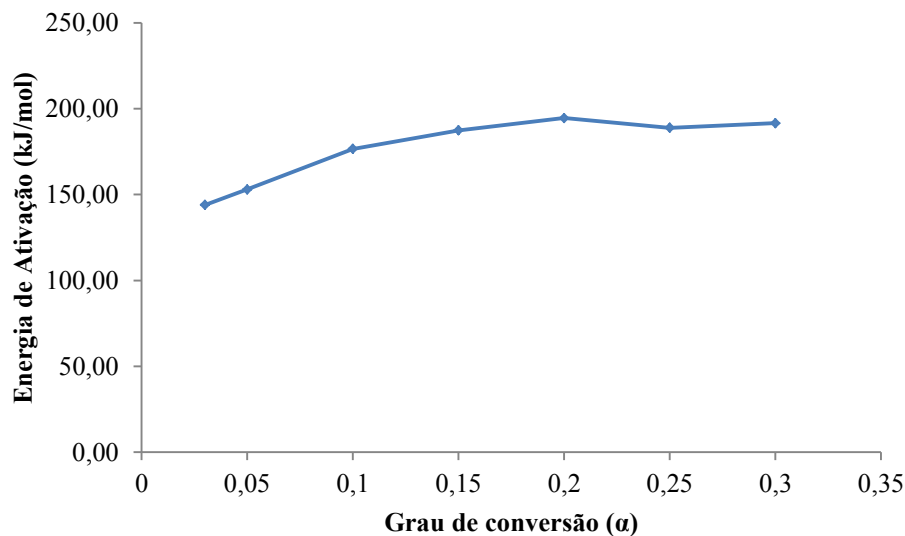
Figura 21 Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para resina benzoxazina pura.



Fonte: Autoria própria.

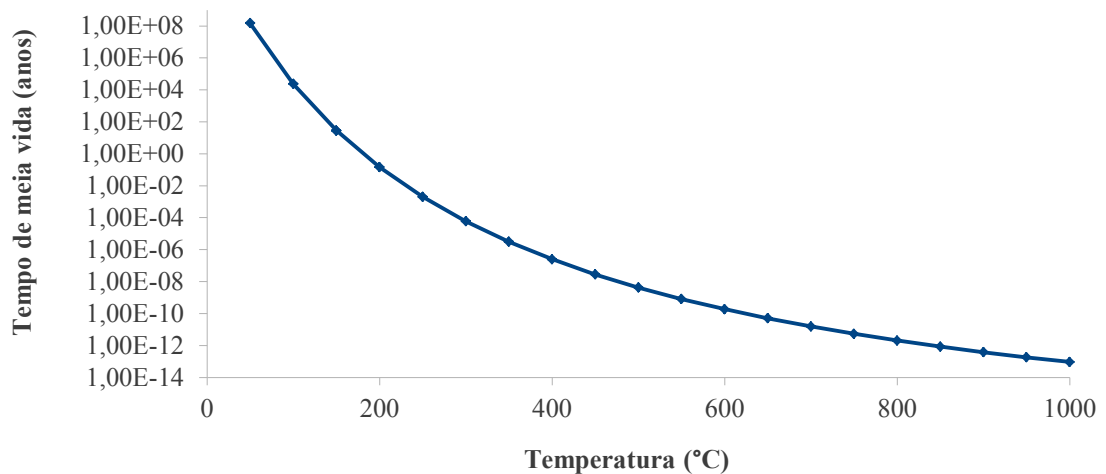
A energia de ativação (E_a) foi determinada através do método de O-W-F (equação 12), para uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, uma vez que é o valor mais próximo à média das taxas de aquecimento utilizadas no presente trabalho. A Figura 22 apresenta o comportamento da energia de ativação em relação ao grau de conversão α . Observa-se que a energia de ativação varia entre 145 a 200 KJ/mol até 30% de conversão. Pode-se admitir que para a ocorrência da reação de degradação da benzoxazina são necessários valores não muito distintos de energias.

Figura 22 Energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para a resina benzoxazina pura.



Fonte: Autoria própria.

Figura 23 Tempo de meia vida em função da temperatura para a resina benzoxazina pura.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 23 ilustra o tempo de meia vida (anos) em relação à temperatura (°C) para resina benzoxazina pura. Para o cálculo dos dados da Figura 23 utilizou-se a equação 15. Observa-se que se a resina benzoxazina pode operar a temperatura ambiente o seu tempo de vida será de aproximadamente 37,7 bilhões de anos. Mesmo a resina benzoxazina trabalhando continuamente a 200°C ela terá um tempo de vida de quase 54 dias.

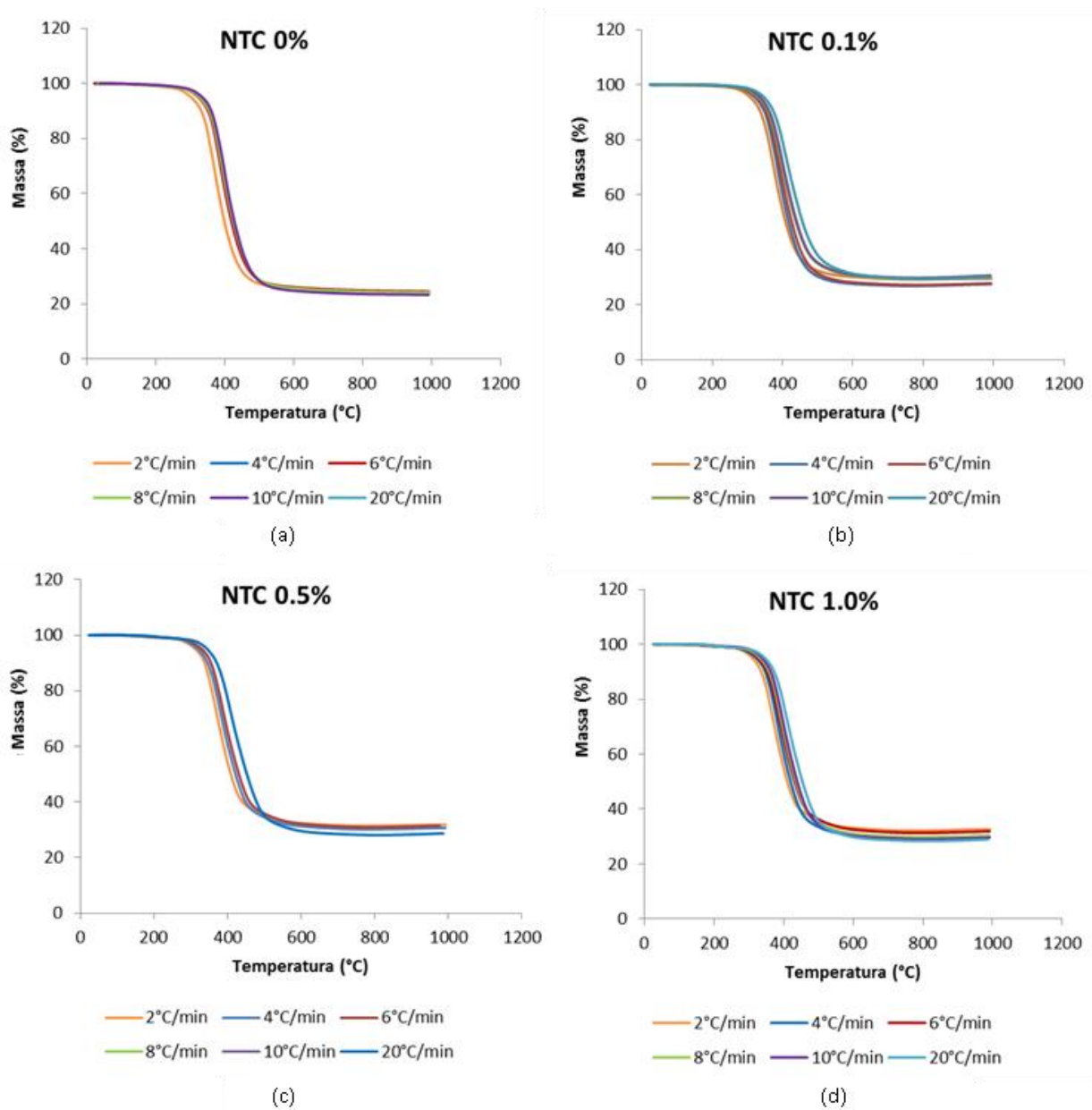
4.1.2 NTC não funcionalizados

As curvas de TGA e DTG para todas as concentrações de NTC (0; 0,1; 0,5 e 1,0%) são ilustradas nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Os resultados mostram de imediato que a presença de NTC não altera a estabilidade térmica da benzoxazina, portanto, não modifica sua estabilidade térmica. Embora haja sutis variações de massa em função da temperatura a uma mesma taxa de aquecimento, é possível desconsiderá-las, uma vez que as curvas praticamente se sobrepõem quando se varia a concentração de NTC de 0 – 1,0%.

A análise da Figura 24 permite notar que a temperatura de início da reação de degradação ocorre em torno de 279°C para todos os casos. Além disso, a partir de 600°C não há variação significativa de massa, como já vinha ocorrendo para o caso da resina benzoxazina pura. A única diferença significativa entre os gráficos apresentados é o teor final de carbono, que aumenta com a concentração de NTC no compósito. Enquanto para a resina benzoxazina pura encontra-se um resíduo de 24%, para os compósitos com concentração de 0,1%; 0,5% e 1,0% esse valor passa a ser de 29%, 30% e 31%, respectivamente.

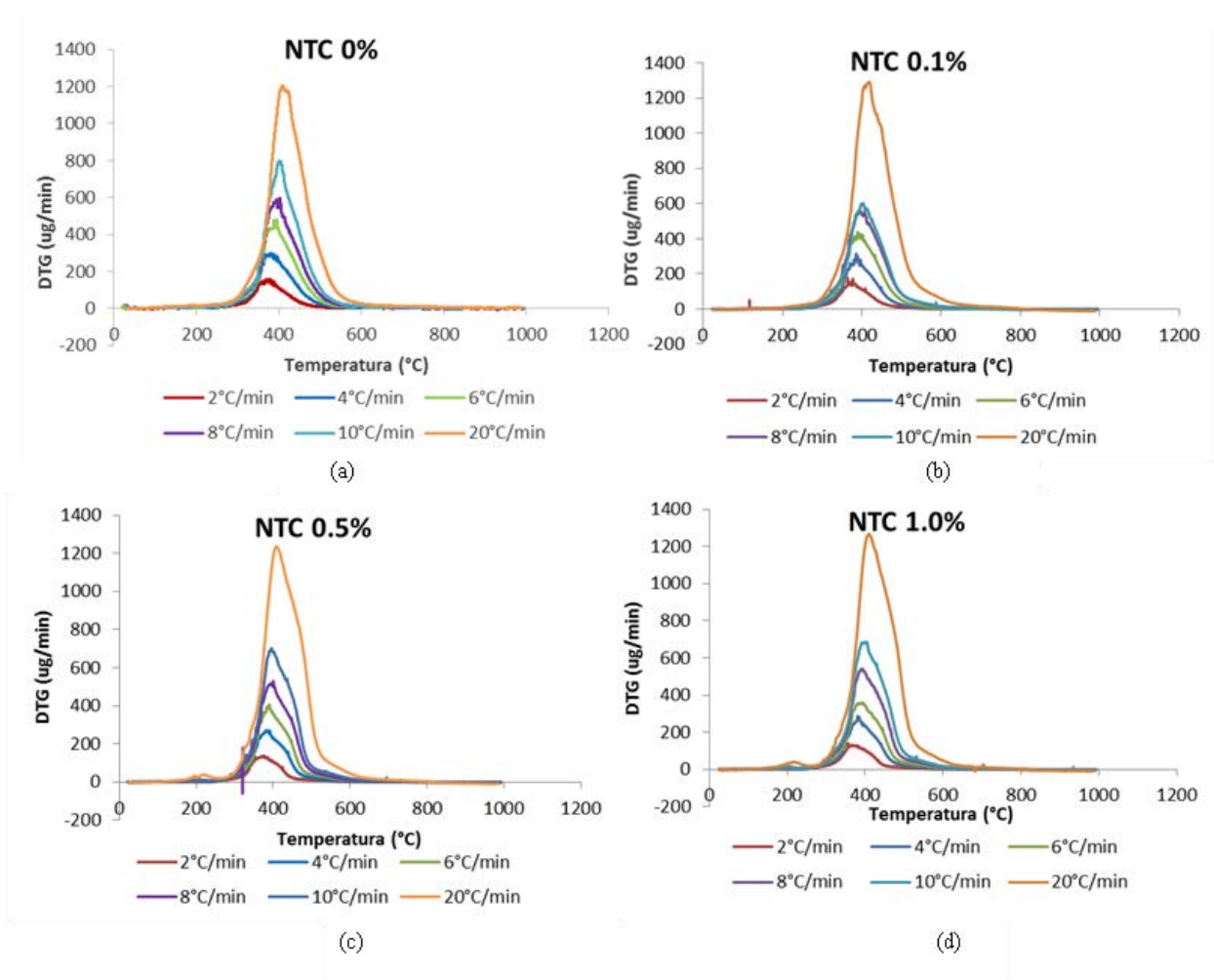
Uma vez que o resíduo para a resina benzoxazina pura é proveniente de seu alto teor de carbono, as variações nos valores dos resíduos para os nanocompósitos são justificadas pela própria presença gradual dos NTC na matriz polimérica. De acordo com a literatura (KALEEMULLAH, 2011; KIM et al., 2006; MA et al., 2007), esse fato pode ser explicado pelo efeito de barreira física, em que os NTC impedem a propagação de reações de decomposição nos nanocompósitos, funcionando, neste caso, como retardante de degradação térmica da matriz do compósito Benzoxazina/NTC (KALEEMULLAH, 2011). Este efeito pode ser intensificado conforme a interação entre matriz e reforço se torna mais intensa, ou seja, depende do processo de síntese e ciclo de cura empregado para a obtenção dos compósitos nanoestruturados (PEREIRA, 2011). Como estes foram distintos em relação aos apresentados por trabalhos anteriores, os valores de resíduos observados pela Figura 24 diferem dos apresentados pela literatura (SHEN, ISHIDA, 1999), em que há relatos de obtenção de até 45% de resíduo.

Figura 24 Variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.



Fonte: Autoria própria.

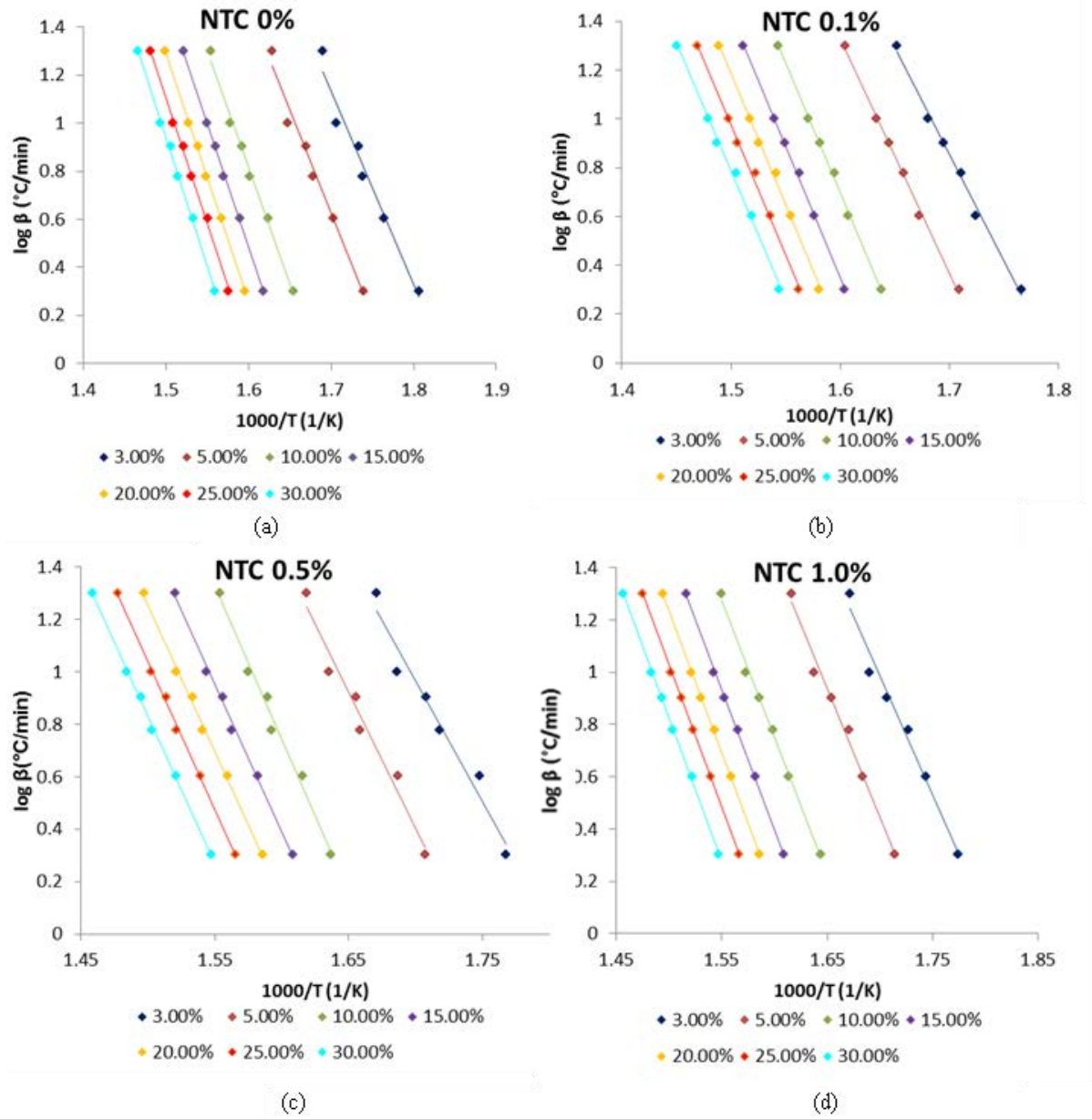
Figura 25 Derivada da variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.



Fonte: Autoria própria.

Como a presença dos NTC não altera a estabilidade térmica dos nanocompósitos, as curvas isoconversionais para as diferentes concentrações de NTC não tiveram mudanças significativas (Figura 26). Embora haja sutis deslocamentos das retas linearizadas em relação ao eixo das abscissas, essas variações não são de importância para a determinação da energia de ativação (E_a) e o tempo de meia vida do material, já que estes valores dependem indiretamente do coeficiente angular destas retas, que é praticamente o mesmo de um gráfico para outro.

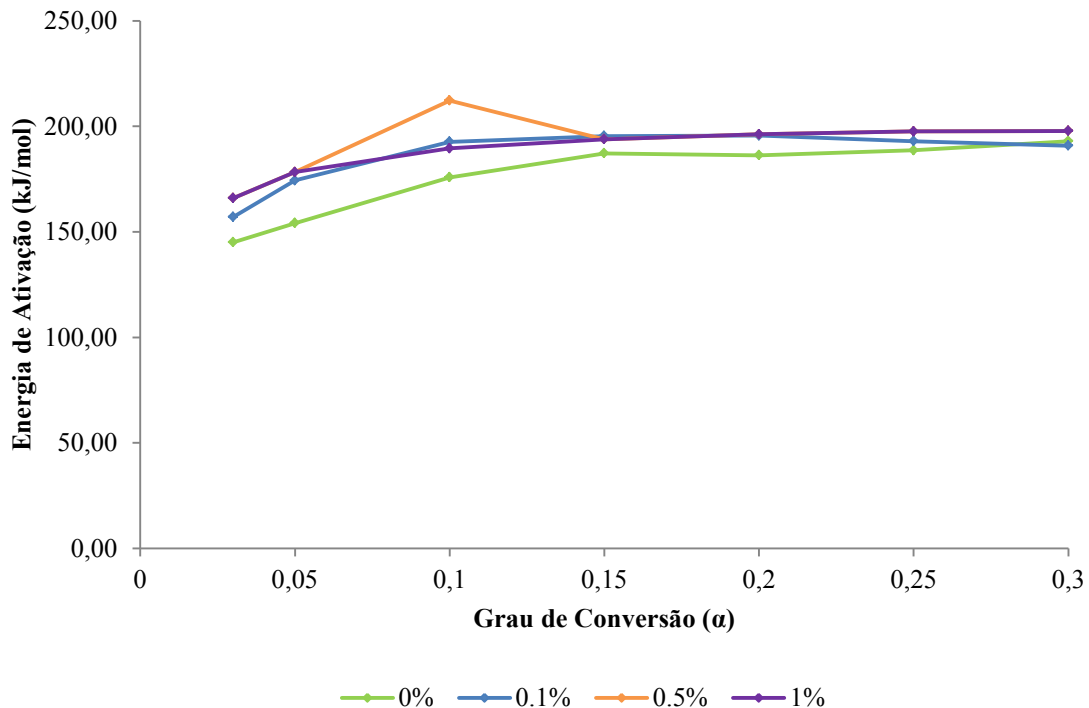
Figura 26 Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 27, a energia de ativação (E_a) varia entre 145 – 215 kJ/mol para graus de conversão (α) de 3 – 30% para compósitos de concentração 0 - 1,0% NTC. A interpretação da Figura 27 indica que ainda que os NTC tenham uma função de retardante de degradação térmica da matriz no compósito, a sua presença não interfere quantidade de energia necessária para a ocorrência da reação de degradação, ou seja, os valores de energia de ativação não se alteram significativamente com a concentração de NTC estudada, ainda que para um grau de conversão de 10% para o compósito 0.5% NTC o valor da energia de ativação tenha sido um pouco superior ao esperado.

Figura 27 Energia de ativação em função do grau de conversão (α) para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.

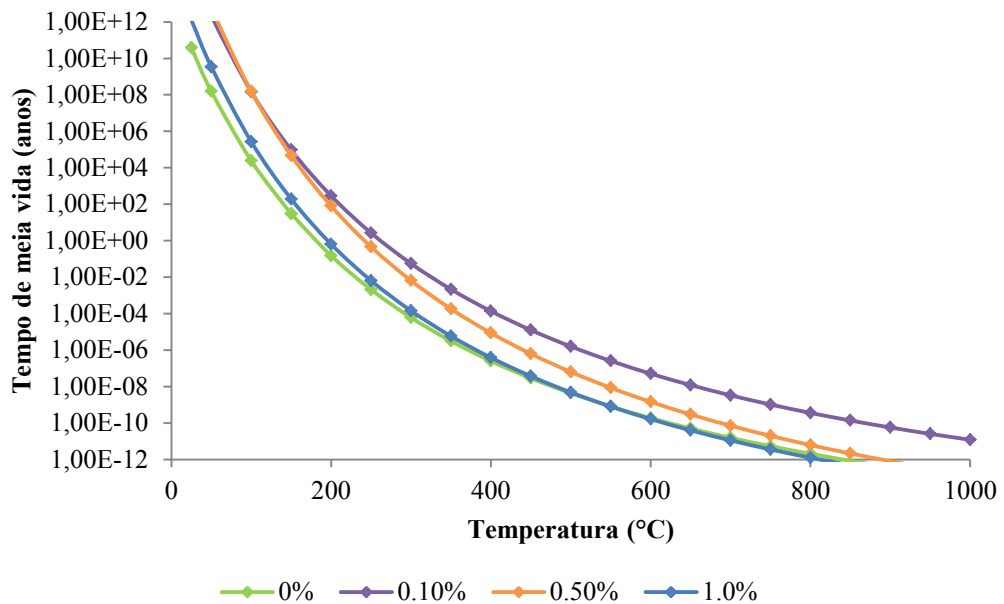


Fonte: Autoria própria.

A Figura 28 mostra as curvas de tempo de meia vida (em anos) em relação à temperatura para concentrações de NTC de 0 – 1,0%. A sua análise permite concluir que, embora as curvas não estejam exatamente sobrepostas, a variação no tempo de meia entre uma curva e outra é desprezível se for comparado ao valor absoluto. Operando à temperatura de 25°C, por exemplo, o material possui tempo de meia vida de 3,77 bilhões de anos, 910 trilhões de anos, 4634 trilhões de anos e 1,27 trilhões de anos para a resina benzoxazina pura, 0,1%; 0,5% e 1,0%, respectivamente. Através destes valores é possível notar que a introdução

de NTC apresenta melhoras significativas no tempo de meia vida do material. Os compósitos de concentração de 0,5% em massa de NTC apresentam máxima diferença de tempo de meia vida em relação à resina pura, apresentando uma melhora na ordem de 10^6 a 25°C . Operando à temperatura de 200°C , o tempo de meia vida passa a ser de 54 dias, 288 anos, 79 anos e 234 dias para 0; 0,1; 0,5 e 1,0%, respectivamente. Esses valores mostram que para temperaturas mais elevadas também são observadas variações significativas no tempo de meia vida na ordem de 10^3 .

Figura 28 Tempo de meia vida (em anos) em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.



Fonte: Autoria própria.

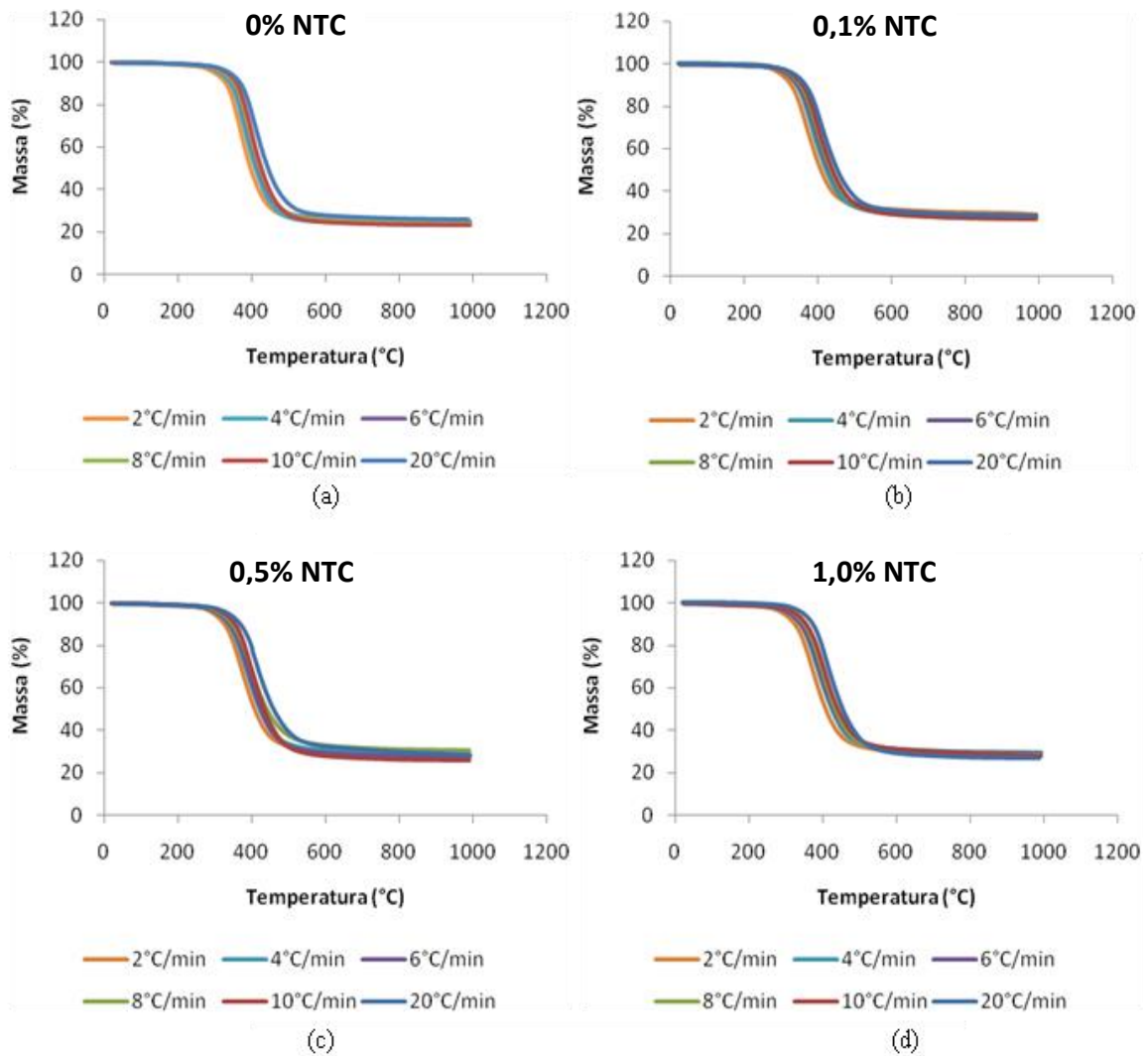
4.1.3 NTC funcionalizados

A Figura 29 ilustra as curvas TGA para compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados a concentrações 0%; 0,1%; 0,5% e 1,0% (m/m). A temperatura de início de degradação para estes compósitos é de 279°C temperatura próxima à encontrada para compósitos com NTC não funcionalizados à mesma concentração.

Nota-se que as curvas apresentam o mesmo perfil para compósitos com NTC funcionalizados (Figura 29) e não funcionalizados (Figura 24). A diferença observada entre eles está relacionada ao teor de resíduo, sendo apresentada na Tabela 6. A funcionalização dos NTC aumentou o teor de resíduo em relação aos compósitos com NTC não funcionalizados

de mesma concentração para todos os casos estudados. Isso pode ser explicado pela intensificação do efeito da barreira física causado pela maior interação entre matriz e reforço.

Figura 29 Variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.



Fonte: Autoria própria.

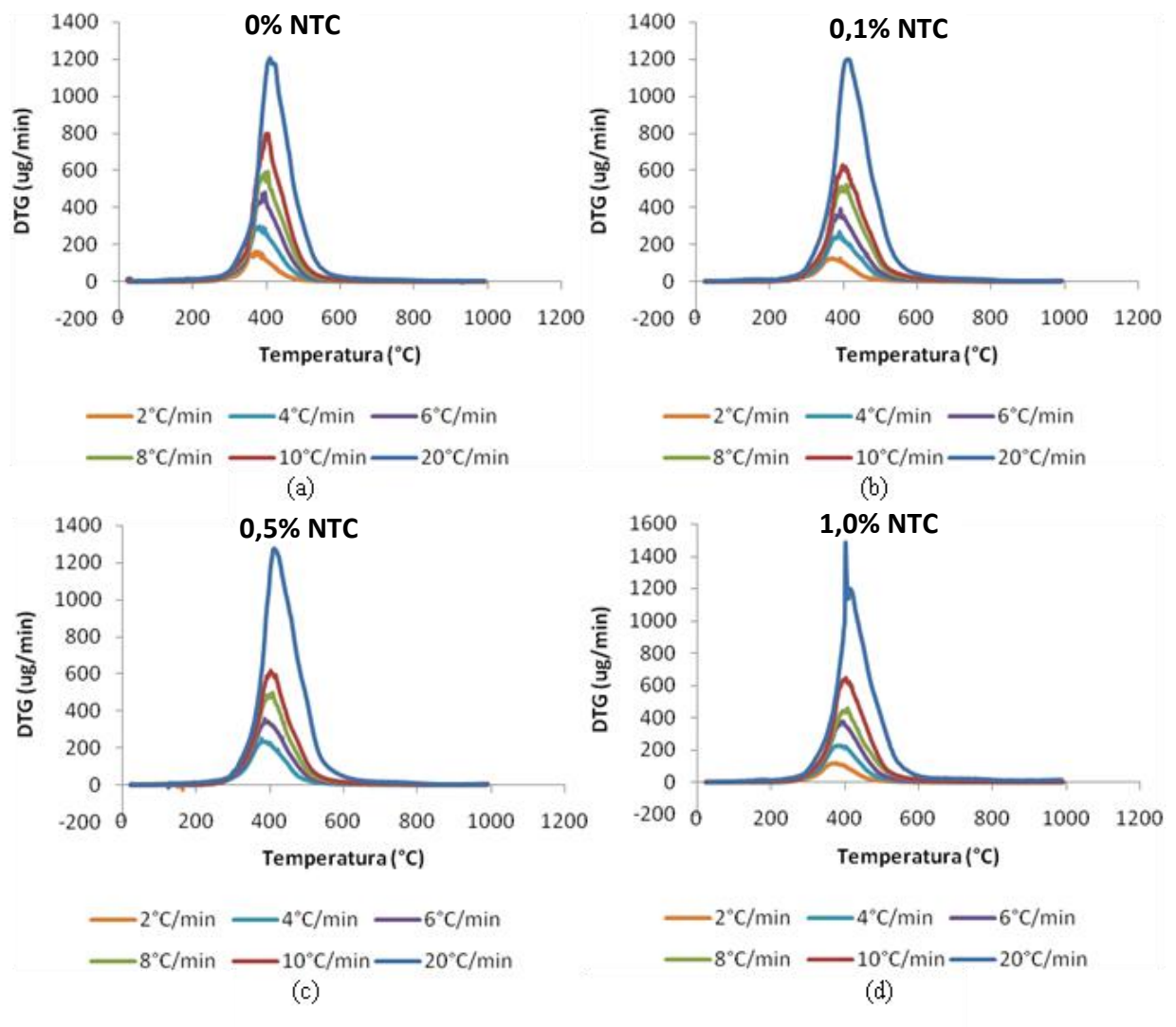
Tabela 6 Comparação entre teores de resíduos (%) de compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados.

	Concentração NTC (% m/m)							
	0	0,1		0,5		1,0		
Teor de resíduo (%)	-	NF	F	NF	F	NF	F	
	24	29	32	30	33	31	33	

NF – Não Funcionalizado, F – Funcionalizado.

Fonte: A autoria própria.

Figura 30 Derivada da variação da massa em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.



Fonte: A autoria própria.

A Figura 30 ilustra a derivada da variação de massa em função da temperatura. A Tabela 7 apresenta as temperaturas dos picos DTG para a resina benzoxazina pura e os compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC funcionalizados e não

funcionalizados. Como os picos representam a máxima taxa de degradação dos compósitos, pode-se concluir, pela Tabela 7, que nem a introdução de NTC nem a funcionalização dos mesmos apresentou uma alteração significativa no comportamento térmico dos compósitos, ou seja, não influenciou significativamente a estabilidade térmica dos mesmos. Os valores de temperatura de máxima taxa de degradação, para uma mesma taxa de aquecimento, variaram em até 42°C, variação inferior ao que a literatura considera como significativo, ou seja, em torno de 200°C (RIBEIRO, 2011).

Tabela 7: Temperaturas de máxima taxa de degradação em função da taxa de aquecimento para a resina pura e os compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa.

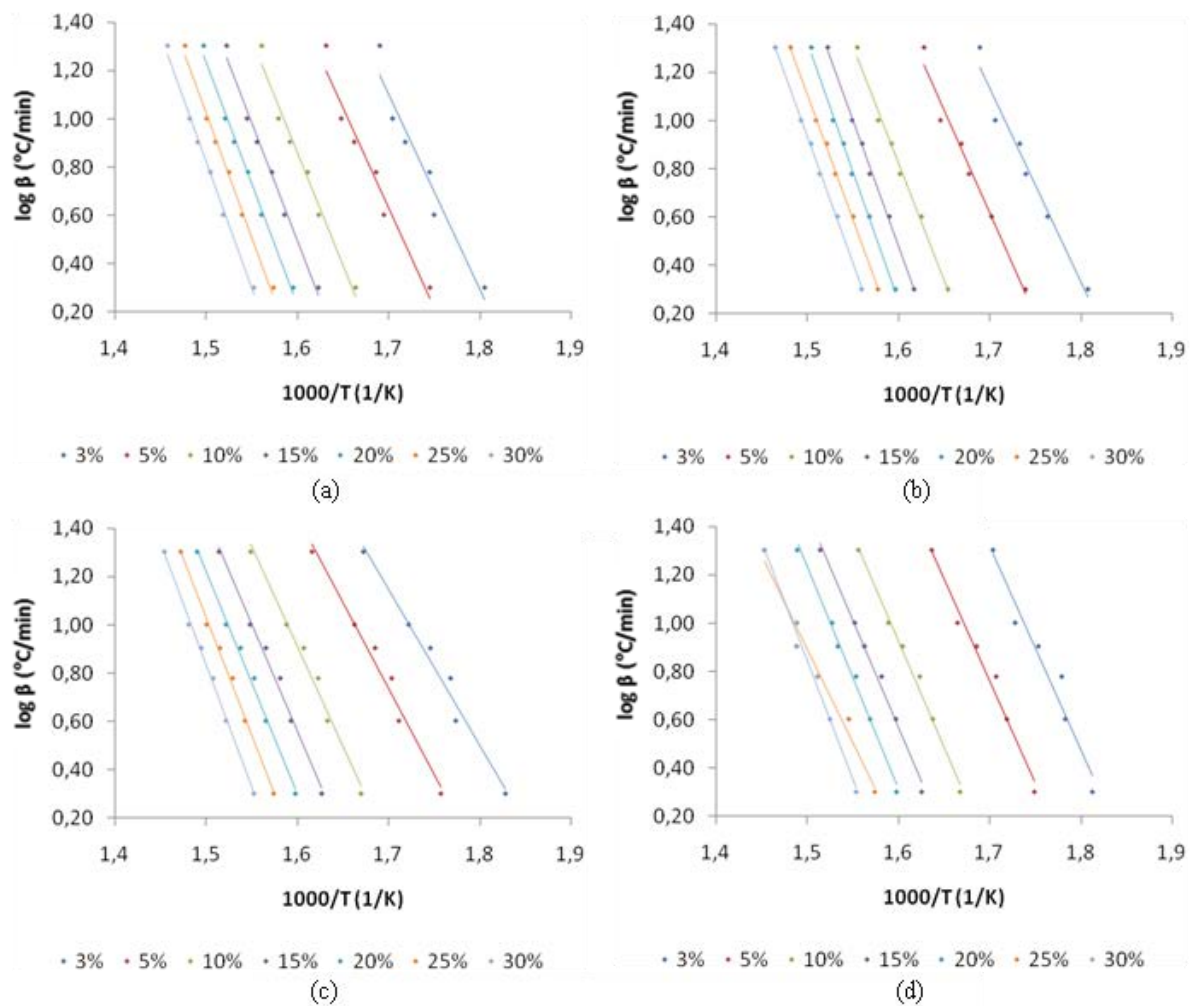
Concentração de NTC	0%	0,1%		0,5%		1,0%	
β (°C/min)	-	NF	F	NF	F	NF	F
2	367,35	378,58	391,66	372,63	401,59	357,66	365,76
4	397,53	387,14	382,47	385,94	400,90	380,28	410,96
6	387,67	394,29	392,10	389,53	429,66	378,68	393,71
8	394,12	398,97	383,83	392,59	406,72	384,15	407,02
10	398,85	405,00	383,00	395,47	392,72	388,93	401,40
20	408,97	419,64	410,43	409,05	410,32	401,69	401,06

NF – Não Funcionalizados, F – Funcionalizados.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 31 ilustra as curvas isoconversionais para os compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados a 0%; 0,1%; 0,5% e 1,0% (m/m). Para os 3 primeiros casos, o perfil das curvas está dentro do esperado para o modelo O-W-F, ou seja, com retas com coeficiente angular similares. No entanto, para o compósito Benzoxazina/NTC funcionalizado a 1,0% (m/m), Figura 31(d), percebe-se que a reta referente a 25% do grau de conversão possui inclinação maior que as demais retas, apresentando um comportamento fora do esperado para o modelo.

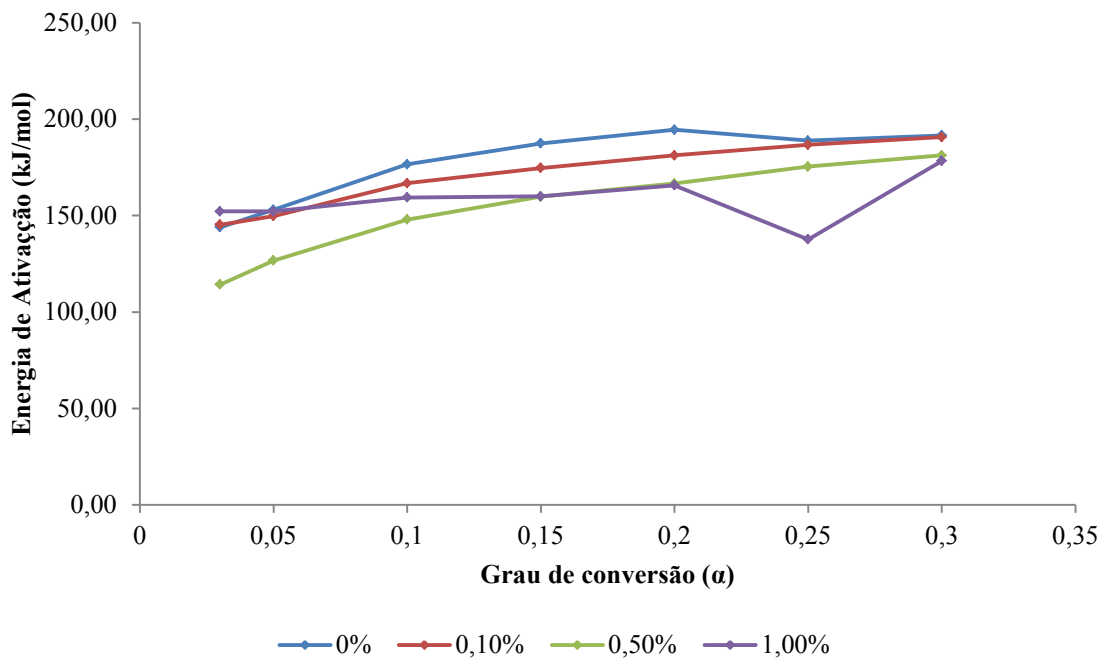
Figura 31 Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados: (a) NTC 0%, (b) NTC 0,1%, (c) NTC 0,5% e (d) NTC 1,0%.



Fonte: Autoria própria.

Esta anormalidade persiste no gráfico da Figura 32, em que a energia de ativação apresenta uma queda considerável e inesperada para grau de conversão de 25% para o compósito com concentração de 1,0% (m/m) de NTC funcionalizados. Apesar dessa peculiaridade, para compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados foram obtidos valores de energia de ativação entre 110 kJ/mol – 200 kJ/mol, valores bastante próximos aos encontrados para compósitos com NTC não funcionalizados.

Figura 32 Energia de ativação em função do grau de conversão (α) para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.



Fonte: Autoria própria.

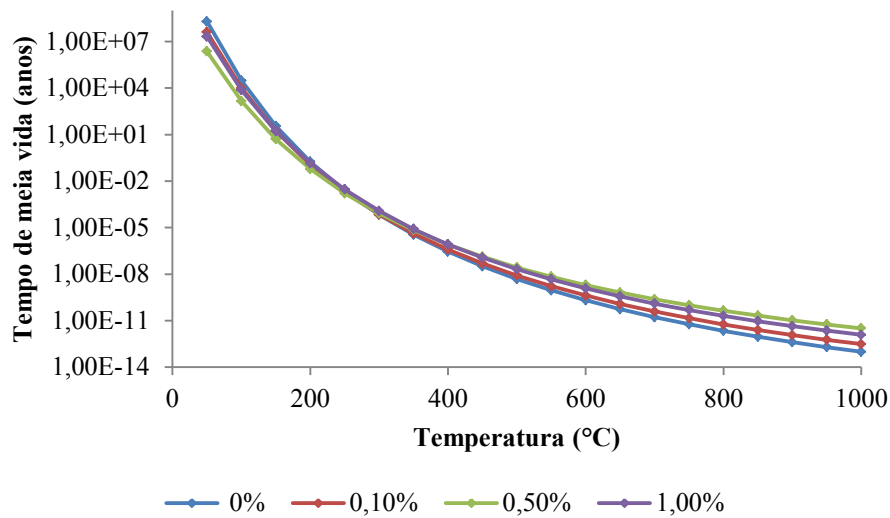
A Figura 33 mostra o tempo de meia vida (em anos) em função da temperatura e a Tabela 8 apresenta valores referentes às temperaturas de 25°C e 200°C. Operando à temperatura mais baixa, foram encontrados valores de meia vida iguais a 7,54; 0,23 e 3,08 bilhões de anos para compósitos de 0,1%; 0,5% e 1,0% de NTC em massa, respectivamente. Já para temperatura mais elevada, os tempos de meia vida encontrados foram de 42, 22 e 51 dias, respectivamente. Dessa forma, o tempo de meia vida foi similar ou inferior ao da resina pura para todos os casos estudados, identificando uma provável dispersão ineficaz dos NTC funcionalizados.

Tabela 8 Tempos de meia vida para compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados a baixa (25°C) e a alta (200°C) temperaturas de operação.

		Concentração de NTC (% m/m)			
		0	0,1	0,5	1,0
Tempo de meia vida	25°C	3,77E+9 anos	7,54E+9 anos	2,3E+8 anos	3,08E+9 anos
	200°C	54 dias	42 dias	22 dias	51 dias

Fonte: Autoria própria.

Figura 33 Tempo de meia vida (em anos) em função da temperatura para benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.



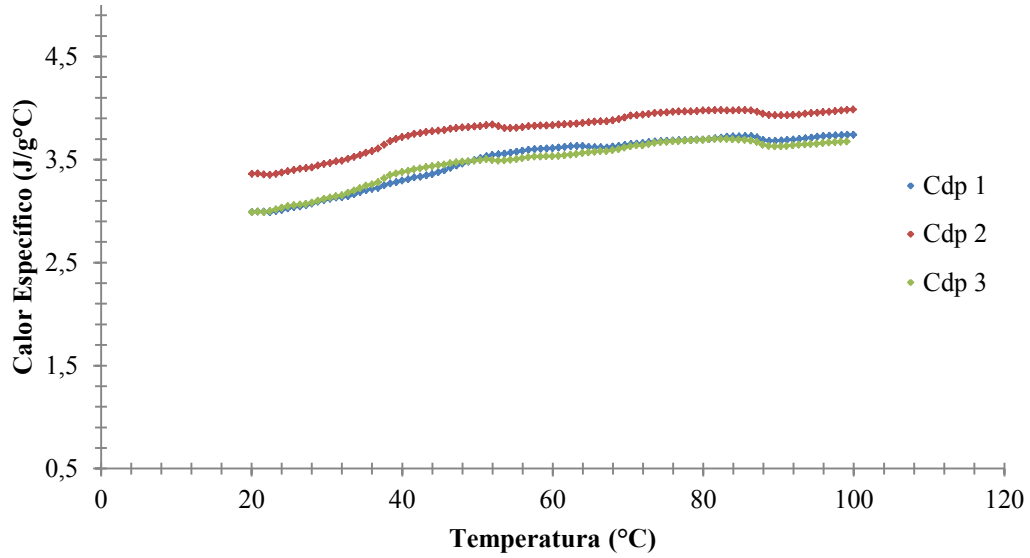
Fonte: Autoria própria.

4.2 DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO DA BENZOXAZINA E DE SEUS COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS BENZOXAZINA/NTC NÃO FUNCIONALIZADOS

As Figuras 34 a 37 mostram os gráficos referentes aos calores específicos entre 20°C a 100°C para os compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC com concentração de 0; 0,1; 0,5 e 1,0% em massa, respectivamente.

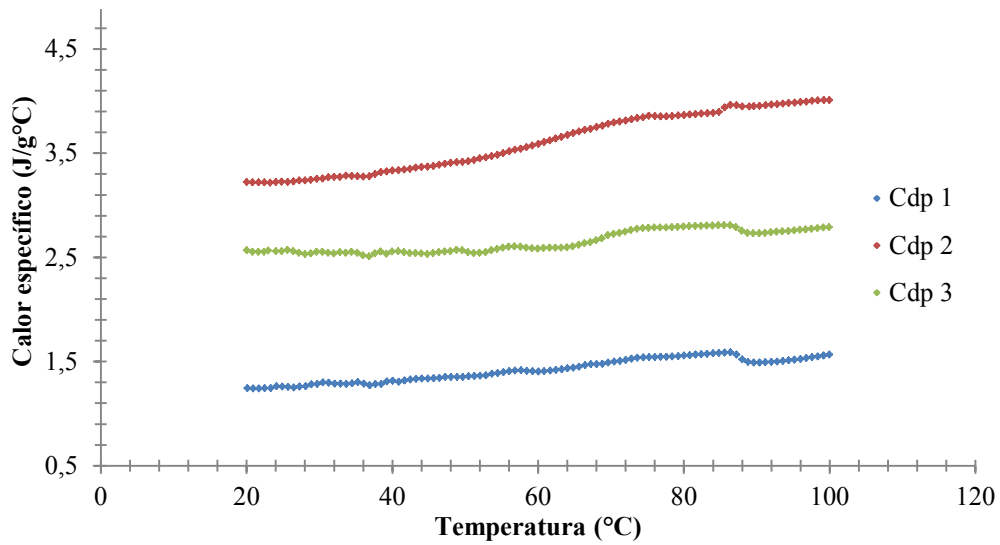
Através dos gráficos apresentados nota-se que os valores de calor específico são crescentes conforme o aumento da temperatura, como apresentado na literatura (SANTOS, 2004; PADILHA, 2000). De acordo com estes resultados, o calor específico de um polímero está associado à flexibilidade de sua cadeia principal e à sua capacidade de vibrar e rotacionar. Desta forma, a vibração das moléculas é favorecida devido ao fornecimento de energia para causar a variação da temperatura, sendo esta proporcional ao calor específico. As sutis quedas nos valores de c_p presentes em todos os gráficos em torno dos 90°C devem-se a um ruído do próprio equipamento.

Figura 34 Calor específico em função da temperatura para resina benzoxazina pura.



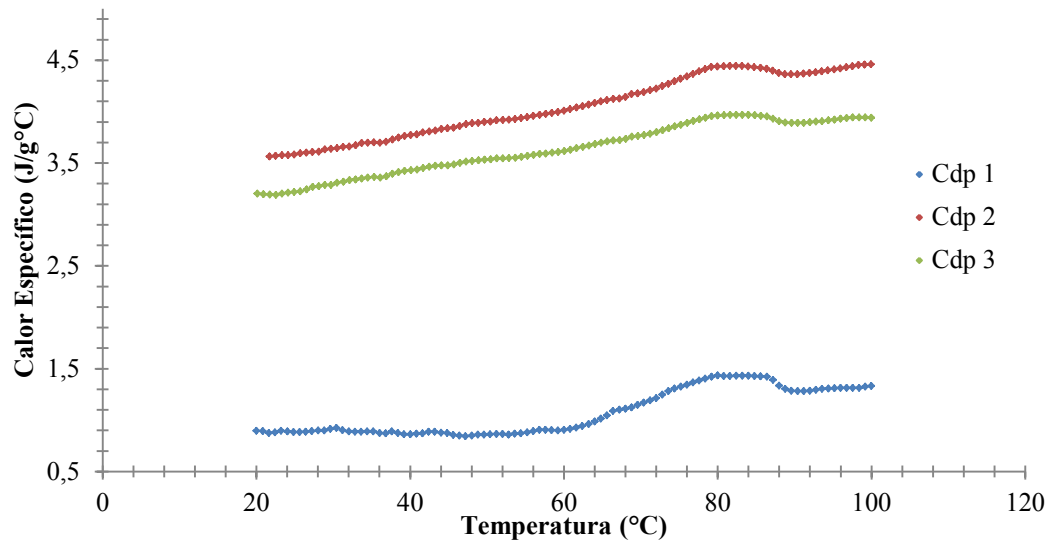
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 Calor específico em função da temperatura para compósito nanoestruturado Benzoxazina/NTC com concentração de 0,1% em massa de NTC.



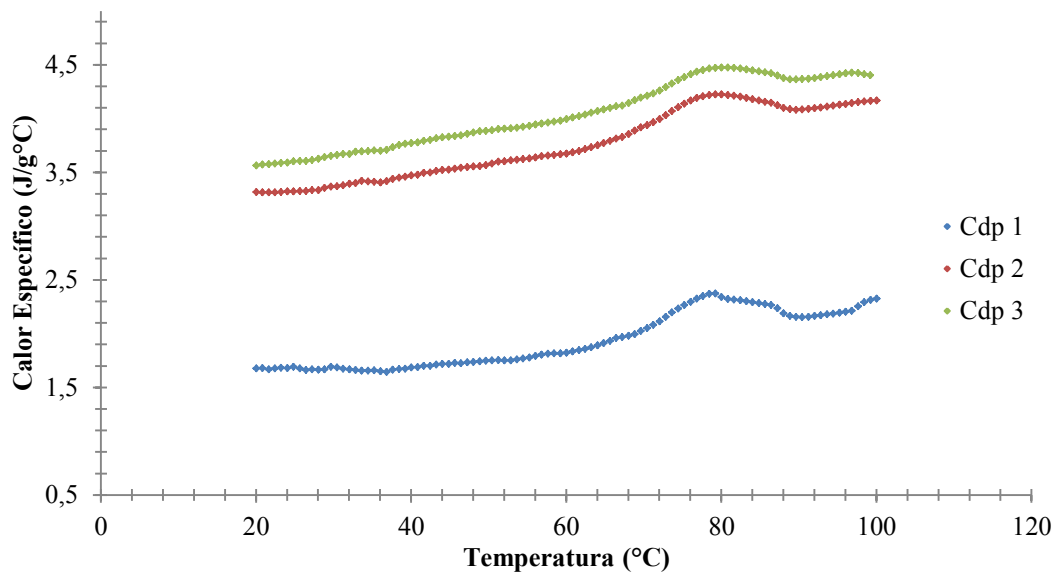
Fonte: Autoria própria.

Figura 36 Calor específico em função da temperatura para compósito nanoestruturado Benzoxazina/NTC com concentração de 0,5% em massa de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 37 Calor específico em função da temperatura para compósito nanoestruturado Benzoxazina/NTC com concentração de 1,0% em massa de NTC.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 34 permite notar que os valores de calor específico para a resina benzoxazina pura encontram-se em torno entre 3 e 4 para o intervalo de temperatura avaliado, apresentando valores próximos para os 3 corpos de prova analisados.

Porém, para as concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0% em massa de NTC, os gráficos apresentaram variações de calores específicos significantes entre corpos de prova de mesma

concentração, conforme mostram as Figuras 35, 36 e 37. Foram encontrados variações de até 2,5 J/g°C, 3,0 J/g°C e 2,0 J/g°C para os valores de calor específico, para as respectivas concentrações de NTC.

A Tabela 9 apresenta os valores mínimos e máximos de calor específico para os 3 cdps de cada concentração na faixa de 20°C a 100°C, assim como as médias e os desvios padrão destes valores. A Tabela 9 reforça a ideia de que a resina benzoxazina pura apresenta uniformidade nos resultados de calor específico (desvio padrão mínimo 0,21 e máximo 0,18), enquanto que para as demais concentrações não houve reprodutibilidade de resultados (desvios padrão maiores que 1,0).

Tabela 9: Valores mínimos, máximos, média e desvio padrão dos calores específicos para compósitos Benzoxazina/NTC à concentrações de 0%; 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa.

Concentração de NTC	Calor Específico (J/g°C)							
	0%		0,10%		0,50%		1,00%	
Cdp	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
1	3,36	3,98	1,24	1,58	0,86	1,42	1,68	2,37
2	2,99	3,69	3,21	4,00	3,56	4,43	3,32	4,22
3	3,00	3,66	2,56	2,80	3,20	3,96	3,57	4,47
Média	3,12	3,78	2,34	2,79	2,54	3,27	2,86	3,69
Desvio Padrão	0,21	0,18	1,00	1,21	1,47	1,62	1,03	1,15

Fonte: Autoria própria.

A diferença entre os valores de c_p para uma mesma concentração pode ser explicada pela dispersão inadequada dos NTC na matriz. Como os NTC são bons condutores térmicos, esperava-se que o c_p dos compósitos nanoestruturados de Benzoxazina/NTC diminuísse com a sua introdução.

Isso ocorreu, de fato, como pode ser observado a partir das curvas com valores abaixo dos valores da resina pura, ou seja, abaixo de 3 - 4 J/g°C para o intervalo de temperatura estudado, mostrando que os NTC reduzem significativamente o calor específico do material. Porém, houve curvas à concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0% em massa de NTC bastante semelhantes às de resina pura, o que revela que algumas análises de DSC foram feitas em regiões em que havia apenas resina.

As micrografias obtidas por MEV, Figuras 38 a 41, permitem observar aglomerações de NTC, o que justifica a variação nos resultados de calores específicos para mesma concentração. Esta se dá devido a escolha da região da amostra para análise de DSC, ou seja, a escolha de uma região onde há apenas resina ou região em que há NTC presentes.

A Tabela 10 apresenta valores de calor específico para a temperatura de trabalho de 25°C e 80°C para todas as concentrações estudadas. Através dela pode-se notar não só os valores de calor específico da resina pura, como também as suas variações para as diferentes concentrações de NTC nestas temperaturas.

Tabela 10 Valores de calores específicos à 25°C e 80°C para compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC.

Concentração de NCT no compósito nanoestruturado (% m/m)	0%	0,1%	0,5%	1,0%
25°C	3,05	1,25	0,88	1,69
	3,04	3,21	3,57	3,32
	3,39	2,55	3,21	3,60
Média	3,16	2,33	2,55	2,87
Desvio Padrão	0,199	0,997	1,460	1,031
80°C	3,69	1,55	1,43	2,32
	3,69	3,86	4,43	4,22
	3,97	2,79	3,95	4,47
Média	3,78	2,73	3,27	3,67
Desvio Padrão	0,161	1,181	1,610	1,175

Fonte: Autoria própria.

Através da Tabela 8, observa-se que apenas a determinação c_p da resina pura é uniforme, pois os valores das amostras são bastante próximos a média, resultando em desvios padrão pequenos (0,199 e 0,161 para 25°C e 80°C, respectivamente). Para as demais concentrações, no entanto, os valores de c_p se distanciam da média, configurando desvios padrão maiores tanto à temperatura de 25°C quanto de 80°C, sendo próximas ou maiores que 1,0.

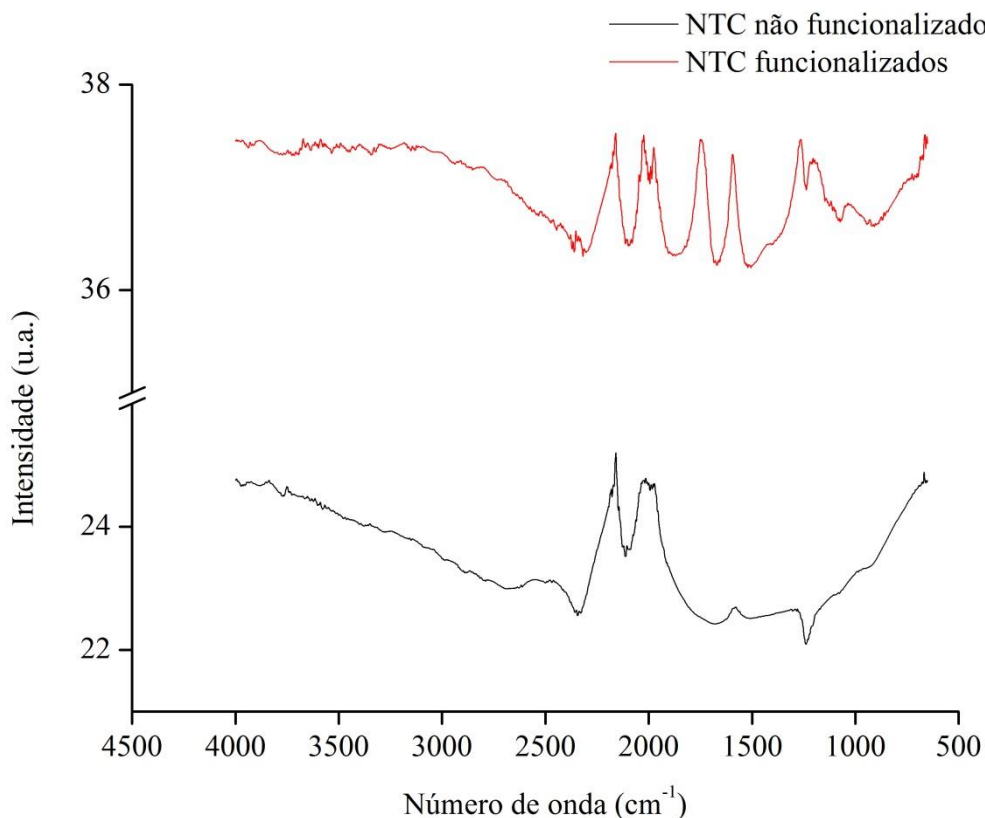
4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A Figura 38 apresenta os espectros na região do infravermelho (FTIR) dos NTC não funcionalizados e funcionalizados com mistura de $H_2SO_4 + HNO_3$ numa proporção de 3:1.

Através da imagem pode-se observar que as bandas de 1193 cm^{-1} e 1269 cm^{-1} devem-se ao estiramento C-O, evidenciando a introdução de grupos funcionais carboxílicos devido à oxidação da superfície dos NTC pelo tratamento químico. Além disso, a banda de 1591 cm^{-1} nos mostra um estiramento C=C dos anéis aromáticos, a banda de 1743 cm^{-1} revela um estiramento C=O e as bandas entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} são referentes às vibrações de grupos OH.

Os resultados de FTIR reforçam a ideia de que os compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC não apresentaram melhora em suas propriedades térmicas devido à ineficiência da dispersão dos reforços na matriz e não devido à ineficácia da funcionalização dos NTC.

Figura 38 Espectros de FTIR para NTC funcionalizados e não funcionalizados.



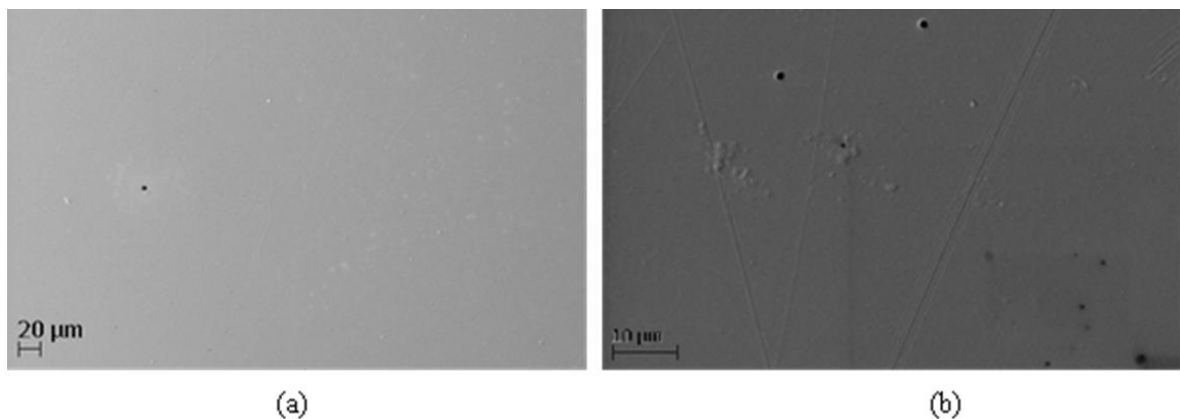
Fonte: A autoria própria

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens por microscopia eletrônica de varredura foram feitas com o intuito de se avaliar a dispersão e a interação dos nanotubos de carbono na resina benzoxazina, para melhor compreender os resultados apresentados pelas técnicas de TGA, DSC e DMA. As Figuras 39 a 42 mostram imagens dos compósitos nanoestruturados de Benzoxazina/NTC a concentração de 0,0; 0,1; 0,5 e 1,0% (m/m) respectivamente, com ampliações de 300x e 5000x.

Inicialmente foram feitos testes a baixo vácuo e a baixa voltagem, porém as amostras degradaram com a incidência do feixe de elétrons mesmo a 2 kV ou não foi possível obter imagens de boa qualidade e nitidez a 1 kV. Dessa forma, duas alternativas poderiam ser escolhidas para contornar este problema: deposição de ouro por plasma ou redução da temperatura. A primeira opção foi escolhida por facilidade, já que a redução de temperatura possui um comportamento exponencial e seria necessário abaixá-la por tentativa e erro.

Figura 39 Micrografias da resina benzoxazina pura com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.

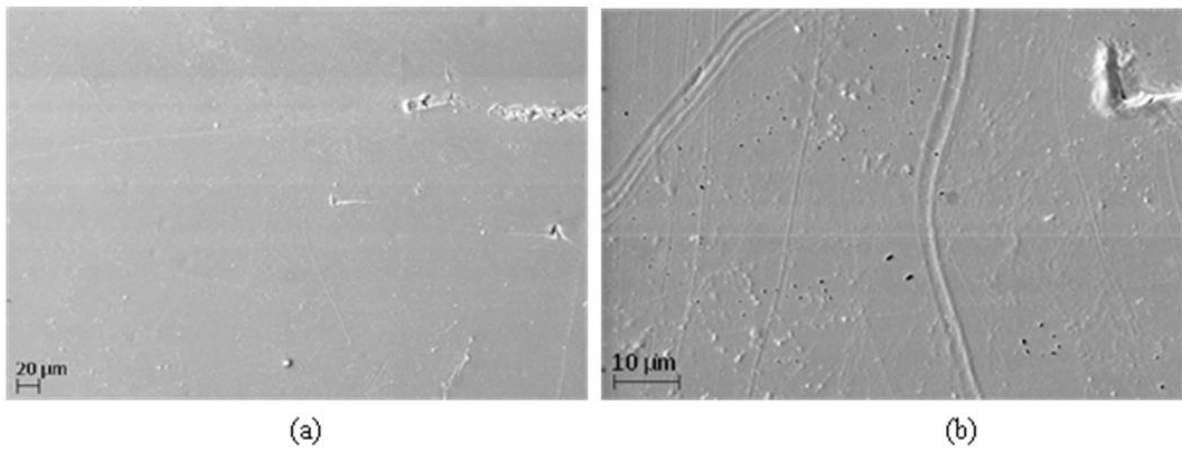


Fonte: Autoria própria.

A Figura 39 representa imagens da resina benzoxazina pura. Através dela é possível notar presença de pequenas impurezas e vazios, ilustrados por pontos brancos e pretos, respectivamente, que são mais realçados à ampliação de 3000x.

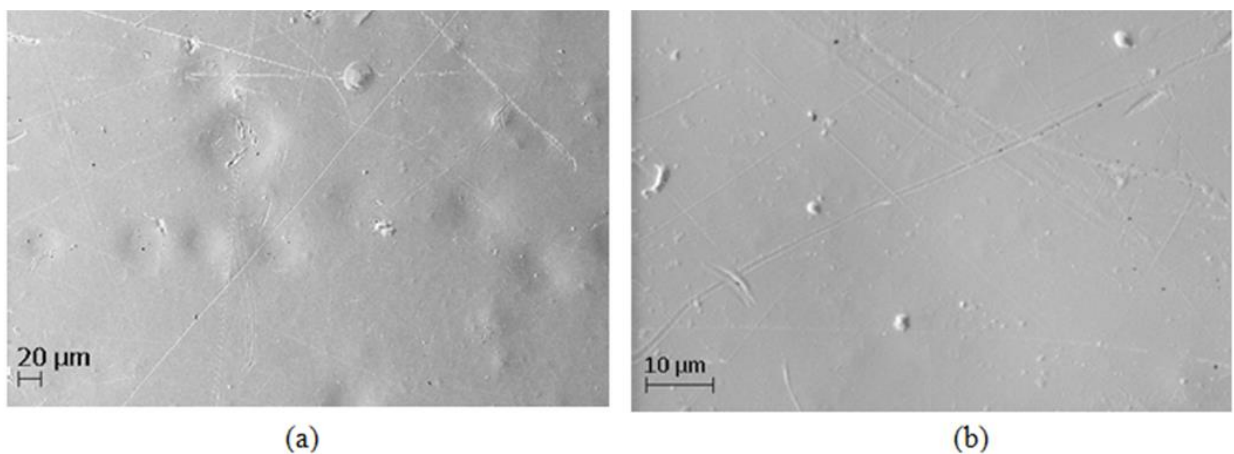
A partir da Figura 40 até a Figura 42 já é possível notar nas imagens uma maior quantidade de pontos brancos, que representam os NTC dispersos na matriz. As imagens revelam uma melhor dispersão dos NTC a uma concentração de 0,1%, já que a partir das imagens 41(b) e 42(b) são visíveis aglomerações dos NTC na matriz.

Figura 40 Micrografias dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC 0,1% em massa de NTC com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.



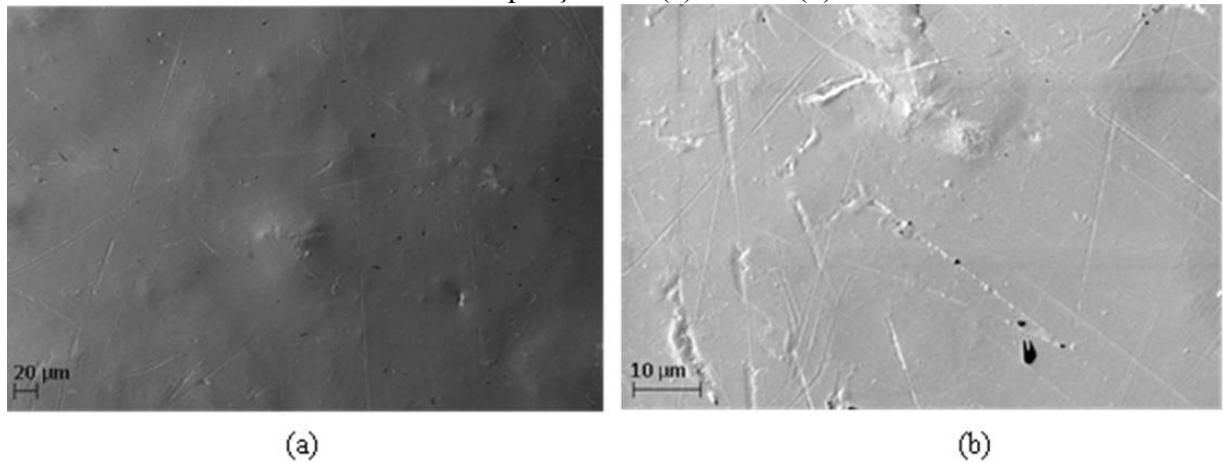
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 Micrografias dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC 0,5% em massa de NTC com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.



Fonte: Autoria própria.

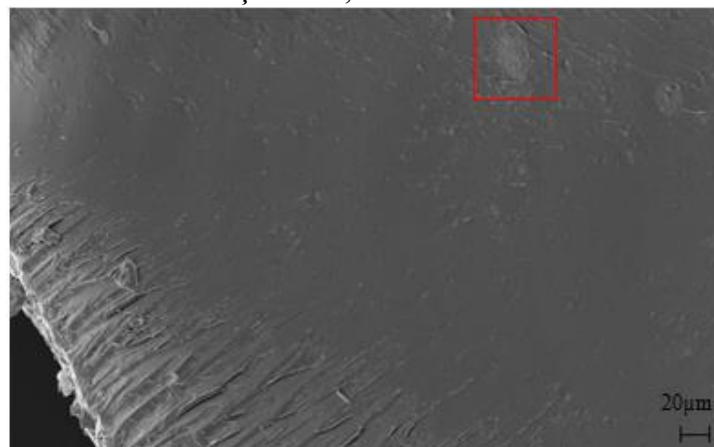
Figura 42 Micrografias dos compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC 1,0% em massa de NTC com ampliações de (a) 500x e (b) 3000x.



Fonte: Autoria própria.

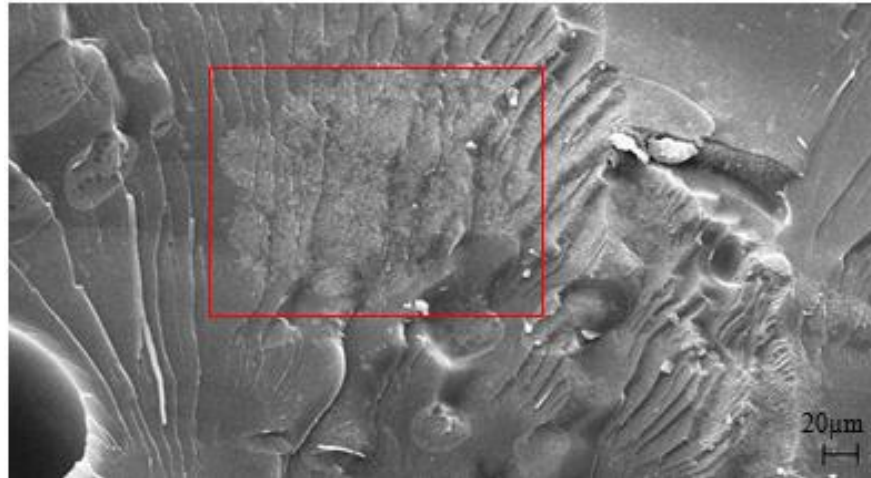
As Figuras 43 e 47 mostram as fotomicrografias dos compósitos benzoxazina a concentrações de 0,1% e 1,0% NTC em massa, respectivamente, a uma ampliação de 500x. É possível notar que a fratura da matriz polimérica é na forma de escarpas, que são recobertas de NTC na forma de pequenas fibras e distribuídas homogeneamente sobre ela, sendo evidenciadas pelo contorno vermelho. Estes resultados são coerentes com outros já apresentados em algumas literaturas (PEREIRA, 2011; KALEEMULLAH, 2011). Não se conseguiu obter, no entanto, fotomicrografias razoáveis do compósito de concentração de 0,5% de NCT em massa para efeito de comparação.

Figura 43 Fotomicrografia à ampliação de 500x da fratura do compósito benzoxazina/NTC a concentração de 0,1% em massa.



Fonte: Autoria própria.

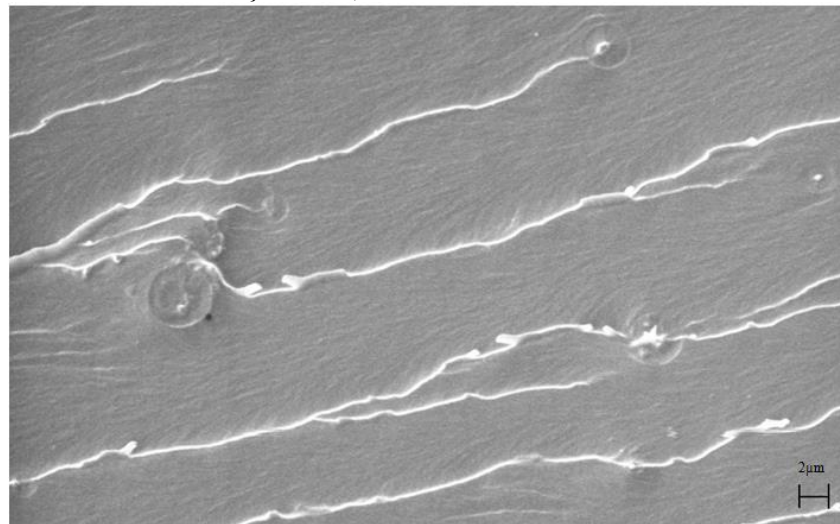
Figura 44 Fotomicrografia à ampliação de 500x da fratura do compósito benzoxazina/NTC a concentração de 1,0% em massa.



Fonte: Autoria própria.

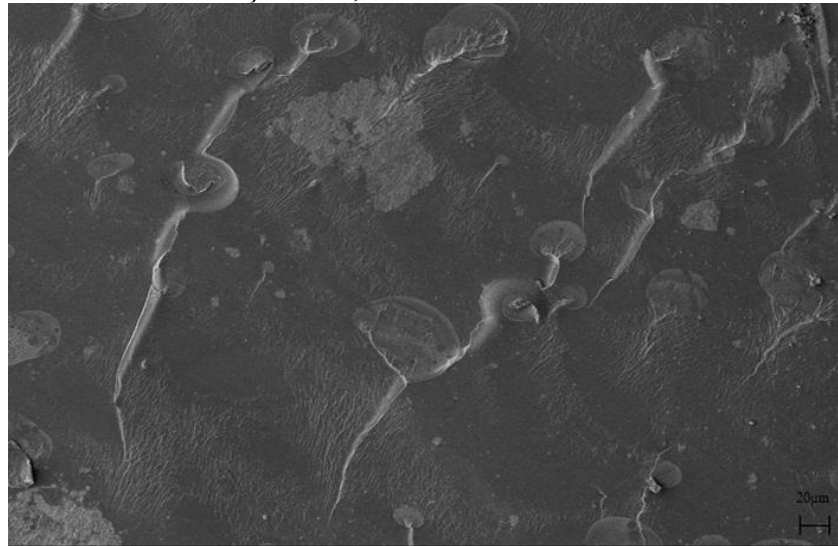
Pelas Figuras 43 e 44, observam-se regiões que as fraturas têm início nas aglomerações de NTC e que elas tendem a se propagar na direção de outras. A Figura 47 mostra a ampliação de uma destas aglomerações, onde é possível observar a tendência de emaranhamento dos NTC, devido não só as forças de van der Waals como também a atrações entre NTC (KALEEMULLAH, 2011).

Figura 45 Fotomicrografia a ampliação de 5000x do compósito Benzoxazina/NTC a concentração de 0,1% em massa de NTC.



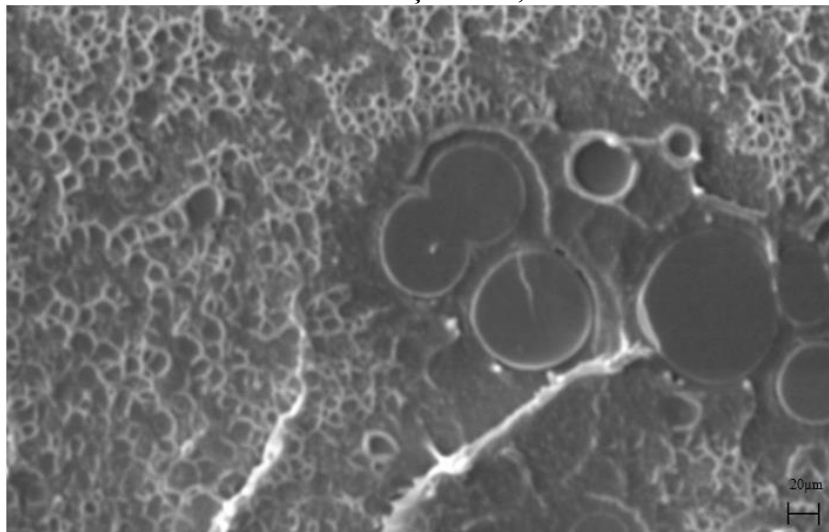
Fonte: Autoria própria.

Figura 46 Fotomicrografia a ampliação de 500x do compósito Benzoxazina/NTC a concentração de 1,0% em massa de NTC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 47 Ampliação de 12000x de uma aglomeração de NTC do compósito Benzoxazina/NTC a concentração de 1,0% em massa de NTC.



Fonte: Autoria própria.

A metodologia pode ter sido fator influente para os resultados obtidos. A dispersão mecânica realizada tanto pela sonificação em banho termostático como também manualmente, provocou inicialmente uma dispersão dos NTC, porém pode ter sido responsável por uma fragmentação dos NTC. Há relatos na literatura (KALLEMULLAH, 2011; LU et al., 1996) que sugerem que a ruptura de NTC pode acarretar piora nas propriedades elétricas e mecânicas, o que poderia explicar alguns dos valores de c_p encontrados a 80 °C para concentração de 1,0% em massa de NCT serem maiores do que o da resina pura. Esta hipótese, no entanto, precisa ser verificada através da caracterização dos NTC utilizados.

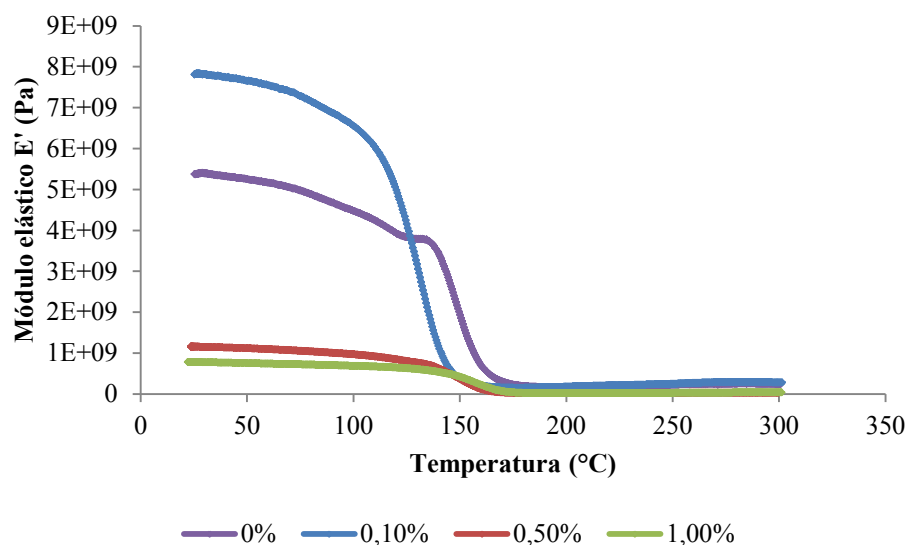
Além disso, o menor tempo de sonificação encontrado na literatura (YANG et al., 2008; CHEN et al., 2006) foi de 1 hora para o compósito Benzoxazina/NTC, sendo muito superior ao utilizado na metodologia adotada (4 min). Dessa forma, faz-se necessário estudar a apropriação não só da duração da dispersão por sonificação, como também a sua intensidade.

4.5 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

4.5.1 Análise Dinâmica Mecânica dos Compósitos Benzoxazina/NTC não funcionalizados

As curvas obtidas por DMA para a resina benzoxazina pura e seus compósitos nanoestruturados a concentrações de 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NCT não funcionalizados são ilustrados pelas Figuras 48, 49 e 50.

Figura 48 Curvas do módulo de elasticidade da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC não funcionalizados.



Fonte: Autoria própria.

Esperava-se que o acréscimo de NTC na matriz polimérica pudesse aumentar a rigidez do material, sendo possível observar essa alteração através do aumento nos valores do módulo elástico E' conforme o aumento da concentração do reforço. No entanto, através da Tabela 11, que apresenta valores do módulo de elasticidade E' à temperatura de 50°C, e da Figura 48 nota-se que essa situação ocorre apenas à concentração de 0,1%. Para valores superiores a essa concentração, observou-se uma redução nos valores de E' , o que pode representar

possíveis formações de defeitos ocasionados pela agregação de NTC no interior da matriz polimérica (CHEN, XU, YU, 2006; PEREIRA, 2011).

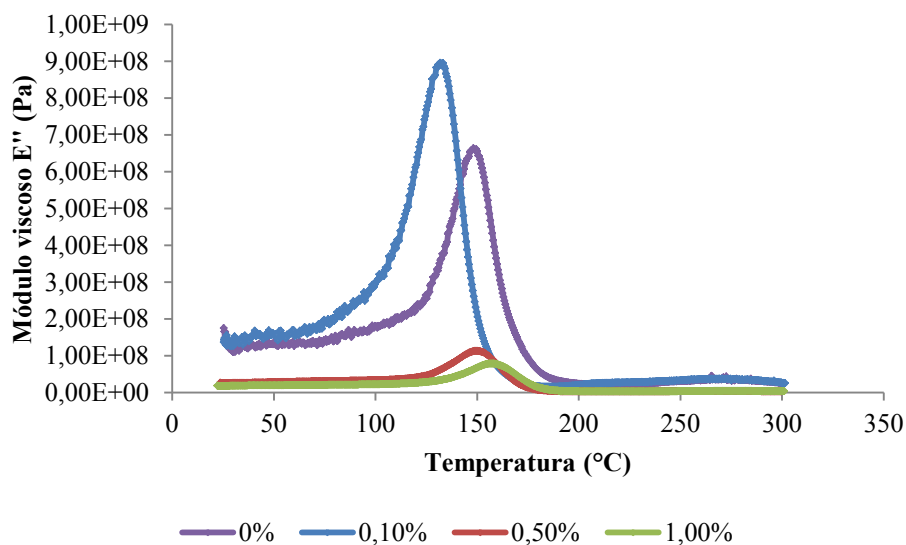
Tabela 11 Valores de módulo de elasticidade (E') a 50°C obtidos por DMA para a resina benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados de NTC.

% NTC	Módulo de Elasticidade E' (GPa)
0	5,24
0,1	7,65
0,5	1,11
1,0	0,75

Fonte: Autoria própria.

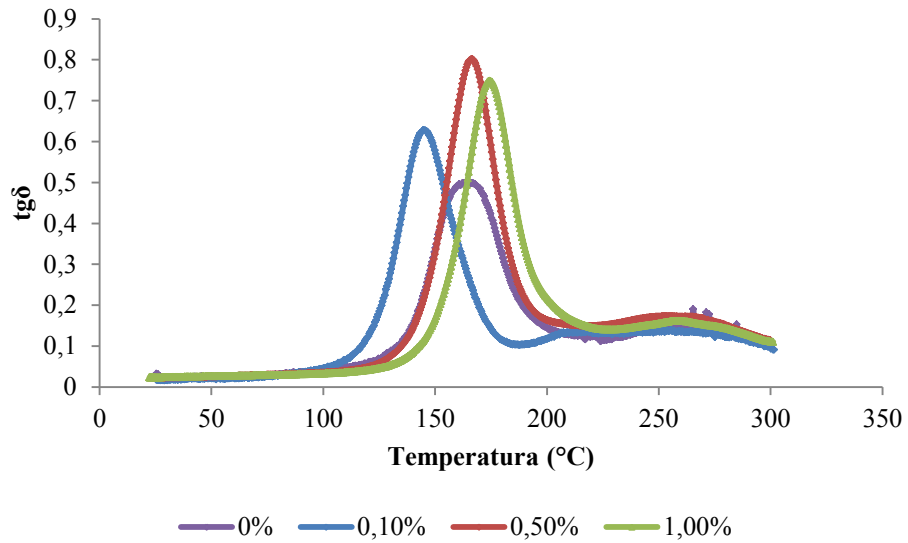
A literatura (CHUNG, XIU, YU, 2006) apresenta valores de módulo de elasticidade iguais a 1,09 GPa e 3,11 GPa para a resina pura e para o compósito nanoestruturado à concentração de 1,0% (m/m), respectivamente, à temperatura de 50°C. Pode-se observar que esses valores são bastante próximos aos apresentados na Tabela 11 (5,24 GPa e 0,75 GPa, respectivamente), mostrando que os resultados apresentados foram mais coerentes com o trabalho de Chung e seus colaboradores do que o de Pereira, embora a metodologia utilizada tenha sido a mesma do que no último caso, mostrando uma possível influência da preparação dos compósitos nanoestruturados.

Figura 49 Curvas do módulo viscoso da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC não funcionalizados.



Fonte: Autoria própria.

Figura 50 Curvas da tangente de perda da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%, 0,5% e 1,0% em massa de NTC não funcionalizados.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 12 mostra os valores de transição vítrea da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a concentrações de 0,1%, 0,5% e 1,0% em massa de NTC obtidos por DMA através de 3 metodologias: a) queda do pico E' , b) pico em E'' e c) pico em $\tan \delta$. De acordo com o fabricante a T_g da resina benzoxazina encontra-se em 160 - 267°C (BOLETIM TÉCNICO HENKEL, 2010), mostrando que o método pelo pico de $\tan \delta$ é o único que possui valores dentro deste intervalo, sendo que os demais métodos apresentam valores inferiores.

Tabela 12 Valores de transição vítrea da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%, 0,5% e 1,0% em massa de NTC obtidos por DMA pelos diferentes métodos disponíveis.

Teor de NTC (%)	T_g (°C)		
	Pelo “onset” de E'	Pelo pico de E''	Pelo pico de $\tan \delta$
0	143	148	163
0,1	132	125	145
0,5	145	150	166
1,0	152	157	174

Fonte: Autoria própria.

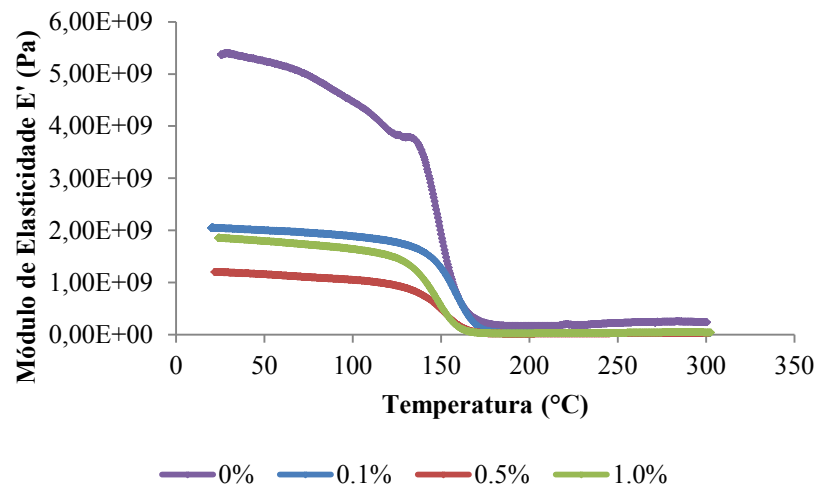
Além disso, para todos os métodos a adição de NTC provocou aumento dos valores da T_g exceto para a concentração de 0,1% em massa de NTC, o que indica que a introdução do reforço pode aumentar a densidade de reticulação, provocando um aumento no módulo de

elasticidade (CANEVAROLO et AL., 2005). No entanto, a variação da T_g é pequena e, portanto, não altera significativamente a temperatura de trabalho do compósito.

4.5.2 Análise Dinâmica Mecânica dos Compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados

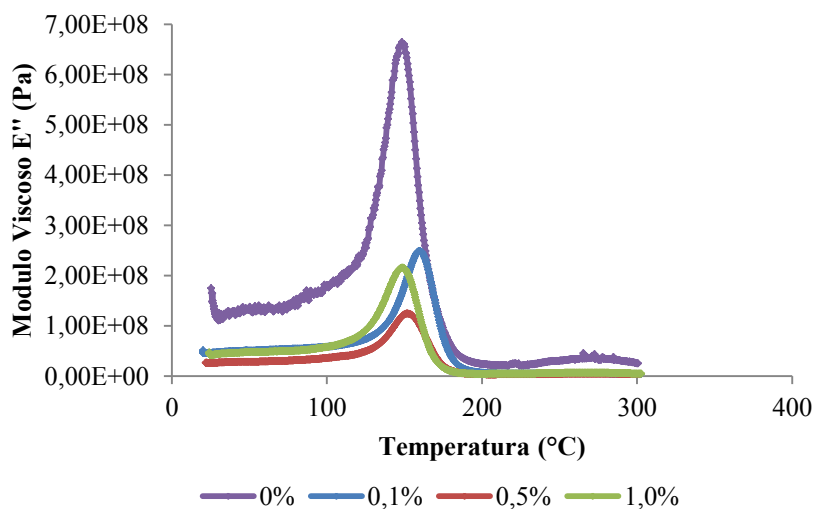
As curvas obtidas por DMA para a resina benzoxazina pura e seus compósitos nanoestruturados a concentrações de 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NCT funcionalizados são ilustrados pelas Figuras 51, 52 e 53.

Figura 51 Curvas do módulo de elasticidade da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC funcionalizados.



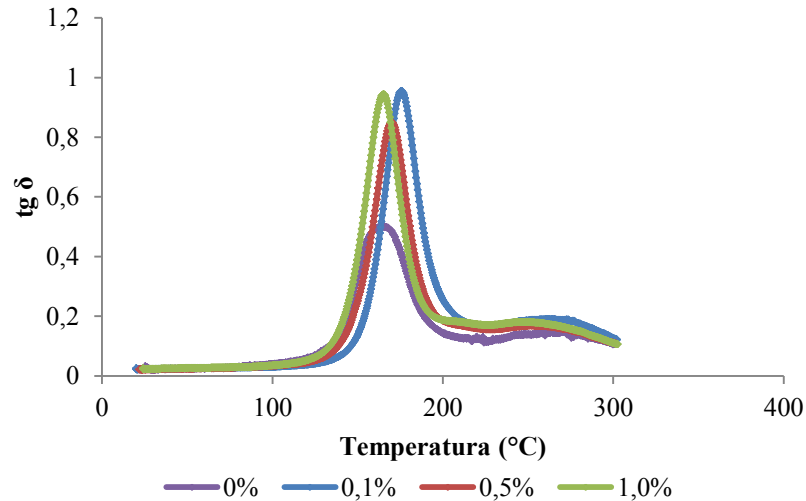
Fonte: Autoria própria.

Figura 52 Curvas do módulo viscoso da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%; 0,5% e 1,0% em massa de NTC funcionalizados.



Fonte: Autoria própria.

Figura 53 Curvas da tangente de perda da resina benzoxazina pura e de seus compósitos nanoestruturados a 0,1%, 0,5% e 1,0% em massa de NTC funcionalizados.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 13 apresenta valores de módulo de elasticidade para os compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados a 50°C. Através dele, é possível observar uma redução no módulo de elasticidade para concentrações de 0,1% e 0,5% em massa, possivelmente ocasionadas ainda devido à formação de defeitos gerados pela aglomeração de NTC na matriz.

No entanto, pode-se observar que mesmo assim houve um aumento mais significativo do módulo de elasticidade do compósito com NTC funcionalizados em relação aos não funcionalizados para a concentração de 1,0%, que passou de 0,75 GPa para 5,24 GPa.

Tabela 13 Comparação entre os módulos elásticos para os compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados a 50°C.

Concentração (%)		0	0,1	0,5	1,0
Módulo de	Não				
Elasticidade	Funcionalizado	5,24	7,65	1,11	0,75
(GPa)	Funcionalizado		2,0	1,16	5,24

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 14, por sua vez, mostra a comparação dos valores de temperatura de transição vítrea para os compósitos Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados, utilizando os métodos de queda do pico de E' , pelo pico E'' e pelo pico da $tg \delta$. Através dela

pode-se notar que houve um aumento da Tg apenas para as concentrações de 0,1% e 0,5% em massa, porém esse aumento não foi significativo para mudar a temperatura de trabalho do compósito.

Tabela 14 Comparação das temperaturas de transição vítrea para compósitos nanoestruturados Benzoxazina/NTC funcionalizados e não funcionalizados.

Tg (°C)	E'		E''		tg δ	
Concentração (%)	NF	F	NF	F	NF	F
0		143		148		163
0,1	132	134	125	160	145	176
0,5	145	147	150	152	166	170
1,0	152	144	157	149	174	165

*NF – não funcionalizados, F – funcionalizados.

Fonte: Autoria própria.

CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

O método de Ozawa-Wall-Flynn mostrou-se adequado para o estudo da cinética de degradação do compósito Benzoxazina/NTC e posterior análise da influência da introdução de NTC no compósito estudado.

A literatura vem apresentando resultados positivos à introdução de NTC quando se trata de propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados apresentados neste trabalho, no entanto, mostram-se parcialmente coerentes aos apresentados pela literatura: esperava-se que a introdução de NTC melhorasse as propriedades térmicas do compósito e que sua funcionalização intensificasse o resultado positivo.

Através do método O-W-F foi possível observar que a introdução de NTC não funcionalizados apresentou melhoras significativas no tempo de vida do material, tanto à baixa (25°C) quanto à alta (200°C) temperatura de operação, chegando a valores de ordem 10^3 e 10^6 , respectivamente. Para os compósitos com NTC funcionalizados, observou-se uma redução da estabilidade térmica para compósitos de concentração 0,5% e 1,0% em massa operando a ambas temperaturas e, para concentração de 0,1%, não houve alteração significativa do tempo de meia vida.

Os resultados de FTIR mostram que a funcionalização dos NTC foi feita de forma eficaz, identificando grupos funcionais formados durante o processo. Portanto, a razão pela qual não houve melhora nas propriedades térmicas dos compósitos deve estar associada ao modo de dispersão dos NTC na matriz, que não produz a interação esperada entre matriz e reforço.

Este indício se torna maior ao observar as imagens de MEV, quando é possível notar a presença de aglomerações de NTC para todos os casos estudados. Estas aglomerações, inclusive, tornam-se pontos iniciais de formação e propagação de fratura.

O cálculo do calor específico permitiu, também, verificar a má dispersão dos NTC na matriz, pois foram encontrados tanto valores próximos ao da resina pura (3 – 4 J/g°C) para uma mesma concentração de NTC, quanto valores reduzidos (próximos a 1,5 J/g°C), indicando que em algumas corridas de DSC a amostra continha apenas resina e em outras, continha NTC. Para concentração de 1,0% obteve-se um resultado superior (próximo a 4,5 J/g°C), que pode indicar que a intensidade de sonificação talvez tenha sido superior à

necessária para realizar a dispersão, ocasionando a fragmentação dos NTC e consequentemente, piorando as propriedades térmicas e mecânicas deste compósito.

Os resultados de DMA foram condizentes com o restante dos resultados, pois apresenta redução do módulo de elasticidade para todos os casos estudados com exceção da concentração de 0,1% NTC não funcionalizado. Módulos de elasticidade inferiores ao da resina pura (5,24 GPa) indicam possível formação de agregados de NTC na matriz, resultando na formação de defeitos no interior da mesma.

Dessa forma, a partir deste trabalho, é possível concluir que a introdução de NTC na resina benzoxazina pode melhorar as propriedades térmicas deste compósito. No entanto, mostra-se necessário um estudo aprofundado do tempo e da intensidade de sonificação para realizar a dispersão de NTC na matriz de forma adequada, evitando formação de agregados.

5.2 PUBLICAÇÕES GERADAS COM O PRESENTE TRABALHO

UNTEM, F.O.; BANDEIRA, C.F.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, M.C.; COSTA, M.L. Benzoxazine degradation kinetic. 1st Brazilian Conference on Composite Materials(BCCM1), Natal, RN. Julho, 2012.

UNTEM, F.O.; BANDEIRA, C.F.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, M.C.; COSTA, M.L. Cinética de degradação de compósitos nanoestruturados de benzoxazina / nanotubo de carbono. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBCIMAT), Joinville, SC. Novembro, 2012.

UNTEM, F.O.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, M.C.; COSTA, M.L. Benzoxazine resin/carbono nanotube nanostructured composite's degradation kinetic. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. v.13, p. 1-6, 2013.

UNTEM, F.O.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. Evaluation of heat capacity of benzoxazine/CNT nanocomposites with aerospace application. 19th International Vacuum Congress (IVC-19), Paris, França. Setembro, 2013.

REFERÊNCIAS

- AGAG, T.; TAKEICHI, T. High-molecular- weight AB-Type benzoxazine as new precursor for high-performance thermosets. **Journal of Polymer Science**, v. 45, p. 1878-1888, 2006.
- ASTM-E1269-05. **Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken, 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.
- AWASTHI, K.; SRIVASTAVA, A.; SRIVASTAVA, O. N. Synthesis of carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 1616-1636, 2005.
- BOTELHO, E. C. Estudo Reológico de Resinas Fenólicas e Furfurílica na Obtenção de Materiais Carbonosos. São José dos Campos, 1998. 186 f. Dissertação (Mestrado em Ciências- Física de Plasmas) - CTA/ITA.
- BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. O uso de compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.10. n.2. Abril/Jun. 2000.
- CANEVAROLO JUNIOR, V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, São Paulo, Artliber, 2005.
- CARPIO, D.C.F. del. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. Dissertação de Mestrado. PUC Rio – Pontifícia Universidade Católica – 2009.
- CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**. v.28, n.2, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000200017>. Acesso em: 03 fev. 2013.
- CHEN, Q.; XU, R.; YU, D. Multiwalled carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites:Preparation, characterization and properties. **Polymer**, v. 47, p. 7711-7719, 2006.

CHERNYKH, A.; AGAG, T.; ISHIDA, H. Synthesis of linear polymer containing benzoxazine moieties in the chain with high molecular design versatility via click reaction. **Polymer**, v.50, p. 382-390, 2009.

CHUN, K.-Y.; CHOI, S. K.; KANG, H. J.; PARK, C. Y.; LEE, C. J. Highly dispersed multi-walled carbon nanotubes in ethanol using potassium doping. **Carbon**, v. 44, p. 1491-1495, 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.

COSTA, M. L. **Curso de Análise Térmica**: anotações de aula, UNESP/FEG, Guaratinguetá, 2010.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. Estabelecimento de Ciclo de Cura de Pré-impregnados Aeronáuticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, nº 3, p. 224-231, 2005.

COSTA, M.L. Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica, Dissertação de Mestrado, ITA, São José dos Campos, p.142, Brasil, 1998.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Ed: EdiPUCRS, Rio Grande do Sul, 2007.

FERRARI, V. M. Estudo da cura de pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas DSC e DMTA . f 190.2005, Dissertação de Doutorado, ITA, São José dos Campos 2005.

FIEDLER, B.; GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H. G.; NOLTE, M. C. M.; SCHULTE, K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 3115-3125, 2006.

GOSH, N.N; KISKAN.B; YAGCI.Y. Polybenzoxazines- New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. **Progress in Polymer Science**. v.32. p. 1344-1391, 2007.

HAIK, C.C. Influência do ciclo de cura da resina fenólica nos testes de inflamabilidade, densidade e emissão de calor. 1995. 96 f. Tese de Mestrado- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IONASHIRO, M. Giolito. Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial. Ed. Giz Editorial, 2004.

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. **Polymer**, v. 37, p. 4487-4495, 1996.

ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. **Journal of Polymer Science**, v. 34, p. 1019-1030, 1996.

KALEEMULLAH, M. **Mechanical and Thermal Properties of Benzoxazine Nanocomposites Containing Multiwalled Carbon Nanotubes**. Master Thesis – The Hong Kong University of Science Technology, Hong Kong, 2011.

KIM, J.Y.; KIM, S.H. Influence of multiwalled carbon nanotube on physical properties of poly (ethylene 2,6-naphthalene) nanocomposites. **J Polym Sci Part B**: 2006; 44: 1062 – 1071.

KÓNYA, Z.; VESSELENYI, I.; NIESZ, K.; KUKOVECZ, A.; DEMORTIER, A.; FONSECA, A.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z.; NAGY, J. B.; KOÓS, A.A.; OSVÁTH, Z.; KOCSONYA, A.; BIRÓ, L.P.; KIRICSI, I. Large scale production of short functionalized carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v.360, p.429-435, 2002.

KOREEDA, T. **Caracterização termoanalítica e estudo de cura de compósito de resina epóxi e mica com propriedades elétricas isolantes aplicado em máquinas hidrogeradoras**. Dissertação de Mestrado. USP – Universidade de São Paulo – 2011.

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, 2009.

LIU, L.; WAGNER, D. Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 1861-1868, 2005.

LIAO, Y.-H.; MARIETTA-TONDIN, O.; LIANG, Z.; ZHANG, C.; WANG, B. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 175-181, 2004.

LU, K.L.; LAGO, R.M.; CHEN, Y.K.; GREEN, M.L.H.; HARRIS, P.J.F.; TSANG, S.C. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. **Carbon**. v. 34, p. 814-816, 1996.

MA, P-C.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J-K Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review. **Composites: Part A** **41**, 41, p 1345-1367.

MAI, E.F. **Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2011.

MEN, X. H.; ZHANG, Z. Z.; SONG, H.J.; WANG, K.; JIANG, W. Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly(furfuryl alcohol) composites coatings. **Composites Science and Technology**. v. 68, p. 1042-1049, 2008.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, p. 5194-5205, 2006.

NAKAMURA, M.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage telechelics with benzoxazine moiety at the chain end. **Polymer**, v.50, p. 2688-2695, 2009.

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.

ORIAKHI, C. O. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. **Journal of Chemical Education**, v. 77, p. 1138-1146, 2000.

PADILHA, A.F. *Materiais de Engenharia*. Ed: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A, 2000.

PEDRONI, L. G., **Nanocompósitos Elastoméricos Baseados em MWCNTs: Preparação, Caracterização, e Aplicações**. Dissertação Mestrado Universidade estadual de Campinas, Campinas, SP, 94 f, 2009.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e dos seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PILATO, L.A.; MICHNO, M.J. **Advanced Composite Materials**. Berlin, German. Springer Verlag. 1994.19p.

REGHUNADHAN NAIR, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress in Polymer Science**, v.29, p 401-498, 2004.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono**. 2011. p. 101 Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais- UNESP- Guaratinguetá.

RONG, C.; MA, G.; ZHANG, S.; SONG, L.; CHEN, Z.; WANG, G.; AJAYAN, P. M.; Effect of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties and Crystallization behavior of poly(ether ether ketone), **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 380-386, 2010.

SANTOS, W. N. dos; FILHO, R.G. Método de fio quente na determinação de propriedades térmicas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.14, n.5, p. 354-359, 2004.

SCHAFFER, M. A. *et al.* Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions. **Macromolecular Journals**, v.2, p. 563-567, 2007

SHEN, S, B.; ISHIDA, H. Dynamic mechanical and thermal characterization of high-performance polybenzoxazines. **Journal of Polymer Science**, v. 37, p. 3257-3268, 1999.

SILVA, A.L.B.B. e; SILVA, E.O. da. Conhecendo materiais poliméricos. UFMT – Universidade Federal do Mato Grosso – 2003.

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.

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

TAIA, N.H.; YEB, M. K.; LIUB, J.H.; **Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement** , 42 (12-13), 2774-2777, 2004.

WALKER, H.R. Fundamentos de Física. Gravitação, ondas e termodinâmica. Rio de Janeiro: Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 6a ed. 2002.

WANG, Y.; ISHIDA, H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2953-2966, 2002.

YANG, L.; ZHANG, C.; PILLA, S.; GONG, S. Polybenzoxazine-core shell rubber-carbon nanotubes nanocomposites. **Composites: Part A**. v.39, p.1653-1659, 2008.

ZHU, J.; KIM, J. D.; PENG, H; MARGRAVE, J. L.; VALERY, N; KHABASHESKU, V. N; Enrique V. BARRETA, E. V.; Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled carbon nanotubes in Epoxy Composites through Funcionalization, **Nano letters**, 3(8), 1107-1113, 2003.