

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2015

BRUNO RIBEIRO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
NANOESTRUTURADOS DE POLI(SULFETO DE FENILENO)
REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO

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

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

Guaratinguetá
2015

R484o Ribeiro, Bruno
Obtenção e caracterização de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono/ Bruno Ribeiro - Guaratinguetá, 2015
159 f. : il.
Bibliografia: f. 144-159

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Coorientadora: Prof^a Dr^a Michelle Leali Costa

1. Nanotubos de carbono 2. Materiais nanoestruturados I. Título

CDU 620.1(043)

BRUNO RIBEIRO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. EDSON COCCHIERI BOTELHO
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. LUIS ROGÉRIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP/FEG


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG


Prof. Dr. LILIA MÜLLER GUERRINI
UNIFESP/Campus de São José dos Campos


Prof. Dr. LUIZ CLAUDIO PARDINI
CTA/DCTA

Janeiro/ de 2015

DADOS CURRICULARES

BRUNO RIBEIRO

NASCIMENTO 08.04.1986 – SÃO JOSÉ DOS CAMPOS / SP

FILIAÇÃO José Ivan Ribeiro
Nilcéia Maria de Lima Ribeiro

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

2009/2011 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível
de Mestrado na Universidade Estadual Paulista – Campus
de Guaratinguetá

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, por tornar este trabalho possível, proporcionando valiosas oportunidades de crescimento e aprendizado ao longo destes 9 anos.

À Prof^a. Dr^a. Michelle Leali Costa, pela participação fundamental durante todo o trabalho, sempre contribuindo com valiosas sugestões.

Ao Prof. Dr. Byron Pipes, pela oportunidade de fazer o estágio no exterior na Universidade Purdue, e aos membros do seu grupo de pesquisa, em especial a Kevin Sommer, Si Chen e Christopher Schwall.

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

Ao técnico David Meyer do Departamento de Materiais da Universidade Purdue pelos valiosos serviços prestados.

Aos meus pais Ivan e Nilcéia, a minha irmã Bárbara e ao meu primo Felipe que sempre incentivaram meus estudos.

Aos meus amigos José Rodolfo de Melo Junqueira, Marcos Machado, Naimesh Chaudhari e Cirlene Fourquet Bandeira pela amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luís Rogério de Oliveira Hein pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq pelo apoio financeiro

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

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades

- CAPES – através do processo 18910-12-2
- FAPESP – através do processo 2008/00171-8

RIBEIRO, B. **Obtenção e caracterização de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono.** 2015. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Neste trabalho, compósitos de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono (MWCNT) puros e funcionalizados foram obtidos a partir da técnica de mistura em fusão. Os compósitos nanoestruturados foram caracterizados através de ensaios elétricos, térmicos, mecânicos reológicos e morfológicos. A condutividade elétrica do PPS apresentou um aumento de 11 e 9 ordens de magnitude quando 3,0 e 4,0% em massa de MWCNT puros e funcionalizados foram incorporados na matriz polimérica, respectivamente. Além disso, os limites de percolação elétrica encontrados para esses sistemas foram de 2,1 e 3,6 m/m%, o que sugere a formação de uma rede tridimensional condutora no interior da matriz polimérica. A temperatura máxima de cristalização do PPS apresentou aumentos de 19°C e 13°C devido a incorporação dos reforços puros (p-MWCNT) e funcionalizados (f-MWCNT), respectivamente, evidenciando o efeito nucleante das nanopartículas. A análise dinâmico mecânica mostrou um aumento no módulo de armazenamento e na temperatura de transição vítrea a partir do aumento da concentração de MWCNT, com um incremento maior para o sistema p-MWCNT/PPS. A temperatura máxima de degradação do PPS aumentou 14°C e 6°C devido a incorporação de 4,0 e 2,0% em massa de p-MWCNT e f-MWCNT, respectivamente, sugerindo a formação de sistemas termicamente mais estáveis. O módulo de armazenamento (G') do PPS apresentou um aumento de 2 ordens de magnitude quando 2,0 e 3,0% em massa de MWCNT puros e funcionalizados foram considerados, com a formação de uma estrutura interconectada de nanotubos, destacando o comportamento pseudoplástico das amostras. A formação de uma rede percolada de nanotubos foi atingida para concentrações de 1,5 e 2,3, m/m% em compósitos de p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS, respectivamente. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o sistema p-MWCNT/PPS apresentou uma melhor dispersão das nanopartículas de reforço, quando comparado aos compósitos funcionalizados.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Poli(sulfeto de fenileno). Propriedades elétricas e reológicas. Análise térmica e mecânica.

RIBEIRO, B. **Preparation and characterization of carbon nanotubes reinforced poly(phenylene sulfide) composites.** 2015. 159 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

In this work, pristine and functionalized multiwalled carbon nanotubes reinforced poly (phenylene sulfide) composites were successfully obtained by melt mixing technique. The nanostructured composites were characterized by means of electrical, thermal, mechanical, rheological, and morphological methods. The electrical conductivity of neat PPS showed an increase by 11 and 9 orders of magnitude when 3.0 and 4.0 wt% of pristine MWCNT and functionalized MWCNT were incorporated in polymeric matrix, respectively. Moreover, the electrical percolation thresholds found on these systems were 2.1 and 3.6 wt%, suggesting the formation of three-dimensional conductive network within the polymeric matrix. The maximum crystallization temperature of PPS increased by about 19°C and 13°C due the incorporation of pristine (p-MWCNT) and functionalized filler (f-MWCNT), demonstrating the nucleating effect of the nanoparticles. Dynamic mechanical analysis showed an increase in storage modulus and glass transition temperature, due the incorporation of p-MWCNT and f-MWCNT in PPS matrix. However, it is worth to mention that the increment was bigger in p-MWCNT/PPS system. The maximum degradation temperature of PPS increased by about 14°C and 6°C due to the incorporation of 4,0 and 2,0 wt% of p-MWCNT and f-MWCNT, respectively, suggesting the formation of more thermally stable systems. The storage modulus (G') of neat PPS presented an increase by 2 orders of magnitude when 2.0 and 3.0 wt% of pristine MWCNT and functionalized MWCNT were considered, with the formation of an interconnected nanotube structure, indicative of 'pseudo-solid-like' behavior. Percolation networks formed when the loading levels achieve up to 1.5 and 2.3 wt% for the composites with pristine MWCNT (p-MWCNT/PPS) and functionalized MWCNT (f-MWCNT/PPS), respectively. In addition, for composites with loading levels above percolation concentration, the storage modulus appears to reach a plateau at long time scales due to the formation of percolation network. Scanning electron microscopy analysis exhibited that the p-MWCNT/PPS system showed a better dispersion of the nanoparticles than the functionalized composites.

KEYWORDS: Multiwalled carbon nanotubes. Poly (phenylene sulfide). Electrical and rheological properties. Thermal and mechanical analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fluxograma de execução da tese de doutorado.....	24
Figura 2. Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) folha de grafite; (b) SWCNT; (c) DWCNT; (d) MWCNT.....	29
Figura 3. Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor quiral C_h	30
Figura 4. Geometria para os SWCNT: (a) <i>armchair</i> ; (b) <i>zig-zag</i> ; (c) <i>quiral</i>	31
Figura 5. Reação química de obtenção do PPS a partir do p-diclorobenzeno e sulfeto de sódio.	34
Figura 6. Reação de funcionalização dos MWCNT.....	36
Figura 7. Classificação dos materiais de acordo com a condutividade elétrica.	41
Figura 8. Variação da condutividade elétrica em função da concentração de CNT na matriz polimérica.	42
Figura 9. Influência da razão de aspecto no limiar de percolação e no expoente crítico.	44
Figura 10. Relação entre a condutividade, dispersão e distribuição dos CNT em uma matriz polimérica.	45
Figura 11. Variação da taxa de cristalização em função da temperatura.	46
Figura 12. Estrutura cristalina do poli (sulfeto de fenileno).....	47
Figura 13. Linearização da curva de fração cristalizada.	48
Figura 14. Mudança de comportamento vítreo para “borrachoso” em materiais poliméricos.	54
Figura 15. Variação do volume em função do aumento da temperatura para um polímero semicristalino.....	55
Figura 16. Mecanismos de degradação térmica do poli (sulfeto de fenileno).....	58
Figura 17. Representação esquemática das distâncias entre as nanopartículas do reforço para a percolação elétrica (a) e reológica (b).	65
Figura 18. Amostras da matriz termoplástica PPS.	66

Figura 19. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos MWCNT fornecidos pela Cheap Tubes.	67
Figura 20. Configuração utilizada na obtenção dos filmes dos compósitos de MWCNT/PPS.	69
Figura 21. Obtenção do compósito nanoestruturado na forma de filme para a concentração de 8,0 m/m%.....	69
Figura 22. Condutividade elétrica em função da concentração do nanoreforço para os compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.	75
Figura 23. Condutividade elétrica em função da concentração do nanoreforço para os compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.	76
Figura 24. Variação linear do $\log \sigma$ em função do $\log \rho - \rho_C$ para os sistemas compósitos estudados.	78
Figura 25. Curvas de cristalização para os compósitos nanoestruturados de (a) p-MWCNT/PPS e (b) f-MWCNT/PPS.....	80
Figura 26. Curvas de DSC a diferentes taxas de resfriamento para o sistema p-MWCNT/PPS.....	82
Figura 27. Curvas de DSC a diferentes taxas de resfriamento para o sistema f-MWCNT/PPS.	83
Figura 28. Fração cristalizada em função do tempo para o sistema p-MWCNT/PPS.....	84
Figura 29. Fração cristalizada em função do tempo para o sistema f-MWCNT/PPS.	85
Figura 30. Curvas de Avrami para o sistema p-MWCNT/PPS.	87
Figura 31. Curvas de Avrami para o sistema p-MWCNT/PPS.	89
Figura 32. Fração cristalizada em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS.....	92
Figura 33. Fração cristalizada em função da temperatura para o sistema f-MWCNT/PPS.	93
Figura 34. Curvas de Ozawa para o sistema p-MWCNT/PPS.	94
Figura 35. Curvas de Ozawa para o sistema f-MWCNT/PPS.....	95
Figura 36. Curvas de Mo para o sistema p-MWCNT/PPS.....	98

Figura 37. Curvas de M_o para o sistema f-MWCNT/PPS.	99
Figura 38. Módulo de armazenamento em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.....	102
Figura 39. Evolução do módulo de armazenamento em função da concentração de nanoreforço para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.	103
Figura 40. Módulo de armazenamento em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.	104
Figura 41. Evolução do módulo de armazenamento em função da concentração de nanoreforço para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.....	105
Figura 42. Módulo de perda em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.....	106
Figura 43. Módulo de perda em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.	107
Figura 44. Variação de massa em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS...	109
Figura 45. Derivada da variação de massa em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS.....	111
Figura 46. Variação de massa em função da temperatura para o sistema f-MWCNT/PPS. ..	113
Figura 47. Derivada da variação de massa em função da temperatura para o sistema f-MWCNT/PPS.	114
Figura 48. Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para o sistema p-MWCNT/PPS.....	115
Figura 49. Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para o sistema f-MWCNT/PPS.	116
Figura 50. Energia de ativação em função do grau de conversão para os compósitos p-MWCNT/PPS (a) e f-MWCNT/PPS (b).	118
Figura 51. Tempo de meia vida em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS (a) e f-MWCNT/PPS (b).	120
Figura 52. Viscosidade complexa em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS (a) e f-MWCNT/PPS (b).	122

Figura 53. Influência da funcionalização na viscosidade complexa em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.....	123
Figure 54. Módulo de armazenamento (a) e perda (b) em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.....	124
Figura 55. Módulo de armazenamento (a) e perda (b) em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.	125
Figura 56. Influência da funcionalização no módulo de armazenamento em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.	126
Figura 57. Módulo de armazenamento em função da concentração do nanoreforço para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.....	128
Figura 58. Variação linear do $\log G'$ em função do $\log m-m_c$ para os sistemas compósitos estudados a 0,1 rad/s.	130
Figura 59. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.....	132
Figura 60. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 2,0% em massa de CNT.....	132
Figura 61. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.....	133
Figura 62. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (5000x).....	133
Figura 63. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (30000X).....	134
Figura 64. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.....	135
Figura 65. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 2,0% em massa de CNT.....	135
Figura 66. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.....	136

Figura 67. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (5000x).....	136
Figura 68. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (30000x).....	137
Figura 69. Imagem de MET do compósito p-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.....	139
Figura 70. Imagem de MET do compósito p-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.....	139
Figura 71. Imagem de MET do compósito f-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.	140
Figura 72. Imagem de MET do compósito f-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades do Poli (sulfeto de fenileno).....	35
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos métodos de funcionalização dos CNT.....	38
Tabela 3. Principais propriedades dos MWCNT utilizados neste trabalho.....	67
Tabela 4. Valores de condutividade elétrica para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.	77
Tabela 5. Parâmetros elétricos obtidos para os sistemas compósitos estudados.	78
Tabela 6. Parâmetros de cristalização para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS a taxa de resfriamento de 10°C/min.	81
Tabela 7. Tempo de meia vida e parâmetros cinéticos de Avrami obtidos para o sistema p-MWCNT/PPS.....	88
Tabela 8. Tempo de meia vida e parâmetros cinéticos de Avrami obtidos para o sistema f-MWCNT/PPS.	90
Tabela 9. Parâmetros cinéticos de Ozawa obtidos para o sistema p-MWCNT/PPS (esquerda) e f-MWCNT/PPS (direita).....	96
Tabela 10. Parâmetros cinéticos de Mo obtidos para o sistema p-MWCNT/PPS (esquerda) e f-MWCNT/PPS (direita).....	100
Tabela 11. Atividade nucleante e energia de ativação para o PPS e seus compósitos nanoestruturados.	101
Tabela 12. Temperatura de transição vítrea para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.	107
Tabela 13. Temperatura máxima de degradação e % residual para o PPS e seus compósitos nanoestruturados a taxa de aquecimento de 10°C/min.	112
Tabela 14. Energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos a partir do método O-W-F para o PPS e seus compósitos nanoestruturados.	119
Tabela 15. Dependência dos módulos de armazenamento e perda em relação a frequência para compósitos de p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS.	127
Tabela 16. Parâmetros elétricos obtidos para os sistemas compósitos estudados.	130

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	19
1.1 APRESENTAÇÃO.....	19
1.1.1. <i>Reforços Seleccionados</i>	20
1.1.2. <i>Matrizes seleccionadas</i>	21
1.2 MOTIVAÇÃO	22
1.3 OBJETIVO	22
1.4 <i>Apresentação do Trabalho</i>	22
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 INTRODUÇÃO	25
2.2. COMPÓSITOS DE PPS REFORÇADOS COM CNT	26
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO	28
2.3.1 <i>Relação estrutura/propriedades</i>	32
2.4 POLI(SULFETO DE FENILENO).....	33
2.5.1 <i>Funcionalização covalente</i>	35
2.5.2 <i>Funcionalização não-covalente</i>	37
2.6 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO	38
2.6.1 <i>Mistura em solução</i>	38
2.6.2 <i>Mistura em fusão</i>	39
2.6.3 <i>Polimerização in situ</i>	40
2.6 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS	40
2.6.1 <i>Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade</i>	40
2.6.2 <i>Limite de Percolação Elétrica</i>	41
2.7 CRISTALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS.....	45
2.7.1 <i>Cristalinidade dos materiais poliméricos</i>	45
2.7.2 <i>Estrutura cristalina do poli (sulfeto de fenileno)</i>	46
2.7.3 <i>Teorias de cristalização</i>	47
2.7.4 <i>Modelos teóricos de análise: atividade nucleante e cálculo da energia de ativação pelo método de Kissinger</i>	50
2.7.5 <i>Cinética de cristalização sob condições dinâmicas de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono</i>	52

2.8	COMPORTAMENTO DINÂMICO MECÂNICO	53
2.8.1	<i>Temperatura de transição vítrea</i>	53
2.8.2	<i>Comportamento dinâmico mecânico de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono.....</i>	56
2.9	DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS NANOESTRUTURADOS.....	56
2.9.1	<i>Degradação de materiais poliméricos.....</i>	56
2.9.2	<i>Degradação térmica do poli (sulfeto de fenileno).....</i>	57
2.9.3	<i>Estudo da cinética de degradação térmica através da análise termogravimétrica .</i>	58
2.9.4	<i>Método Ozawa -Wall- Flynn (O-W-F).....</i>	60
2.9.5	<i>Degradação térmica de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono.....</i>	62
2.10	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS	62
2.10.1	<i>Considerações gerais.....</i>	62
2.10.2	<i>Reologia aplicada a compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono</i>	63
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....		66
3.1	MATERIAIS	66
3.2	OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLI (SULFETO DE FENILENO) REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO	67
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLI(SULFETO DE FENILENO) REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	69
3.3.1	<i>Caracterização elétrica</i>	70
3.3.2	<i>Caracterização por análises térmicas</i>	70
3.3.3	<i>Caracterização por análises reológicas</i>	72
3.3.4	<i>Caracterização Morfológica.....</i>	72
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES		74
4.1	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLI (SULFETO DE FENILENO) REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	74
4.2	CRISTALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLI (SULFETO DE FENILENO) REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO	79
4.2.1	<i>Avaliação da cinética de cristalização dinâmica das amostras pelo modelo de Avrami.....</i>	86

4.2.2 Avaliação da cinética de cristalização dinâmica das amostras pelo modelo de Ozawa	91
4.2.3 Avaliação da cinética de cristalização dinâmica das amostras pelo modelo de Mo97	
4.2.4 Atividade nucleante e energia de ativação de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono.....	100
4.3 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLI(SULFETO DE FENILENO) REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	101
4.4 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLI (SULFETO DE FENILENO) REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	108
4.5 ANÁLISE REOLÓGICA DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE POLI(SULFETO DE FENILENO) REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	121
4.6 AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO E MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS DE MWCNT/PPS...	131
4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	131
4.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão	138
CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	141
5.1 CONCLUSÕES	141
5.2 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA.....	142
5.2.1 Trabalhos submetidos a periódicos	142
5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	143
CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Ao longo das últimas décadas, a nanotecnologia tem sido um dos principais ramos de pesquisa, desenvolvimento e inovação na comunidade científica. Com o objetivo de atingir o tão desejado controle a nível atômico e molecular sobre os processos de fabricação, o mercado de produtos que incorpora nanotecnologias (incluindo semicondutores e eletrônicos) atingiu US\$ 693 bilhões em 2012, devendo alcançar aproximadamente US\$ 2,95 trilhões em 2015 (CHAVES, 2002; VOGT, 2002)

A definição para a palavra nanotecnologia pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Devido à alta demanda para criação de materiais multifuncionais de alta qualidade para o uso em diversos campos de aplicação, um grande esforço científico vem sendo realizado com o intuito de formular e preparar os chamados materiais nanoestruturados. Dentre estes classificam-se as nanopartículas, os nanocristais, os nanofios, as nanofitas, os nanotubos e os compósitos nanoestruturados (PEREIRA, 2003; KHAN et al., 2013).

Compósitos poliméricos nanoestruturados constituem uma classe formada por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica encontra-se dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica (PAIVA et al., 2006). A inserção de partículas em escala nanométrica em matrizes poliméricas possibilita a esses materiais a obtenção de propriedades como baixa densidade, alta resistência mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica, etc, direcionando suas aplicações a diversos setores industriais, tais como: espacial, aeronáutico, nuclear, médico, automobilístico, esportivo, eletrônico, químico e siderúrgico. No entanto, o grande desafio na produção de tais nanoestruturas encontra-se relacionado à otimização da interface entre matriz (polímero) e reforço (partículas nanométricas) (FARAHANI et al., 2012; MA et al., 2010; SUN et al., 2010; TANG et al., 2012). Dentro deste conceito, a busca nos dias de hoje encontra-se na descoberta de métodos de preparação, caracterização e manipulação dessas nanoestruturas para um uso específico, como no caso da nanotecnologia associada aos materiais compósitos. Um dos nanomateriais mais visados para o uso imediato, associados aos compósitos poliméricos, são os nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono tem atraído grande interesse da comunidade científica, desde que foram descobertos por Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991). Propriedades tais como elevada

resistência mecânica e excelente condutividade elétrica e térmica, faz desse material um potencial candidato a nanoreforço na preparação de compósitos poliméricos nanoestruturados. Por outro lado, uma das principais limitações para o uso em grande escala dessas nanoestruturas está no elevado custo dos nanotubos de carbono, quando comparado ao valor da matriz polimérica ou mesmo a outros tipos de reforços (ABBASI et al., 2010; DÍEZ-PASCUAL, ANA M. et al., 2010a; CHIU; KAO, 2012).

Embora venha sendo um dos grandes alvos da comunidade acadêmica com mais de 2000 publicações no ano de 2010 (MA; KIM, 2011), o número de aplicações industriais relacionados a compósitos nanoestruturados reforçados com nanotubos de carbono ainda é pequeno. Aplicações visando o comportamento termomecânico e a condutividade elétrica dessas nanoestruturas apresentam grande visibilidade industrial, ao passo que, a otimização do processo de dispersão dos nanotubos na matriz polimérica é um dos grandes desafios para produção em larga escala dos materiais nanoestruturados (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012; LIU et al., 2007; VIDHATE et al., 2012).

Diante disto se faz necessário o entendimento e controle das variáveis que afetam o produto final, sendo necessário um estudo aprofundado para a otimização do processo de fabricação e caracterização do material, proporcionando aos compósitos nanoestruturados uma maior visibilidade industrial. O desenvolvimento do presente trabalho contou, principalmente, com as infraestruturas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá, da Divisão de Materiais do IAE/CTA e do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Purdue (EUA).

1.1.1. Reforços Selecionados

Os nanotubos de carbono (CNT) foram observados pela primeira vez, por Sumio Iijima em 1991, durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados em um equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos e o primeiro trabalho experimental relacionado à adição de nanotubos de carbono, como reforço em matrizes poliméricas, foi publicado por Ajayan em 1994 (AJAYAN et al., 1994; IJIMA, 1991). Os resultados demonstraram a possibilidade de estudar comportamento reológico do compósito utilizando reforços em escala nanométrica e o fato de os nanotubos não quebrarem após o processo de corte sugeriu que os mesmos apresentam excelentes propriedades mecânicas. Desde então, diversos trabalhos a respeito da introdução de nanotubos de carbono como reforços avançados vêm sendo apresentados. Alguns estudos sugerem um aumento no módulo

de elasticidade, na tenacidade à fratura e nos desempenhos elétrico e térmico do compósito, mesmo quando utilizada baixa concentração de nanotubos de carbono (abaixo de 1% em massa) mostrando, portanto, um grande potencial de utilização de nanotubos como componente de reforço (ZHANG, 2004). Em comparação às fibras de carbono, os CNT apresentam algumas vantagens, pois podem ser dobrados e torcidos sem que haja rompimento dos seus componentes (BOTELHO, 2011; DAI; MAU, 2001; BOTELHO, 2011). Essa união de propriedades, aliada aos excelentes desempenhos mecânico, elétrico e térmico, faz desse material um potencial candidato a ser utilizado como reforço em compósitos poliméricos nanoestruturados visando aplicações no setor aeroespacial (DAI; MAU, 2001). No entanto, o principal desafio na utilização dos CNTs como reforço em polímeros é a otimização do processo de dispersão dos nanotubos e a interação interfacial entre CNT e a matriz polimérica (DÍEZ-PASCUAL, et al., 2010; DUBNIKOVA et al., 2010).

1.1.2. Matrizes selecionadas

Nas últimas décadas os polímeros termoplásticos vêm ganhando grande destaque em diversos setores da indústria, tais como: automotiva, eletrônica, e aeroespacial. Dentre suas principais vantagens pode-se citar sua baixa densidade, baixo custo e facilidade na obtenção de geometrias complexas, levando a um menor custo de processamento (PRADO et al., 2010; YESIL; BAYRAM, 2011). No entanto, a grande maioria das matrizes termoplásticas empregadas são termicamente e eletricamente isolantes, o que torna difícil a substituição dos materiais metálicos pelas mesmas em aplicações como, encapsulamento eletrônico e dispositivos de gerenciamento de calor. Dentro deste conceito, um grande esforço acadêmico-científico vem sendo realizado com o intuito de investigar a influência da adição de nanoreforços em matrizes poliméricas, afim de se obter materiais com propriedades térmica, elétrica e mecânica superiores (PÖTSCHKE et al., 2008; KHAN et al., 2013).

Atualmente, os termoplásticos de engenharia vêm demonstrando grande destaque na obtenção de compósitos nanoestruturados, sendo o poli(sulfeto de fenileno) (PPS) uma das matrizes mais empregadas em aplicações avançadas (DÍEZ-PASCUAL; NAFFAKH, 2012; GOYAL et al., 2011; ZHOU et al., 2013). No entanto, ainda há um número restrito de trabalhos disponíveis na literatura focado na obtenção de compósitos nanoestruturados de alto desempenho usando o PPS como matriz, especialmente quando nanotubos de carbono são utilizados como reforço. Embora vários trabalhos venham sendo realizados com matrizes termoplásticas reforçadas com CNT, poucos estudos vem sendo publicados a respeito destes

nanoreforços com PPS. Desta forma, esta carência de informações motivou o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

1.2 Motivação

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

- Capacitação na área de processamento de compósitos nanoestruturados com qualidade para aplicação em diversos setores da indústria;
- Otimização do processo de obtenção dos compósitos nanoestruturados a partir de sua caracterização elétrica, reológica, térmica (DSC, TGA, DMA e condutividade) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET);
- Capacitação na área de compósitos termoplásticos nanoestruturados reforçados com nanotubos de carbono a partir dos conhecimentos adquiridos no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Purdue (EUA), visando aplicações avançadas;
- Contribuir para o desenvolvimento de tecnologias de fabricação de materiais multifuncionais estratégicos.

1.3 Objetivo

O presente trabalho tem como principal objetivo a obtenção e a caracterização de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) (PPS), com diferentes concentrações de nanotubos de carbono (CNT) puros e funcionalizados, a partir da utilização da técnica de mistura em fusão (extrusão). Posteriormente a sua obtenção, este trabalho tem como proposta a avaliação a partir das técnicas de caracterização elétrica, térmica, reológica, físico-química e morfológica dos compósitos nanoestruturados obtidos, visando aplicações avançadas.

1.4 Apresentação do Trabalho

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

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando temas relevantes à elaboração deste trabalho de pesquisa. Este capítulo apresenta um breve histórico dos nanotubos de carbono, compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados

com nanotubos de carbono e a discussão das principais técnicas de caracterização empregadas na avaliação das propriedades do compósito obtido.

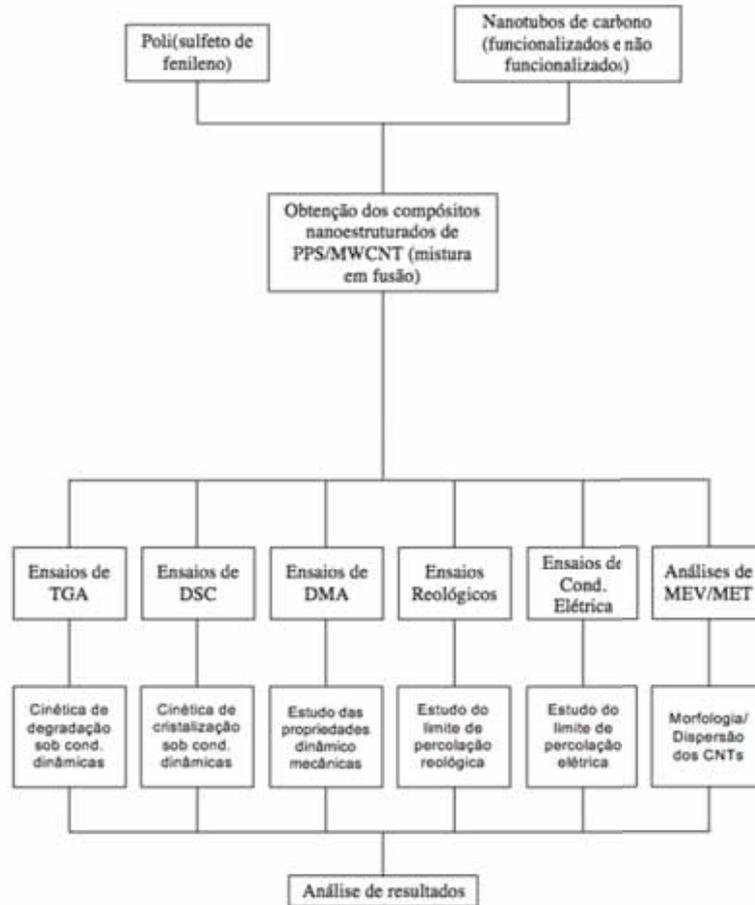
O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na obtenção dos compósitos nanoestruturados. Além disso, este capítulo descreve, também, o procedimento adotado nas técnicas de caracterização dos mesmos.

O Capítulo 4, Resultados e Discussão, apresenta a discussão dos resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização adotadas para os compósitos nanoestruturados.

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

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

Figura 1. Fluxograma de execução da tese de doutorado.



CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Introdução

Com a promessa de ter um impacto de longo alcance na sociedade moderna, os compósitos nanoestruturados têm-se mostrado como uma área de intensa atividade na última década. Desta forma, diversas linhas de pesquisas foram criadas com o intuito de adicionar nanopartículas em matrizes poliméricas com o propósito de gerar melhorias nas propriedades específicas de compósitos com aplicações avançadas. Esta nova classe de materiais avançados apresenta melhorias significativas nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, as quais são difíceis de se obter quando da utilização de reforços tradicionais como as fibras de carbono, vidro e aramida (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012; MONIRUZZAMAN; WINEY, 2006; RAHMAN et al., 2011; SAHOO et al., 2010)

Dentro deste conceito, os nanotubos de carbono (CNT) vêm sendo considerados como um dos reforços mais adequados para a obtenção de compósitos nanoestruturados. Os nanotubos de carbono podem ser definidos como uma estrutura cilíndrica formada por átomos de carbono estruturados como uma camada de grafite, com comprimentos na ordem de micrometros e diâmetros da ordem de nanômetros. Dentre suas principais características pode-se citar o seu comportamento variando entre metal ou semicondutor, visto que as propriedades eletrônicas vêm recebendo maior atenção da comunidade científica nos últimos anos. Embora os nanotubos de carbono sejam constituídos puramente de átomos de carbono, suas propriedades físicas podem variar significativamente dependendo sensivelmente da estrutura morfológica (RIBEIRO, 2011)

Desde que foram observados por Sumio Iijima durante seus estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizado na síntese de fulerenos (IJIMA, 1991), diversos trabalhos têm demonstrado as excelentes propriedades mecânicas e elétricas dessas estruturas. Do ponto de vista teórico, espera-se que os CNT apresentem propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e resistência mecânica de 10 a 100 vezes superiores ao do aço com apenas 1/6 do peso. Além disso, os CNT apresentam excelentes propriedades elétricas com uma capacidade de transporte de corrente elétrica 1000 vezes superior ao do cobre (AJAYAN, 1999; COLLINS; AVOURIS, 2000; GREEN et al., 2009; THOSTENSON et al., 2001). Diante dessa premissa, os compósitos nanoestruturados poliméricos devem ser considerados em diversas áreas de aplicação na indústria. A adição de CNT pode trazer melhorias nas propriedades térmicas da matriz, sendo útil como conectores, materiais de interface térmica e dissipadores de calor. Por outro lado, o alinhamento dos CNT com a imposição de um campo

eletromagnético proporciona um aumento na condutividade elétrica, de forma que possam ser aplicados no setor de embalagens e aquecedores auto reguláveis. Por fim, os nanotubos de carbono podem proporcionar materiais com aplicações estruturais e, aliado à sua baixa massa específica, são adequados para serem utilizados em estruturas aeroespaciais, onde a redução de peso é um dos principais objetivos visando, principalmente, a redução da utilização de combustível durante um voo, por exemplo (ANAZAWA et al., 2002; DÍEZ-PASCUAL et al., 2009; VALTER et al., 2002).

Embora as matrizes termorrígidas sejam amplamente utilizadas na obtenção de compósitos nanoestruturados, as matrizes termoplásticas têm sido atualmente empregadas como uma alternativa para aplicações estruturais devido a diversos fatores, tais como: maior tenacidade à fratura e resistência ao impacto; temperaturas de serviço mais elevadas; absorção de umidade reduzida; diminuição dos custos de processamento em grande escala; redução dos custos associados ao transporte e a estocagem, maior facilidade na execução de reparos e maiores possibilidades de integração e de reciclagem de rejeitos em relação aos termorrígidos tradicionalmente utilizados. Dentro deste conceito, o poli(sulfeto de fenileno) destaca-se entre os polímeros termoplásticos de alto desempenho como candidatos mais adequados como matrizes em compósitos nanoestruturados (COSTA, 2006; FARIA, 2008).

Dentro do que foi anteriormente apresentado, este capítulo objetiva apresentar uma revisão da literatura abordando o estado da arte de compósitos termoplásticos reforçados com nanotubos de carbono.

2.2. Compósitos de PPS reforçados com CNT

A melhoria nas propriedades resultantes da incorporação de nanoreforços nas matrizes poliméricas se deve, principalmente, a elevada área (razão de aspecto) superficial associada à natureza química das nanopartículas de reforço. A área superficial pode alterar as propriedades da matriz, sendo responsável pela interação química 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 (KLABUNDE, 2001; RIBEIRO, 2011). Desta forma, a elevada área superficial de contato das nanopartículas em conjunto com a íntima ligação que ocorre entre nanopartículas e o 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.

O sucesso na utilização dos CNT na obtenção de compósitos nanoestruturados depende, basicamente, do processo de dispersão do nanoreforço através da matriz polimérica. Devido à sua elevada área superficial e a existência de interações de van der Waals, os nanotubos de carbono geralmente existem na forma de pequenos aglomerados o que afeta, de maneira negativa, as propriedades mecânicas do produto final obtido. Além disso, a processabilidade de compósitos reforçados com CNT, principalmente com matrizes termoplásticas, não é uma tarefa fácil, visto que sua elevada razão de aspecto é responsável por um aumento substancial na viscosidade do polímero empregado, afetando, assim, seu processo de dispersão. Tal comportamento vem sendo considerado como o grande desafio na obtenção de compósitos poliméricos reforçados com CNT, pois sua utilização fica geralmente limitada a teores menores que 5% em volume na matriz polimérica (BOSE et al., 2010; FENG et al., 2009; HUANG et al., 2009; PRASHANTHA et al., 2009; SONG et al., 2007).

A estrutura e a natureza da interface reforço/matriz desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, pois é através desta interface que ocorre a transferência de carga da matriz para o reforço. Com o intuito de otimizar a adesão interfacial entre polímero-CNT, várias propostas de modificação da superfície dos tubos vêm sendo apresentadas, das quais se pode citar a funcionalização covalente e a funcionalização não-covalente. Na primeira, grupos funcionais são adicionados a parede dos tubos, proporcionando uma melhor transferência de carga da matriz para o reforço. Além disso, este procedimento altera a estrutura dos CNT, podendo haver mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas do compósito final. A funcionalização não-covalente está associada às forças de van der Waals, ligações π - π ou a interações eletrostáticas entre as moléculas poliméricas e a superfície dos CNT. A vantagem na utilização deste método é que a estrutura dos tubos não é modificada e, portanto, ambas as propriedades elétricas e mecânicas permanecem inalteradas. No entanto, a transferência de carga da matriz para o reforço é prejudicada devido as fracas interações entre a matriz polimérica e os CNT (BAYRAM, YESIL; 2011; BIKIARIS et al., 2008; BYRNE; GUN'KO, 2010; COLEMAN et al., 2006).

O poli(sulfeto de fenileno) (PPS) é um polímero termoplástico semicristalino que apresenta elevada estabilidade térmica, boa resistência química e excelentes propriedades de fricção, sendo o mesmo amplamente utilizado em aplicações automotivas, eletrônicas e químicas. Por outro lado, sua baixa temperatura de transição vítrea ($\sim 90^{\circ}\text{C}$) comparada à sua alta temperatura de fusão ($\sim 280^{\circ}\text{C}$) e o seu comportamento frágil, de certa forma, limitam seu campo de aplicação em alguns setores da indústria, como o aeronáutico e o espacial (BO et al., 2007; CHEN et al., 2004; NOLL; BURKHART, 2011). Com o intuito de superar essas

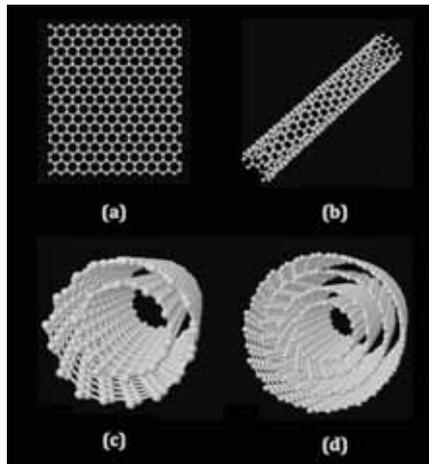
deficiências a partir do aumento do desempenho mecânico e, principalmente, elétrico e térmico de compósitos multifuncionais a adição de nanoreforços, como os nanotubos de carbono vêm sendo cada vez mais considerada. Estudos anteriores (YANG, J et al., 2009) demonstraram que polímeros contendo anéis aromáticos podem vir a ter uma forte interação com os CNT através das ligações π - π . O PPS é um polímero aromático que apresenta anéis benzênicos e, portanto, uma forte interação entre matriz e reforço é esperada, dando ao presente trabalho a viabilidade necessária para explorar os compósitos de CNT/PPS. No entanto, como já citado anteriormente, ainda há um número limitado de trabalhos disponíveis na literatura envolvendo a adição de CNT em PPS. De acordo com a literatura (WU et al., 2009), a adição de nanotubos de carbono em poli(sulfeto de fenileno) foi responsável por um aumento de 86 e 209% no módulo de elasticidade e na resistência mecânica da matriz, respectivamente, pela adição de 7 m/m% de CNTs em PPS. Com relação às propriedades térmicas, González-Domínguez e colaboradores (2012), observaram um aumento de 20°C na temperatura de transição vítrea do polímero quando 5m/m% de CNT foram considerados, ao passo que, Noll e Burkhart (2011) relataram um aumento de até 14 ordens de grandeza na condutividade elétrica do PPS pela adição de 1 m/m% de CNT. Como esperado a adição do nanoreforço aumentou de maneira significativa as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas da matriz polimérica, dando ao presente trabalho a possibilidade de contribuir com o desenvolvimento e a obtenção de compósitos nanoestruturados, visando aplicações estruturais.

2.3 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são definidos por átomos de carbono dispostos em camadas planas, semelhantes a lâminas, sobrepostas umas às outras. Essas lâminas apresentam uma estrutura que lembra a “tela de galinheiro” (Figura 2a), ou seja, uma rede formada por inúmeros hexágonos em cujos vértices se encontram os átomos de carbono (LIMA et al., 2004). Pode-se definir um nanotubo de carbono como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite enrolada, ou seja, uma rede de átomos de carbono sp^2 , na forma hexagonal com diâmetros na ordem de nanômetros (nm) e comprimentos na ordem de micrometros (μm). Embora sejam similares ao grafite em termos de composição química, os CNT são altamente isotrópicos, sendo sua topologia o fator determinante na diferenciação de outras estruturas de carbono, conferindo a esses materiais propriedades diferenciadas (JUNIOR, 2004; MA et al., 2010).

Do ponto de vista estrutural, há três tipos de CNTs que podem apresentar elevada perfeição: os nanotubos de parede simples (SWCNT) são definidos como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico (Figura 2b). Os nanotubos de parede dupla (DWCNT) consistem em 2 folhas de grafite concêntricas enroladas sobre si (Figura 2c), ao passo que, os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs) consistem em três ou mais folhas de grafite enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos (Figura 2d). Os DWCNT tem sua própria categoria devido à boa possibilidade de sintetizá-los com elevado grau de pureza. A Figura 2 (b, c e d) ilustra a estrutura para os três tipos de nanotubos atualmente disponíveis no mercado.

Figura 2. Estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) folha de grafite; (b) SWCNT; (c) DWCNT; (d) MWCNT.



Fonte: (MA et al., 2010).

Os SWCNT apresentam diâmetros que podem variar entre 0,7 nm e 2 nm, ao passo que, os DWCNT apresentam diâmetros de até 4 nm. Nos MWCNTs, a distância de separação entre suas camadas geralmente é da ordem de 0,34 nm, sendo 3-5% maior que o espaçamento entre as camadas de grafite sendo este de aproximadamente 0,339 nm. Os MWCNT apresentam diâmetros externos que podem variar de 2– 100 nm, diâmetros internos da ordem de 1 a 3 nm e comprimentos que podem chegar a vários micrômetros (MA; MO; et al., 2010; RIBEIRO, 2011).

Para a obtenção de um nanotubo, o processo de dobrar uma folha de grafite, pode ser realizado ao longo de diversas direções, podendo originar estruturas com diferentes diâmetros e simetrias. Desta forma, tais nanoestruturas são definidas por um vetor e ângulo quiral. O

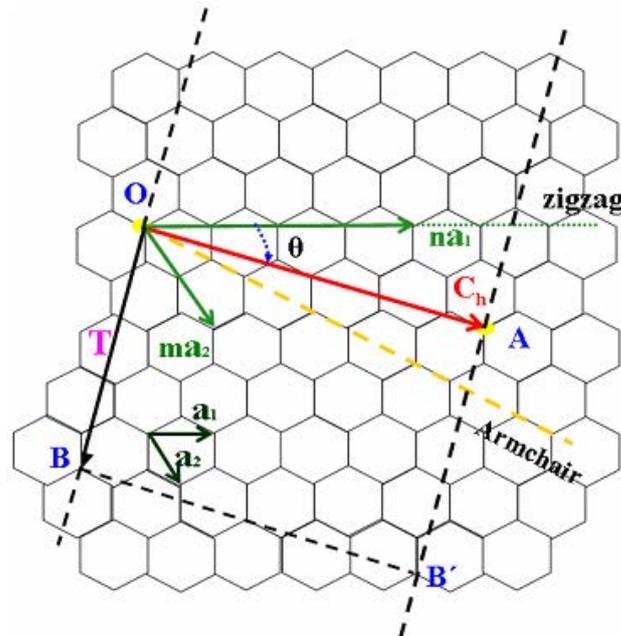
vetor quiral pode ser expresso em termos dos vetores a_1 e a_2 como também apresentado por (ROMERO, 2002):

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

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

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

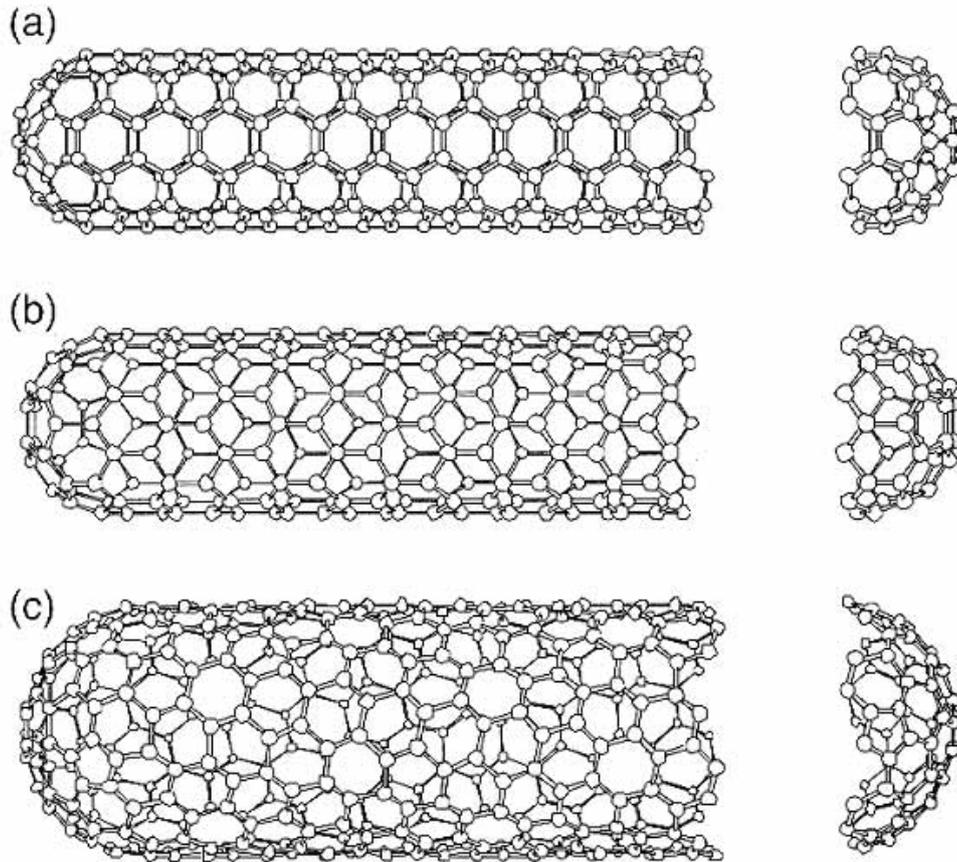
Figura 3. Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite, determinando o vetor quiral C_h .



Fonte: (IBEH et al., 2006).

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

Figura 4. Geometria para os SWCNT: (a) *armchair*; (b) *zig-zag*; (c) *quiral*.



Fonte: (ROMERO, 2002).

Uma vez conhecidos os números inteiros (n , m), o diâmetro dos tubos d e o ângulo quiral θ podem ser determinados a partir das equações 2.2 e 2.3, respectivamente (ROMERO, 2002).

$$d = \frac{a_{c-c}\sqrt{3(n^2+mn+m^2)}}{\pi} \quad (2.2)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \quad (2.3)$$

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

Além do vetor quiral, é necessário o conhecimento do vetor translação T , cuja direção é paralela ao eixo do tubo e normal a C_h . O vetor T define a célula unitária de um nanotubo unidimensional, que pode ser definido pela equação 2.4 (SCHAFFER et al., 2007):

$$T = \frac{[(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2]}{d_R} \quad (2.4)$$

Onde seu módulo é dado pela equação 2.5:

$$T = \frac{\sqrt{3C_h}}{d_R} \quad (2.5)$$

Como o comprimento do vetor quiral C_h é dado na equação 2.2, o d_R , pode ser definido pela seguinte relação (ROMERO, 2002):

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } n-m \text{ não é múltiplo de } 3d. \\ 3d, & \text{se } n-m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (2.6)$$

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

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

$$N = \frac{2(n^2 + m + m^2)}{d_R} \quad (2.7)$$

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

2.3.1 Relação estrutura/propriedades

Em termos de aplicações estruturais, as propriedades mecânicas dos CNT são um dos principais motivos para o seu uso em matrizes poliméricas na obtenção de compósitos nanoestruturados. De acordo com a literatura (BYRNE; GUN'KO, 2010), os valores para o módulo de elasticidade e resistência mecânica destes materiais variam entre 0,27-0,95 TPa e 11-63 GPa, respectivamente, para os MWCNT. Além disso, sua elevada razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro pode atingir valores entre 100 e 1000) pode resultar em uma

boa adesão com a matriz polimérica, proporcionando melhores propriedades mecânicas e elétricas aos compósitos nanoestruturados (BOTELHO, 2011; RIBEIRO, 2011).

Assim como nas propriedades mecânicas, a condutividade elétrica dos CNT pode apresentar valores variados, devido basicamente a sua distribuição de quiralidade desconhecida e a presença de defeitos. De acordo com trabalhos anteriores (DAI et al., 1996; EBBESEN et al., 1996; JACKSON et al., 2008), os MWCNTs apresentaram características tanto metálicas quanto semicondutoras, com condutividades variando entre $2 \times 10^7 - 8 \times 10^5$ S/m. Para os SWCNT foi encontrada uma resistência de $32 \text{ k}\Omega$ considerando a medida de um tubo individual, com uma condutividade de 5×10^7 S/m. Um campo de aplicação interessante para os CNT é o seu uso como emissores de campo (*Field Emission*). Emissor de campo é a capacidade de um material emitir elétrons pela indução de uma diferença de potencial entre o mesmo e uma folha metálica. Os CNT são excelentes emissores de campo devido à sua elevada anisotropia e ao seu diâmetro reduzido. A emissão de elétrons ocorre na extremidade dos tubos onde seu eixo é perpendicularmente alinhado ao eixo da folha metálica (MA et al., 2010).

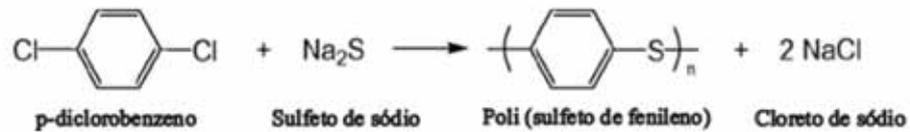
A condutividade térmica dos CNT é outra importante propriedade que vem ganhando destaque. De acordo com a literatura, estima-se que possam ser alcançados valores da ordem de 6000 W/mK a temperatura ambiente, ou seja, muito superior aos valores encontrados para o cobre, sendo este em média de 385 W/mK . No entanto, uma redução de 20% nos valores da condutividade foi observada quando temperaturas superiores a 50°C foram atingidas. Por outro lado, pesquisas demonstraram que a condutividade térmica está intimamente ligada ao comprimento dos tubos, aumentando à medida que os mesmos se tornam mais longos. Simulações ainda sugeriram que a condutividade dos CNT não depende de sua quiralidade, mas está fortemente associada ao seu diâmetro. Além disso, medidas de condutividade térmica são difíceis de se obter, uma vez que os CNT podem interagir com o substrato, acarretando em uma redução nos valores de condutividade térmica. No entanto, um aumento de até 150% na condutividade térmica foi observado, quando 1 wt% de CNT foi adicionado a matrizes termoplásticas (DÍEZ-PASCUAL, et al., 2010; HONE et al., 1999; KIM et al., 2001; WANG; WANG, 2006).

2.4 Poli(sulfeto de fenileno)

O poli (sulfeto de fenileno) foi descoberto em 1888 por Friedel e Crafts como um subproduto das reações de substituição eletrofílica aromática. No fim da década de 60 Edmonds e Hill da empresa Phillips Petroleum (EUA) estabeleceram um método de obtenção

do PPS, sendo que este fato marcou o início de sua comercialização em escala industrial em 1972 (WIEBECK; HARADA, 2005). O PPS pode ser obtido a partir da reação de policondensação entre o p-diclorobenzeno e o sulfeto de sódio, a altas temperaturas com o uso de solventes polares, como apresentado na Figura 5:

Figura 5. Reação química de obtenção do PPS a partir do p-diclorobenzeno e sulfeto de sódio.



O PPS é classificado como um termoplástico de engenharia cuja estrutura apresenta anéis aromáticos, que intercalados a átomos de enxofre, impõem restrições à movimentação da cadeia polimérica. Dentre suas principais características pode-se citar sua elevada cristalinidade (50-60%), sua alta temperatura de degradação e fusão, excelente resistência química e boa processabilidade. Quanto ao desempenho mecânico, o PPS destaca-se pelo seu elevado módulo de flexão, elevados valores de resistência à tração e boas propriedades de fricção. Outro importante fator a ser considerado é a sua baixa absorção de umidade (0,01-0,05%). Essa união de propriedades faz com que o PPS seja aplicado em diversos setores da indústria, tais como automotivo, eletrônico e químico. No entanto, sua baixa temperatura de transição vítrea (T_g) e seu comportamento frágil, tem limitado o uso do PPS puro. Além disso, sua insolubilidade em solventes orgânicos pode ser considerada como uma desvantagem, dificultando sua funcionalização e capacidade de interagir com outras substâncias (FARIA, 2008; JIANG et al., 2008; LU et al., 2003; WU, D et al., 2008; ZHAO et al., 2007). A Tabela 1 resume algumas das principais propriedades físicas do PPS.

Tabela 1. Principais propriedades do Poli (sulfeto de fenileno)

Propriedades Físicas	
Massa Específica (g/cm ³)	1,35
Absorção de umidade (%)	0,01
Propriedades Mecânicas	
Resistência à Tração (MPa)	69
Módulo de Elasticidade (GPa)	3,7
Módulo de Flexão (GPa)	5,1
Propriedades Térmicas	
Temperatura de Fusão (°C)	280
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	90
Temperatura Máxima de Serviço (°C)	140
Condutividade Térmica (W/mK)	0,29
Propriedades Elétricas	
Condutividade Elétrica (S/cm)	4 x 10 ⁻¹⁶

Fonte: (FARIA, 2008).

2.5 Funcionalização e dispersão dos Nanotubos de Carbono

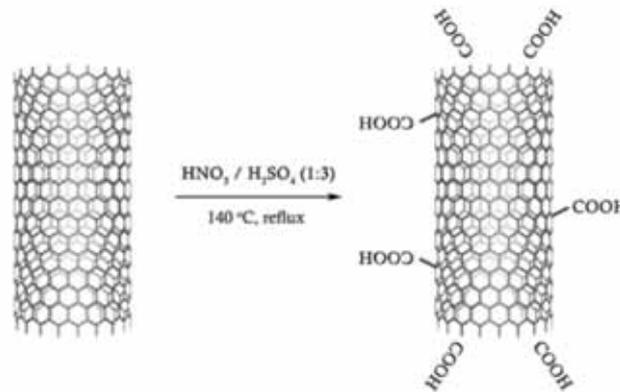
Na última década a modificação química dos CNT vem sendo alvo de intensas pesquisas dentro da comunidade científica. Como citado anteriormente, os CNT apresentam-se de forma aglomerada ocasionada pelas interações de van der Waals que dificultam sua dispersão na matriz polimérica. Portanto, um dos grandes desafios no desenvolvimento de compósitos poliméricos nanoestruturados é atingir uma dispersão satisfatória do reforço na matriz, de forma a maximizar as propriedades do produto final. Dentro deste conceito, o processo de funcionalização aparece como uma maneira de prevenir a aglomeração do CNT, fortalecendo a adesão interfacial entre polímero e reforço. A funcionalização pode ser basicamente dividida em dois grupos: funcionalização não-covalente e covalente, sendo ambas descritas a seguir:

2.5.1 Funcionalização covalente

A funcionalização covalente consiste na incorporação de grupos funcionais nas paredes dos nanotubos, de forma a alterar quimicamente a superfície dos CNT, proporcionando uma melhor afinidade entre reforço e matriz. O método mais utilizado no processo de

funcionalização covalente é a partir do tratamento dos CNT pelo uso de ácidos inorgânicos. Neste procedimento o reforço é submetido a refluxo em uma solução de ácido nítrico ou em uma mistura com o ácido sulfúrico, podendo haver a possibilidade do uso de ultrasonificação de alta potência. O tratamento geralmente resulta na redução do comprimento dos CNT e na formação de grupos funcionais reativos, tais como, hidroxila (OH), carbonila (CO) e carboxílica (COOH). A oxidação dos tubos começa na sua extremidade e gradualmente move-se em direção ao centro, com a remoção sucessiva de suas camadas (BOSE et al., 2010; PARK et al., 2006; SAHOO et al., 2010; VIGOLO et al., 2009; YANG et al., 2010). A Figura 6 ilustra o processo de funcionalização covalente com a adição de grupos COOH na estrutura dos MWCNT.

Figura 6. Reação de funcionalização dos MWCNT.



Fonte: (BIKIARIS, *et al.*, 2010).

O efeito da funcionalização pode ser estudado a partir da comparação entre compósitos nanoestruturados obtidos com CNT puros e funcionalizados. De acordo com a literatura (THOMAS et al., 2012a), a adição de 1% em massa de MWCNT em polipropileno isotático (iPP) resultou em uma melhora discreta nas propriedades mecânicas da matriz, com um aumento de 30% no módulo de elasticidade e de 7% na resistência mecânica, respectivamente. No entanto, quando MWCNT funcionalizados foram considerados, uma melhora sensível foi observada, com um aumento de 107 e 22% das mesmas propriedades. A estabilidade térmica é outro parâmetro que merece destaque quando CNT funcionalizados são empregados. Estudos anteriores (DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al., 2010) mostram que compósitos de poli (éter-éter cetona) (PEEK) reforçados com 1% em massa de SWCNT funcionalizados apresentaram um aumento de 64°C na temperatura máxima de degradação, ao passo que, quando nanotubos puros foram empregados esse aumento foi de 20°C. Assim sendo, o processo de funcionalização desempenha um papel importante na obtenção de

compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono, promovendo a desaglomeração dos CNT, otimizando a interface entre reforço e matriz e maximizando as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos nanoestruturados.

No entanto, alguns problemas no uso da funcionalização covalente têm sido relatados. O uso de ácidos inorgânicos concentrados aliado ao processo de ultrasonificação é responsável pela criação de defeitos nas paredes dos tubos e, em alguns casos extremos, os CNT são fragmentados em partes muito pequenas. Este procedimento pode levar a uma degradação das propriedades mecânicas do compósito final, bem como no rompimento das ligações π - π entre os nanotubos. O rompimento das ligações π - π espalha os elétrons, levando a uma redução nas propriedades elétricas e térmicas do material final (BOSE et al., 2010; DISFANI; JAFARI, 2013; MA et al., 2010). Portanto, estudos ainda são necessários de modo a desenvolver um procedimento que não danifique a estrutura dos tubos e mantenha as propriedades dos CNT inalteradas.

2.5.2 Funcionalização não-covalente

A funcionalização não-covalente dos CNT é de grande importância na obtenção de compósitos nanoestruturados pois esta técnica não compromete as propriedades físicas do reforço, uma vez que estrutura sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do nanotubo são conservadas. Além disso, a solubilidade dos CNT na matriz polimérica é melhorada, facilitando a processabilidade do compósito (SAHOO et al., 2010; SIMMONS et al., 2009; STODDART, 2009; ZHAO; TJONG, 2012). Dentre as principais técnicas de funcionalização não-covalente pode-se citar o encapsulamento a partir do uso de polímeros e de surfactantes.

A funcionalização não-covalente pelo uso de surfactantes é uma técnica que permite a transferência dos CNT para uma fase aquosa na presença de moléculas ativas como o dodecil sulfato de sódio (SDS) ou o cloreto de benzalcônio. A adsorção física do surfactante na superfície dos tubos reduz a tensão superficial dos CNT prevenindo a formação de agregados. A eficácia deste método depende fortemente das propriedades do surfactante e da natureza da matriz polimérica (ALPATOVA et al., 2010; YUREKLI et al., 2004).

O encapsulamento polimérico é empregado quando os CNT são dispostos em suspensão na presença de polímeros que contenham anéis aromáticos, como poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) ou poliestireno. A interação entre matriz e reforço é facilitada ocorrendo através das ligações π - π e das forças de van der Waals (WU et al., 2007; YI et al., 2008).

Embora seja uma alternativa à funcionalização covalente, a grande desvantagem da funcionalização não-covalente é que as forças de adesão entre o polímero e o reforço são

relativamente fracas, levando a uma transferência de carga entre o reforço e a matriz deficiente. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as técnicas de funcionalização covalente e não-covalente, bem como as vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos métodos de funcionalização dos CNT.

Funcionalização	Método	Princípio	Danos a estrutura dos CNT	Interação CNT/matriz	Reaglomeração dos CNT na matriz
Covalente	Adição de grupos funcionais	Mudança na hibridização (sp^2 - sp^3)	✓	Forte	✓
Não-Covalente	Surfactantes	Adsorção física	✗	Fraca	✗
	Encapsulamento Polimérico	Forças de van der Waals; Ligações π - π	✗	Variável	✗

Fonte: (MA; et al., 2010).

2.6 Processamento de compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono

Com o intuito de maximizar as vantagens de seu uso como nanoreforço em compósitos poliméricos, os CNT devem se apresentar bem dispersos na matriz polimérica, de modo a garantir uma forte adesão interfacial com a mesma. Dentro deste conceito, alguns métodos disponíveis para obtenção de compósitos nanoestruturados de matrizes termoplásticas e termorrígidas vêm sendo considerados, dentre os quais se pode citar: mistura em solução, mistura em fusão e a polimerização *in situ*.

2.6.1 Mistura em solução

A técnica de mistura em solução é o procedimento mais utilizado na obtenção de compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono. Nesta abordagem, reforços e polímeros empregados são misturados em um solvente apropriado, e o compósito nanoestruturado é obtido a partir de precipitação ou evaporação do solvente. No entanto, como apresentado anteriormente, a dispersão satisfatória dos CNT é um processo difícil de obter, visto que os tubos tendem a se manterem juntos devido às interações de van der Waals. Diante disso, o processo de ultrasonificação de alta potência com o uso de ponteiros

apropriadas vem sendo muito empregado com o intuito de desaglomerar as nanopartículas do reforço. De acordo com a literatura, Sun e colaboradores (2010), utilizando a técnica de mistura em solução, obtiveram uma dispersão adequada dos CNT em poliestireno sindiotático (sPS) pelo uso do N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. As imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os CNT foram dispersos de maneira aleatória em sPS, levando a uma forte adesão interfacial entre matriz e reforço. Esses resultados foram comprovados a partir da análise termogravimétrica, onde a adição de 1% em massa de MWCNT levou a um aumento de 21°C na temperatura máxima de degradação do sPS.

O tempo empregado na ultrasonificação tem um papel fundamental nas propriedades do produto final. Longos períodos podem danificar de maneira permanente a estrutura dos CNT, destruindo as camadas de grafite. Nestes casos os nanotubos são convertidos em nanofibras de carbono amorfo, havendo uma degradação das propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos nanoestruturados (SPITALSKY et al., 2010).

2.6.2 Mistura em fusão

A grande desvantagem da técnica de mistura em solução é que a mesma não pode ser empregada para polímeros insolúveis. Diante disto, a mistura em fusão surge como uma alternativa para a obtenção de compósitos nanoestruturados, principalmente, quando matrizes termoplásticas são empregadas. Nesta abordagem o reforço é misturado a matriz polimérica a partir da imposição de forças de cisalhamento a altas temperaturas, geralmente pelo uso de extrusoras. As vantagens deste método são a utilização em escala industrial e ao não uso de solventes durante o processo, sendo esta uma solução desejável do ponto de vista ambiental (SAHOO et al., 2010).

Com o intuito de se obter uma dispersão satisfatória dos CNT na matriz polimérica, fatores como temperatura utilizada, tempo de mistura e velocidade da extrusora devem ser considerados quando a técnica de mistura em fusão é empregada. Krause e colaboradores (2009) em estudos de poliamida/nanotubos de carbono determinaram que altas temperaturas, longos tempos de mistura e baixas velocidades de extrusão foram responsáveis por uma dispersão uniforme dos CNT na matriz. Estes resultados foram comprovados nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e nas propriedades elétricas dos compósitos obtidos, uma vez que a condutividade elétrica dos mesmos foi significativamente melhorada.

A desvantagem da técnica de mistura em fusão é que a adição dos CNT na matriz fica restrita a baixas concentrações. O aumento no teor do nanoreforço aumenta de forma

significativa a viscosidade do sistema, afetando negativamente sua dispersão na matriz polimérica.

2.6.3 Polimerização *in situ*

A polimerização *in situ* consiste na dispersão inicial dos nanoreforços em monômeros com o auxílio de misturadores e sonificadores, ocorrendo na presença ou ausência de solventes. O processo de polimerização poderá ocorrer via radicais livres, abertura de anéis, emulsão ou reações de condensação. Este processo contribui para uma forte interação entre o reforço e o polímero empregado, de modo que uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica é esperada (NOH et al., 2013; ZENG et al., 2006).

A grande desvantagem do uso da técnica de polimerização *in situ* na obtenção de compósitos nanoestruturados está relacionada ao alto custo dos monômeros empregados e a utilização apenas em escala laboratorial.

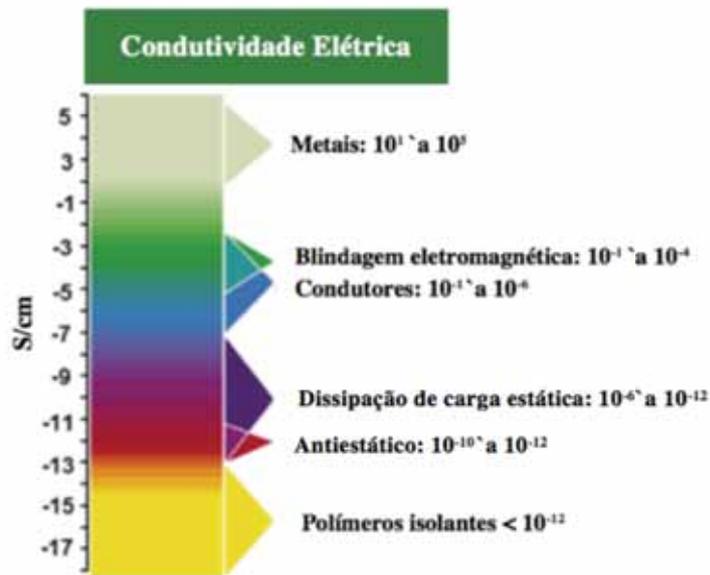
2.6 Propriedades elétricas de compósitos nanoestruturados

2.6.1 Compósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade

Os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPCE) vêm apresentando grande relevância no meio científico e tecnológico durante a última década, devido a suas propriedades físicas e a processabilidade dos polímeros isolantes, associada ao comportamento elétrico, óptico e magnético dos materiais condutores. Esta união de propriedades possibilita a estes materiais o uso em aplicações como aquecedores auto reguláveis, blindagem eletromagnética, dissipação de carga estática, biosensores, entre outras (RAHMAT; HUBERT, 2011; RAMÔA, 2011; SPITALSKY et al., 2010).

Dentro deste conceito, os polímeros reforçados com nanotubos de carbono são considerados uma excelente alternativa, visto que sua obtenção pode resultar em materiais com diferentes níveis de condutividade elétrica, dando maior flexibilidade para o processamento de dispositivos eletrônicos com propriedades específicas. A Figura 7 ilustra a aplicação de diversos materiais relacionados a condutividade elétrica.

Figura 7. Classificação dos materiais de acordo com a condutividade elétrica.



Fonte: (RAMÔA, 2011).

Como pode ser observado na figura acima, a condutividade elétrica dos materiais está diretamente associada ao seu campo de aplicação. Entre as diversas aplicações, a proteção contra interferência eletromagnética vem apresentando grande destaque no meio científico, uma vez que, altos níveis de condutividade devem ser atingidos. Além disso, a eficiência da blindagem eletromagnética encontra-se diretamente relacionada a fatores como a condutividade intrínseca, a constante dielétrica e a relação de espectro (LIU, Z. et al., 2007).

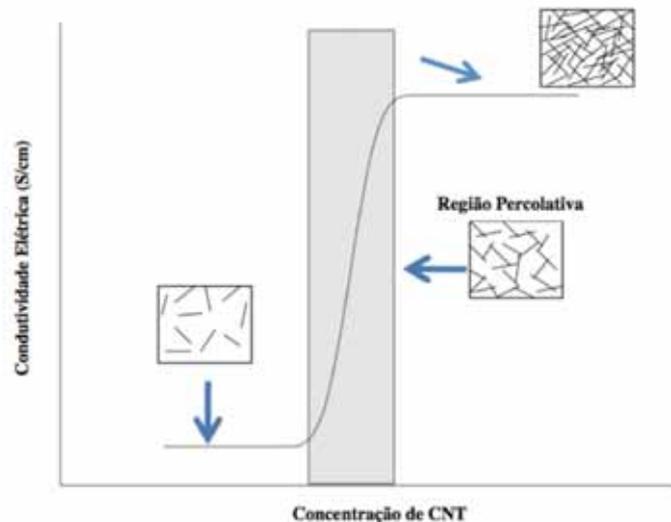
2.6.2 Limite de Percolação Elétrica

Os CNT vêm demonstrando ser um dos reforços mais promissores na obtenção de compósitos nanoestruturados visando aplicações elétricas e multifuncionais. Os principais aspectos que devem ser considerados durante sua formulação são a razão de aspecto destas nanopartículas no desempenho destes compósitos, bem como sua distribuição e dispersão em diversas matrizes poliméricas (BOTELHO, 2011; CASTILLO et al., 2011).

A quantidade de nanopartículas incorporadas na matriz desempenha um papel fundamental na obtenção dos CPCE. Como dito anteriormente, a adição dos CNT em matrizes poliméricas possibilitará que as mesmas apresentem um comportamento condutor, alcançando altos níveis de condutividade elétrica. O mecanismo de condutividade destes materiais pode ser explicado devido à formação de uma rede tridimensional de CNT no interior da matriz polimérica, sendo esta fortemente dependente da distribuição e dispersão do

nanoreforço. Além disso, os contatos entre os nanotubos devido ao movimento de carga elétrica ao longo desta estrutura devem ser considerados. Quando a concentração de nanopartículas atinge um nível crítico, a condutividade elétrica da matriz aumenta de forma inesperada, em um fenômeno conhecido como limite de percolação elétrica. Após este aumento abrupto na condutividade elétrica, a mesma apresentará aumentos modestos conforme o aumento do aditivo condutor no interior da matriz polimérica (BOSE et al., 2009, 2010; BOTELHO, 2011). O limite de percolação elétrica pode ser observado a partir de curvas que relacionam a condutividade elétrica em função da concentração do nanoreforço, como apresentado na Figura 8.

Figura 8. Variação da condutividade elétrica em função da concentração de CNT na matriz polimérica.



Fonte: (RAMÓA, 2011).

O limite de percolação elétrica dos CPCE (ρ_c) pode ser definido de acordo com a equação 2.8, onde a condutividade elétrica do compósito (σ) é relacionada com a concentração em massa dos CNT (LEVON et al., 1993).

$$\sigma = \sigma_0(\rho - \rho_c)^t \text{ para } \rho > \rho_c \quad (2.8)$$

Onde: σ e σ_0 correspondem a condutividade do compósito e da fase condutora, respectivamente, ρ é a concentração do componente condutivo e t é o expoente crítico.

A partir da inclinação da curva de $\log(\sigma)$ em função do $\log(\rho - \rho_c)$ pode-se determinar o valor do expoente crítico e da condutividade da fase condutora. Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) pode ser definido como o número médio de contatos por

partícula no limiar de percolação. Para sistemas bidimensionais e tridimensionais, os valores de t podem variar de 1,1 a 1,3 e 1,6 a 2,0, respectivamente (DAI et al., 2007; RAMÔA, 2011). No entanto, valores entre 1 a 4 têm sido constantemente reportados na literatura, não havendo dependência quanto ao tipo de polímero empregado, método de obtenção utilizado, limiar de percolação, características dos CNT (comprimento dos tubos, funcionalização) ou valores máximos de condutividade elétrica (GRADY, 2011).

O limite de percolação elétrica é atingido quando os nanotubos de carbono formam os “caminhos condutores” no interior da matriz polimérica. Diante deste conceito, a condução elétrica pode ser descrita por dois mecanismos: condução direta e salto de elétrons. No primeiro caso os nanoreforços estão em contato entre si, permitindo a movimentação dos elétrons a partir da rede condutiva formada. Já no segundo caso, os elétrons saltam de um nanotubo para o outro, uma vez que a distância de separação entre as partículas deve ser de poucos nanômetros (PENU et al., 2012).

Os principais parâmetros físicos dos CPCE como a condutividade elétrica (σ), o limite de percolação elétrica (ρ_c) e o expoente crítico (t) vêm sendo amplamente estudados com intuito de se obter materiais com propriedades elétricas avançadas. Estudos anteriores apontam que estes parâmetros dependem fortemente da matriz polimérica empregada, do método de obtenção dos compósitos, da razão de aspecto dos CNT e da dispersão/distribuição do reforço na matriz (BAUHOFER; KOVACS, 2009a; BOTELHO, 2011; GRADY, 2011).

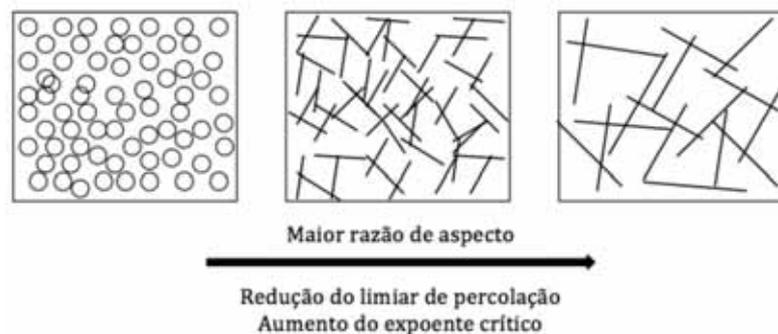
A escolha da matriz polimérica afeta diretamente nas propriedades elétricas dos CPCE. Diversos estudos têm reportado que o limite de percolação elétrica é maior em matrizes termoplásticas semicristalinas do que nos termoplásticos amorfos, ou ainda do que nos tradicionais sistemas termorrígidos. Este comportamento pode ser explicado devido a dois fatores: o primeiro se refere ao fato das matrizes semicristalinas apresentarem uma separação de fases induzida pelo processo de cristalização; o segundo encontra-se associado à rejeição dos nanotubos pelo avanço da fase cristalina (ABBASI et al., 2010, 2011; SUMFLETH et al., 2010).

O método de obtenção empregado também afeta as propriedades elétricas do produto final. Os CPCE obtidos a partir do método de mistura em solução apresentam facilmente índices de percolação por volta de 0,2-1% em massa enquanto que, os obtidos pelo método de mistura em fusão ocorrem por volta de 2-10% em massa. De acordo com a literatura (BANGARUSAMPATH et al., 2009a), baixos valores no limite de percolação elétrica podem ocorrer devido a existência de estruturas cineticamente estáveis que são formadas pela

aglomeração do reforço, ao passo que, altos índices de percolação estão associados ao elevado grau de alinhamento das nanopartículas, ou pelo revestimento polimérico sobre os CNT, limitando o contato entre os nanotubos. Além disso, como já discutido anteriormente neste trabalho, o aumento da concentração dos CNT na matriz polimérica durante a sua fusão, provoca um grande aumento na viscosidade do sistema, afetando o processo de dispersão das nanopartículas e, conseqüentemente, elevando os valores de ρ_c (SOCHER et al., 2012).

A razão de aspecto dos CNT é outro fator que influencia tanto o limite de percolação como o expoente crítico do compósito obtido. Estudos anteriores (BANGARUSAMPATH et al., 2009b; BAUHOFER; KOVACS, 2009; RAMÔA, 2011) apontam que para uma mesma concentração dos componentes em uma mistura condutiva, uma redução no limite de percolação e um aumento no expoente crítico são esperados à medida que a razão de aspecto dos CNT aumenta, conforme ilustrado na Figura 9.

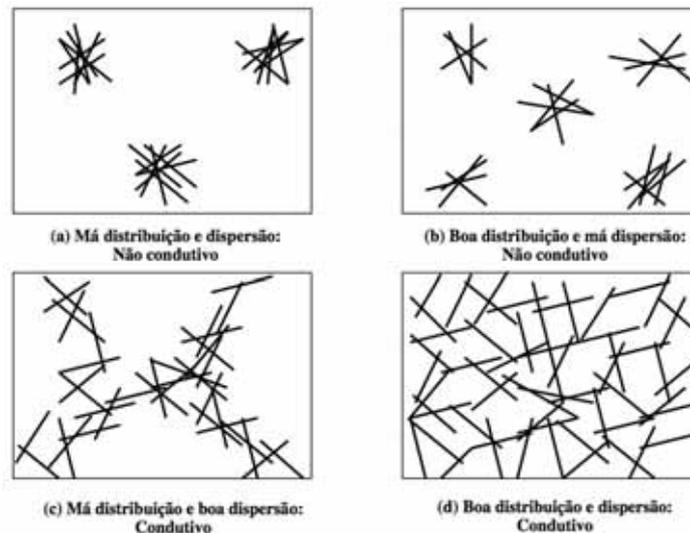
Figura 9. Influência da razão de aspecto no limiar de percolação e no expoente crítico.



Fonte: (RAMÔA, 2011).

A formação de uma rede condutiva no interior da matriz polimérica quando baixas concentrações de CNT são utilizadas não depende somente de uma boa distribuição do nanoreforço, mas da ocorrência de boa dispersão das nanopartículas. A Figura 10 apresenta a capacidade de percolação dos CNT quando estes são avaliados nos planos 2D e 3D, considerando diferentes cenários de dispersão e distribuição. A partir dos diagramas (a) e (b) fica claro que uma má dispersão das nanopartículas de reforço impede a formação de uma rede condutiva adequada, impossibilitando que o fenômeno de percolação ocorra. Por outro lado os CPCE obtidos a partir da estrutura dos diagramas (c) e (d) são condutivos, ocorrendo o fenômeno de percolação. No entanto, apenas o exemplo apresentado no diagrama (d) promove a formação de uma rede condutiva 3D, onde as condições de dispersão e distribuição dos CNT estão otimizadas (BAUHOFER; KOVACS, 2009; BOTELHO, 2011 CARBALLEIRA, 2010).

Figura 10. Relação entre a condutividade, dispersão e distribuição dos CNT em uma matriz polimérica.



Fonte: (BOTELHO, 2011).

2.7 Cristalização de compósitos nanoestruturados

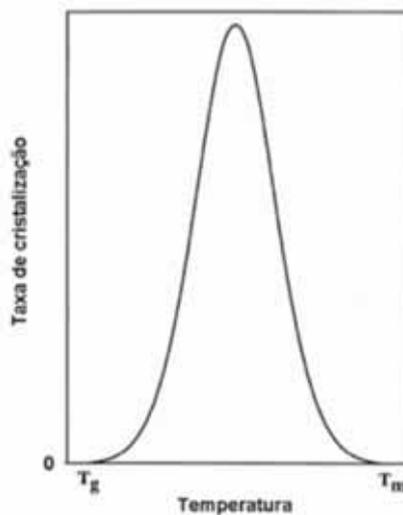
2.7.1 Cristalinidade dos materiais poliméricos

O estudo da cristalização de materiais poliméricos apresenta grande relevância acadêmica, uma vez que este processo pode influenciar de maneira direta as propriedades do produto final. A cristalinidade dos materiais poliméricos pode ser definida, em linhas gerais, como o empacotamento das cadeias moleculares de forma a produzir um arranjo atômico ordenado. Dentre os principais fatores necessários para que o processo de cristalização ocorra estão a regularidade das cadeias poliméricas e a presença de forças intermoleculares fortes. A arquitetura das cadeias poliméricas deve ser a mais regular possível, para que a distribuição dos grupos químicos seja feita de forma espacialmente ordenada, permitindo o empacotamento das cadeias. Já as forças intermoleculares devem apresentar uma magnitude elevada de forma a superar a desorganização natural das cadeias poliméricas, induzindo seu empacotamento (CHATTERJEE et al., 2011; HUANG; CHANG, 2002; KUO et al., 2004; RIBEIRO et al., 2012).

O aquecimento de polímeros semicristalinos acima de sua temperatura de fusão (T_m) com posterior resfriamento controlado da temperatura solidificará o material, de forma a restaurar seu arranjo cristalino. O processo de cristalização ocorre em duas etapas: a nucleação (1) e o crescimento (2). A nucleação é a fase onde as moléculas se arranjam de

forma ordenada, definindo a estrutura cristalina do material polimérico. Já o crescimento do cristal é a fase posterior à nucleação sendo que ambas podem ocorrer simultaneamente, enquanto existe fase fundida. Além disso, a formação de um pico exotérmico ocorrerá devido à formação dos cristais, observado entre as temperaturas de fusão e transição vítrea, conforme representado pela Figura 11. Por outro lado, se a mesma amostra polimérica for aquecida a temperaturas acima de sua fusão e, então, resfriada rapidamente a temperaturas inferiores a sua T_g , a formação da estrutura cristalina será prejudicada, uma vez que as cadeias poliméricas não terão tempo suficiente para se reorganizar de maneira ordenada. Neste caso, a amostra será considerada como um sólido amorfo, apesar de sua tendência para a cristalização (KUCEROVÁ, 2008; RIBEIRO, 2011).

Figura 11. Variação da taxa de cristalização em função da temperatura.

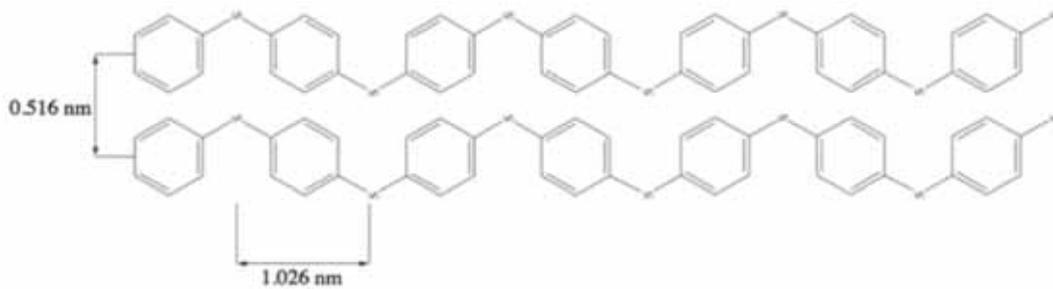


Fonte:(LORENZO, DI; SILVESTRE, 1999).

2.7.2 Estrutura cristalina do poli (sulfeto de fenileno)

A estrutura cristalina do poli (sulfeto de fenileno) é classificada como ortorrômbica e sua unidade de repetição intermolecular é representada pelo grupo sulfeto obedecendo a configuração planar em zig-zag, conforme ilustrado na Figura 12. Além disso, as transições térmicas para este material ocorrem necessariamente a temperaturas elevadas, devido à restrição ao movimento das cadeias poliméricas impostas pelo grupo fenil em sua estrutura (NOHARA et al., 2006).

Figura 12. Estrutura cristalina do poli (sulfeto de fenileno).



Fonte: (NOHARA et al., 2006).

As propriedades dos polímeros semicristalinos, como o PPS, dependem do grau de cristalinidade e da morfologia da estrutura polimérica. De maneira similar a outros termoplásticos de engenharia como o poli (éter-éter cetona) (PEEK) e ao poli (fenil éter cetona) (PEK), o PPS apresenta uma taxa de cristalização lenta, uma vez comparado a outras matrizes convencionais sem grupos aromáticos, como por exemplo, o polietileno. Este comportamento confere ao material em estudo um grau de cristalinidade geralmente próximo a 50%, de forma que o produto final apresente boas propriedades mecânicas (DÍEZ-PASCUAL; GUAN, 2012; NAFFAKH; MARCO, 2008; RONG et al., 2010).

2.7.3 Teorias de cristalização

O processo de cristalização pode ser estudado de maneira isotérmica (onde os parâmetros cinéticos são obtidos em função do tempo) e não-isotérmica (dinâmica). Do ponto de vista tecnológico, o estudo da cristalização sob condições dinâmicas é de grande importância, uma vez que a maioria das técnicas de processamento dos materiais poliméricos ocorrem sob condições não isotérmicas. Por outro lado, o estudo da cristalização em condições isotérmicas fica restrito a um intervalo estreito de temperaturas, pois o tempo de resposta dos aparelhos de medida se torna comparável ao tempo total do processo de cristalização (AUER et al., 1994; NAFFAKH; MARCO, 2008; XU et al., 2009; WU et al., 2010).

a) Cinética de cristalização sob condições dinâmicas: Modelo de Avrami

O estudo cinético de cristalização de materiais poliméricos pode ser realizado com o auxílio da equação de Avrami (AVRAMI, 1939) que permite calcular a fração cristalina, $X(t)$, em função da variação de tempo. A equação é descrita a seguir:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.9)$$

Onde:

k : constante cinética de Avrami

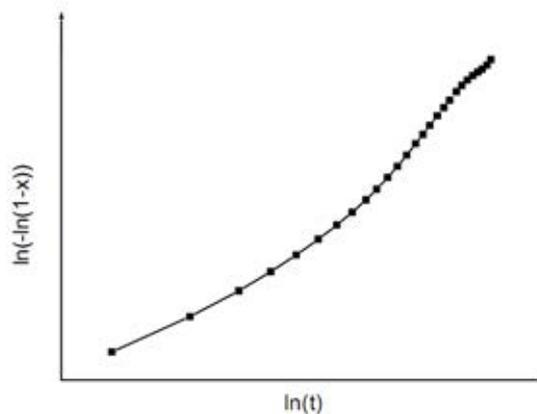
n : expoente de Avrami.

Para o estudo da cinética de cristalização a equação 2.9 vem sendo utilizada aplicando-se consecutivamente o logaritmo natural duas vezes, de forma a originar a equação 2.10 (LI et al., 2006):

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (2.10)$$

O expoente de Avrami (n) e o coeficiente de velocidade (k) podem ser determinados, respectivamente, a partir do coeficiente angular do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ em função de $\ln t$ (Figura 13), e a partir do coeficiente linear da reta obtida (LI et al., 2006; RIBEIRO, 2011; SHAN; LICKFIELD, 2007).

Figura 13. Linearização da curva de fração cristalizada.



Fonte: (SANCHES, 2007).

De acordo com a Figura 13, são observados três regiões distintas, onde somente a parte central apresenta a linearidade. Esta curva pode ser explicada pela teoria de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (SANCHES, 2007). De acordo com esta teoria na parte inicial do pico de cristalização, a medição de pequenas áreas sob o pico para se determinar o valor de x se torna muito difícil e, pequenas diferenças de x afetam de forma significativa os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$, desviando-se da linearidade. No final da curva, a saturação dos sítios de nucleação e o contato mútuo dos cristais, também levam ao desvio da linearidade para os valores de $\ln[-\ln(1-x)]$. Portanto, somente a região central da curva, que representa aproximadamente de 10 a 75% de cristalinidade, é utilizada para o cálculo dos parâmetros n e k (SANCHES, 2007).

b) Cinética de cristalização sob condições dinâmicas: Modelo de Ozawa

O modelo de Ozawa (OZAWA, 1971) pode ser considerado como uma extensão ao proposto por Avrami, quando a cinética de cristalização dos materiais poliméricos é estudada. Além disso, sob condições dinâmicas os parâmetros de Avrami perdem o seu significado físico, sendo utilizados somente para uma comparação qualitativa devido a mudança constante na temperatura durante o processo não isotérmico. Ozawa modificou o modelo de Avrami assumindo que o polímero fundido é resfriado a uma taxa constante (KIM, J. Y. et al., 2009). Portanto, a cristalinidade relativa, $X(T)$, a uma temperatura T pode ser descrita como:

$$1 - X(T) = \exp\left[-\frac{k(T)}{\beta^m}\right] \quad (2.11)$$

Onde:

m : expoente de Ozawa

$k(T)$: constante de cristalização

β : taxa de resfriamento.

De maneira similar ao proposto para a equação de Avrami, aplicando-se consecutivamente o logaritmo natural duas vezes na equação 2.11, o expoente de Ozawa pode ser determinado a partir da equação 2.12:

$$\ln[-\ln(1 - X(T))] = \ln k(T) - m \ln \beta \quad (2.12)$$

c) Cinética de cristalização sob condições dinâmicas: Modelo de Mo

Com o objetivo de estudar o processo de cristalização não isotérmica de maneira mais eficiente, Mo e colaboradores (LIU et al., 1997) desenvolveram um modelo matemático que combina os conceitos anteriormente apresentados por Avrami e Ozawa.

A relação entre o tempo e a temperatura de cristalização durante o processo não isotérmico é descrito pela equação 2.13:

$$t = \frac{T_0 - T}{\beta} \quad (2.13)$$

Onde:

T : temperatura em um tempo t

T_0 : temperatura no início da cristalização ($t=0$)

β : taxa de resfriamento.

A cristalinidade relativa encontra-se relacionada com a taxa de resfriamento (β) e com o tempo (t) (ou temperatura). Portanto, β e t podem ser associados ao grau de cristalinidade do material em estudo (WU, DEFENG et al., 2008). Logo, o modelo de Mo pode ser descrito de acordo com a equação 2.14:

$$\ln\beta = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (2.14)$$

Onde:

$F(T) = \left[\frac{K(T)}{k} \right]^{\frac{1}{m}}$ e este encontra-se relacionado a taxa de resfriamento a um determinado grau de cristalinidade

α : razão entre o expoente de Avrami e Ozawa.

2.7.4 Modelos teóricos de análise: atividade nucleante e cálculo da energia de ativação pelo método de Kissinger

Para o estudo da cinética de cristalização sob condições dinâmicas de polímeros fundidos na presença de agentes nucleantes, Dobrevá e Gutzow (1993) sugeriram um método simples para o cálculo da atividade nucleante (ϕ) de diferentes substratos. Para a nucleação de sistemas poliméricos fundidos, a taxa de resfriamento (β) pode ser descrita de acordo com a equação 2.15:

$$\log\beta = A - \frac{B}{2.3\Delta T_p^2} \quad (2.15)$$

Onde:

A: constante

ΔT_p : diferença entre as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c).

O parâmetro B pode ser calculado de acordo com a relação:

$$B = \frac{\omega\sigma^3V_m^2}{3kT_m\Delta S_m^2n} \quad (2.16)$$

Onde:

V_m : volume molar, ΔS_m : entropia molar, k : constante de Boltzman, σ é a energia superficial da interface cristal-fundido, ω é um fator geométrico e n o expoente de Avrami.

Portanto, a atividade nucleante pode ser definida de acordo com a equação 2.17:

$$\phi = \frac{B^*}{B^0} \quad (2.17)$$

Onde: B^0 e B^* são as nucleações homogênea e heterogênea, respectivamente.

Os valores de B^0 e B^* podem ser obtidos a partir do coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $\log \phi$ em função de $\frac{1}{\Delta T_P^2}$. Os valores de ϕ variam entre 0 e 1 sendo que se aproximam de zero, se o substrato for extremamente ativo e, de 1 caso os mesmos sejam inertes (MITCHELL; KRISHNAMOORTI, 2005; KIM et al., 2006; KIM, J. et al., 2009).

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

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)T = k_T(1 - x) \quad (2.18)$$

Onde:

x : fração do material transformado;

k_T : velocidade de reação.

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

$$k_T = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.19)$$

Onde:

R : constante universal dos gases

T : temperatura em Kelvin

E : energia de ativação

A : fator de frequência ou fator pré-exponencial

A taxa total de reação pode ser reescrita combinando as equações 2.18 e 2.19, de tal forma que:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = A(1-x)\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.20)$$

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

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.21)$$

Considerando que $\beta = \frac{dT}{dt}$ (taxa de aquecimento constante) e aplicando o logaritmo na equação 2.21, tem-se que:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(A) \quad (2.22)$$

Ou na forma mais conhecida como Equação de Kissinger (KISSINGER, 1957):

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p^2} + \text{constante} \quad (2.23)$$

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

2.7.5 Cinética de cristalização sob condições dinâmicas de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

A presença dos nanotubos de carbono como reforço em compósitos poliméricos nanoestruturados apresenta grande relevância quando o comportamento térmico destas estruturas é investigada. Diversos estudos reportados na literatura (TAN et al., 2011, 2012; TRUJILLO et al., 2012; ZHURAVLEV et al., 2014), comprovam que os CNT podem agir como agentes nucleantes, facilitando a cinética de cristalização das matrizes poliméricas. Estudos anteriores (JEON et al., 2008; WU et al., 2009b) sobre compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono tem apontado um aumento na temperatura máxima de cristalização (T_c) a medida que o nanoreforço é adicionado a matriz termoplástica. Este fato pode ser explicado uma vez que os CNT são responsáveis por uma quantidade maior de núcleos ativos na matriz polimérica, antecipando o processo de

cristalização e conseqüentemente, permitindo o início da nucleação a temperaturas mais próximas a fusão.

Outro importante parâmetro que deve ser considerado no estudo de compósitos nanoestruturados de CNT/PPS é o seu grau de cristalinidade (χ_c). De acordo com Jiang e colaboradores (2012) a adição de MWCNT no PPS promove o confinamento das cadeias poliméricas através da formação de uma rede tridimensional de CNT, retardando o processo de cristalização e conseqüentemente, dando mais tempo para que os cristais se reorganizem. Como já discutido neste trabalho de pesquisa, o PPS apresenta valores de cristalinidade por volta de 50-60%, o que confere a matriz termoplástica boas propriedades mecânicas. Logo, a adição de nanotubos de carbono pode ser vista como uma maneira interessante de conferir melhores propriedades mecânicas ao produto final desejado.

2.8 Comportamento dinâmico mecânico

2.8.1 Temperatura de transição vítrea

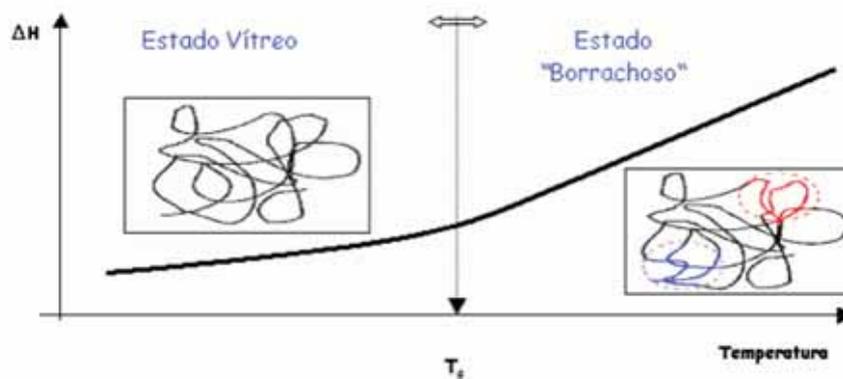
Para aplicações na indústria aeroespacial, os compósitos nanoestruturados devem atender a alguns requisitos como elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc) e baixa massa específica, onde muitas vezes essas propriedades não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Diante deste contexto, a temperatura de serviço do material pode ser determinada com base na temperatura de transição vítrea (T_g), uma vez que a mesma é influenciada pelos parâmetros de fabricação e processamento dos compósitos poliméricos nanoestruturados (CALLISTER, 2008; HAYES et al., 2000; RIBEIRO et al., 2008).

A análise dinâmico-mecânica (DMA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as técnicas mais empregadas na determinação da T_g dos materiais poliméricos. No entanto, a técnica de DMA apresenta uma sensibilidade superior de até três ordens de grandeza quando comparada a técnica de DSC, uma vez que as variações detectadas na capacidade calorífica ou na entalpia são pequenas e, por isto, em muitos casos, a determinação via DSC é bastante imprecisa (CASSU; FELISBERTI, 2005; YAMAKI et al., 2002).

As transições termodinâmicas em materiais poliméricos podem ser divididas em transições de primeira e de segunda ordem. Na primeira são obtidas informações sobre a fusão e a cristalização em condições de aquecimento, ao passo que, nas transições de segunda ordem informações sobre a transição vítrea e as relaxações secundárias associadas às fases cristalina e amorfa são apresentadas. A relaxação primária também conhecida como relaxação

α para polímeros amorfos ocorre na região de transição vítrea, e está associada ao movimento dos segmentos da cadeia polimérica principal, uma vez que as mesmas adquirem energia suficiente para ultrapassar as barreiras de energia necessária à energia de rotação de ligações. Portanto, haverá uma transição nas propriedades mecânicas do polímero, variando de um comportamento típico de um material rígido para o de um material elastomérico, com maior mobilidade entre as cadeias atingindo o equilíbrio termodinâmico, como pode ser observado na Figura 14 (CASSU; FELISBERTI, 2005; HAWARD; YOUNG, 1997; MENARD, 1999).

Figura 14. Mudança de comportamento vítreo para “borrachoso” em materiais poliméricos.

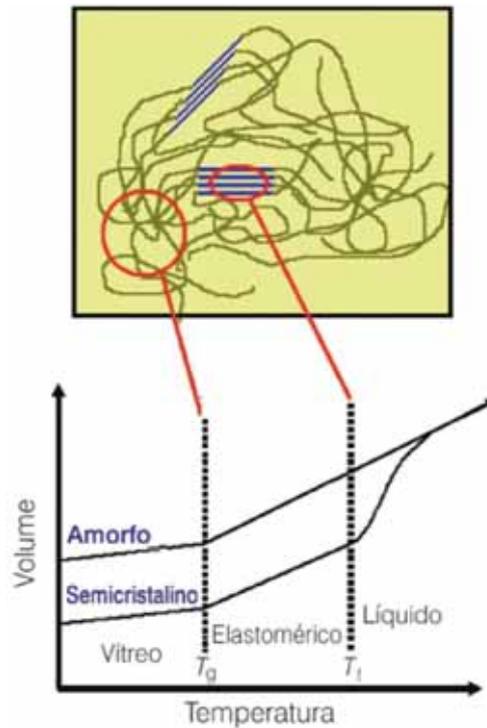


Fonte: (RIBEIRO et al., 2008).

A região amorfa dos materiais poliméricos é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea, uma vez que é nesta região em que as cadeias moleculares estão desordenadas. Abaixo da T_g , o material não possui energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da transição vítrea. Este comportamento é explicado a partir de mudanças em algumas propriedades termodinâmicas, tais como: capacidade calorífica; coeficiente de expansividade térmica; coeficiente de compressibilidade; e várias das propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas. Além disso, a faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de diversos fatores, tais como: a composição e a flexibilidade das cadeias do polímero; sua massa molar, a presença de agentes plastificantes, o grau de reticulação e a cristalinidade do material (BOTELHO, 2011; YAMAKI et al., 2002). A Figura 15 apresenta uma representação de um polímero semicristalino, mostrando as fases cristalina e amorfa. A fase cristalina é representada por cadeias paralelas e é associada à temperatura de fusão. Por outro lado, a fase amorfa é

representada por cadeias sem organização, podendo ser comparada a um novelo de linha, sendo esta associada à temperatura de transição vítrea (SOUZA et al., 2004).

Figura 15. Variação do volume em função do aumento da temperatura para um polímero semicristalino.



Fonte: (SOUZA et al., 2004).

O módulo de armazenamento (E') para polímeros amorfos e semicristalinos apresenta uma redução significativa de até seis ordens de grandeza na região de transição vítrea (CASSU; FELISBERTI, 2005; YAMAKI et al., 2002). A faixa de temperatura em que a transição vítrea do material ocorre pode ser determinada a partir dos máximos das curvas do módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ em função da temperatura. O pico de E'' encontra-se associado à alta conversão de energia mecânica em calor a partir do movimento dos segmentos da cadeia principal, ou seja, corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico. Por outro lado, $\tan \delta$ pode ser definido como a razão entre os módulos de perda e armazenamento e atingirá seu valor máximo em regiões próximas ao máximo observado para E'' , porém, a temperaturas mais elevadas. Atualmente, os dois métodos apresentados podem ser utilizados na determinação da temperatura de transição vítrea de polímeros. No entanto,

ainda existe uma divergência de opiniões entre os especialistas em análise térmica sobre qual dentre estes métodos é o mais preciso (BOTELHO, 2011).

2.8.2 Comportamento dinâmico mecânico de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

Uma das principais características do PPS que o torna interessante para aplicações aeronáuticas, encontra-se na sua boa estabilidade térmica associada ao seu bom desempenho mecânico, assim como a facilidade de processamento e sua boa resistência a solventes orgânicos, fatores estes que podem ser atribuídos à sua elevada cristalinidade, quando comparada aos demais polímeros de engenharia disponíveis.

A adição de MWCNT no PPS tem sido investigada nos últimos anos, e alguns trabalhos avaliando a influência do nanoreforço no módulo de armazenamento (E') e na temperatura de transição vítrea vem sendo reportados na literatura. Yang e colaboradores (2009) observaram um aumento de até 25% nos valores de E' e incrementos de 10°C na temperatura de transição vítrea quando 7% e 2% em massa de MWCNT não funcionalizados foram adicionados a matriz polimérica, respectivamente. Por outro lado, como já discutido anteriormente neste trabalho, a funcionalização dos nanotubos de carbono pode levar a uma melhor distribuição/dispersão dos mesmos na matriz polimérica, fortalecendo a adesão interfacial entre matriz e reforço, e conseqüentemente, melhorar as propriedades dos compósitos nanoestruturados. De acordo com González-Domínguez e colaboradores (2012), a adição de 5% em massa de MWCNT foi responsável por um aumento de 55% no módulo de armazenamento do PPS. Além disso, um aumento de 20°C na temperatura de transição vítrea da matriz foi observado quando a mesma concentração de nanoreforço foi considerada. Este fato comprova que a funcionalização dos CNT na obtenção de compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS foi benéfica, de modo que as propriedades mecânicas (E') e a temperatura de transição vítrea (T_g) do material foram consideravelmente maiores quando comparados ao compósito não funcionalizado.

2.9 Degradação térmica de compósitos poliméricos nanoestruturados

2.9.1 Degradação de materiais poliméricos

O processo de degradação pode ser entendido como uma reação química qualquer de natureza destrutiva aos materiais poliméricos, podendo estar associada a agentes físicos e/ou químicos. Além disso, este fenômeno é responsável por alterações significativas das

propriedades do polímero, sendo evidenciado pela deterioração contínua destas propriedades, incluindo o aspecto visual (PAOLI, 2009). Desta forma, a degradação de materiais poliméricos pode ser apresentada de acordo com a seguinte classificação:

Térmica: Pode ocorrer durante o processamento ou uso a temperaturas elevadas, podendo haver a oxidação da amostra.

Mecânica: Ocorre pela aplicação de uma força física, podendo envolver fratura do material e posterior quebra das cadeias poliméricas.

Ultrassônica: O uso do som em determinadas frequências pode promover a quebra das cadeias poliméricas através da sua vibração.

Hidrolítica: A quebra das cadeias pode ocorrer em polímeros que apresentam grupos funcionais que são sensíveis a presença de água. Neste caso, pode se citar o processo de desesterificação.

Química: A exposição do material a determinados gases e/ou agentes químicos corrosivos pode danificar as funções estruturais básicas do polímero, causando a quebra da cadeia e posterior oxidação da mesma.

Biológica: Microrganismos podem atacar os polímeros levando a quebra de suas cadeias.

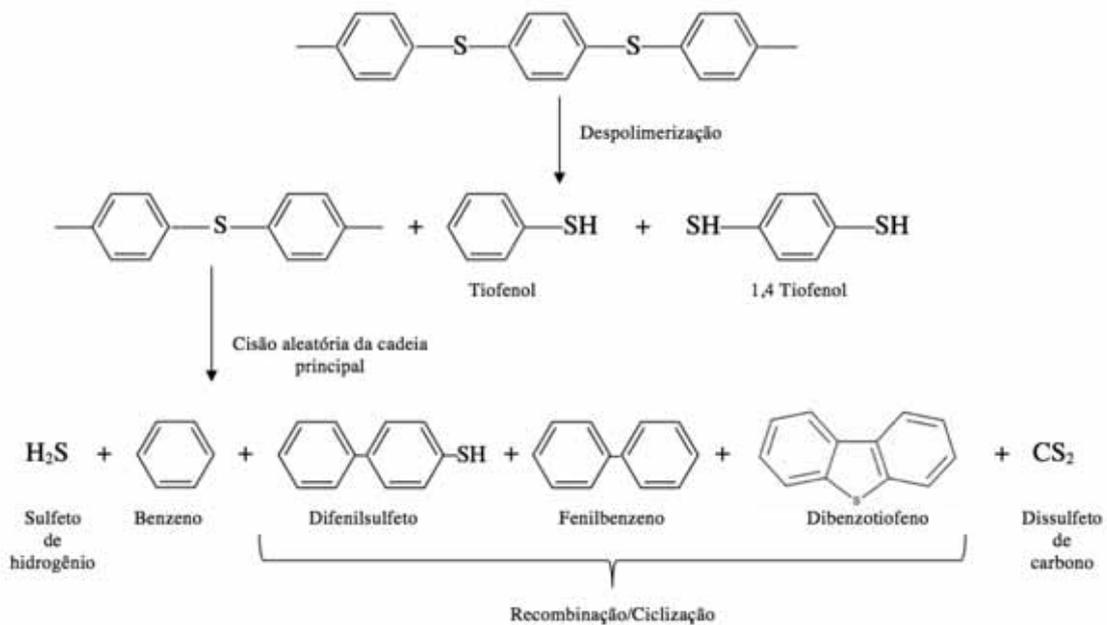
Exposição radioativa: Uma vez exposto a luz solar ou radiação de alta energia, os materiais poliméricos podem absorver a radiação, conduzindo a reações que podem resultar na perda de algumas propriedades físicas.

2.9.2 Degradação térmica do poli (sulfeto de fenileno)

A degradação de polímeros termoplásticos quando submetidos a temperaturas elevadas pode ocorrer basicamente de quatro maneiras: despolimerização; cisão aleatória; clivagem da cadeia lateral ou condensação da cadeia polimérica (DAY et al., 1990; DAY; BUDGELL, 1992a). De maneira simplificada, o processo de degradação térmica do poli (sulfeto de fenileno) pode ser estudado a partir da análise termogravimétrica (TGA) a uma taxa de aquecimento constante e, ocorre predominantemente através da cisão aleatória das cadeias poliméricas. No entanto, o mecanismo de degradação do PPS pode ser dividido em três etapas principais: despolimerização, cisão aleatória das cadeias e carbonização do resíduo sólido. O processo de degradação tem seu início por volta de 460°C com a formação dos dois principais produtos associados à degradação do PPS sendo estes o tiofenol (C_6H_6S) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). No entanto, estes dois produtos atingem sua concentração máxima durante a degradação em temperaturas diferentes, sendo 530°C para o C_6H_6S e 550°C para o H_2S . Portanto, pode-se afirmar que a baixas temperaturas ($460^\circ C < T < 550^\circ C$) o processo de

degradação do PPS é dominado pelo mecanismo de despolimerização, uma vez que produtos de menor peso molecular são formados. Por outro lado a elevadas temperaturas ($550^{\circ}\text{C} < T < 650^{\circ}\text{C}$), o mecanismo de degradação dominante correspondente ao PPS é a cisão aleatória das cadeias poliméricas com a formação de produtos como o H_2S , benzeno (C_6H_6), dissulfeto de carbono (CS_2), difenilsulfeto ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$), fenilbenzeno ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) e o dibenzotiofeno ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$). Os três últimos compostos atingem sua concentração máxima por volta de 560°C e são formados a partir de reações de recombinação de radicais livres e ciclização (BUDGELL et al., 1994; DAY; BUDGELL, 1992b; LAGE; KAWANO, 1999; PERNG, 2000; PETERS; STILL, 1993, 1994; SEO et al., 1993; YAMASHITA et al., 1993). Por fim, a temperaturas acima de 650°C haverá a formação de um resíduo sólido devido ao processo de carbonização do benzeno e do CS_2 . A Figura 16 apresenta de forma simplificada os mecanismos/reações que ocorrem durante a degradação térmica do PPS.

Figura 16. Mecanismos de degradação térmica do poli (sulfeto de fenileno).



2.9.3 Estudo da cinética de degradação térmica através da análise termogravimétrica

O estudo da estabilidade térmica apresenta grande importância para os parâmetros de processamento e para as aplicações dos materiais poliméricos, uma vez que este parâmetro afeta diretamente as propriedades do produto final, como na determinação da temperatura de uso limite superior e na estabilidade dimensional do polímero. Visando um balanceamento entre as condições de processamento e o desempenho do material, o estudo da cinética de degradação possibilita o entendimento do comportamento de decomposição térmica dos

compósitos nanoestruturados, tornando possível o desenvolvimento de aplicações comerciais em uma ampla gama de mercados industriais (BIKIARIS, 2011; BLASI, DI et al., 2013; DÍEZ-PASCUAL, ANA M. et al., 2010b; DU; FANG, 2011; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ et al., 2010; GONZÁLEZ-VIDAL et al., 2010; PARK; KADLA, 2012).

A decomposição polimérica ocorre de maneira complexa, podendo ser estudada a partir 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 et al., 2009). A variação de massa observada a partir da análise termogravimétrica é denominada de fração de conversão de massa, conforme apresentado na equação 2.24:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2.24)$$

Onde:

m_0 é a massa inicial;

m_f é a massa final;

m_t é a massa em um dado tempo ou temperatura.

A equação 2.25 apresenta um modelo utilizado no estudo cinético relacionando a taxa de conversão $d\alpha/dt$ com a concentração dos reagentes $f(\alpha)$, a partir da constante de velocidade k (COSER, 2009), como descrito a seguir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2.25)$$

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

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2.26)$$

Onde:

A é o fator pré-exponencial (min^{-1});

E_a é a energia de ativação;

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura absoluta (K).

A partir desta equação, observa-se que a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. Relacionando as equações 2.25 e 2.26 obtém-se a equação 2.27:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}.f(\alpha) \quad (2.27)$$

Para condições não-isotérmicas, em que há uma taxa de aquecimento (β) envolvida, existe um incremento de temperatura por unidade de tempo (COSER, 2009; SOUZA et al., 2009). Logo, a equação 2.27 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt}\beta = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}.f(\alpha) \quad (2.28)$$

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

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.29)$$

Substituindo $f(\alpha)$ na equação 2.28, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt}\beta = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}.(1 - \alpha)^n \quad (2.30)$$

A partir da equação 2.30 foram desenvolvidos os diversos métodos para o estudo do perfil cinético da degradação térmica de materiais poliméricos, sendo que tais métodos permitem a obtenção de parâmetros capazes de descrever este processo. Múltiplas taxas de aquecimento ou temperaturas isotérmicas são necessárias para uma avaliação cinética. Estes parâmetros (taxas de aquecimento e isoterms) não influenciam na energia necessária para a cisão das ligações durante o processo de degradação térmica. Os parâmetros podem influenciar apenas no momento (tempo) em que um dado evento ocorre, sendo esta defasagem de tempo fundamental na determinação dos parâmetros cinéticos (COSER, 2009).

2.9.4. 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 2.27 pode ser reorganizada e escrita da seguinte forma:

$$f(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \quad (2.31)$$

Considerando $\alpha = Ea/RT$, a equação 2.31 pode ser ainda reescrita como:

$$\frac{A}{\beta} \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT = \frac{AE_a}{\beta T} f(\alpha) \quad (2.32)$$

Aplicando-se o logaritmo, obtém-se:

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(\alpha)R} + \ln f(\alpha) \quad (2.33)$$

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

$$\log f(\alpha) \approx 2,315 - 0,456\alpha \quad (2.34)$$

Finalmente, o modelo de O-W-F é definido matematicamente, relacionando a equação 2.33 com a equação 2.34, de forma a ser obtida a equação 2.35.

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{f(\alpha)R} - 2,315 - \frac{0,4567E_a}{RT} \quad (2.35)$$

Para diferentes taxas de aquecimento (β), a energia de ativação pode ser determinada a partir do gráfico $\ln\beta$ em função de $1/T$, de forma a ser gerada uma reta. Portanto, a energia de ativação E_a pode ser determinada sendo a mesma independente da reação de decomposição térmica (COSER, 2009; SOUZA et al., 2009).

Por fim, conhecendo-se a energia de ativação envolvida no processo, o tempo de meia vida para uma taxa de conversão fixa e em relação à temperatura, pode ser determinado pela equação 2.36:

$$\log(t_f) = \frac{E_a}{2,303.R.T_f} + \log\left(\frac{E_a}{R.\beta}\right) - a \quad (2.36)$$

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 uma constante tabelada dependente de E_a e T_f ;

β é a taxa de aquecimento mais próxima das taxas centrais de aquecimento (ASTM E1641, 2013; ASTM E1877, 2013).

2.9.5 Degradação térmica de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

A estabilidade térmica de compósitos poliméricos nanoestruturados reforçados com nanotubos de carbono encontra-se associada a fatores morfológicos. Portanto, para que o produto final seja utilizado em aplicações em que elevadas temperaturas sejam necessárias é de grande importância que parâmetros como a dispersão/distribuição do nanoreforço na matriz e a adesão interfacial entre polímero e nanotubos esteja otimizada.

Como já abordado nesta tese, o PPS apresenta uma elevada estabilidade térmica, boas propriedades mecânicas e facilidade de processamento, fatores estes que podem ser atribuídos a sua elevada cristalinidade, quando comparada aos demais polímeros de engenharia disponíveis. Como vem sendo reportado na literatura (BIKIARIS, 2011; CHEN et al., 2009; CHIU; KAO, 2012; MORÁVKOVÁ et al., 2012; PATEL et al., 2012) a adição de nanotubos de carbono à matriz polimérica é responsável por um aumento na estabilidade térmica do compósito, evidenciado pelo aumento da sua temperatura máxima de degradação (T_{max}). De acordo com a literatura (DÍEZ-PASCUAL; NAFFAKH, 2013), a adição de 1,0% em massa de SWCNT foi responsável por um aumento de 11°C no valor de T_{max} , evidenciando um aumento nas propriedades térmicas do compósito nanoestruturado. Por outro lado, quando SWCNT funcionalizados foram empregados essa melhora foi ainda mais significativa, levando a um aumento de 30°C na T_{max} para a mesma concentração de reforço. A funcionalização do nanoreforço pode levar a uma melhor dispersão dos nanotubos dentro da matriz polimérica, dificultando a difusão de produtos associados a degradação, e portanto, desacelerando o processo de decomposição.

2.10 Propriedades reológicas de compósitos nanoestruturados

2.10.1 Considerações gerais

A reologia pode ser entendida como a ciência que estuda as deformações e os fluxos da matéria. Do ponto de vista tecnológico, essa ciência é abordada em diversos segmentos da

indústria, como borrachas, plásticos, alimentos, produtos têxteis, tintas e cosméticos, uma vez que seu desempenho é avaliado na maioria dos casos por meio de suas propriedades mecânicas (BIRD; HASSAGER, 1987). Dentro deste contexto, o estudo do fluxo da matéria permite não apenas projetar equipamentos ou selecionar produtos a partir de suas condições de processamento, mas entender as possíveis falhas de processamento, prevendo os defeitos nos produtos finais, ou simplesmente caracterizar o material em estudo. Além disso, do ponto de vista acadêmico dois comportamentos reológicos são possíveis, e podem ser classificados como um fluido viscoso Newtoniano ou como um sólido elástico Hookeano (BIRD; HASSAGER, 1987; BOTELHO, 1998; BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

A reologia é uma área da física que estuda as deformações de um material quando este é submetido a aplicação de uma tensão. O material em estudo pode estar no estado líquido, gasoso ou no estado sólido e sua deformação pode ser entendida por meio da alteração de seu volume, tamanho ou forma. Por outro lado, o escoamento de um fluido que pode estar no estado gasoso ou líquido, é determinado a partir de leis que relatam a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função da tensão aplicada (BIRD; HASSAGER, 1987; BOTELHO, 1998). Os líquidos viscosos escoam de maneira irreversível quando submetidos a forças externas, uma vez que não apresentam forma geométrica definida. Por outro lado, devido à forma geométrica bem definida dos sólidos elásticos, estes são deformados pela ação de forças externas, assumindo assim, outra forma geométrica de equilíbrio. Após a remoção da solicitação mecânica, o sólido elástico Hookeano recupera exatamente sua forma original (BRETAS; D'ÁVILA, 2005).

Entretanto, os materiais poliméricos exibem um comportamento mecânico intermediário entre esses dois extremos, apresentando características viscosas e elásticas, sendo classificados como materiais viscoelásticos (BOTELHO, 1998).

2.10.2 Reologia aplicada a compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono

A reologia pode ser considerada uma ferramenta útil na avaliação do estado de dispersão de nanoreforços em compósitos poliméricos nanoestruturados, uma vez que as respostas reológicas são dependentes da microestrutura e das interações entre as partículas de reforço. Além disso, fatores como a razão de aspecto das partículas do reforço e a sua adesão com a matriz polimérica em estudo contribuem para o melhor entendimento dos ensaios reológicos (MART, 2009; MUN et al., 2014; RATNA et al., 2013; SOCHER et al., 2012).

A reologia em regime oscilatório é considerada uma técnica de grande precisão na caracterização de polímeros fundidos. A variação na viscosidade complexa (η^*) e no módulo

de armazenamento do material (G') em função da frequência (ω) são as duas técnicas mais usadas na caracterização reológica de compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono. De acordo com a literatura (PRASHANTHA et al., 2009), a baixas frequências as cadeias poliméricas encontram-se totalmente relaxadas, apresentando um comportamento tipicamente Newtoniano, que é evidenciado pela presença de um platô. Além disso, isto fica comprovado por intermédio da teoria da viscoelasticidade linear (DÍEZ-PASCUAL; NAFFAKH, 2012b), uma vez que os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') obedecem as seguintes relações: $G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega$. No entanto, com a adição do nanoreforço na matriz polimérica é observado um aumento nos valores da viscosidade complexa, indicando que a relaxação das cadeias poliméricas do material começam a ficar restritas pela presença dos nanotubos de carbono. Além disso, o módulo de armazenamento aumenta gradualmente com o aumento da frequência, evidenciando uma transição no material, que passa de um comportamento de líquido viscoso para o estado sólido. De maneira semelhante ao encontrado durante o estudo das propriedades elétricas, quando a concentração de nanopartículas atinge um nível crítico, é observado um “salto” nos valores de viscosidade complexa e no módulo de armazenamento dos compósitos nanoestruturados. Além dessa concentração, tanto η^* como G' apresentarão aumentos modestos conforme o aumento do aditivo no interior da matriz polimérica. A concentração na qual esta transição ocorre é conhecida como limite de percolação reológica (DU et al., 2004; HUANG; WANG, 2011; MUN et al., 2014; PENU et al., 2012).

O limite de percolação reológica (m_c) pode ser obtido de maneira análoga ao limite de percolação elétrico, como mostrado na equação 2.39:

$$G' = (m - m_c)^t \quad (2.39)$$

Onde:

G' : módulo de armazenamento;

m : concentração das partículas de reforço;

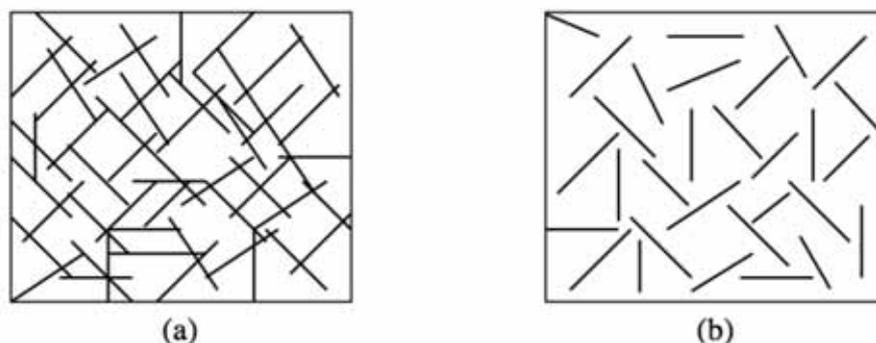
t : expoente crítico.

Diferentemente do limite de percolação elétrica, o limite de percolação reológica é extremamente dependente da temperatura. De acordo com a literatura (ABBASI et al., 2009), em compósitos nanoestruturados de MWCNT/PC o valor de m_c diminuiu de 0,8 m/m% para 0,3 m/m% quando a temperatura do sistema foi elevada de 210°C para 300°C. Este comportamento pode ser explicado devido a resposta reológica para compósitos

nanoestruturados ocorrer pela formação de redes tridimensionais a partir das interações entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas de reforço, de forma que a mobilidade dessas redes é melhorada a temperaturas elevadas. Por outro lado, o limite de percolação elétrica ocorre quando os CNT estão em contato uns com os outros não havendo, assim, grande influência da temperatura neste processo.

Uma vez que as cadeias poliméricas tem grande influência no comportamento reológico de compósitos nanoestruturados, é compreensível que a concentração de reforço necessária para se atingir o limite de percolação reológico seja menor que o elétrico. Um limite de percolação reológico menor que o elétrico implica que quando o primeiro é atingido, as partículas do nanoreforço não estão em contato direto umas com as outras. À medida que a concentração de CNT na matriz polimérica aumenta, a distância média entre as partículas de reforço tendem a diminuir, permitindo que o fenômeno percolação ocorra. De acordo com a literatura (PENU et al., 2012), o limite de percolação reológico é alcançado quando a distância média entre as partículas de reforço é menor que duas vezes o raio de giração do polímero em estudo, ou seja, de 10 a 100 nm. Por outro lado, a percolação elétrica ocorre quando as partículas de reforço estão em contato umas com as outras ou quando a distância entre dois nanotubos é menor do que 10 nm. A Figura 17 apresenta, de forma esquemática, as diferenças entre os fenômenos de percolação elétrica e reológica.

Figura 17. Representação esquemática das distâncias entre as nanopartículas do reforço para a percolação elétrica (a) e reológica (b).



Muitos pesquisadores vêm tentando prever a concentração crítica de nanoreforços e os efeitos desta concentração no desempenho elétrico, térmico, reológico e mecânico de compósitos nanoestruturados (BOTELHO, 2011, DÍEZ-PASCUAL, et al., 2010), entretanto, este conhecimento vem se mostrando específico para cada tipo de material analisado.

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O poli(sulfeto de fenileno) foi fornecido pela empresa Ticona sob o nome comercial Fortron 0205P4 na forma de grânulos conforme ilustrado na Figura 18. A matriz termoplástica utilizada neste trabalho de pesquisa apresenta as seguintes propriedades físicas: $d_{25^{\circ}\text{C}} = 1,35 \text{ g/cm}^3$, $T_g \sim 90^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fusão}} \sim 280^{\circ}\text{C}$ (FARIA, 2008).

Figura 18. Amostras da matriz termoplástica PPS.



Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) funcionalizados e não funcionalizados foram fornecidos pela empresa Cheap Tubes na forma aglomerada que vêm sendo utilizados para diversas aplicações. Estes são caracterizados por apresentarem um diâmetro médio de suas paredes entre 8 – 15 nm, comprimento entre 10-50 μm e $d_{25^{\circ}\text{C}} = 2,1 \text{ g/cm}^3$. Os fornecedores indicam ainda que o conteúdo de impurezas para estes nanotubos é menor que 5%. Estas dimensões e propriedades dos nanotubos são responsáveis pela sua elevada razão de aspecto, conferindo bom desempenho mecânico e elétrico aos compósitos nanoestruturados obtidos. As principais propriedades dos nanotubos utilizados neste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 3. A Figura 19 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos MWCNT.

Figura 19. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos MWCNT fornecidos pela Cheap Tubes.



Fonte: Cheap Tubes

Tabela 3. Principais propriedades dos MWCNT utilizados neste trabalho.

Propriedade	Valor
Massa específica	2,1 g/cm ³
Pureza	95% em massa
Cor	Preto
Tamanho de aglomeração	0,1 – 1,0 mm
Tamanho médio de paredes	8 – 15 nm
Módulo de elasticidade (teórico)	340 GPa
Tensão a ruptura (teórico)	2,7 GPa
Comprimento	10 – 50 μm
Área superficial	>233 m ² /g
Condutividade elétrica	> 10 ² S/cm
Conteúdo COOH*	2,56 m/m%

*Somente para nanotubos de carbono funcionalizados

3.2 Obtenção de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

Neste trabalho, a técnica empregada para o preparo dos compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono foi a de mistura em fusão, sendo esta a mais utilizada quando matrizes termoplásticas são consideradas (BOUCHARD et al., 2013) . A escolha dos parâmetros utilizados no preparo dos compósitos nanoestruturados

foi baseada em trabalhos disponíveis em literatura (MCCLORY; PÖTSCHKE; MCNALLY, 2011).

O processo para a obtenção dos compósitos nanoestruturados, utilizando-se do procedimento de mistura em fusão, consiste basicamente em quatro etapas: 1) Pulverização dos grânulos de PPS visando a obtenção de um pó, com tamanho médio das partículas inferior a 200 μm ; 2) Mistura do PPS e dos nanotubos de carbono em etanol com auxílio de uma ponteira ultrassônica; 3) Obtenção de uma mistura homogênea em pó de nanotubos e PPS a partir da evaporação do etanol; 4) obtenção dos compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS a partir da técnica de mistura em fusão.

Na segunda etapa, a matriz termoplástica e os nanotubos de carbono foram adicionados à 200 mL de etanol e misturados com o auxílio de uma ponteira ultrassônica utilizando 25% de sua amplitude máxima (750 W, 20 kHz) durante 20 minutos, sempre tomando o cuidado para que a temperatura da solução não aumentasse demasiadamente. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma estufa a vácuo, previamente aquecida a 80°C visando a evaporação parcial do etanol por 5 minutos. A mistura foi então submetida novamente ao processo de sonificação por mais 20 minutos, e por fim, colocada na estufa a vácuo até a total evaporação do etanol. Utilizando-se desta metodologia, foram produzidas dispersões em pó nas seguintes concentrações em massa de MWCNT: 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0%.

A obtenção dos compósitos nanoestruturados de PPS reforçados com MWCNT foi realizada a partir da técnica de mistura em fusão com o uso de uma extrusora (Killion KLB 100), a temperatura de 310°C, velocidade de rotação de 75 rpm e tempo de residência de 1 min. Desta forma, amostras contendo nanotubos funcionalizados (f-MWCNT/PPS) e nanotubos não funcionalizados (p-MWCNT/PPS) com as respectivas concentrações em massa, anteriormente apresentadas, foram preparadas. Com o intuito de obter um melhor entendimento do limite de percolação elétrico e reológico, amostras com 3,0 e 6,0 m/m% de MWCNT foram preparadas. Além disso, amostras de PPS foram preparadas utilizando o mesmo procedimento descrito acima com o objetivo de padronizar os ensaios mecânicos, térmicos, elétricos e reológicos. Após o processo de extrusão, todas as amostras foram secas em estufa a vácuo a 120°C por 3 horas.

Visando a caracterização dos compósitos de MWCNT/PPS, cerca 5g do material extrudado foi utilizado para preparar filmes com espessura de aproximadamente 0,5 mm. Duas chapas planas foram utilizadas durante o processo de prensagem para garantir a espessura uniforme dos compósitos. Uma folha de Kapton foi colocada entre cada placa e a mistura de MWCNT/PPS, de forma a evitar a adesão do material entre as mesmas, conforme

apresentado na Figura 20. Filmes homogêneos foram preparados usando uma prensa hidráulica (Carver Hot Press, modelo 3725) a temperatura de 310° C, com uma pressão de 10 MPa durante 1 min, conforme ilustrado na Figura 21. O processamento e a obtenção dos filmes para posterior caracterização do material foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais na Universidade Purdue (EUA).

Figura 20. Configuração utilizada na obtenção dos filmes dos compósitos de MWCNT/PPS.

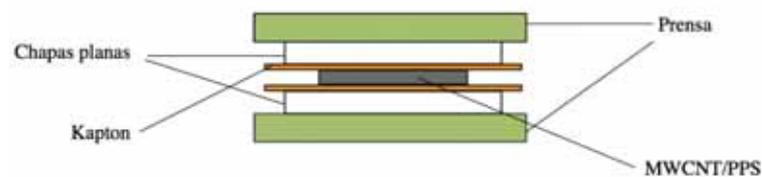


Figura 21. Obtenção do compósito nanoestruturado na forma de filme para a concentração de 8,0 m/m%.



3.3 Caracterização dos compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

Neste trabalho, diversas técnicas de caracterização foram utilizadas com o intuito de se conhecer as condições mais adequadas para o processamento dos compósitos nanoestruturados processados, de forma a avaliar o potencial de aplicação destinado a estes materiais, sendo estas: análises térmicas por DSC, TGA e DMA (cinéticas de cristalização e degradação, temperatura de transição vítrea, natureza viscoelástica, etc); análises reológicas (avaliação viscosimétrica, percolação reológica, natureza viscoelástica, etc); condutividade

elétrica (percolação elétrica) e caracterização morfológica (microscopia eletrônica de varredura e de transmissão). A metodologia utilizada para cada ensaio é descrita a seguir.

3.3.1 Caracterização elétrica

As análises de condutividade elétrica dos compósitos nanoestruturados obtidos foram realizadas a temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM D257, em um equipamento (Jandel Multi Height Probe) disponível no Birck Nanotechnology Center na Universidade Purdue (EUA) a partir do método de quatro pontas. O sistema é constituído de um sensor formado por quatro eletrodos, cujas pontas estão em um mesmo plano e regularmente espaçadas ($S = 0,2$ cm). Dois eletrodos são acoplados a uma fonte de corrente e os outros dois a um voltímetro. Os eletrodos externos atuam como coletores de corrente, enquanto a diferença de potencial gerada é medida nos eletrodos internos, de forma que o ensaio é realizado quando o sensor entra em contato com a superfície da amostra. Este método minimiza os erros de medida, devido à baixa resistência de contato entre os eletrodos e a amostra, além de ser útil na caracterização de propriedades elétricas de superfícies condutoras, tais como a mudança de condutividade devido à adição de reforços nanoestruturados condutores (RAMÔA, 2011).

O método de quatro pontas foi utilizado para avaliar a condutividade elétrica dos compósitos nanoestruturados com condutividade acima 10^{-8} S/cm. Para estas medidas, as amostras foram cortadas nas dimensões de, aproximadamente, (30 x 10 x 0,5) mm. A superfície foi polida e limpa com isopropanol, objetivando melhorar a qualidade entre o contato da amostra e do eletrodo. A condutividade elétrica foi calculada de acordo com a equação 3.1:

$$\sigma = \frac{t}{R \cdot A} \quad (3.1)$$

onde: t , A e R são a espessura, área e resistência da amostra, respectivamente. Para cada amostra foram realizadas cinco medidas de condutividade, de forma que um valor médio foi reportado.

3.3.2 Caracterização por análises térmicas

a) Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) sob condições não isotérmicas, para todos os compósitos nanoestruturados estudados neste trabalho, foram

realizadas em um equipamento SII Nanotechnology SEIKO Modelo 6220, previamente calibrado com índio e zinco, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa utilizada das amostras foi ajustada de modo a não provocar vazamento das mesmas e possibilitar a obtenção de dados reprodutivos variando, assim, de 6,0 a 7,0 mg.

Para a realização do estudo da cinética de cristalização em condições não isotérmicas, as amostras do compósito nanoestruturados obtido foram encapsuladas em um porta amostra padrão de alumínio e foram inicialmente aquecidas de 150 a 320°C a uma taxa de 10°C/min, permanecendo cinco minutos nesta temperatura, para permitir a fusão completa de todos os cristais de PPS, evitando, assim, que cristais remanescentes atuassem como sementes durante a cristalização. Posteriormente, as mesmas foram resfriadas a taxas de 2,5; 5,0; 10 e 20°C/min até a temperatura de 150°C objetivando a formação de picos exotérmicos que determinam a existência de fases cristalinas no polímero. O material foi novamente aquecido até 320°C visando a determinação da temperatura de fusão das amostras. A partir destas curvas foi possível estabelecer os parâmetros cinéticos de cristalização, com auxílio dos modelos cinéticos de Avrami, Ozawa e Mo.

b) Análise dinâmico mecânica

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas em um equipamento da TA Instruments Dynamic Mechanical Analyzer modelo Q800, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Purdue (EUA). Esta análise tem como um de seus principais objetivos correlacionar propriedades macroscópicas, tais como: propriedades mecânicas com relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e as deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares.

As amostras foram cortadas nas dimensões de, aproximadamente, (19,5 x 4 x 0,5) mm. As análises foram realizadas em um equipamento operando no modo de flexão (*single cantilever*), frequência de 1Hz, faixa de temperatura de 40 a 200°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min, força de 6N e amplitude de oscilação de 30µm.

c) Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando-se o equipamento da SII Nanotechnology - Seiko Modelo EXSTAR 6000. Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente 5,0 mg, cadinho de platina e alumina como material de referência.

As amostras foram aquecidas utilizando-se as taxas de 2,5; 5,0; 10; 15 e 20°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min em uma faixa de temperatura compreendida entre 25 e 800°C.

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

3.3.3 Caracterização por análises reológicas

A caracterização reológica dos compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS foi realizada em um reômetro de tensão controlada da TA Instruments ARES, modelo LS2, de placas paralelas, disponível no Departamento de Engenharia de Química da Universidade Purdue (EUA). As placas paralelas apresentam diâmetros de 25 mm, onde a amostra é colocada sobre a placa inferior e submetida à frequência de oscilação pela ação do movimento oscilatório da placa superior. O aquecimento é realizado nas placas superior e inferior. O disco móvel gira com frequências e tensões desejadas e a deformação do material varia conforme a maior ou menor dificuldade imposta pela amostra. Um transdutor encontra-se acoplado ao prato fixo e este analisa o sinal resultante desta deformação, gerando respostas na forma de módulos de armazenamento e perda (G' e G'' , respectivamente), coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) e viscosidade complexa (η^*).

As análises reológicas dos compósitos nanoestruturados obtidos foram realizadas a partir de ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes (COPA), a temperatura 310°C, amplitude de tensão de 1%, em intervalos de 0,1 a 100 rad/s de frequência e em atmosfera de nitrogênio. Os corpos de prova com aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro foram obtidos de acordo com o item 3.2

3.3.4 Caracterização Morfológica

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio da Zeiss, modelo EVO LS-15 com filamento de tungstênio. As amostras foram fraturadas com um alicate, dispostos em fitas dupla-face de carbono, previamente colados sobre o porta amostra de alumínio e, recobertas por uma fina camada de ouro e por fim, foi aplicado o jato de nitrogênio para limpeza e descontaminação das mesmas. As análises foram realizadas com o microscópio operando 10 kV.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-2100 com voltagem de 200 kV. As amostras foram microtomadas com faca de diamante em temperatura ambiente e espessura nominal de corte de 50nm.

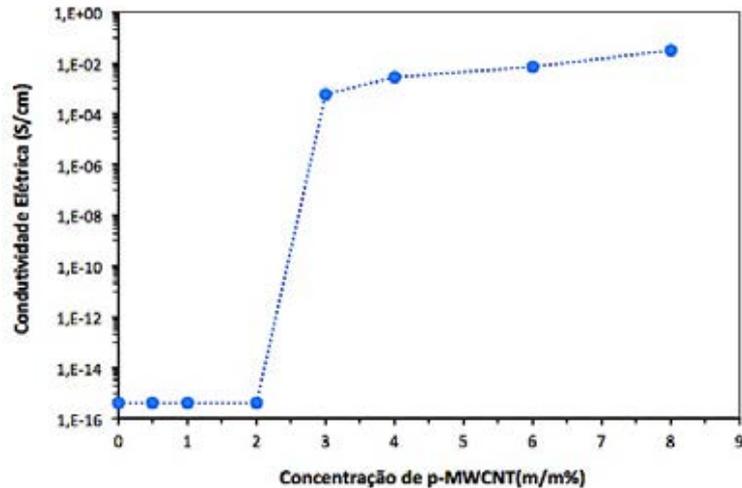
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Condutividade elétrica de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

Devido ao seu elevado valor de resistividade elétrica ($\sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$) o PPS é classificado como um polímero isolante, limitando sua aplicação na indústria eletrônica. De acordo com a literatura, materiais que apresentam condutividade elétrica superior a 10^{-8} S/cm podem ser utilizados em aplicações de dissipação de carga eletrostática, ao passo que, aplicações voltadas a pintura eletrostática e proteção contra interferência eletromagnética requerem condutividades da ordem de 10^{-6} e 10^{-1} S/cm , respectivamente (DÍEZ-PASCUAL et al., 2012). Portanto, a adição dos MWCNT no PPS visando a obtenção de compósitos nanoestruturados se faz necessária, de modo a ampliar a campo de aplicação desta matriz polimérica.

A Figura 22 apresenta os resultados de condutividade elétrica dos compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS a temperatura ambiente em função da concentração em massa do nanoreforço. Como pode ser observado, a condutividade elétrica da matriz aumenta em função do aumento da concentração do aditivo condutor, apresentando um comportamento típico associado ao fenômeno de percolação elétrica. Para concentrações de até 2,0 m/m% os CPCE apresentam um comportamento similar ao PPS puro, mantendo-se como materiais isolantes ($\sigma < 10^{-8} \text{ S/cm}$). No entanto, os valores de condutividade elétrica dos compósitos de p-MWCNT/PPS apresentam um aumento significativo de até 12 ordens de magnitude para concentrações de nanoreforço na faixa de 2,0-3,0% em massa. A partir desta concentração, verifica-se que a condutividade elétrica aumenta à medida que se aumenta a concentração de MWCNT na matriz PPS. Este fato encontra-se associado à formação de uma rede condutora de MWCNT no interior da matriz polimérica devido, principalmente, a boa dispersão do reforço na matriz, bem como devido a elevada razão de aspecto dos tubos, facilitando o contato entre os mesmos. Aumentos posteriores na concentração dos MWCNT geram aumentos modestos na condutividade elétrica dos CPCE, uma vez que a amostra com 8,0 m/m% de p-MWCNT apresenta condutividade de aproximadamente $3,12 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$.

Figura 22. Condutividade elétrica em função da concentração do nanoreforço para os compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.



Diversos autores tem reportado o fenômeno de percolação elétrica em sistemas nanoestruturados de p-MWCNT/PPS. Noll e Burkhart (NOLL; BURKHART, 2011) obtiveram valores inferiores ($\sim 1,0$ m/m%), ao passo que Han e colaboradores (HAN et al., 2009) e Yang et al. (2009) determinaram, respectivamente, valores de percolação de 3,0 m/m% e 5,0 m/m%. A partir dos dados citados acima, fica claro que a escolha da técnica de mistura em fusão foi adequada para a obtenção dos compósitos de p-MWCNT/PPS, promovendo a formação de uma rede tridimensional condutiva no interior da matriz polimérica.

A evolução da condutividade elétrica em função da concentração do reforço funcionalizado é apresentada na Figura 23. Como pode ser observado, os compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS apresentam valores de condutividade elétrica inferiores ao sistema p-MWCNT/PPS, conforme apresentado na Tabela 4. Este comportamento pode ser explicado uma vez que, durante a funcionalização dos MWCNT a partir do uso de ácidos fortes concentrados, a adição de grupos COOH nas paredes dos tubos pode levar a degradação das propriedades elétricas do reforço, a partir do rompimento das ligações π que ocorrem entre os tubos. O rompimento das ligações π dispersa os elétrons responsáveis pelas conduções elétricas no MWCNT, reduzindo a condutividade elétrica dos compósitos f-MWCNT/PPS (BOSE; KHARE; MOLDENAERS, 2010). Além disso, o limite de percolação elétrica também é afetado pela funcionalização do nanoreforço. Como pode ser observado, o sistema f-MWCNT/PPS apresenta um comportamento semelhante ao PPS para

concentrações de até 3,0 m/m% de aditivo condutor. De maneira similar aos compósitos não funcionalizados, a condutividade elétrica sofre um aumento significativo de até 9 ordens de magnitude quando a concentração dos f-MWCNT varia entre 3,0-4,0% em massa, evidenciando o fenômeno de percolação elétrica. De acordo com a literatura (LI et al., 2008), durante a reação de funcionalização, o processo de ultrasonificação pode fragmentar os tubos, de forma a reduzir sua razão de aspecto. A redução da razão de aspecto dos nanoreforços aumenta a distância entre os tubos na matriz polimérica e, conseqüentemente, a distância entre os elétrons, dificultando a formação dos “caminhos” condutores e elevando o limite de percolação elétrica dos compósitos nanoestruturados funcionalizados. Além disso, a dispersão inadequada do reforço funcionalizado na matriz contribui negativamente nas propriedades elétricas dos compósitos obtidos, elevando o limite de percolação elétrica.

Figura 23. Condutividade elétrica em função da concentração do nanoreforço para os compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.

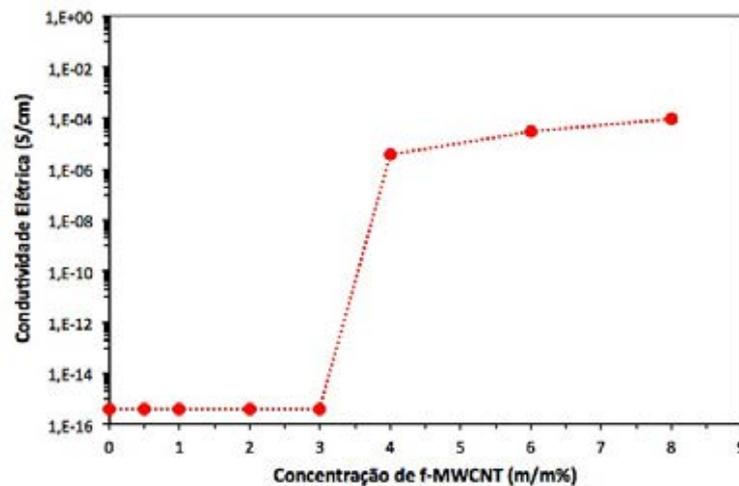


Tabela 4. Valores de condutividade elétrica para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.

Sistema	Amostra	Condutividade (S/cm)
PPS	PPS	$4,00 \times 10^{-16}$
p-MWCNT/PPS	CNT 0,5%	$4,00 \times 10^{-16}$
	CNT 1,0%	$4,00 \times 10^{-16}$
	CNT 2,0%	$4,00 \times 10^{-16}$
	CNT 3,0%	$5,58 \times 10^{-4}$
	CNT 4,0%	$2,59 \times 10^{-3}$
	CNT 6,0%	$7,31 \times 10^{-3}$
	CNT 8,0%	$3,12 \times 10^{-2}$
	f-MWCNT/PPS	CNT 0,5%
CNT 1,0%		$4,00 \times 10^{-16}$
CNT 2,0%		$4,00 \times 10^{-16}$
CNT 3,0%		$4,00 \times 10^{-16}$
CNT 4,0%		$3,89 \times 10^{-6}$
CNT 6,0%		$3,07 \times 10^{-5}$
CNT 8,0%		$9,51 \times 10^{-5}$

A Tabela 5 apresenta os valores do limite de percolação elétrica (ρ_C) e o expoente crítico (t) obtidos para os compósitos nanoestruturados a partir dos resultados observados na Figura 24. Como pode ser observado, os compósitos de p-MWCNT/PPS apresentam um limite de percolação elétrica menor quando comparado as amostras funcionalizadas. Como já apresentado anteriormente neste trabalho de pesquisa, este comportamento ocorre devido a maior razão de aspecto das amostras não funcionalizadas, o que facilita a formação dos caminhos condutores no interior da matriz polimérica, reduzindo o valor de ρ_C . Além disso, o valor do expoente crítico encontrado foi maior nos compósitos não funcionalizados. De acordo com a literatura (BAUHOFER; KOVACS, 2009), um maior valor de (t) é atribuído a um maior número de contatos entre os tubos. Conforme mencionado na seção 2.6.2 desta tese, os valores de (t) podem ser explicados pela teoria clássica de percolação (equação 2.8), que apresenta valores na faixa de 1,1 a 1,3 e 1,6 a 2,0, para sistemas bidimensionais e tridimensionais, respectivamente. A partir dos resultados apresentados na Tabela 5, fica claro que ambos os sistemas estudados apresentam a formação de uma rede condutiva

tridimensional de MWCNT no interior da matriz PPS, obedecendo a teoria clássica de percolação.

Figura 24. Variação linear do $\log \sigma$ em função do $\log \rho - \rho_C$ para os sistemas compósitos estudados.

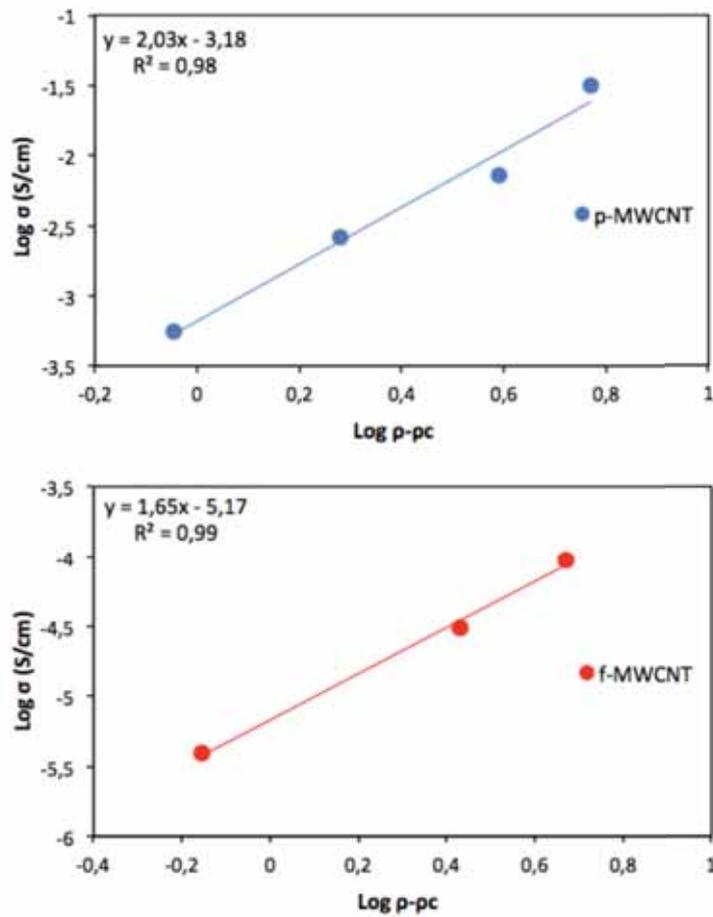


Tabela 5. Parâmetros elétricos obtidos para os sistemas compósitos estudados.

Amostra	ρ_C (% massa)	σ_0 (S/cm)	Expoente crítico (t)	Coefficiente de correlação linear
p-MWCNT/PPS	2,1	$6,6 \times 10^{-4}$	2,03	0,98
f-MWCNT/PPS	3,6	$6,8 \times 10^{-6}$	1,65	0,99

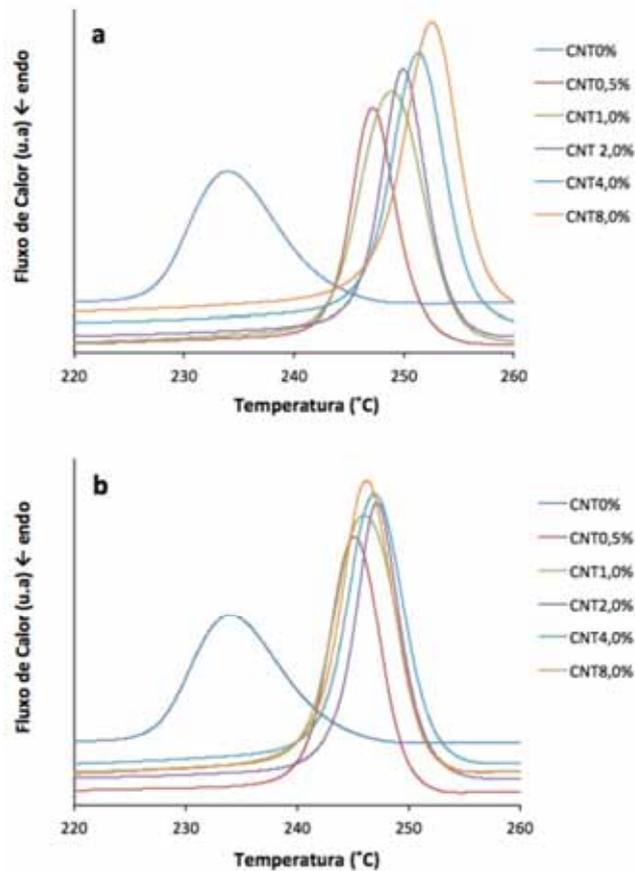
4.2 Cristalização de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

Atualmente, é aceito que o processo de cristalização desempenha um papel importante nas propriedades físicas e mecânicas dos polímeros semicristalinos. Portanto, a influência da adição de nanoreforços em matrizes termoplásticas deve ser investigada de modo a se obter uma melhor compreensão das propriedades do produto final.

A Figura 25a apresenta as curvas de cristalização obtidas por DSC para os compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS a taxa de resfriamento de 10°C/min. Como pode ser observado, a temperatura de pico de cristalização (T_C) correspondente ao PPS puro foi de 234°C. No entanto, o efeito da adição de MWCNT puros e funcionalizados no PPS foi evidente, deslocando os picos de cristalização para temperaturas mais altas e consequentemente, aumentando os valores de T_C para os compósitos nanoestruturados. Como observado a partir da Tabela 6, a temperatura de cristalização da matriz polimérica variou significativamente, com um aumento de 19°C pela adição de 8,0 m/m% de p-MWCNT. Este comportamento pode ser explicado devido ao efeito de nucleação heterogênea dos nanotubos. Durante o processo de fusão da matriz polimérica, os segmentos macromoleculares podem se ligar facilmente a superfície rígida dos tubos, fazendo com que o processo de cristalização do PPS ocorra a temperaturas mais elevadas. Além disso, os picos de cristalização dos compósitos nanoestruturados são mais estreitos quando comparados ao PPS puro, sugerindo que o processo de cristalização ocorreu de maneira mais acelerada devido à adição do reforço nanoestruturado na matriz. De acordo com a literatura (WANG et al., 2006), a ocorrência de picos de cristalização mais estreitos encontra-se associada a alta condutividade térmica dos MWCNT quando comparados ao polímero puro, fazendo com que o calor seja melhor distribuído nos compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.

De maneira similar ao apresentado nos compósitos não funcionalizados, a incorporação dos f-MWCNTs foi responsável por um aumento na temperatura de cristalização do PPS, conforme apresentado na Figura 25b. No entanto, um aumento de 13°C foi observado no parâmetro T_C quando 2,0 m/m% do reforço funcionalizado foi considerado. Este fato pode estar associado a dispersão ineficiente das nanopartículas funcionalizadas na matriz PPS, uma vez que, a presença de aglomerados dificulta a reorganização das cadeias poliméricas, deslocando a temperatura de cristalização para valores mais baixos quando comparado as amostras não funcionalizadas.

Figura 25. Curvas de cristalização para os compósitos nanoestruturados de (a) p-MWCNT/PPS e (b) f-MWCNT/PPS



Os resultados obtidos para a temperatura de fusão (T_F) e cristalinidade (X_C) encontram-se apresentados na Tabela 6. Conforme pode ser observado os valores de T_F não foram significativamente afetados pela incorporação dos MWCNT na matriz polimérica, fato normalmente observado quando agentes nucleantes são incorporados em polímeros semicristalinos. Este comportamento pode ser explicado devido a natureza metaestável dos cristais poliméricos que normalmente necessitam de grandes aumentos em T_C para apresentar pequenos incrementos nos valores de T_F [LI et al., 2007].

Os valores de X_C também são afetados quando o reforço nanoestruturado é incorporado a matriz PPS. Conforme pode ser observado, as amostras contendo até 2,0 m/m% de p-MWCNT apresentaram um aumento de cristalinidade, ao passo que, para os compósitos com concentração superior a 2,0 m/m% (4,0 e 8,0 m/m%) foi verificado uma pequena redução na cristalinidade. Este comportamento pode ser explicado uma vez que o processo de cristalização em polímeros semicristalinos é controlado respectivamente pela nucleação e pelo

crescimento do cristal. Neste caso, a adição de até 2,0 m/m% de p-MWCNT na matriz PPS resulta em um rápido aumento dos sítios de nucleação, na taxa de nucleação e na cristalinidade das amostras. Por outro lado, para concentrações acima de 2,0 m/m% a taxa de nucleação aumenta de maneira muito mais lenta. Além disso, a formação da rede de nanotubos no interior da matriz polimérica restringe o movimento das cadeias do PPS, impedindo que os cristais formados cresçam de forma adequada, reduzindo assim os valores de cristalinidade quando amostras contendo um alto teor de p-MWCNT são analisadas. Um comportamento similar foi observado para as amostras contendo nanotubos funcionalizados. No entanto, o aumento de cristalinidade pode ser considerado mais modesto para os compósitos de f-MWCNT/PPS, uma vez que a dispersão pobre das nanopartículas pode ter contribuído para um aumento menos acentuado nas amostras funcionalizadas.

Tabela 6. Parâmetros de cristalização para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS a taxa de resfriamento de 10°C/min.

Sistema	Amostra	T _C (°C)	T _F (°C)	X _C (%)
PPS	CNT0%	233,9	282,7	50,1
	CNT 0,5%	247,2	283,1	53,0
	CNT 1,0%	249,0	284,6	53,8
p-MWCNT/PPS	CNT 2,0%	249,9	285,1	55,0
	CNT 4,0%	251,2	286,6	54,5
	CNT 8,0%	252,6	287,5	53,9
f-MWCNT/PPS	CNT 0,5%	245,1	283,6	51,3
	CNT 1,0%	246,0	284,2	51,9
	CNT 2,0%	247,3	284,9	51,5
	CNT 4,0%	246,9	284,6	50,4
	CNT 8,0%	246,2	284,5	49,9

As Figuras 26 e 27 apresentam as curvas de DSC durante o resfriamento para os compósitos nanoestruturados não funcionalizados e funcionalizados de MWCNT/PPS obtidos, variando-se a taxa de 2,5 a 20°C/min. Conforme pode ser observado, o parâmetro T_C aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento. Tal fato ocorre devido às taxas de resfriamento mais baixas resultarem em maiores tempos para superar a barreira de nucleação, iniciando o processo de cristalização a temperaturas mais elevadas. Já para maiores taxas de resfriamento ocorre o inverso, ou seja, a nucleação tem início em temperaturas mais baixas. A

presença dos nanotubos de carbono na matriz PPS promove o aumento da temperatura de cristalização para todas as taxas de resfriamento. Conforme já mencionado nesta tese, o aumento de T_C está associado ao efeito nucleante dos MWCNT, uma vez que a incorporação deste nanoreforço é responsável por uma quantidade maior de núcleos ativos na matriz polimérica, antecipando assim, o processo de cristalização (LI, et al., 2007).

Figura 26. Curvas de DSC a diferentes taxas de resfriamento para o sistema p-MWCNT/PPS.

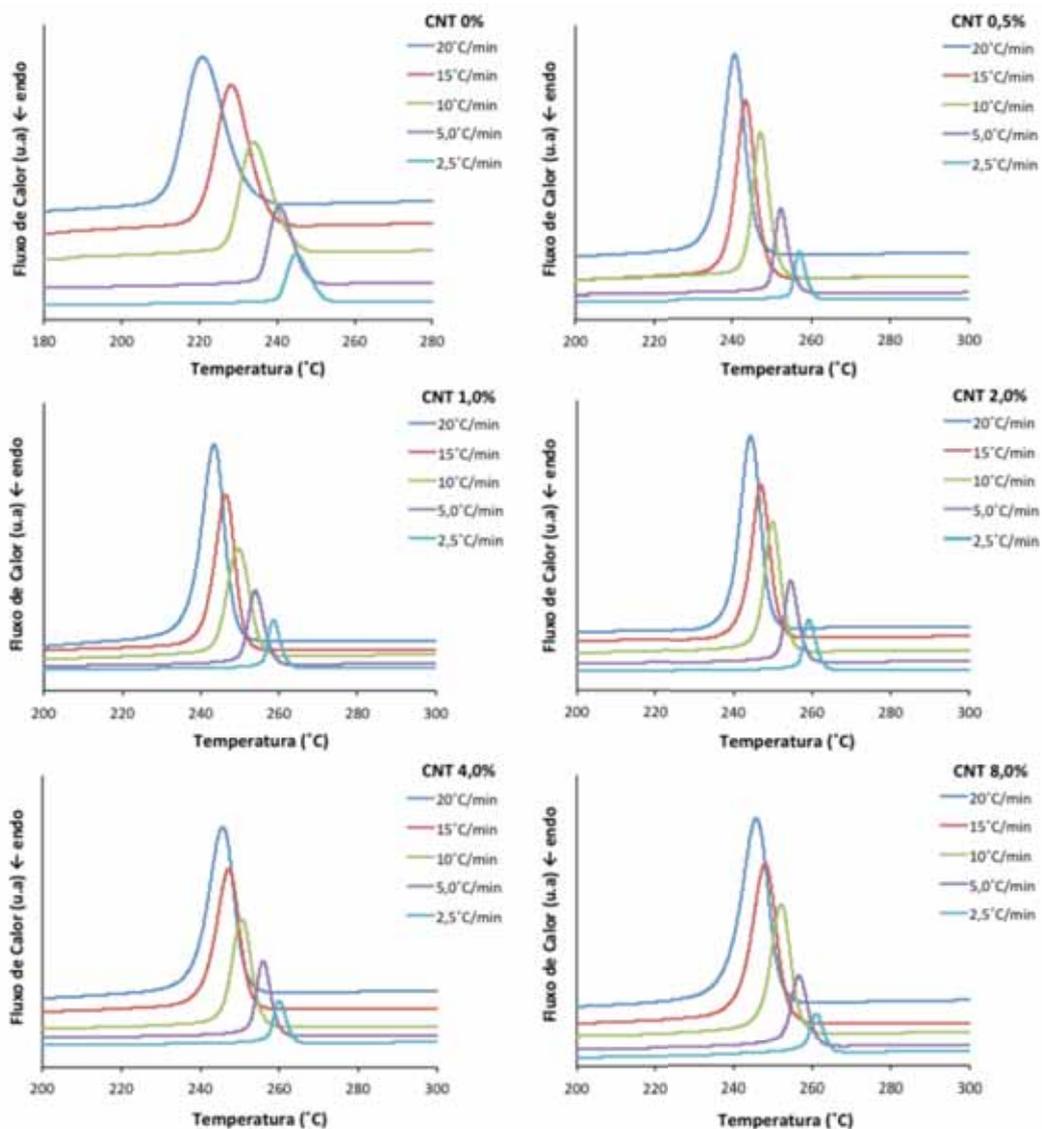
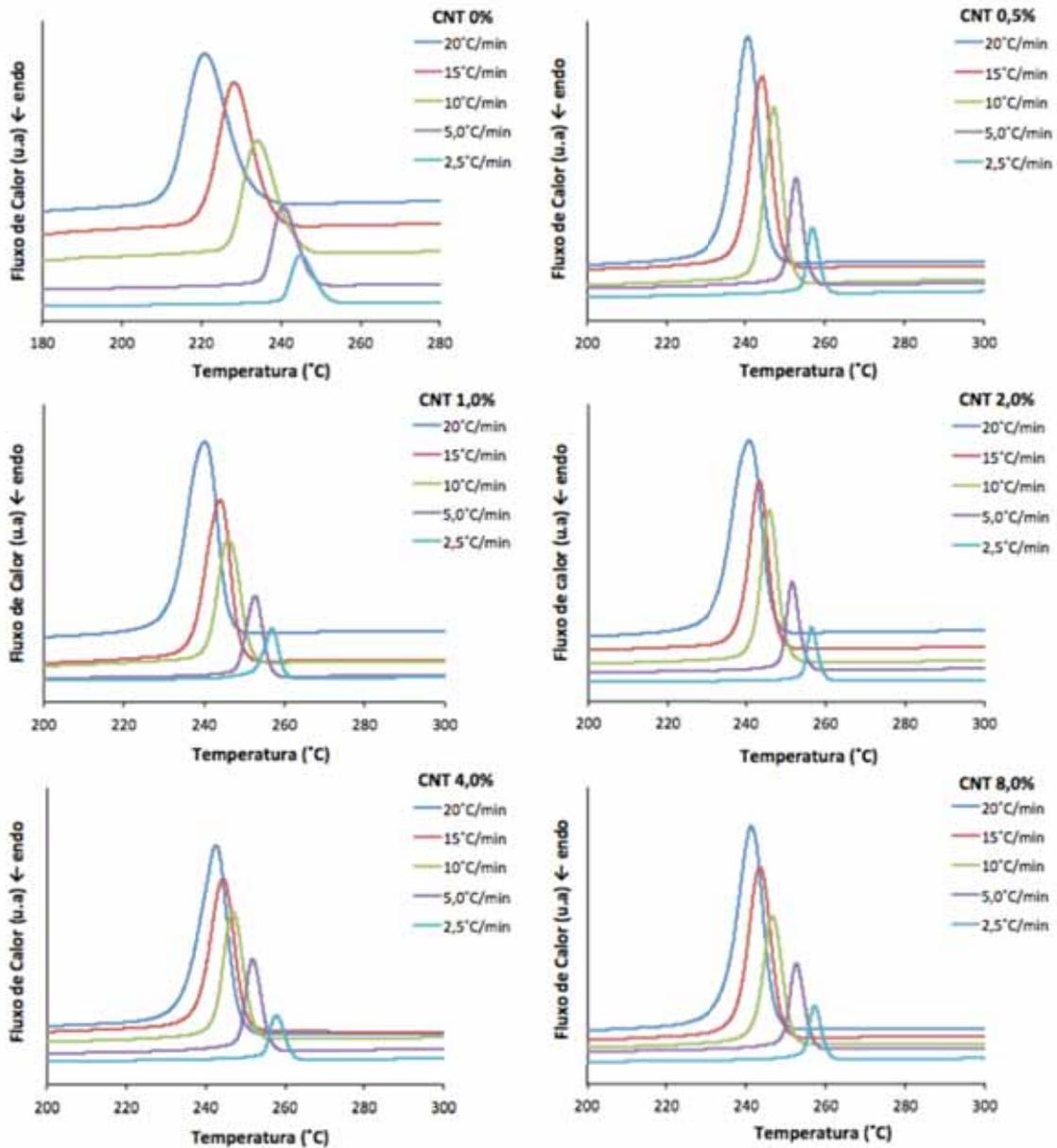


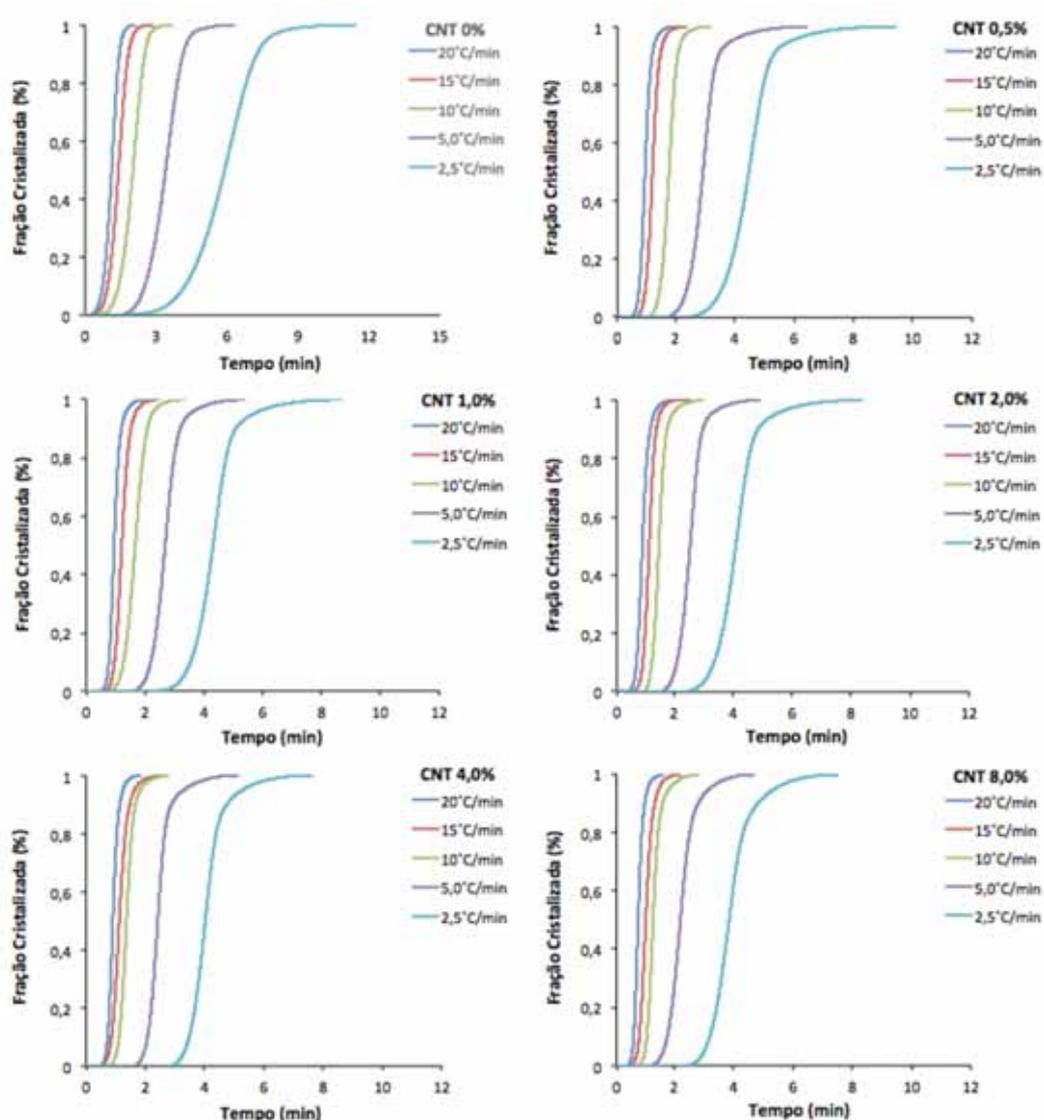
Figura 27. Curvas de DSC a diferentes taxas de resfriamento para o sistema f-MWCNT/PPS.



A Figura 28 apresenta a cristalinidade relativa em função do tempo para os compósitos de p-MWCNT/PPS. Os valores de $t_{1/2}$ para as amostras são apresentados na Tabela 7. O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) pode ser definido como o tempo necessário para que 50% do processo de cristalização ocorra, e é normalmente utilizado para comparar as taxas de cristalização de diferentes amostras. Conforme pode ser observado, os valores de $t_{1/2}$ para o PPS puro diminuem com o aumento da taxa de resfriamento, indicando que quanto maior for a velocidade de resfriamento, menor será o tempo para que se complete o processo de cristalização. Além disso, a incorporação de p-MWCNT na matriz semicristalina resulta na

redução deste parâmetro, acelerando a cristalização do sistema p-MWCNT/PPS. De acordo com a literatura (KIM; PARK; KIM, 2006), os MWCNT proporcionam sítios de nucleação heterogênea durante a cristalização do PPS, de modo que a estrutura em rede formada pelos tubos dificulta a formação dos cristais de maior tamanho, antecipando o processo cristalização e, conseqüentemente, reduzindo os valores do tempo de meia vida dos compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.

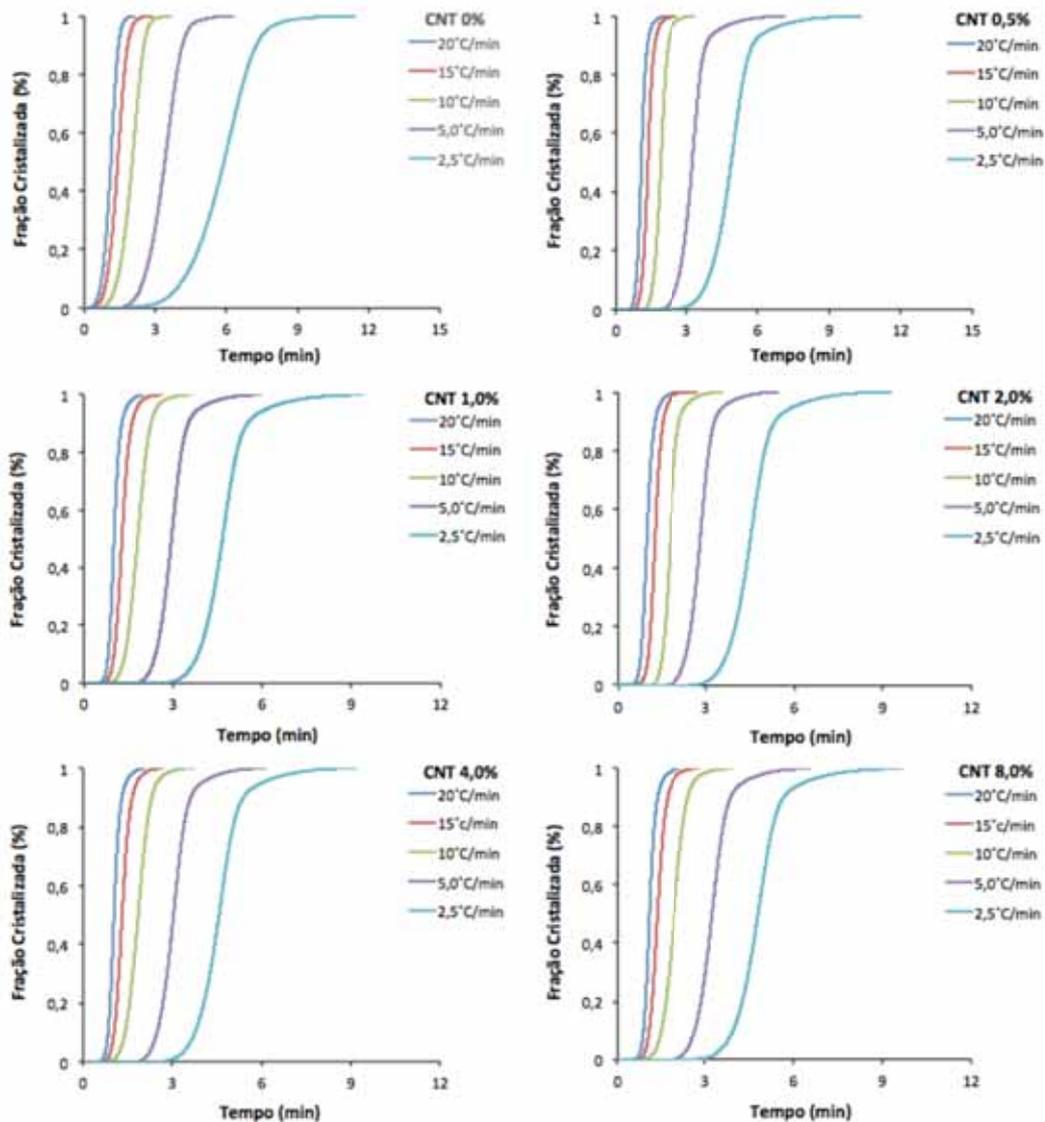
Figura 28. Fração cristalizada em função do tempo para o sistema p-MWCNT/PPS.



O sistema f-MWCNT/PPS apresenta uma tendência similar as amostras não funcionalizadas, conforme apresentado na Figura 29. No entanto, para elevadas concentrações em massa do nanoreforço, neste caso, 4,0 e 8,0% em massa, as amostras apresentam um pequeno aumento nos valores de $t_{1/2}$, conforme apresentado na Tabela 8. Logo, conclui-se que

no caso do sistema funcionalizado, o efeito da incorporação do nanoreforço é duplo: a baixas concentrações, a superfície dos f-MWCNT inicia a cristalização do PPS e o efeito do nanoconfinamento entre as partículas de reforço não é significativo, reduzindo o tempo de meia vida dos compósitos nanoestruturados. O aumento da concentração do nanoreforço funcionalizado, possibilita a formação de uma rede robusta de nanotubos no interior da matriz PPS, de modo que o nanoconfinamento entre as nanopartículas é muito mais significativo. Este fato está diretamente associado à dispersão ineficiente deste reforço na matriz polimérica, sobrecarregando o efeito nucleante dos f-MWCNT, reduzindo a taxa de cristalização do sistema e, conseqüentemente, aumentando os valores de $t_{1/2}$ (WU et al., 2008).

Figura 29. Fração cristalizada em função do tempo para o sistema f-MWCNT/PPS.



4.2.1 Avaliação da cinética de cristalização dinâmica das amostras pelo modelo de Avrami

Neste trabalho, o PPS puro e os sistemas p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS foram analisados por DSC utilizando diferentes velocidades de resfriamento, com o propósito de se investigar a cinética de cristalização sob condições dinâmicas. Durante este estudo, a cinética de cristalização das amostras foi avaliada utilizando o modelo cinético de Avrami.

As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas de $\text{Log}(-\ln(1-x(t)))$ em função de $\text{Log } t$ para as amostras de p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS obtidas a partir das Figuras 28 e 29, respectivamente. Conforme pode ser observado, as curvas apresentam uma boa linearidade, sugerindo que o modelo matemático de Avrami pode descrever satisfatoriamente a cinética de cristalização do PPS e seus compósitos nanoestruturados. Além disso, a partir da equação 2.10 e dos demais parâmetros cinéticos obtidos e apresentados ao longo deste trabalho, calculou-se o expoente de Avrami (n) para o PPS e seus compósitos nanoestruturados em diferentes taxas de resfriamento, como apresentado nas Tabelas 7 e 8. O expoente de Avrami é um importante parâmetro utilizado no estudo da cinética de cristalização em polímeros, com o qual é possível avaliar as principais características dos processos de nucleação e crescimento de cristais.

Figura 30. Curvas de Avrami para o sistema p-MWCNT/PPS.

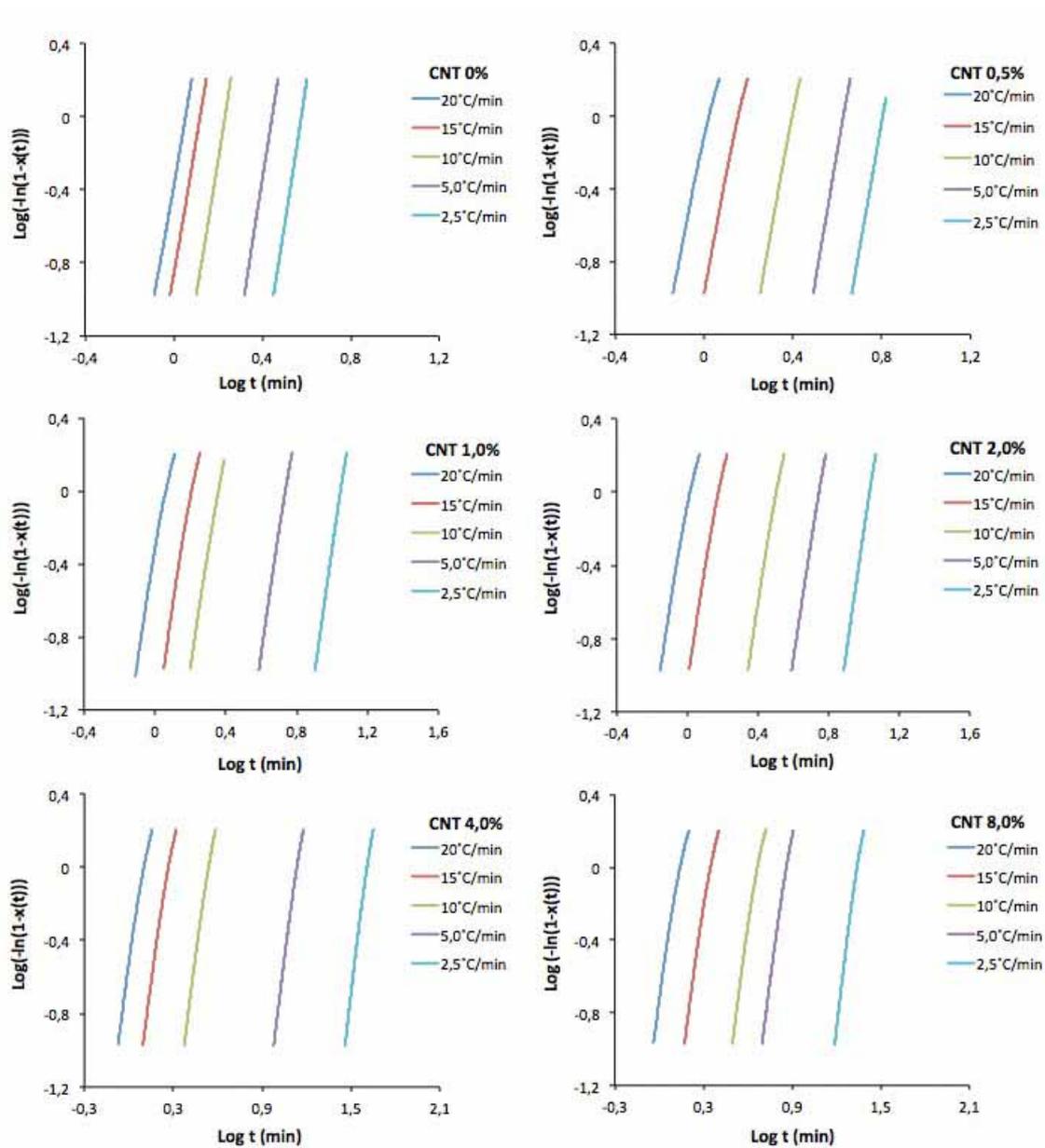


Tabela 7. Tempo de meia vida e parâmetros cinéticos de Avrami obtidos para o sistema p-MWCNT/PPS.

Amostra	Taxa de resfriamento (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)	n	k (min ⁻¹)
CNT 0%	20	1,12	6,97	$4,15 \times 10^{-1}$
	15	1,41	7,26	$1,33 \times 10^{-1}$
	10	2,02	7,58	$1,72 \times 10^{-2}$
	5,0	3,40	7,75	$3,44 \times 10^{-4}$
	2,5	5,89	7,82	$3,03 \times 10^{-5}$
CNT 0,5%	20	0,99	5,73	$1,13 \times 10^0$
	15	1,24	6,13	$4,12 \times 10^{-1}$
	10	1,79	6,61	$2,36 \times 10^{-2}$
	5,0	2,94	6,89	$3,30 \times 10^{-3}$
	2,5	4,48	7,01	$2,38 \times 10^{-4}$
CNT 1,0%	20	0,96	5,53	$3,34 \times 10^0$
	15	1,21	5,80	$6,09 \times 10^{-1}$
	10	1,66	6,00	$3,97 \times 10^{-2}$
	5,0	2,68	6,39	$5,05 \times 10^{-3}$
	2,5	4,31	6,75	$3,86 \times 10^{-4}$
CNT 2,0%	20	0,90	5,37	$5,98 \times 10^0$
	15	1,15	5,58	$7,12 \times 10^{-1}$
	10	1,49	5,82	$5,25 \times 10^{-2}$
	5,0	2,51	6,16	$7,31 \times 10^{-3}$
	2,5	4,09	6,55	$4,98 \times 10^{-4}$
CNT 4,0%	20	0,85	5,11	$6,56 \times 10^0$
	15	1,12	5,27	$8,77 \times 10^{-1}$
	10	1,37	5,59	$7,15 \times 10^{-2}$
	5,0	2,42	5,94	$8,44 \times 10^{-3}$
	2,5	4,01	6,23	$6,06 \times 10^{-4}$
CNT 8,0%	20	0,79	4,88	$7,31 \times 10^0$
	15	1,04	5,09	$9,52 \times 10^{-1}$
	10	1,29	5,28	$8,39 \times 10^{-2}$
	5,0	2,21	5,62	$9,13 \times 10^{-3}$
	2,5	3,85	5,91	$6,91 \times 10^{-4}$

Figura 31. Curvas de Avrami para o sistema p-MWCNT/PPS.

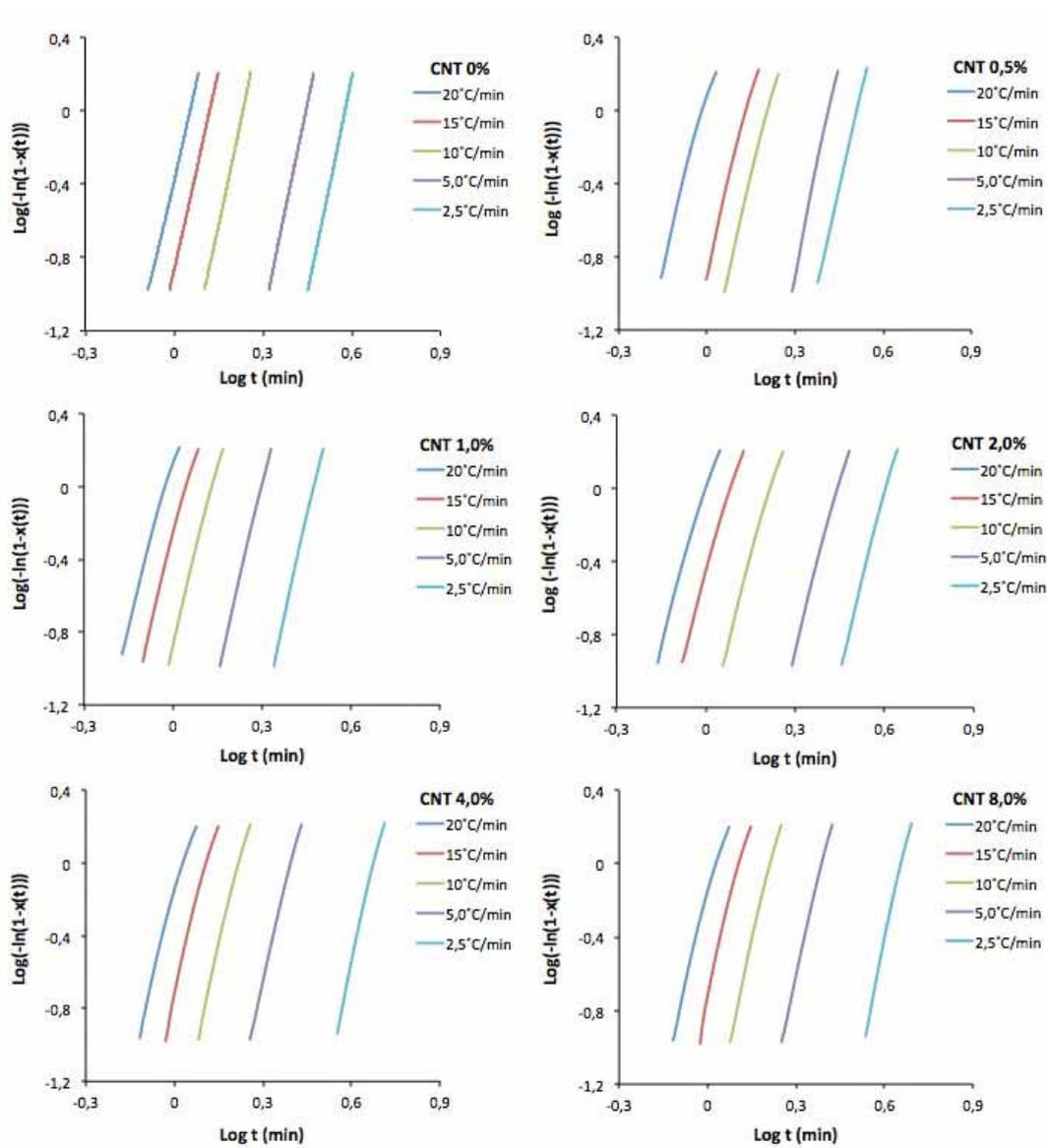


Tabela 8. Tempo de meia vida e parâmetros cinéticos de Avrami obtidos para o sistema f-MWCNT/PPS.

Amostra	Taxa de resfriamento (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)	n	k (min ⁻¹)
CNT 0%	20	1,12	6,97	$4,15 \times 10^{-1}$
	15	1,41	7,26	$1,33 \times 10^{-1}$
	10	2,02	7,58	$1,72 \times 10^{-2}$
	5,0	3,40	7,75	$3,44 \times 10^{-4}$
	2,5	5,89	7,82	$3,03 \times 10^{-5}$
CNT 0,5%	20	1,06	6,06	$8,44 \times 10^{-1}$
	15	1,33	6,49	$3,56 \times 10^{-1}$
	10	1,88	6,55	$1,21 \times 10^{-2}$
	5,0	3,26	7,13	$2,75 \times 10^{-3}$
	2,5	4,89	7,21	$1,02 \times 10^{-4}$
CNT 1,0%	20	1,01	6,00	$9,88 \times 10^{-1}$
	15	1,28	6,56	$4,18 \times 10^{-1}$
	10	1,81	6,65	$2,33 \times 10^{-2}$
	5,0	2,95	7,25	$3,71 \times 10^{-3}$
	2,5	4,67	7,34	$1,92 \times 10^{-4}$
CNT 2,0%	20	0,97	5,49	$1,58 \times 10^0$
	15	1,25	5,61	$5,02 \times 10^{-1}$
	10	1,78	5,84	$3,22 \times 10^{-2}$
	5,0	2,83	6,07	$4,20 \times 10^{-3}$
	2,5	4,53	6,36	$2,89 \times 10^{-4}$
CNT 4,0%	20	1,04	5,99	$1,11 \times 10^1$
	15	1,31	6,55	$3,69 \times 10^{-1}$
	10	1,85	6,69	$1,39 \times 10^{-2}$
	5,0	3,04	6,84	$3,22 \times 10^{-3}$
	2,5	4,57	7,05	$1,44 \times 10^{-4}$
CNT 8,0%	20	1,08	6,11	$8,79 \times 10^{-1}$
	15	1,35	6,61	$3,41 \times 10^{-1}$
	10	1,94	6,89	$1,10 \times 10^{-2}$
	5,0	3,25	6,98	$2,86 \times 10^{-3}$
	2,5	4,80	7,46	$1,42 \times 10^{-4}$

Como pode ser observado os valores de n variam de 6,87-7,92 para o PPS puro, de 4,88-7,01 para o sistema p-MWCNT/PPS e de 5,49-7,46 para o sistema f-MWCNT/PPS, indicando que a variação da taxa de resfriamento induz a diferentes mecanismos de nucleação e tipos de geometrias dos cristais. Além disso, para todas as amostras apresentadas os valores de n são maiores que quatro. De acordo com a literatura (RIBEIRO, 2011) o valor do expoente de Avrami varia entre 1 a 4, dependendo da geometria de crescimento do cristal. Este resultado implica que o mecanismo de cristalização não isotérmica do PPS e seus compósitos nanoestruturados obtidos neste trabalho é complexo, sugerindo que a incorporação dos MWCNT puros e funcionalizados modificou significativamente o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais da matriz polimérica. Os valores da constante cinética k obtidos a partir das Figuras 30 e 31 estão apresentados nas Tabelas 7 e 8. Como pode ser observado, a uma mesma taxa de resfriamento, o valor de k aumenta com o aumento do teor de p-MWCNT. Este comportamento pode ser explicado uma vez que a incorporação dos p-MWCNT na matriz polimérica fornece uma maior densidade de nucleação no PPS, aumentando os valores da constante cinética k e, conseqüentemente, a taxa de cristalização. Por outro lado, para elevadas concentrações de f-MWCNT (4,0 e 8,0% em massa) os valores da constante k apresentam uma pequena redução, uma vez que, devido a dispersão ineficiente dessas amostras os f-MWCNT dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a taxa de cristalização.

4.2.2 Avaliação da cinética de cristalização dinâmica das amostras pelo modelo de Ozawa

No caso da cristalização não isotérmica, os parâmetros de Avrami perdem o seus significados físicos e podem ser usados apenas para uma comparação qualitativa devido às mudanças constantes da temperatura durante o processo dinâmico. Diante disso, o modelo matemático de Ozawa tem sido utilizado para descrever a cristalização não isotérmica de polímeros semicristalinos, baseando-se no modelo de Avrami (OZAWA, 1971).

A fração cristalizada analisada em função da temperatura para as diferentes velocidades de resfriamento para o PPS e seus compósitos nanoestruturados empregados neste estudo são apresentadas nas Figuras 32 e 33. Os valores da fração cristalizada são determinados em uma temperatura constante do intervalo de temperatura em que ocorre a cristalização no resfriamento, para as diferentes velocidades de resfriamento empregadas. Como pode ser observado, uma maior velocidade de resfriamento é responsável pelo deslocamento da faixa de temperatura em que a cristalização para temperaturas mais baixas. Como já discutido anteriormente nesta tese, a cristalização é controlada pela nucleação, ou seja, em baixas

velocidades de resfriamento há tempo suficiente para os núcleos serem ativados em temperaturas mais altas. Portanto, a cristalização é nucleada em temperaturas mais elevadas quando as amostras do PPS e seus compósitos nanoestruturados são resfriadas em velocidades mais baixas. Por outro lado, em velocidades de resfriamento mais altas a ativação dos núcleos ocorre em temperaturas mais baixas.

Figura 32. Fração cristalizada em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS.

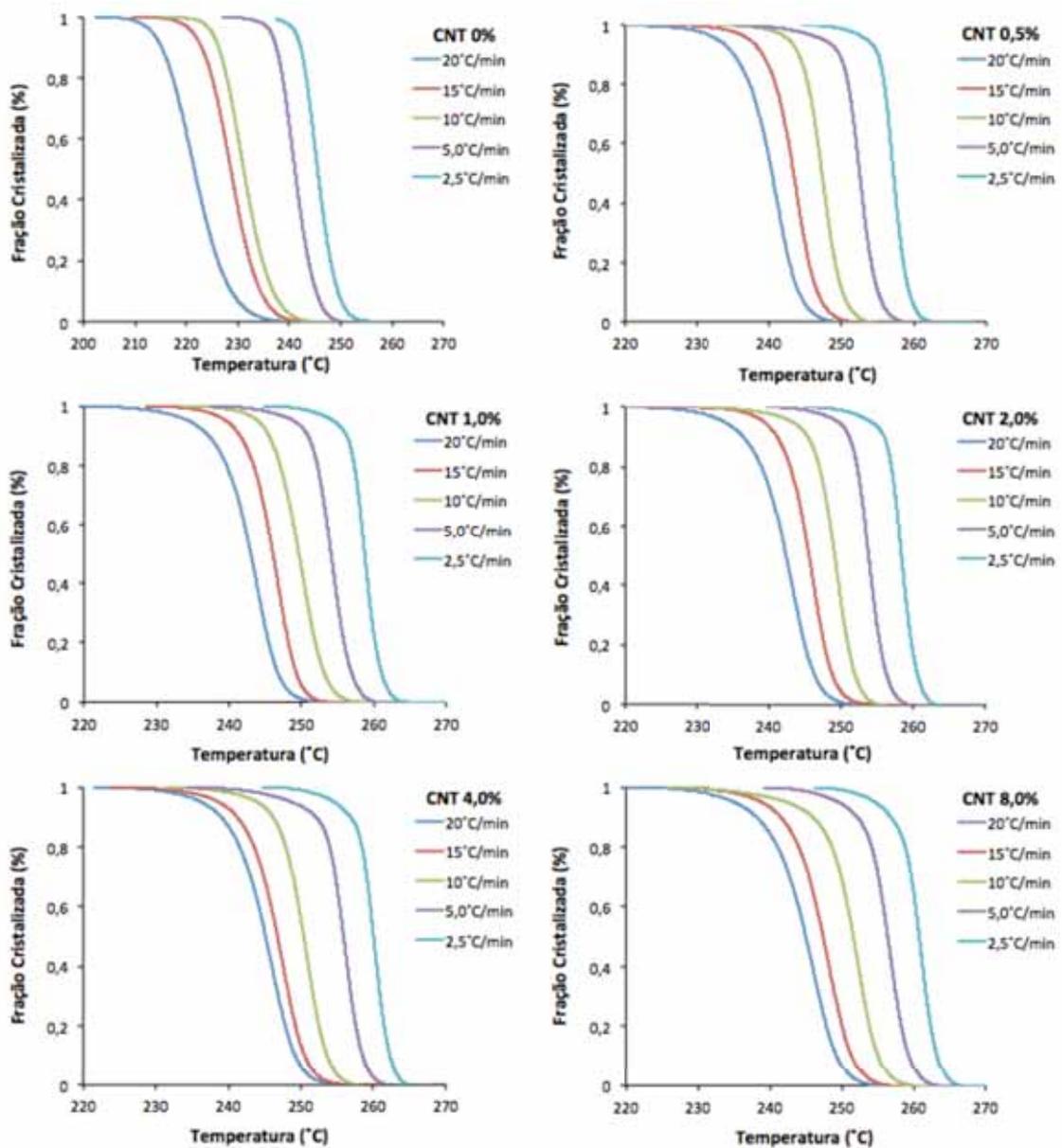
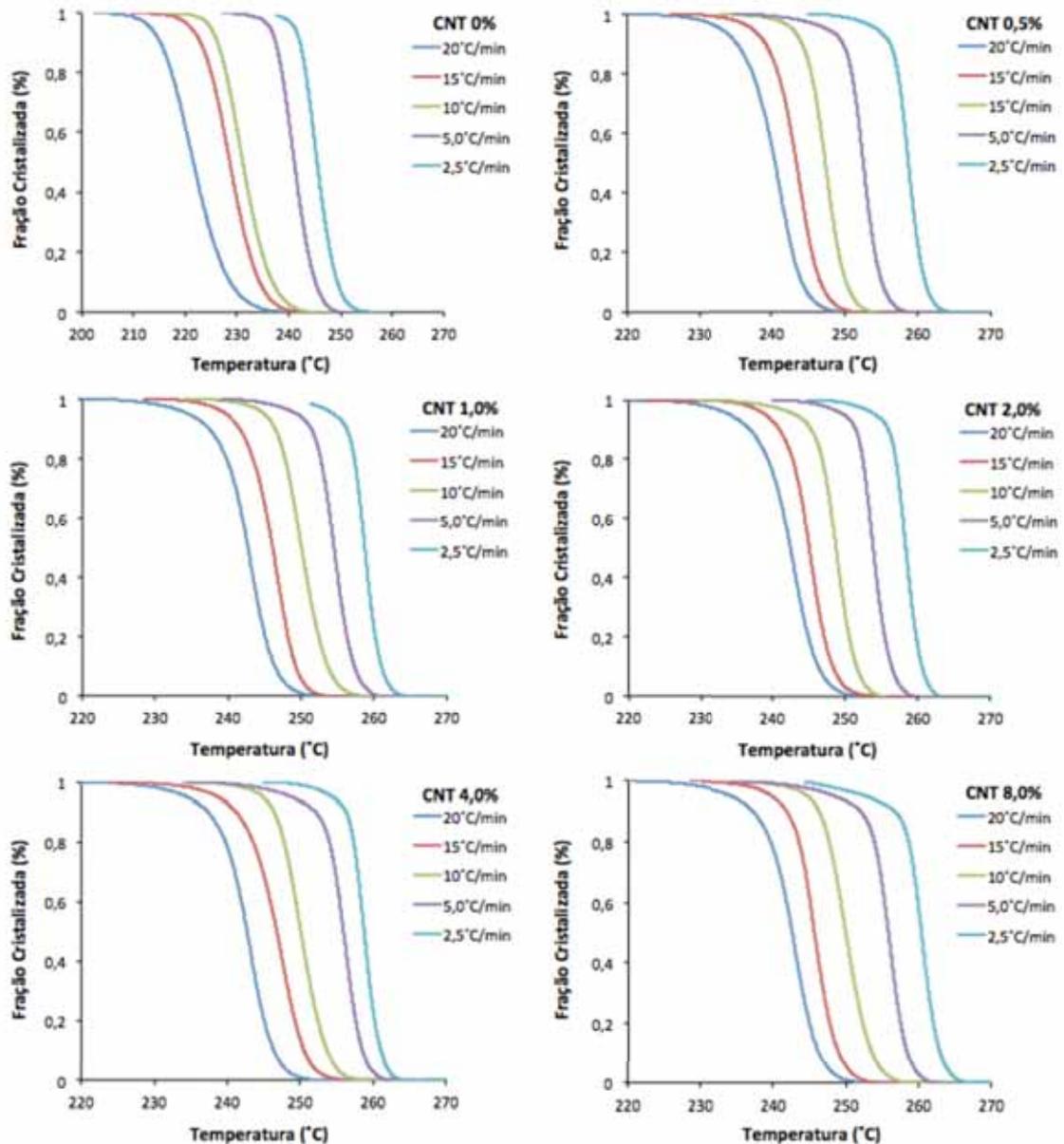


Figura 33. Fração cristalizada em função da temperatura para o sistema f-MWCNT/PPS.



As Figuras 34 e 35 apresentam as curvas de $\ln(-\ln(1-x(T)))$ em função de $\ln\beta$ para as amostras de p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS obtidas a partir das Figuras 32 e 33. A Tabela 9 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para todas as taxas de resfriamento estudadas. Para este estudo cinético foram considerados valores de $X(T)$ entre 0,01 e 0,99.

Figura 34. Curvas de Ozawa para o sistema p-MWCNT/PPS.

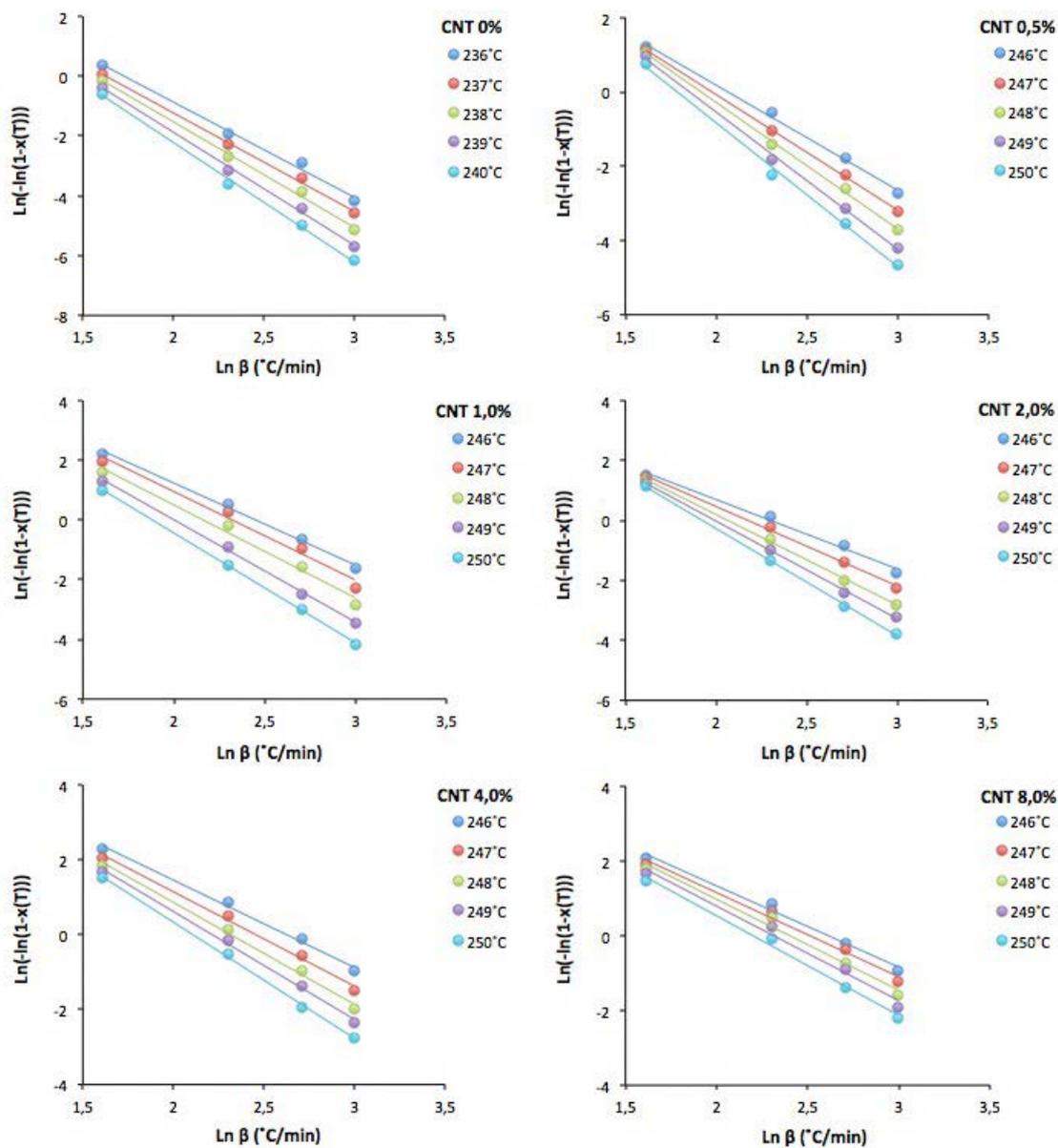


Figura 35. Curvas de Ozawa para o sistema f-MWCNT/PPS.

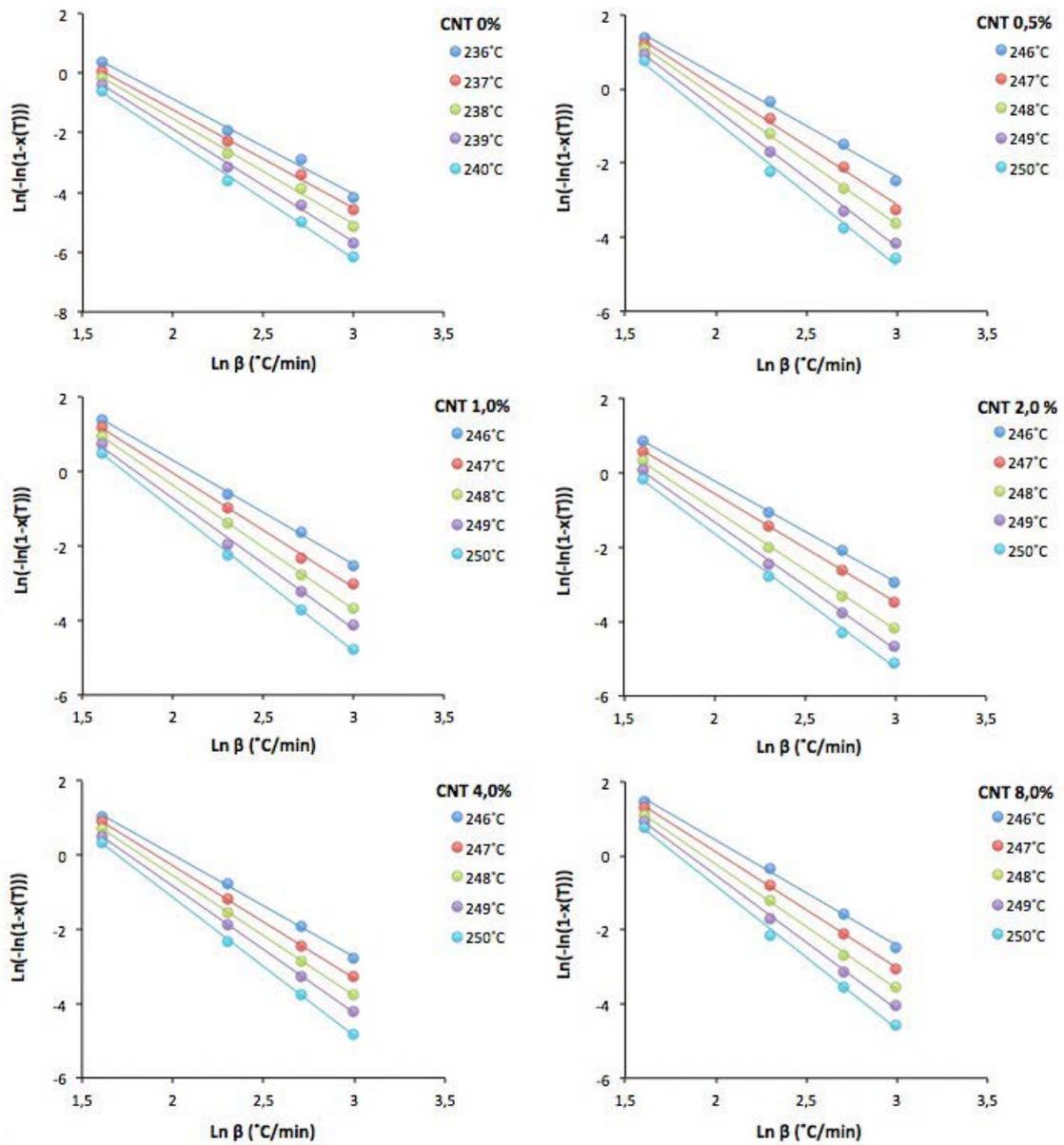


Tabela 9. Parâmetros cinéticos de Ozawa obtidos para o sistema p-MWCNT/PPS (esquerda) e f-MWCNT/PPS (direita).

Amostra	Temperatura (°C)					Amostra	Temperatura (°C)				
CNT0%	236	237	238	239	240	CNT0%	236	237	238	239	240
m	3,18	3,29	3,53	3,78	3,99	m	3,18	3,29	3,53	3,78	3,99
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
CNT0,5%	246	247	248	249	250	CNT0,5%	246	247	248	249	250
m	2,83	3,12	3,42	3,70	3,88	m	2,85	3,16	3,43	3,78	3,91
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
CNT1,0%	246	247	248	249	250	CNT1,0%	246	247	248	249	250
m	2,75	2,97	3,12	3,43	3,69	m	2,79	3,07	3,31	3,50	3,80
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
CNT2,0%	246	247	248	249	250	CNT2,0%	246	247	248	249	250
m	2,41	2,66	2,96	3,29	3,58	m	2,72	2,92	3,23	3,43	3,61
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
CNT4,0%	246	247	248	249	250	CNT4,0%	246	247	248	249	250
m	2,33	2,52	2,76	2,88	3,10	m	2,76	3,04	3,24	3,42	3,74
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
CNT8,0%	246	247	248	249	250	CNT8,0%	246	247	248	249	250
m	2,18	2,25	2,43	2,53	2,67	m	2,84	3,12	3,37	3,63	3,87
r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	r ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Os valores de r^2 sugerem que o modelo matemático de Ozawa pode descrever satisfatoriamente a cinética de cristalização do PPS e seus compósitos nanoestruturados. Como pode ser observado, os valores do expoente de Ozawa (m) variam de 3,18-3,99 para o PPS puro, de 2,18-3,88 para o sistema p-MWCNT/PPS e de 2,72-3,91 para o sistema f-MWCNT/PPS. No entanto, a comparação direta entre os parâmetros obtidos para o PPS e seus compósitos nanoestruturados é difícil de ser realizada, uma vez que os sistemas p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS apresentam temperaturas diferentes quando comparados a matriz PPS. Este comportamento pode ser explicado devido ao efeito nucleante dos MWCNT, previamente discutido nesta tese. Apesar disto, é interessante observar que os valores de m aumentam com o aumento da temperatura, mas diminuem com a adição dos MWCNT. Tal comportamento vem sendo observado na literatura para diversos sistemas nanoestruturados (FREITAG, 2009; KIM; PARK; KIM, 2006; WU et al., 2008).

4.2.3 Avaliação da cinética de cristalização dinâmica das amostras pelo modelo de Mo

A cristalização não isotérmica é um processo dependente da taxa de resfriamento. Como a cristalinidade está relacionada com a taxa de resfriamento (β) e o tempo de cristalização t (ou temperatura), uma relação entre β e t pode ser obtida a uma dada cristalinidade.

As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas de $\ln\beta$ em função de $\ln t$ a diferentes graus de cristalinidade para o PPS e seus compósitos nanoestruturados puros e funcionalizados. A Tabela 10 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos a partir da Equação 2.14. Como pode ser observado, os valores de α variam de 1,18 a 1,29 para o PPS puro, de 1,11-1,29 para o sistema p-MWCNT/PPS e de 1,15-1,30 para o sistema f-MWCNT/PPS, indicando que os expoentes de Avrami e Ozawa variam de modo linear. Além disso, foi observado que os sistemas p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS apresentam valores menores do parâmetro $F(T)$ quando comparado ao PPS puro. Este comportamento sugere que os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS atingem determinados valores de cristalinidade mais rapidamente que a PPS, indicando uma cinética de cristalização mais rápida nos compósitos obtidos, devido principalmente a característica nucleante que o nanoreforço impõe sobre a matriz polimérica.

Figura 36. Curvas de Mo para o sistema p-MWCNT/PPS.

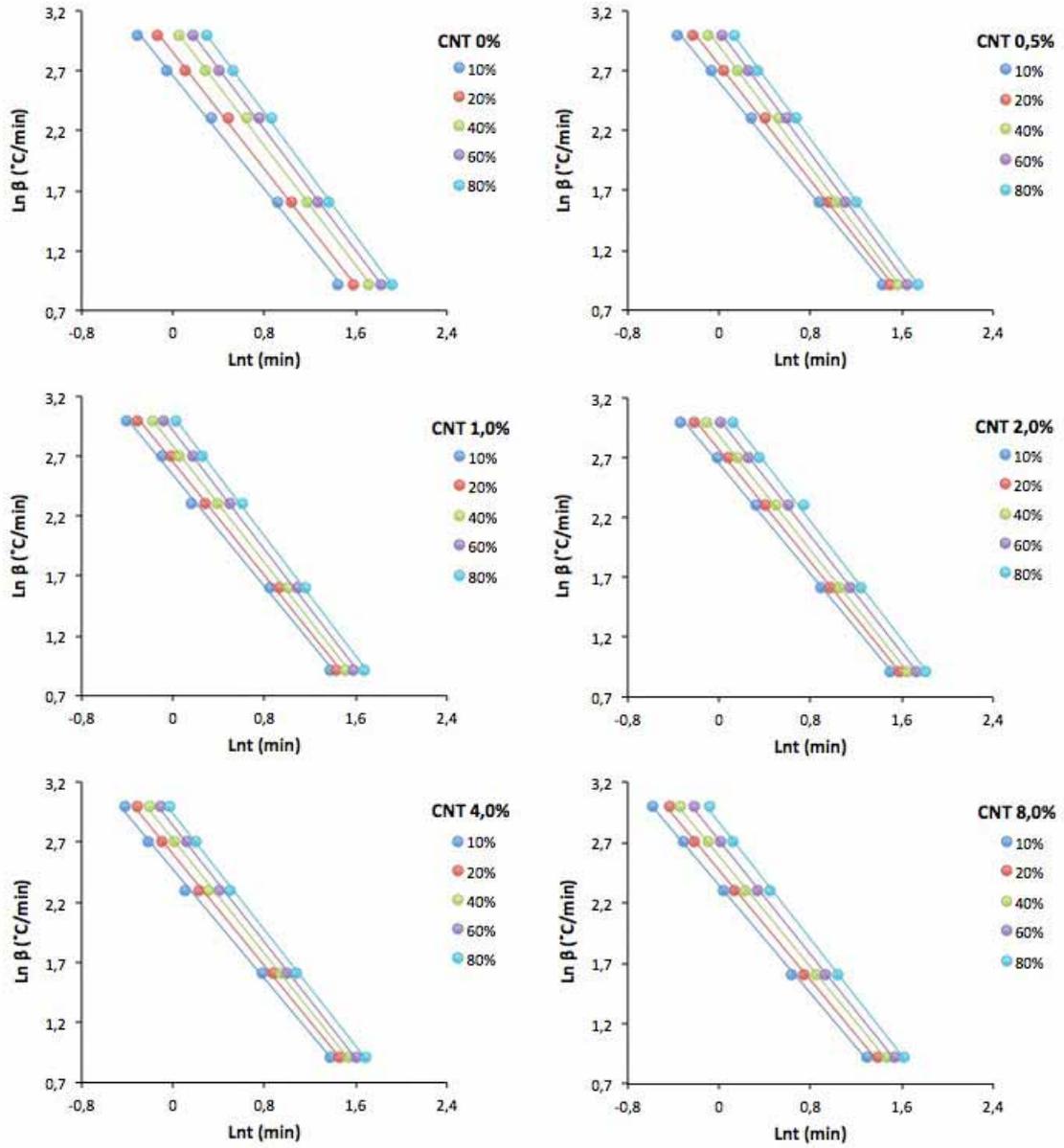


Figura 37. Curvas de Mo para o sistema f-MWCNT/PPS.

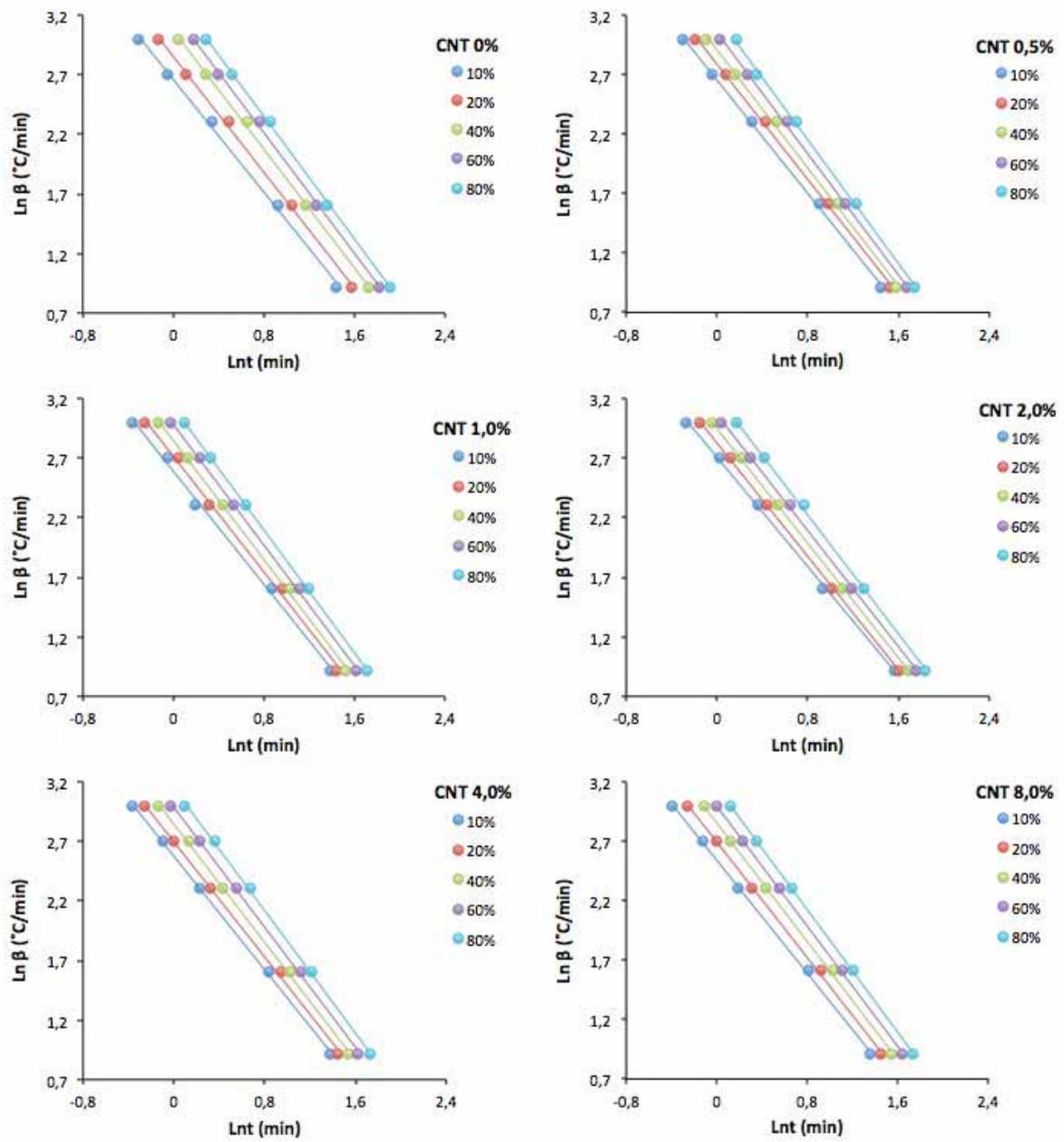


Tabela 10. Parâmetros cinéticos de Mo obtidos para o sistema p-MWCNT/PPS (esquerda) e f-MWCNT/PPS (direita).

Amostra		Cristalinidade (%)					Amostra		Cristalinidade (%)				
CNT0%	10	20	40	60	80	CNT0%	10	20	40	60	80		
α	1,18	1,22	1,25	1,27	1,29	α	1,18	1,22	1,25	1,27	1,29		
F(T)	14,30	17,36	21,57	25,17	29,39	F(T)	14,30	17,36	21,57	25,17	29,39		
CNT0,5%	10	20	40	60	80	CNT0,5%	10	20	40	60	80		
α	1,16	1,21	1,25	1,26	1,29	α	1,19	1,21	1,24	1,28	1,30		
F(T)	13,56	15,66	18,40	20,71	22,73	F(T)	13,23	16,27	18,33	21,21	24,41		
CNT1,0%	10	20	40	60	80	CNT1,0%	10	20	40	60	80		
α	1,15	1,18	1,22	1,24	1,26	α	1,18	1,19	1,24	1,26	1,29		
F(T)	12,68	14,22	16,20	18,49	20,86	F(T)	13,33	15,10	17,24	19,71	22,78		
CNT2,0%	10	20	40	60	80	CNT2,0%	10	20	40	60	80		
α	1,14	1,16	1,20	1,22	1,23	α	1,15	1,19	1,22	1,24	1,25		
F(T)	12,03	13,66	15,91	17,77	19,12	F(T)	13,01	14,90	17,06	19,16	22,06		
CNT4,0%	10	20	40	60	80	CNT4,0%	10	20	40	60	80		
α	1,13	1,16	1,19	1,21	1,22	α	1,19	1,21	1,24	1,26	1,28		
F(T)	11,87	13,49	15,23	17,08	18,88	F(T)	13,17	14,85	17,22	19,85	23,30		
CNT8,0%	10	20	40	60	80	CNT8,0%	10	20	40	60	80		
α	1,11	1,14	1,15	1,18	1,20	α	1,19	1,22	1,25	1,26	1,29		
F(T)	10,30	11,83	13,32	15,14	17,54	F(T)	14,08	15,17	17,41	20,05	23,53		

4.2.4 Atividade nucleante e energia de ativação de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

Os valores de atividade nucleante (ϕ) para os diferentes sistemas compósitos obtidos foram calculados com o auxílio da Equação 2.17 e estão apresentados na Tabela 11. Como pode ser observado, a incorporação dos p-MWCNT causa a redução do parâmetro ϕ , atingindo o valor de 0,51 quando 8,0% em massa do nanoreforço foi considerado. Este resultado indica que os p-MWCNT atuam efetivamente como agentes nucleantes na matriz polimérica PPS e confirma os resultados de DSC anteriormente apresentados nesta tese. Um comportamento similar é observado para o sistema f-MWCNT/PPS. No entanto, para elevadas concentrações do reforço nanoestruturado um pequeno aumento na atividade nucleante foi observada. Este resultado é esperado, uma vez que para concentrações superiores a 2,0% em massa de f-MWCNT a dispersão pobre do nanoreforço na matriz polimérica restringe o efeito nucleante dos f-MWCNT.

Tabela 11. Atividade nucleante e energia de ativação para o PPS e seus compósitos nanoestruturados.

Sistema	Amostra	ϕ	E_a (kJ/mol)
PPS	CNT0%	1,00	217,2
	CNT 0,5%	0,66	298,7
	CNT 1,0%	0,62	315,1
p-MWCNT/PPS	CNT 2,0%	0,55	327,8
	CNT 4,0%	0,54	339,9
	CNT 8,0%	0,51	345,9
	CNT 0,5%	0,73	302,7
f-MWCNT/PPS	CNT 1,0%	0,68	310,3
	CNT 2,0%	0,61	323,8
	CNT 4,0%	0,68	316,6
	CNT 8,0%	0,71	309,5

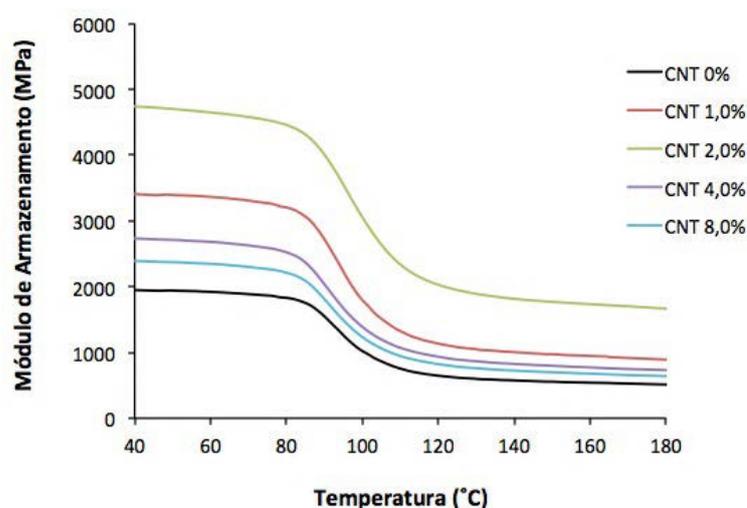
A energia de ativação para o PPS e seus compósitos nanoestruturados foi calculada a partir da Equação 2.23 e os resultados são apresentados na Tabela 11. Tal energia é obtida considerando-se a temperatura de pico da curva de cristalização, que corresponde a temperatura onde a taxa de cristalização é máxima (KISSINGER, 1957). Como pode ser observado, a incorporação de ambos os reforços utilizados nesta tese aumenta os valores de E_a . De acordo com a literatura (KIM; PARK; KIM, 2006), a presença dos MWCNTs aumenta a viscosidade da matriz polimérica, dificultando a reorganização dos segmentos de cadeia do PPS, aumentando os valores de E_a como resultado. Além disso, do ponto de vista cinético, é observado que a taxa de cristalização do PPS aumenta com o aumento da concentração do nanoreforço. Este comportamento indica que o efeito nucleante dos MWCNT é dominante durante o processo de cristalização, mesmo quando elevadas concentrações de nanoreforço são consideradas.

4.3 Análise dinâmico mecânica de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

O comportamento viscoelástico dos compósitos nanoestruturados obtidos foram avaliados a partir da análise dinâmico mecânica (DMA). Esta técnica é útil em detectar variações na rigidez dos compósitos nanoestruturados em função da temperatura, além de ser

sensível a diversos processos de relaxação e transições da matriz no compósito. Além disso, fornece informações importantes sobre a interface reforço-matriz (CASSU; FELISBERTI, 2005; KALEEMULLAH; KHAN; KIM, 2012). A Figura 38 apresenta os principais resultados quanto à variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PPS puro e para seus compósitos nanoestruturados p-MWCNT/PPS. Como pode ser observado, o valor de E' para o PPS diminui lentamente com o aumento da temperatura, apresentando um grande decaimento na faixa de temperatura entre 80°C - 110°C. Este intervalo de temperatura encontra-se associado à temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica.

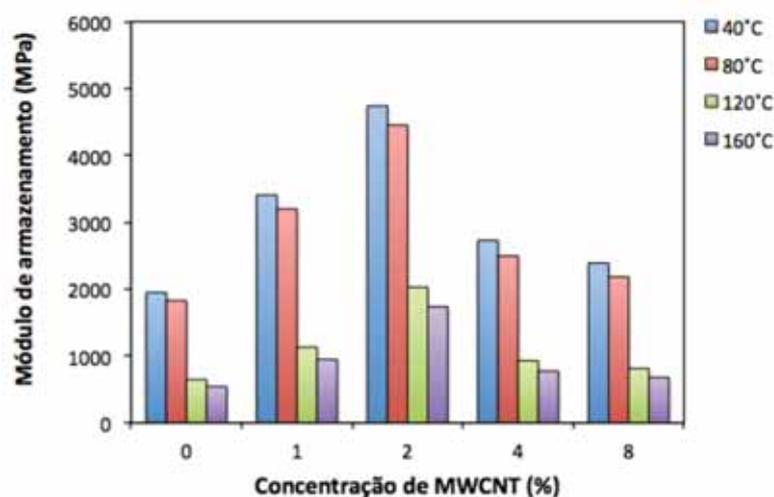
Figura 38. Módulo de armazenamento em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.



Como observado a partir das Figuras 38 e 39, a incorporação de até 2,0% em massa de p-MWCNT foi responsável por um aumento contínuo no valor do módulo de armazenamento da matriz PPS. Quando comparadas ao PPS puro, as amostras com 1,0 e 2,0% em massa de p-MWCNT apresentaram aumentos de 75 e 130% no valor de E' , respectivamente. De acordo com a literatura (DÍEZ-PASCUAL; GOMEZ-FATOU, 2012), este comportamento pode estar associado a diversos fatores, podendo ser destacados: a dispersão otimizada dos p-MWCNT como reforço na matriz polimérica e a restrição da mobilidade dos grupos laterais devido ao impedimento estérico promovido pelas interações entre a matriz e os p-MWCNT. No entanto, para elevadas concentrações do reforço nanoestruturado (4,0 e 8,0%) uma redução no módulo de armazenamento foi observada, com aumentos de 42 e 25%, respectivamente. Conforme anteriormente citado nesta tese, o aumento da concentração de MWCNT durante a obtenção

dos compósitos nanoestruturados é responsável pelo aumento da viscosidade do sistema. Este fato dificulta o processo de dispersão do nanoreforço no interior da matriz polimérica, limitando o efeito dos p-MWCNT como reforço, reduzindo assim, o valor obtido do módulo de armazenamento para as amostras em questão.

Figura 39. Evolução do módulo de armazenamento em função da concentração de nanoreforço para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.



As Figuras 40 e 41 apresentam a influência da temperatura e da concentração de nanoreforço no módulo de armazenamento de compósitos de f-MWCNT/PPS. Como pode ser observado, a incorporação dos f-MWCNT apresentou a mesma tendência do sistema p-MWCNT/PPS, com aumentos progressivos no valor de E' para concentrações de até 2,0% em massa. No entanto, os aumentos no módulo de armazenamento foram significativamente inferiores quando comparados as amostras não funcionalizadas, sendo de 26 e 35 % para amostras contendo 1,0 e 2,0 % em massa do reforço nanoestruturado, respectivamente. Para elevados teores de f-MWCNT (4,0 e 8,0% em massa) os compósitos obtidos não apresentaram aumentos significativos nos valores de E' . Este resultado pode estar associado com a dispersão inadequada dos f-MWCNT no PPS, limitando que as nanopartículas atuem como reforço na matriz polimérica. Além disso, conforme já mencionado nesta tese, a otimização da interface reforço/matriz desempenha um papel fundamental nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos nanoestruturados. A dispersão ineficiente do nanoreforço na matriz com a conseqüente formação de agregados de f-MWCNT dificulta a otimização da interface CNT/PPS, prejudicando a transferência de carga entre reforço e matriz e, conseqüentemente, limitando o aumento no módulo de armazenamento do sistema f-

MWCNT/PPS. Por outro lado, o processo de funcionalização pode acarretar a formação de defeitos, devido à formação de grupos COOH nas paredes dos tubos. A estrutura cristalina dos p-MWCNT mantém-se intacta, proporcionando um aproveitamento melhor das suas propriedades mecânicas. O tratamento ácido é ainda responsável pelo rompimento das ligações π entre os tubos, afetando o desempenho mecânico dos compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.

Figura 40. Módulo de armazenamento em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.

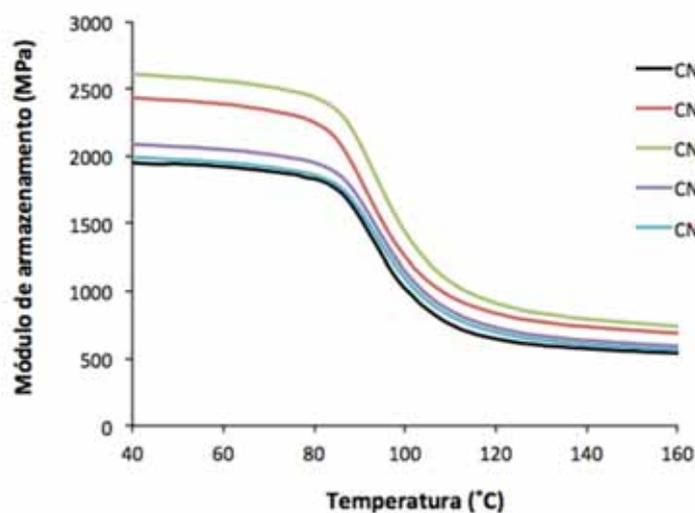
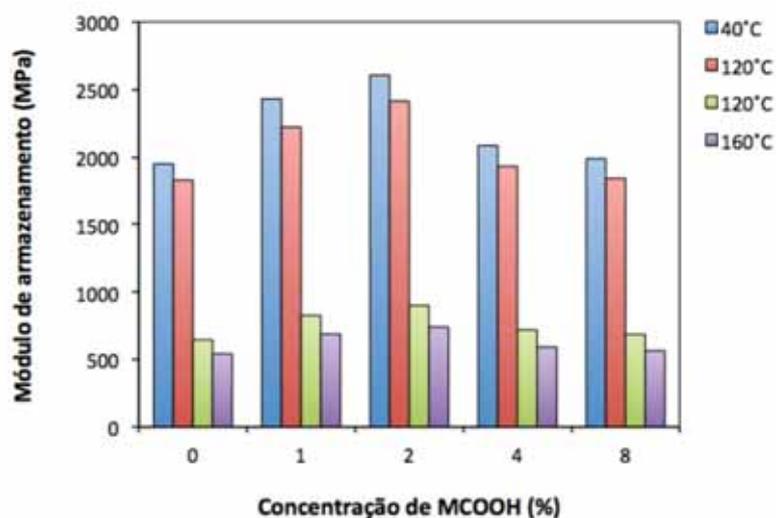
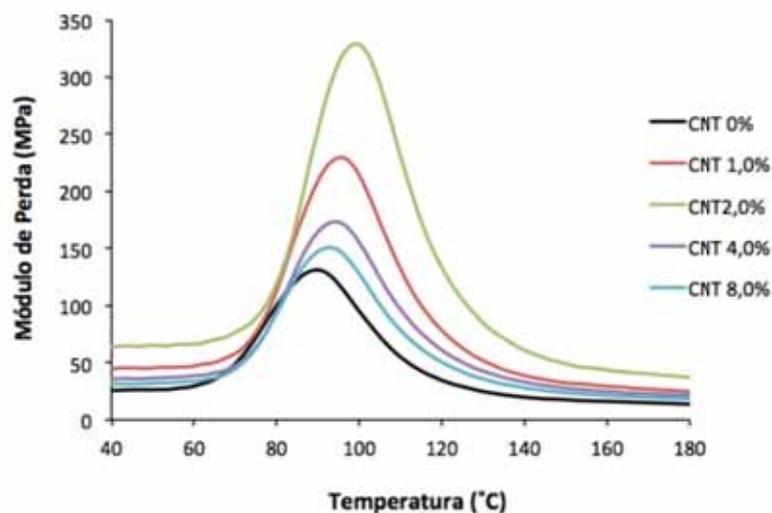


Figura 41. Evolução do módulo de armazenamento em função da concentração de nanoreforço para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.



A dependência da temperatura no módulo de perda (E'') do PPS puro e os compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS é apresentada na Figura 42. Como pode ser observado, a curva para o PPS apresenta um pico na temperatura de 90°C , o que caracteriza a temperatura de transição vítrea do material. A incorporação de p-MWCNT na matriz polimérica resulta em um aumento na T_g do PPS, conforme apresentado na Tabela 12. No entanto, de maneira similar ao módulo de armazenamento, a temperatura de transição vítrea tem seu aumento máximo registrado quando 2,0% em massa do nanoreforço é considerado (11°C em relação ao PPS puro). Por outro lado, quando concentrações superiores a 2,0% em massa são adicionados a matriz polimérica, ou seja, 4,0 e 8,0% uma pequena redução nos valores da T_g é observada. De acordo com a literatura (CHEN; LU; NUTT, 2008), a adição de p-MWCNT na matriz polimérica restringe a mobilidade da cadeia polimérica, resultando no aumento deste parâmetro. Para as amostras com 4,0 e 8,0% em massa do material nanoestruturado a redução nos valores da T_g encontra-se provavelmente associada ao processo de dispersão pobre dos nanotubos na matriz PPS.

Figura 42. Módulo de perda em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.



A Figura 43 apresenta a influência da temperatura no módulo de perda dos compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS. A incorporação de f-MWCNT ao sistema apresenta a mesma tendência dos compósitos nanoestruturados não funcionalizados, apresentando o seu máximo quando 2,0% em massa do nanoreforço é considerado. No entanto, o aumento na temperatura de transição vítrea foi de apenas 4°C em relação ao PPS puro. Este comportamento pode estar associado a dispersão ineficiente do nanoreforço funcionalizado na matriz, de modo que a imobilização do movimento das cadeias do PPS seja prejudicada, conduzindo assim a incrementos menores na T_g do sistema f-MWCNT/PPS.

Figura 43. Módulo de perda em função da temperatura para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.

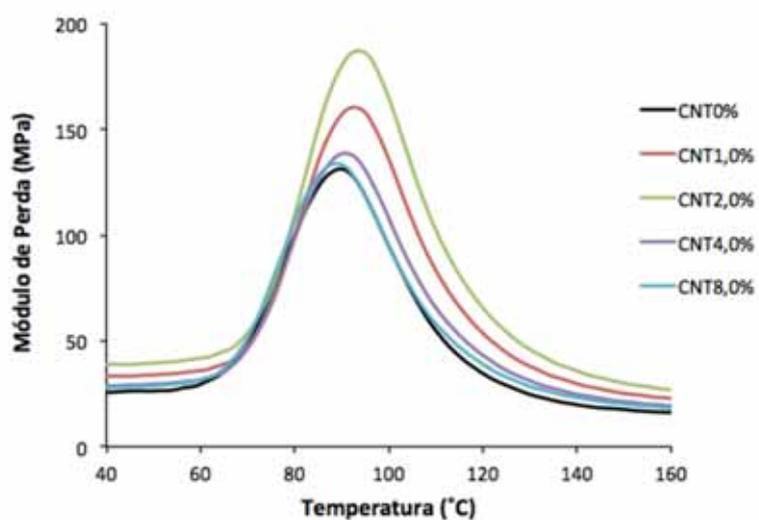


Tabela 12. Temperatura de transição vítrea para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.

	p-MWCNT	f-MWCNT
Amostra	T _g (°C)	T _g (°C)
CNT 0%	90,1	90,1
CNT 1,0%	95,9	93,2
CNT 2,0%	101,5	94,1
CNT 4,0%	94,6	91,3
CNT 8,0%	93,2	89,3

4.4 Degradação térmica de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

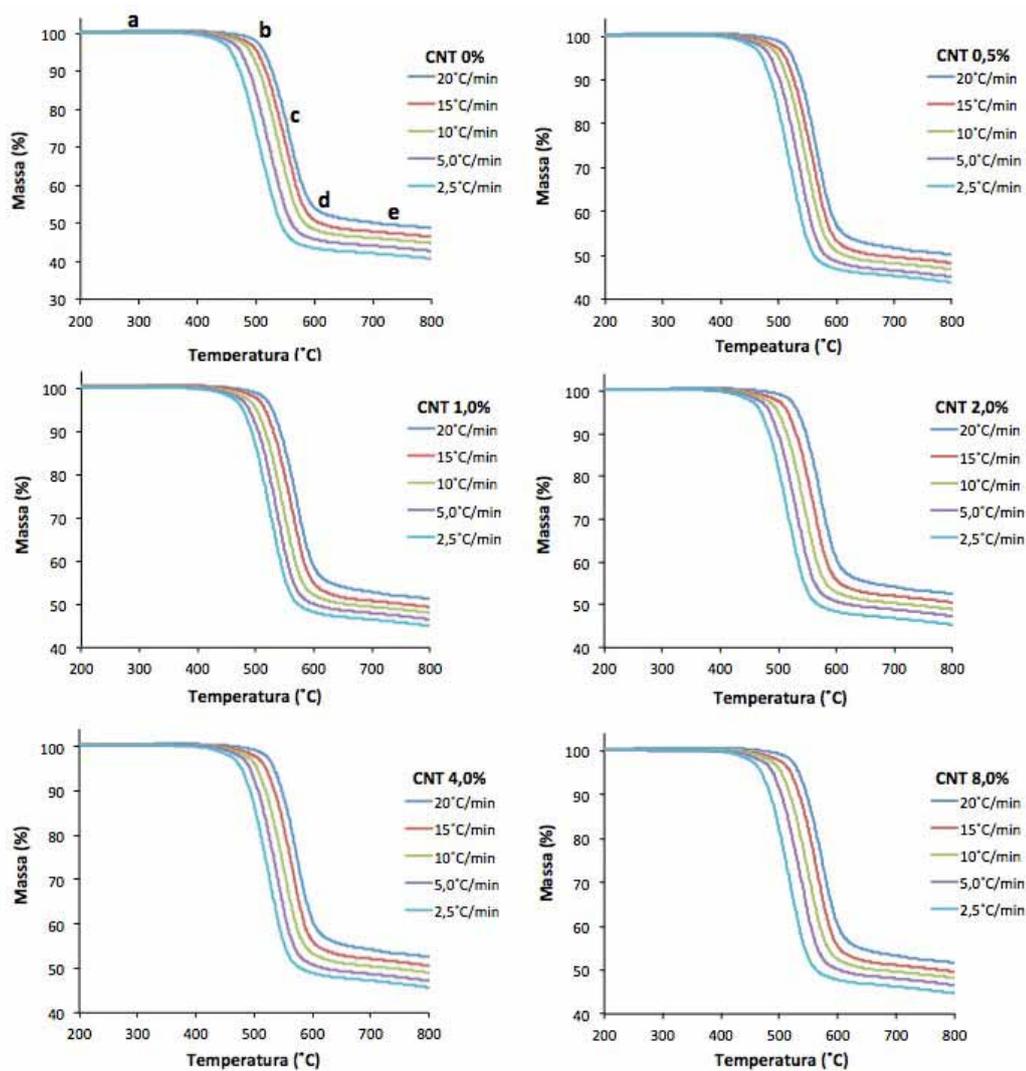
Uma das principais características da matriz termoplástica PPS, que a torna interessante para o mercado, encontra-se em sua boa estabilidade térmica associada ao seu bom desempenho mecânico, assim como a facilidade de processamento e sua boa resistência a solventes, fatores estes que podem ser atribuídos à sua elevada cristalinidade, quando comparada aos demais polímeros de engenharia disponíveis. Além disso, o estudo da decomposição térmica do PPS e de seus compósitos nanoestruturados é, em geral, complexo, porém pode ser avaliado utilizando-se de um modelo cinético. Atualmente, existem vários modelos que explicam a decomposição térmica de sólidos baseados em diferentes conceitos teóricos e empíricos. Neste trabalho foi escolhido o método integral de Flynn-Wall-Ozawa, por ser um método muito utilizado na decomposição térmica de materiais poliméricos (RIBEIRO, 2011).

As Figuras 44 e 45 apresentam, respectivamente, a variação de massa em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento (TGA) e a derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura para os compósitos nanoestruturados p-MWCNT/PPS. Como pode ser observado na Figura 44, os compósitos nanoestruturados não funcionalizados apresentam um comportamento similar de variação de massa, uma vez que pelo menos cinco etapas de decomposição dos compósitos nanoestruturados a partir das curvas de TGA foram obtidas. Nestas figuras, a etapa *a* corresponde a perdas provenientes de produtos voláteis de baixa massa molecular (água ou solventes), onde ainda não foi iniciado o processo de degradação do PPS. A região denominada *b* corresponde ao início do processo de degradação. Já a etapa *c* encontra-se associada à inflexão da velocidade máxima de degradação, onde algumas reações conseguem manter sua velocidade máxima de reação por um período de tempo significativo. O ponto *d* corresponde ao decaimento da reação de degradação. Nesta etapa observa-se uma pequena inclinação na etapa final da curva que é consequência do processo de liberação de gases resultante da decomposição da cadeia polimérica. O ponto *e* corresponde ao final da reação de degradação dos compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.

As variações de velocidade máxima presentes no ponto *c* em cada taxa de aquecimento resultam no aparecimento de uma grande variedade de comportamentos cinéticos, onde o valor máximo da velocidade de reação determina os valores de conversão (α), e caracteriza-se como a etapa de liberação de frações poliméricas com baixas massas

moleculares. Esta consiste na etapa mais complexa no estudo de degradação térmica para compósitos poliméricos (KIM; PARK; KIM, 2009).

Figura 44. Variação de massa em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS.



A adição do reforço nanoestruturado não funcionalizado a matriz termoplástica alterou o comportamento térmico dos compósitos nanoestruturados, quando estes são comparados ao comportamento apresentado pelo PPS puro sendo, neste caso, observado um deslocamento para altas temperaturas com o aumento das taxas de aquecimento. Isto pode ser explicado pelo acomodamento das moléculas e pela inércia térmica causada pelas elevadas taxas de aquecimento, deslocando as curvas para temperaturas mais elevadas.

A Figura 45 apresenta os resultados provenientes da DTG de todas as amostras avaliadas por TGA. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13. A partir das curvas de DTG foi observado um único pico de decomposição, sugerindo que o processo de

degradação térmica dos compósitos nanoestruturados ocorre em uma única etapa. De acordo com a literatura (DAY; BUDGEL, 1992), este comportamento é atribuído à cisão randômica da cadeia principal do PPS, indicando reações de primeira ordem. Além disso, a presença dos p-MWCNT na matriz polimérica provocou um aumento na temperatura máxima de degradação, uma vez que a adição de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 m/m% de MWCNT levou a incrementos de 4,6; 8,4; 11,5; e 13,6 °C, respectivamente, quando considerada a taxa de aquecimento de 10 °C/min, indicando um aumento na estabilidade térmica do material para as concentrações investigadas. No entanto, para elevadas concentrações do reforço nanoestruturado não funcionalizado (8,0% em massa) uma pequena redução na temperatura de degradação foi observada, onde um aumento de 10,7 °C foi observado em relação ao PPS puro. Este comportamento pode ser explicado provavelmente devido a três fatores: 1) a boa interação entre o PPS e o MWCNT proporciona uma boa dispersão do reforço no interior da matriz, dificultando a difusão de produtos associados a degradação, e portanto, desacelerando o processo de decomposição; 2) A forte interação entre o PPS e os MWCNT através das ligações π - π restringe a mobilidade da cadeia polimérica, aumentando o “efeito barreira” (quando adicionados a matrizes poliméricas, os MWCNT podem atuar preventivamente como barreiras durante o processo de decomposição, impedindo o transporte de produtos voláteis decompostos, resultando no aumento da estabilidade térmica da matriz); 3) a elevada condutividade térmica dos MWCNT facilita a dissipação do calor no interior do compósito, levando a um aumento na temperatura máxima de degradação (CHEN et al., 2009). Além disso, a porcentagem residual (%_R) dos compósitos nanoestruturados aumentou quando o reforço foi adicionado a matriz polimérica. Este resultado indica que os MWCNT são responsáveis pela interrupção da propagação de cadeia do PPS, levando a efeitos antioxidantes, e portanto, retardando a volatilização térmica durante a processo de degradação(CHEN et al., 2009; KIM; PARK; KIM, 2009).

Figura 45. Derivada da variação de massa em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS.

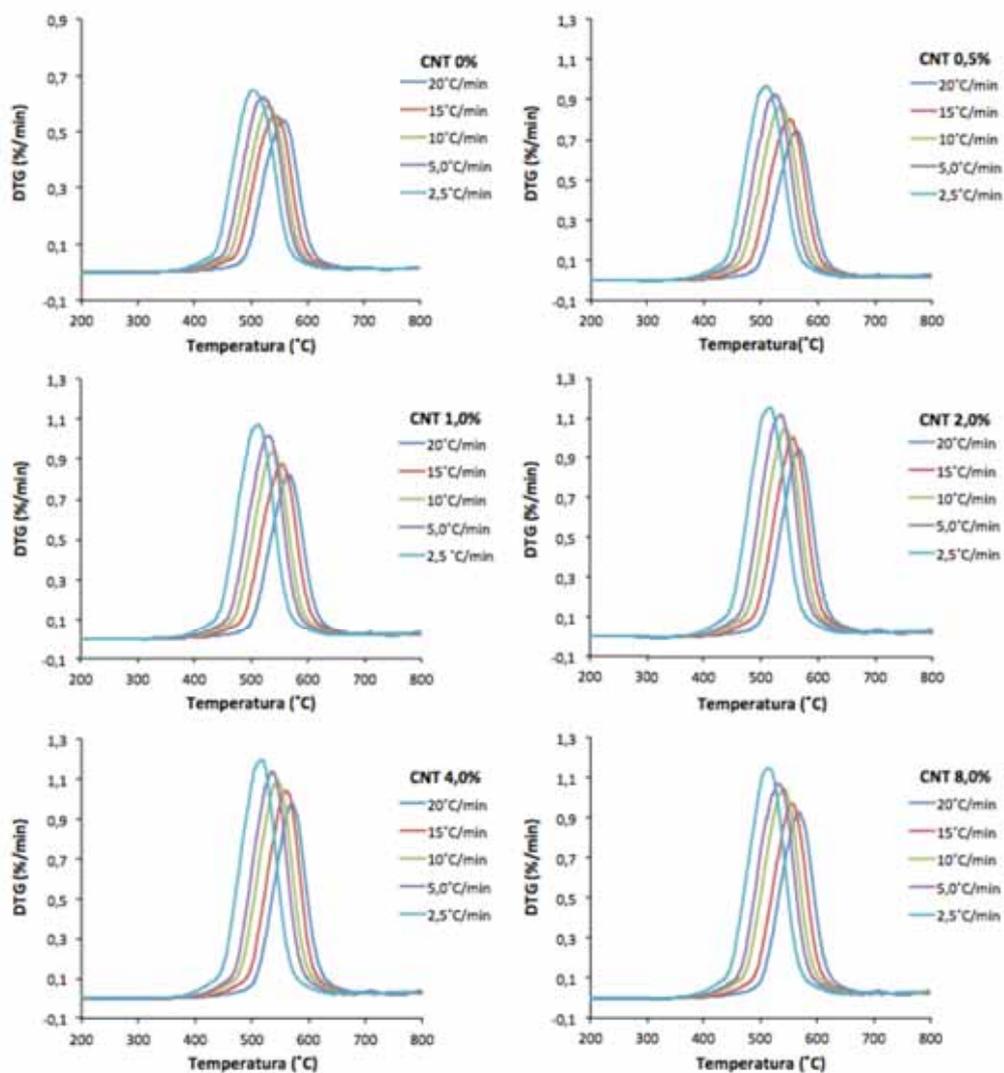


Tabela 13. Temperatura máxima de degradação e % residual para o PPS e seus compósitos nanoestruturados a taxa de aquecimento de 10°C/min.

Sistema	Amostra	T _{max} (°C)	% _R (800°C)
PPS	CNT0%	531,0	44,7
	CNT 0,5%	535,6	46,8
	CNT 1,0%	539,4	48,1
p-MWCNT/PPS	CNT 2,0%	542,5	48,9
	CNT 4,0%	544,6	49,3
	CNT 8,0%	541,7	48,2
f-MWCNT/PPS	CNT 0,5%	532,8	46,2
	CNT 1,0%	535,7	46,6
	CNT 2,0%	537,3	47,8
	CNT 4,0%	536,6	47,3
	CNT 8,0%	535,9	47,1

De maneira similar ao apresentado nos compósitos não funcionalizados, a incorporação dos f-MWCNT foi responsável por um aumento na estabilidade térmica do PPS, conforme apresentado nas Figuras 46 e 47 e na Tabela 13. No entanto, o aumento máximo no parâmetro T_{max} foi de 6,3°C e ocorreu quando apenas 2,0% em massa do reforço nanoestruturado funcionalizado foi considerado. Este fato está diretamente associado à dispersão pobre e não uniforme das nanopartículas na matriz polimérica, uma vez que, é de grande importância que parâmetros como a dispersão/distribuição do nanoreforço na matriz e a adesão interfacial entre polímero e nanotubos esteja otimizada. A presença de aglomerados de f-MWCNT dificulta a dissipação do calor no interior do compósito, levando a um aumento menor na temperatura máxima de degradação das amostras funcionalizadas. Além disso, durante o processo de funcionalização o rompimento das ligações π - π pode estar associado a uma redução nas propriedades térmicas dos nanotubos, reduzindo os valores de T_{max} para o sistema f-MWCNT/PPS.

Figura 46. Variação de massa em função da temperatura para o sistema f-MWCNT/PPS.

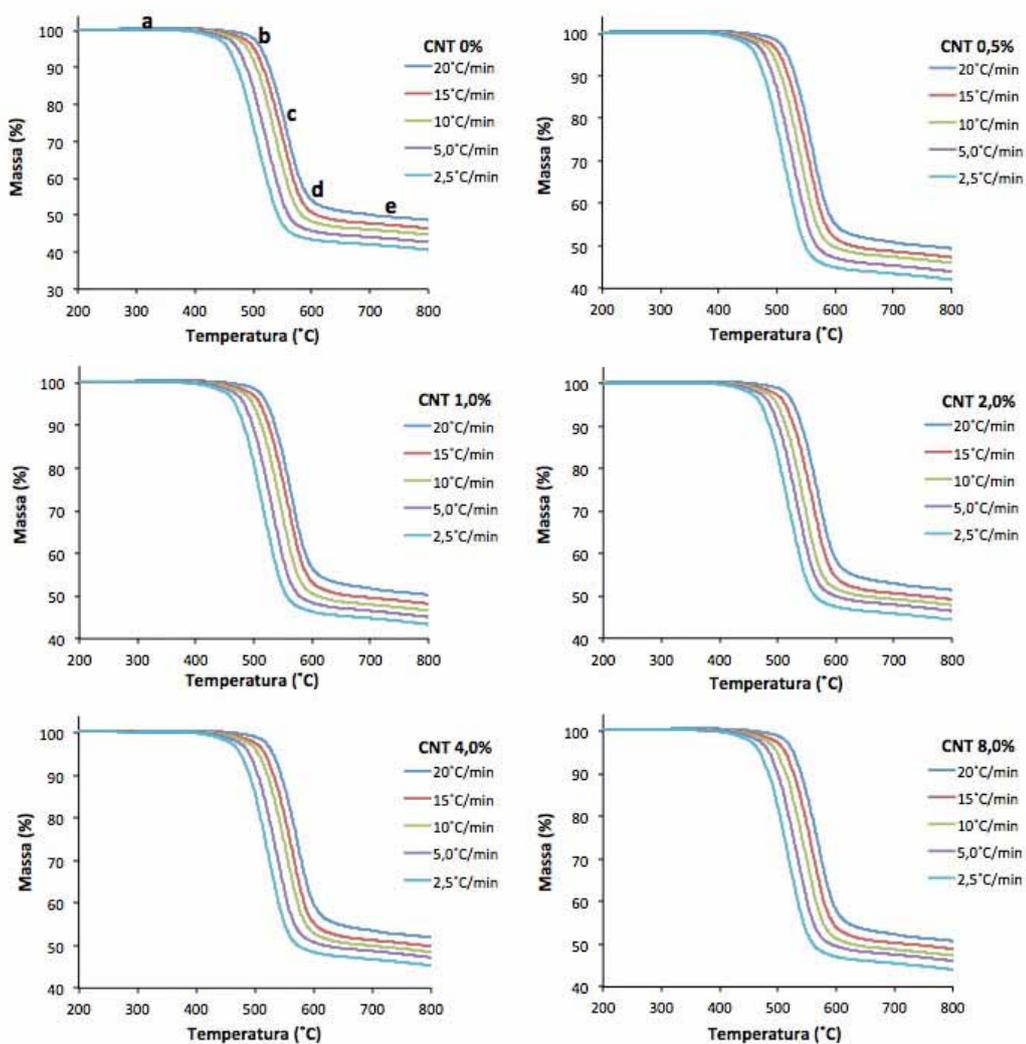
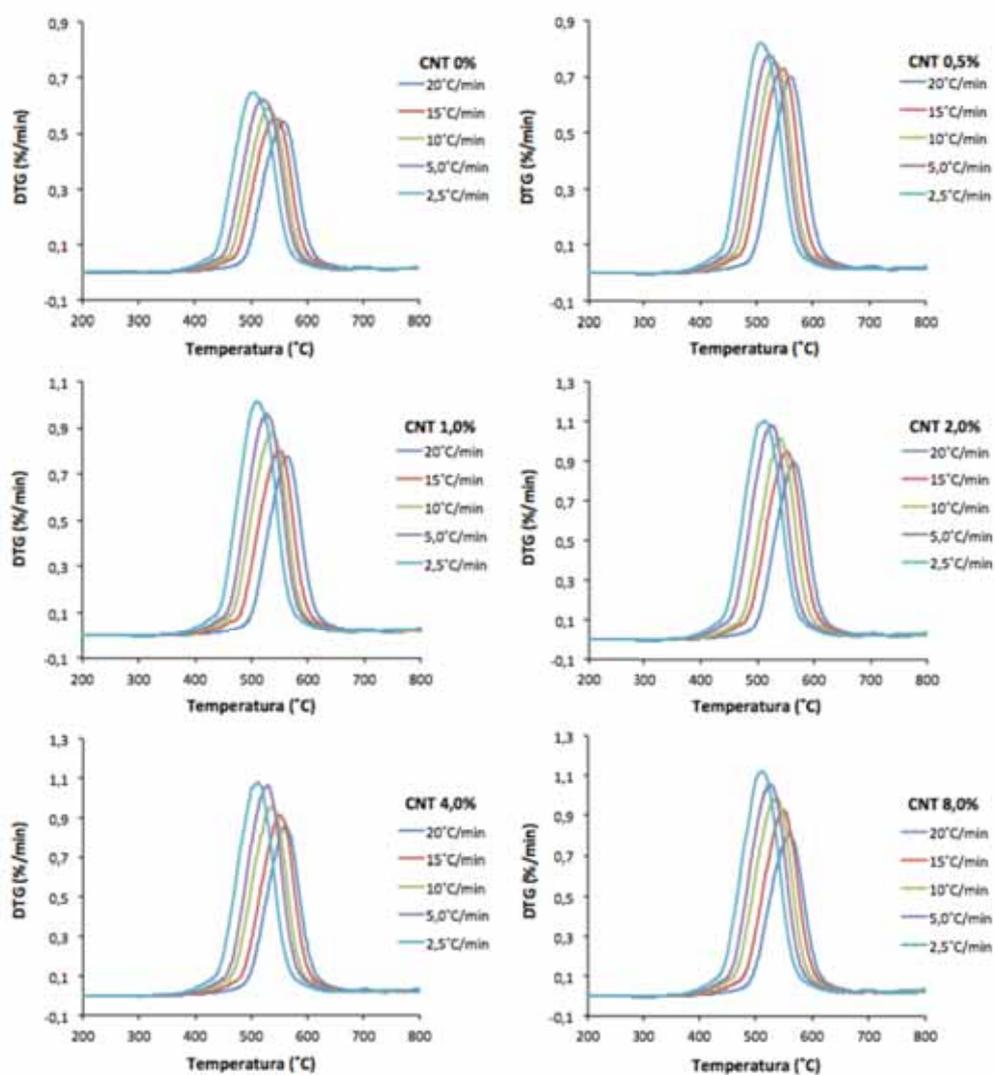


Figura 47. Derivada da variação de massa em função da temperatura para o sistema f-MWCNT/PPS.



O comportamento das curvas isoconversionais, obtidas a partir do método de O-W-F para o PPS puro e os sistemas p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS encontra-se apresentado nas Figuras 48 e 49 onde foram utilizados graus de conversão (α) de 5 a 40%.

Figura 48. Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para o sistema p-MWCNT/PPS.

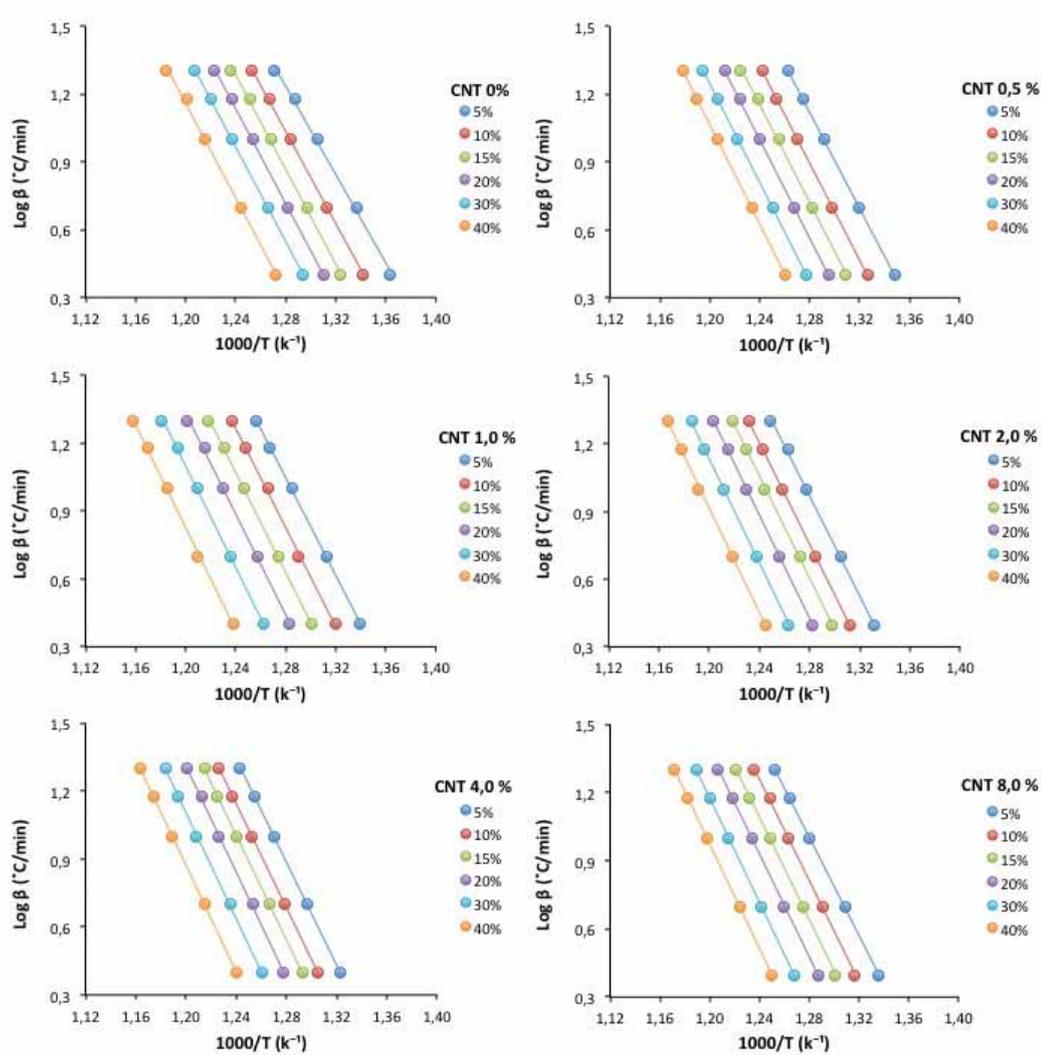
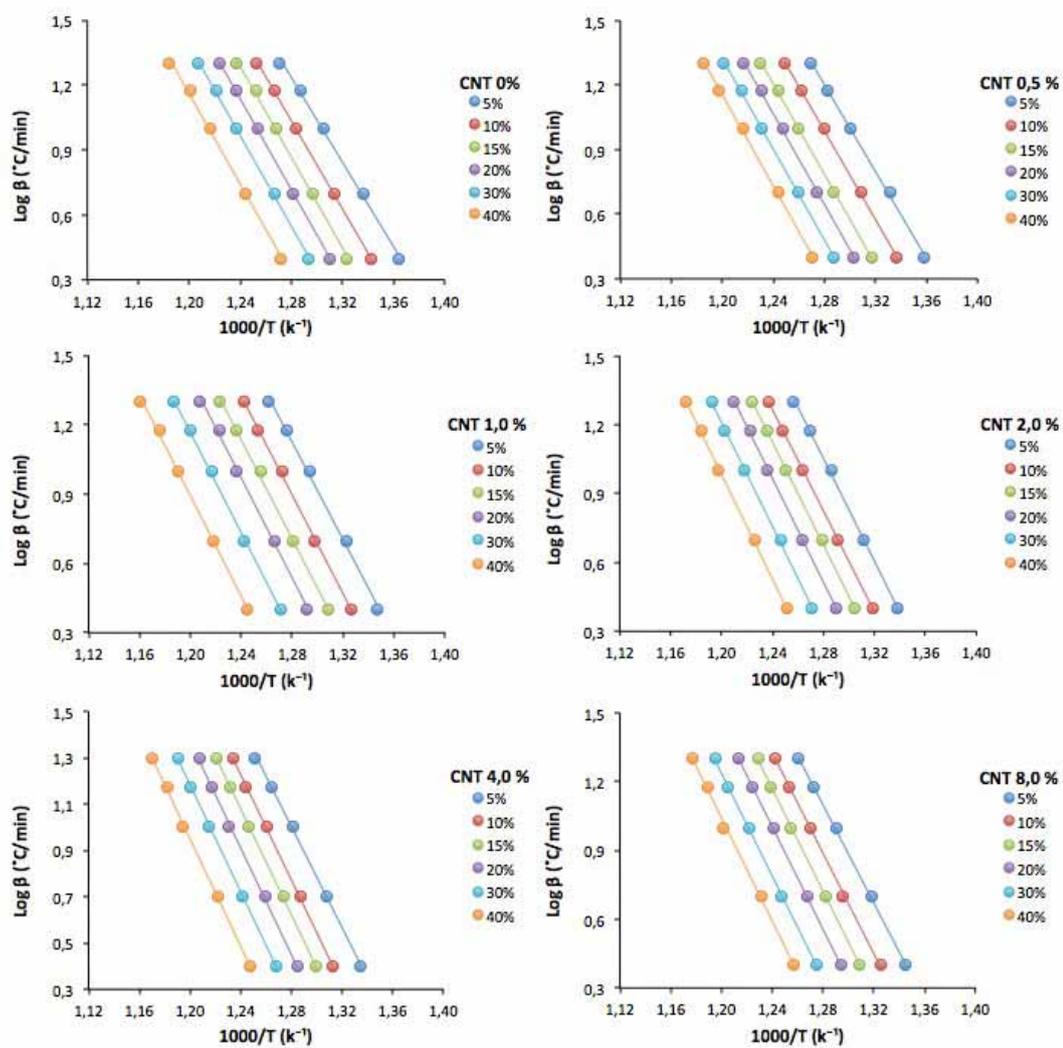


Figura 49. Curvas isoconversionais obtidas pelo método O-W-F para o sistema f-MWCNT/PPS.



A partir dos gráficos isoconversionais, foi observado um espaçamento regular entre as curvas, sugerindo que a aplicação do método O-W-F para os sistemas p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS foi adequado dentro do intervalo de graus de conversão estudados.

A energia de ativação (E_a) de degradação térmica para os compósitos puros e funcionalizados foi determinada a partir do método O-W-F. Este método consiste em determinar a energia de ativação diretamente das curvas termogravimétricas em várias velocidades de aquecimento. A Figura 50 apresenta o comportamento da E_a de degradação térmica em função do grau de conversão (α) para os sistemas p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS. Os parâmetros cinéticos dos compósitos nanoestruturados analisados a partir do método proposto O-W-F, considerando um grau de conversão de 5% são apresentados na Tabela 14. No presente trabalho foi utilizada a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ para o estudo da decomposição térmica dos compósitos avaliados, tratando-se esta do ponto médio da razão de aquecimento experimental. Logo, a comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho é baseada nesta taxa de aquecimento (ASTM E 1641, 2013). Valores de E_a superiores a 100 kJ mol^{-1} sugerem um mecanismo de degradação associado à cisão das ligações fortes (quebra randômica da cadeia) refletindo a existência de múltiplas reações competindo no processo de degradação. De acordo com Coser (2009) a ordem de reação zero indica perda de massa pela cisão das terminações da cadeia polimérica e/ou cisão de moléculas menores da cadeia lateral. Por outro lado, reações de cisão randômica da cadeia principal são indicadas para reações de primeira ordem, enquanto reações de transferência intermoleculares apresentam reação de segunda ordem. No presente trabalho é considerado para os compósitos nanoestruturados cinética de ordem 1.

Figura 50. Energia de ativação em função do grau de conversão para os compósitos p-MWCNT/PPS (a) e f-MWCNT/PPS (b).

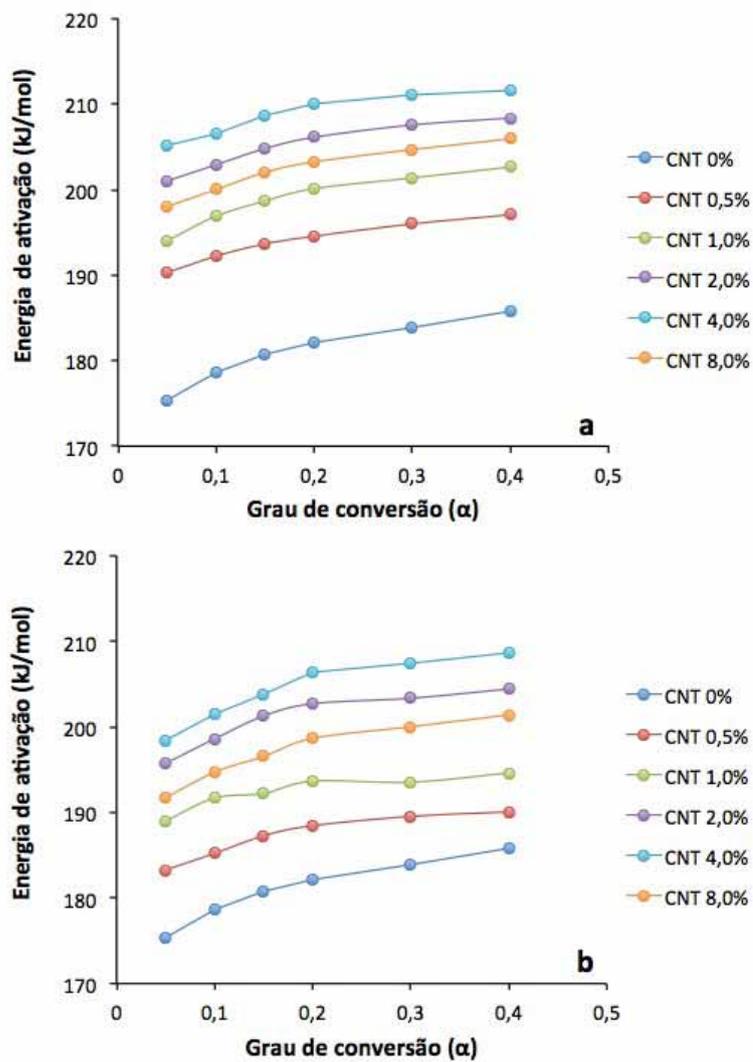


Tabela 14. Energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos a partir do método O-W-F para o PPS e seus compósitos nanoestruturados.

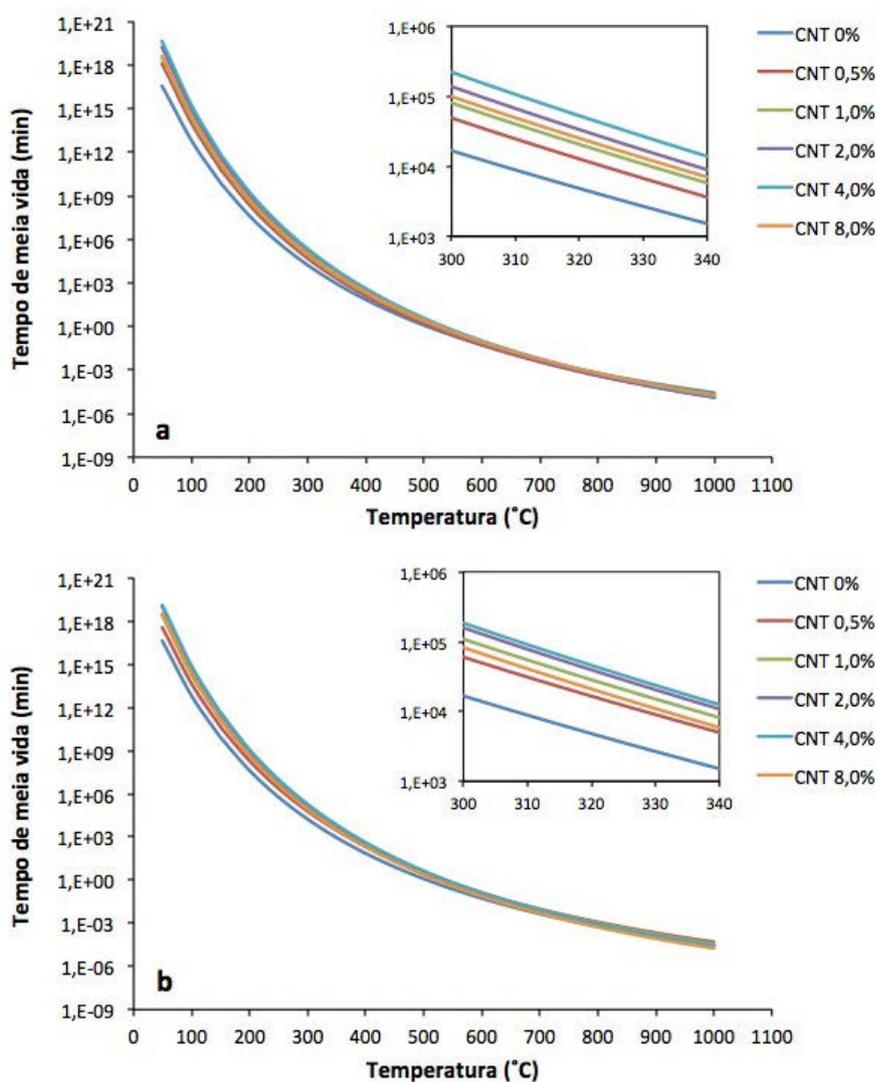
Sistema	Amostra	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})
PPS	CNT0%	175,4	$1,9 \times 10^{10}$
	CNT 0,5%	190,3	$1,5 \times 10^{11}$
p-MWCNT/PPS	CNT 1,0%	194,0	$2,3 \times 10^{11}$
	CNT 2,0%	200,1	$4,8 \times 10^{11}$
	CNT 4,0%	205,2	$9,4 \times 10^{11}$
	CNT 8,0%	198,0	$3,7 \times 10^{11}$
	CNT 0,5%	181,3	$4,4 \times 10^{10}$
f-MWCNT/PPS	CNT 1,0%	189,0	$1,3 \times 10^{11}$
	CNT 2,0%	195,7	$3,1 \times 10^{11}$
	CNT 4,0%	196,4	$3,1 \times 10^{11}$
	CNT 8,0%	191,7	$1,8 \times 10^{11}$

O PPS puro apresenta o menor valor de E_a , sugerindo a formação de sistemas menos estáveis. A adição de CNTs (puros e funcionalizados) mostrou um efeito sinérgico, pois os valores de E_a foram superiores ao determinado para o PPS, indicando um aumento na estabilidade térmica desta matriz polimérica. Todas as curvas apresentam o mesmo perfil indicando que, conforme se aumenta concentração de CNTs, as amostras tornam-se mais estáveis, ou seja, necessitam de mais energia para que ocorra a quebra de ligações. No entanto, o sistema p-MWCNT/PPS apresenta valores de E_a superiores às amostras funcionalizadas, indicando uma maior estabilidade térmica dos compósitos não funcionalizados. De acordo com literatura (DISFANI; JAFARI, 2013), a formação de aglomerados é atribuída a alta energia coesiva dos f-MWCNTs. As fortes interações entre os tubos dificultam a dispersão das nanopartículas de reforço na matriz polimérica, resultando em uma redução na energia de ativação dos compósitos nanoestruturados funcionalizados.

O tempo de meia vida dos compósitos nanoestruturados em função da temperatura, considerando um fator de conversão (α) de 5% é apresentado na Figura 51. Como pode ser observado, dentre os dois sistemas estudados o de concentração de 4,0% em massa de p-MWCNTs apresenta-se como sendo o termicamente mais estável. Este fato fica evidente, pois tanto E_a , a temperatura máxima de degradação e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) diminuem quando maiores quantidades de p-MWCNTs são adicionadas. Logo, a estabilidade térmica

dos compósitos nanoestruturados é favorecida pela adição dos p-MWCNT em quantidades de até 4,0% na matriz termoplástica. Como esperado, os compósitos funcionalizados de MWCNT/PPS apresentam-se como os menos estáveis. Este comportamento fica claro, uma vez que, o tempo de meia vida para este sistema é inferior quando comparado as amostras não funcionalizadas.

Figura 51. Tempo de meia vida em função da temperatura para o sistema p-MWCNT/PPS (a) e f-MWCNT/PPS (b).



4.5 Análise reológica de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono

O estudo das propriedades reológicas de compósitos poliméricos reforçados com nanotubos de carbono pode ser considerado como uma ferramenta essencial na determinação das condições de processamento dessas nanoestruturas, além de proporcionar um melhor entendimento das características dos materiais em escala nanométrica. Além disso, a melhora no comportamento mecânico de polímeros reforçados com nanotubos de carbono está associada a uma microestrutura gerada pelo nanoreforço no interior da matriz polimérica. A formação de tal microestrutura pode ser investigada no estado líquido a partir de experimentos reológicos (DU et al., 2004).

A viscosidade complexa é considerada um importante parâmetro na caracterização das propriedades reológicas do material. A parte real da viscosidade complexa consiste na energia de dissipação sendo seu comportamento similar ao encontrado para a viscosidade imaginária, quando matrizes de baixa massa molar são avaliadas. A Figura 52 apresenta a viscosidade complexa (η^*) em função da frequência de oscilação para o PPS puro e para os compósitos nanoestruturados p-MWCNT/PPS (a) e f-MWCNT/PPS (b) obtidos. Como pode ser observado, a viscosidade do PPS é independente da frequência de oscilação, apresentando um comportamento tipicamente Newtoniano. Além disso, a partir da Figura 52a verifica-se que a adição do nanoreforço não funcionalizado em concentrações de até 1,0% em massa não altera de maneira significativa os valores de viscosidade, uma vez que apenas aumentos modestos foram observados para este parâmetro. Por outro lado, quando concentrações superiores a 1,0% em massa de p-MWCNT são consideradas, um aumento significativo na viscosidade dos compósitos nanoestruturados a baixas frequências é observado devido, principalmente, ao comportamento pseudoplástico apresentado pelo material. De acordo com trabalhos anteriores (ZHANG et al., 2008; BOTELHO et al., 2013), as interações reforço-reforço em compósitos poliméricos nanoestruturados são responsáveis por um aumento da viscosidade do sistema, resultando no desaparecimento do “platô”, característico de sistemas Newtonianos. Mudanças repentinas na viscosidade indicam que a concentração de nanoreforços nos compósitos nanoestruturados atinge um limite, uma vez que os mesmos impedem o movimento das cadeias do polímero, formando uma estrutura em rede no interior da matriz polimérica. Este fenômeno pode ser entendido como o limite de percolação reológica.

De maneira similar ao apresentado nos compósitos não funcionalizados, a incorporação dos f-MWCNT foi responsável por um aumento na viscosidade do sistema, conforme

apresentado na Figura 52b. No entanto, a mudança de comportamento do material de um líquido viscoso para um sólido elástico foi observada quando concentrações superiores a 2,0% em massa do nanoreforço funcionalizado foram consideradas. Além disso, como pode ser observado na Figura 53, a viscosidade das amostras funcionalizadas é ligeiramente inferior quando comparada ao sistema p-MWCNT/PPS. Como já abordado neste trabalho de pesquisa, o processo de funcionalização do nanoreforço pode ser responsável pela redução do comprimento dos tubos, reduzindo assim sua razão de aspecto. Este fato dificulta a formação de uma rede interconectada de nanotubos no interior da matriz polimérica, reduzindo a viscosidade das amostras funcionalizadas.

Figura 52. Viscosidade complexa em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS (a) e f-MWCNT/PPS (b).

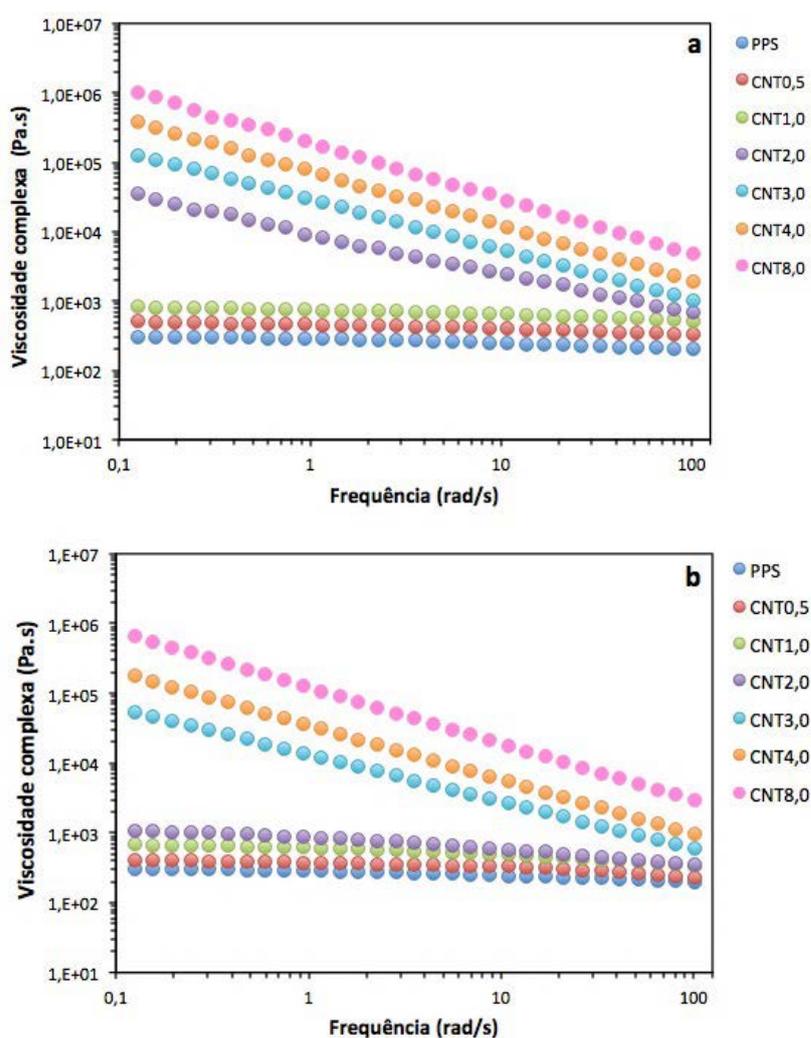
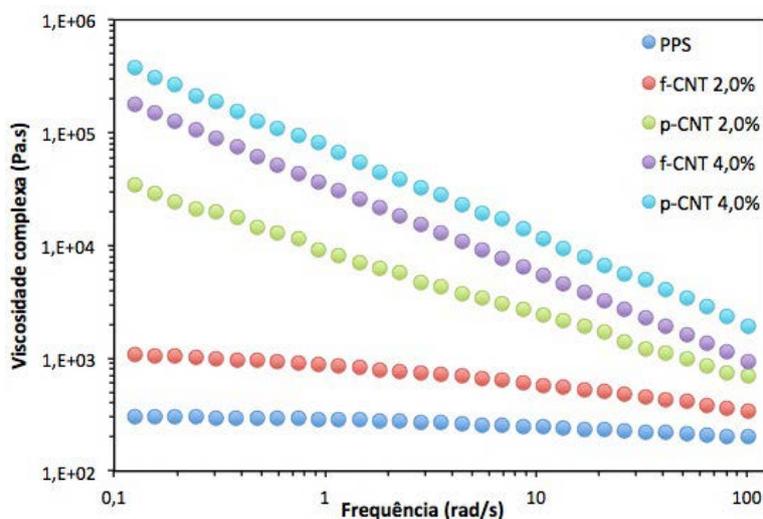


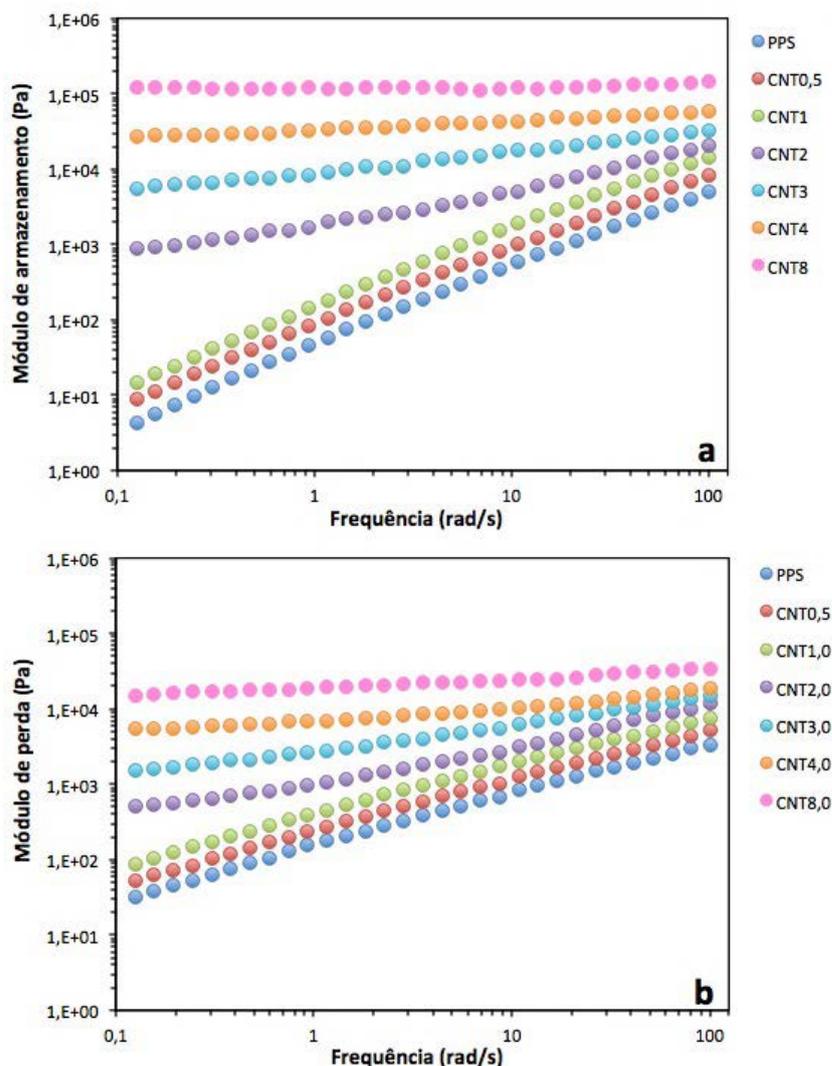
Figura 53. Influência da funcionalização na viscosidade complexa em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.



Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') fornecem informações importantes sobre o comportamento viscoelástico de sistemas nanoestruturados a baixas frequências. A Figura 54 apresenta a dependência dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência para o PPS e para os compósitos nanoestruturados p-MWCNT/PPS obtidos. Como pode ser observado, tanto o módulo de armazenamento quanto o módulo de perda são sensíveis a adição do nanoreforço, principalmente quando analisados a baixas frequências, de modo que ambos aumentam com o aumento da concentração de nanotubos na matriz polimérica. No entanto, de maneira similar ao reportado para a viscosidade em sistemas com concentrações superiores a 1,0% em massa do reforço não funcionalizado, o aumento de G' é mais evidente, acompanhado por uma linearização e diminuição da inclinação da resposta. De acordo com a literatura (HUANG; WANG, 2011) a transição do estado de um fluido viscoso (polímero fundido) ($G'' > G'$) para o estado sólido elástico ($G' > G''$), a baixas frequências, pode ser observada quando G' se torna quase independente da frequência. Conforme a concentração de nanoreforço na matriz polimérica aumenta, as interações PPS-CNT passam a ser dominantes. Este comportamento pode ser atribuído a formação de uma rede interconectada de nanotubos, o que restringe o movimento de longo alcance das cadeias poliméricas, proporcionando um aumento de até 2 ordens de magnitude de G' . O módulo de perda apresenta uma tendência similar. Além disso, a formação de uma rede percolativa aumenta o número de interações PPS-CNT, promovendo um aumento na resposta elástica (G') e no comportamento de dissipação de energia (G'') do compósito. Uma vez atingido o

limite de percolação reológico para o sistema p-MWCNT/PPS (entre 1,0 e 2,0% em massa de CNT), as propriedades reológicas do material apresentaram um comportamento semelhante, com aumentos modestos nos módulos de armazenamento e de perda.

Figure 54. Módulo de armazenamento (a) e perda (b) em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS.



A Figura 55 apresenta a dependência dos módulos de armazenamento e perda em função da frequência para o PPS e para os compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS obtidos. De maneira similar ao obtido para o sistema não funcionalizado, a adição do reforço nanoestruturado é responsável por um aumento tanto no módulo de perda quanto do módulo de armazenamento das amostras. No entanto, diferentemente do caso anterior, o salto nos valores de G' foi observado apenas quando concentrações acima de 2,0% em massa do nanoreforço funcionalizado foram considerados. Este comportamento sugere que o limite de

percolação reológica obtido para os compósitos nanoestruturados funcionalizados de MWCNT/PPS ocorreu entre concentrações de 2,0 e 3,0% em massa de CNT. Além disso, conforme apresentado na Figura 56, as amostras funcionalizadas apresentam valores inferiores de G' e G'' quando comparadas as amostras não funcionalizadas. De acordo com a literatura (DISFANI; JAFARI, 2013), a energia coesiva (atribuída às interações CNT-CNT) é mais forte que a energia adesiva (associada às interações polímero-CNT). As fortes interações entre os tubos dificultam a formação de estruturas tridimensionais entre as nanopartículas de reforço e a matriz polimérica, resultando em uma redução nos módulos de armazenamento e perda dos compósitos nanoestruturados funcionalizados.

Figura 55. Módulo de armazenamento (a) e perda (b) em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS.

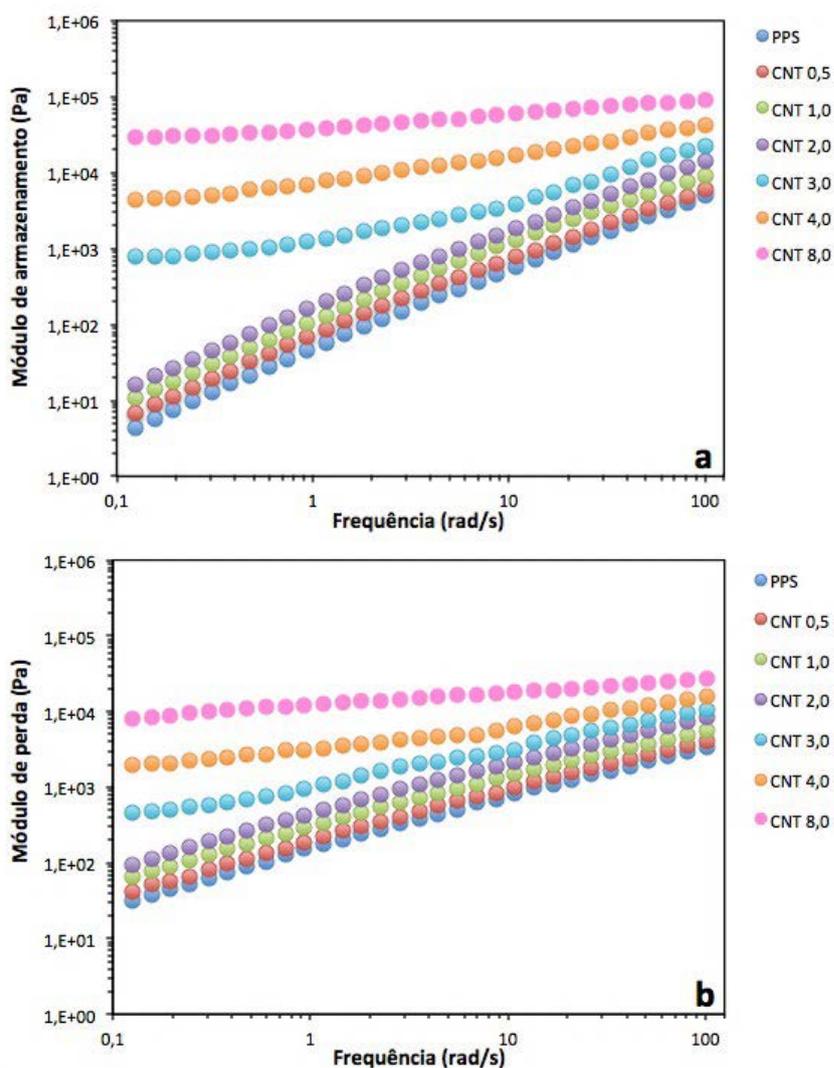
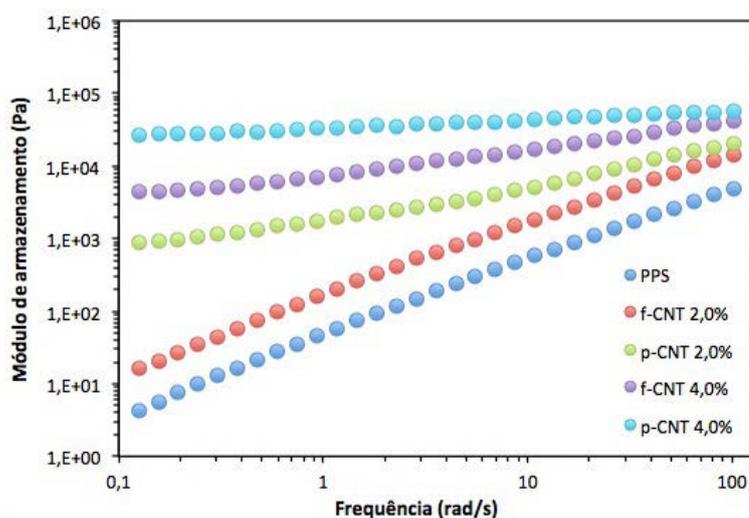


Figura 56. Influência da funcionalização no módulo de armazenamento em função da frequência de oscilação para compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.



A partir da Tabela 15, pode ser observado que os módulos de armazenamento e de perda obedecem a seguinte relação para o PPS puro: $G' \sim \omega^{1,73}$ e $G'' \sim \omega^{0,83}$, uma vez que a baixas frequências as cadeias poliméricas encontram-se totalmente relaxadas, apresentando um comportamento tipicamente Newtoniano. No entanto, conforme já discutido neste trabalho de pesquisa, o valor para a inclinação de G' e G'' esperado é 2 e 1, respectivamente. Este fato pode ser explicado devido à polidispersividade das cadeias poliméricas do PPS. Além disso, conforme apresentado na Tabela 15, a adição do reforço nanoestruturado a matriz polimérica enfraquece a relação de G' e G'' com ω . Logo, a presença dos nanotubos de carbono não funcionalizados em concentrações superiores a 1,0% em massa restringe o movimento das cadeias poliméricas, reduzindo assim, a inclinação das curvas. A mesma tendência é observada para as amostras funcionalizadas, porém somente quando concentrações superiores a 2,0% em massa do nanoreforço são consideradas.

Tabela 15. Dependência dos módulos de armazenamento e perda em relação a frequência para compósitos de p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS.

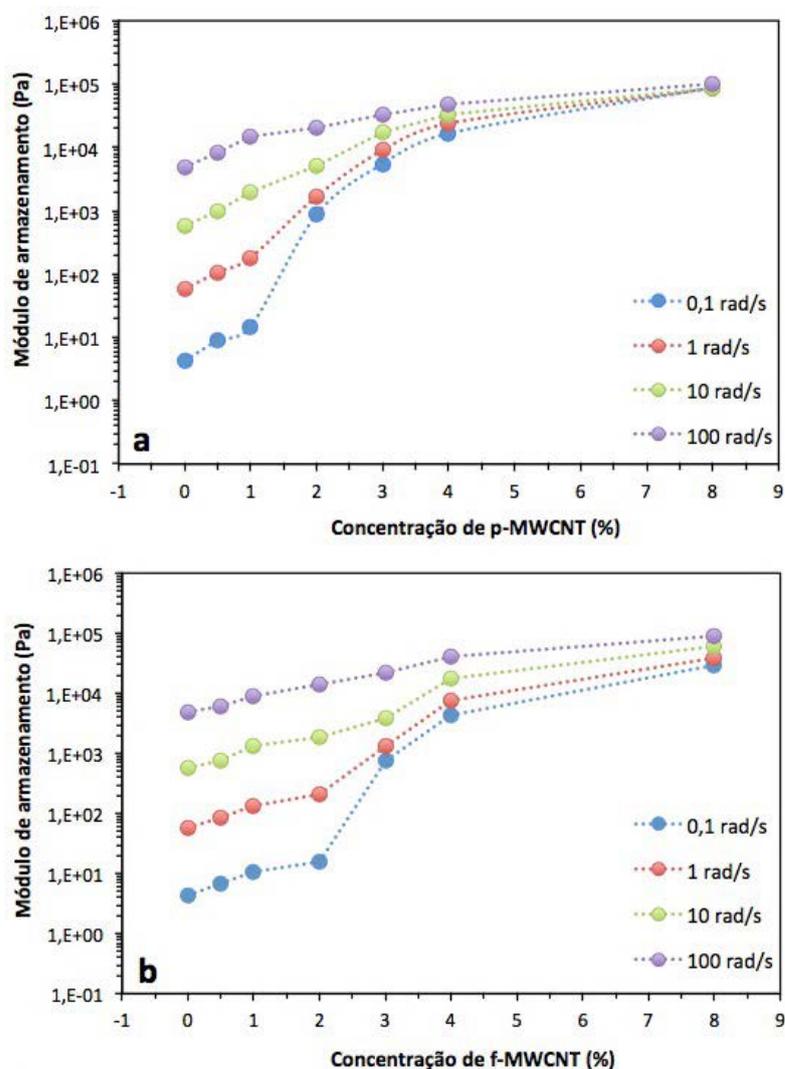
Sistema	Amostra	$G'(\omega)$	$G''(\omega)$
PPS	PPS	1,73	0,83
p-MWCNT/PPS	CNT 0,5%	1,68	0,76
	CNT 1,0%	1,65	0,75
	CNT 2,0%	0,51	0,22
	CNT 3,0%	0,44	0,18
	CNT 4,0%	0,39	0,14
	CNT 8,0%	0,31	0,11
	f-MWCNT/PPS	CNT 0,5%	1,67
CNT 1,0%		1,66	0,75
CNT 2,0%		1,64	0,75
CNT 3,0%		0,48	0,20
CNT 4,0%		0,39	0,14
CNT 8,0%		0,33	0,12

A Figura 57 apresenta o módulo de armazenamento em função da concentração de nanoreforço para os compósitos nanoestruturados não funcionalizados e funcionalizados de MWCNT/PPS obtidos. Como pode ser observado na Figura 57a, a baixas frequências (0,1 e 1 rad/s) o aumento de G' com a concentração de MWCNT não é linear. Para concentrações de até 1,0 m/m% as amostras não funcionalizadas apresentam um comportamento similar ao PPS puro. No entanto, os valores de G' para os compósitos de p-MWCNT/PPS sofrem um aumento de 2 ordens de magnitude para concentrações de nanoreforço na faixa de 1,0-2,0% em massa. Este comportamento encontra-se associado à formação de uma rede tridimensional densa de MWCNT no interior da matriz polimérica devido, principalmente, a dispersão adequada do reforço na matriz, bem como pela elevada razão de aspecto dos tubos. Aumentos posteriores na concentração dos MWCNT geram aumentos modestos no módulo de armazenamento dos compósitos p-MWCNT/PPS. Por outro lado, quando elevadas frequências (100 rad/s) são consideradas o aumento de G' em função da concentração de nanoreforço ocorre de maneira quase linear.

A evolução do módulo de armazenamento em função da concentração do reforço funcionalizado é apresentado na Figura 57b. Como pode ser observado, os compósitos nanoestruturados de f-MWCNT/PPS apresentam valores de G' inferiores ao sistema p-

MWCNT/PPS, conforme já abordado nesta tese. Além disso, o limite de percolação reológico é afetado pela funcionalização do nanoreforço, uma vez que, para amostras de até 2,0% em massa de MWCNT não houve variação significativa nos valores de G' . Conforme já discutido neste trabalho de pesquisa, a dispersão ineficiente dos f-MWCNT na matriz polimérica reduz o número de contatos entre os tubos, elevando o limite de percolação reológica. Além disso, o processo de funcionalização também pode ser responsável pela fragmentação dos tubos, de forma a reduzir sua razão de aspecto.

Figura 57. Módulo de armazenamento em função da concentração do nanoreforço para os compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS.



O limite de percolação reológica (m_c) para os compósitos nanoestruturados obtidos pode ser determinado a partir da utilização da equação 2.39, conforme apresentado na seção 2.10.4 deste trabalho de pesquisa. A análise de m_c se faz necessária de modo a otimizar o balanço entre a concentração de CNT e o desempenho mecânico do compósito nanoestruturado resultante. A descrição prévia do salto descrito para G' e η^* , entre 1,0 e 2,0% em massa para o sistema p-MWCNT/PPS e entre 2,0 e 3,0% em massa para as amostras funcionalizadas, permitiu uma primeira aproximação para m_c . A partir dos dados experimentais para uma frequência de oscilação de 0,1 rad/s, foi traçada a curva de $\log G'$ em função do $\log (m - m_c)$ com o intuito de determinar o limite de percolação reológica e o expoente crítico (t) para os compósitos nanoestruturados, conforme apresentado na Figura 58. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 16.

O valor de m_c encontrado para os compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS e f-MWCNT/PPS foi de 1,5 e 2,3% em massa de CNT, respectivamente, confirmando os resultados obtidos previamente a partir da análise das curvas de G' , η^* . Como já abordado neste trabalho de pesquisa, essa diferença encontra-se associada a dispersão inadequada dos f-MWCNT no PPS e a redução da razão de aspecto dos tubos ocorrida durante o processo de funcionalização, dificultando a formação da rede percolada de CNT, elevando assim o valor de m_c para o compósito funcionalizado. Além disso, o valor do expoente crítico encontrado para o compósito p-MWCNT/PPS é maior que o do compósito funcionalizado. De acordo com trabalhos anteriores (BANGARUSAMPATH et al., 2009), o valor do expoente crítico está relacionado a proximidade dos nanotubos, de modo que, quanto maior for o valor t , maior será a proximidade entre CNT dispersos no interior matriz polimérica. Esse fato confirma os resultados anteriormente apresentados, uma vez que, com a redução da razão de aspecto dos tubos devido ao processo de funcionalização, a formação da rede percolada de CNT será prejudicada, pois a distância entre dois nanotubos dispersos na matriz polimérica tende a ser maior. Portanto, o valor de t para o compósito nanoestruturado funcionalizado será menor que para o sistema p-MWCNT/PPS.

Figura 58. Variação linear do $\log G'$ em função do $\log m-m_c$ para os sistemas compósitos estudados a 0,1 rad/s.

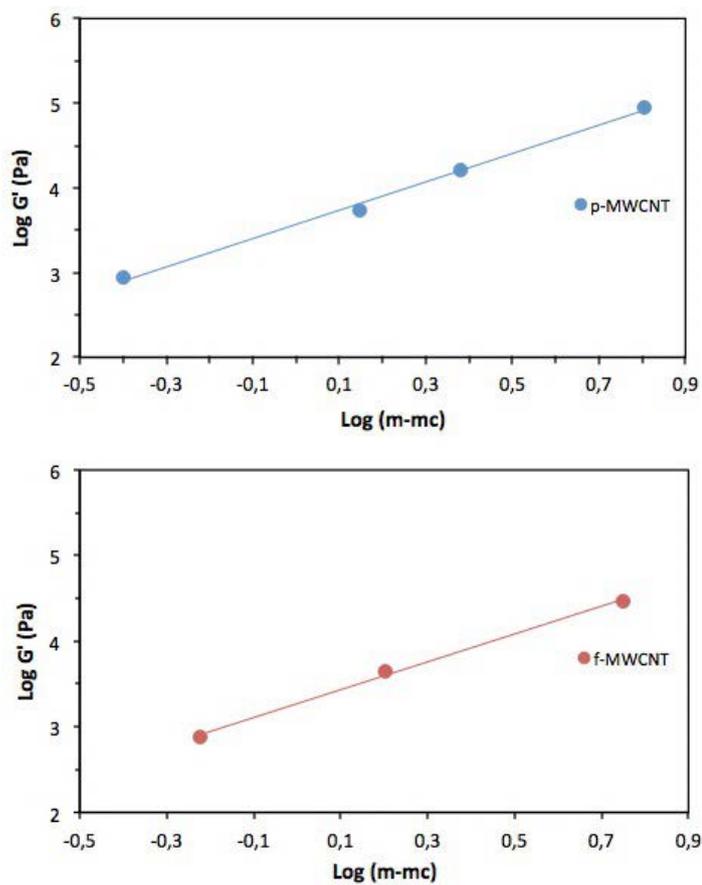


Tabela 16. Parâmetros elétricos obtidos para os sistemas compósitos estudados.

Amostra	m_c (% massa)	Expoente crítico (t)	Coefficiente de correlação linear
p-MWCNT/PPS	1,5	1,94	0,99
f-MWCNT/PPS	2,3	1,64	0,99

4.6 Avaliação da dispersão e microestrutura dos compósitos de MWCNT/PPS

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada na avaliação da dispersão e interação dos nanotubos de carbono com matrizes poliméricas. As imagens obtidas a partir da utilização desta técnica de caracterização fornecem informações importantes sobre a morfologia dos nanotubos, assim como, da dispersão e interface deste reforço em matrizes poliméricas. No entanto, em alguns casos a microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode ser mais adequada na distinção e visualização destes nanoreforços.

As Figuras 59 a 63 apresentam as imagens de MEV de regiões fraturadas de amostras de p-MWCNT/PPS (1,0, 2,0, 4,0 e 8,0% em massa) obtidas a partir da técnica de mistura em fusão. Como pode ser observado, para concentrações de até 2,0% em massa do reforço não funcionalizado, uma dispersão relativamente homogênea foi obtida, com a formação de pequenas “ilhas” (aglomerados) medindo entre 1,0 a 3,0 μm somente para a amostra com 2% em massa de MWCNT. Também foram observados MWCNT individuais, sendo estes também observados em outros trabalhos apresentados pela literatura (BOTELHO, 2013; DÍEZ-PASCUAL; GOMEZ-FATOU, 2012). No entanto, para elevadas concentrações em massa de nanotubos (4,0 e 8,0%) a presença de regiões altamente aglomeradas é facilmente obtida, conforme observado nas Figuras 61 e 62. De acordo com a literatura (KIM; PARK; KIM, 2006), a elevada razão de aspecto dos MWCNT é responsável pelo aumento significativo da viscosidade do sistema quando o reforço é misturado ao polímero fundido. Além disso, conforme já mencionado neste trabalho de pesquisa, as interações de van der Waals são responsáveis pela aglomeração espontânea dos tubos, dificultando ainda mais o processo de dispersão dos p-MWCNT na matriz PPS a elevadas concentrações.

Figura 59. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.

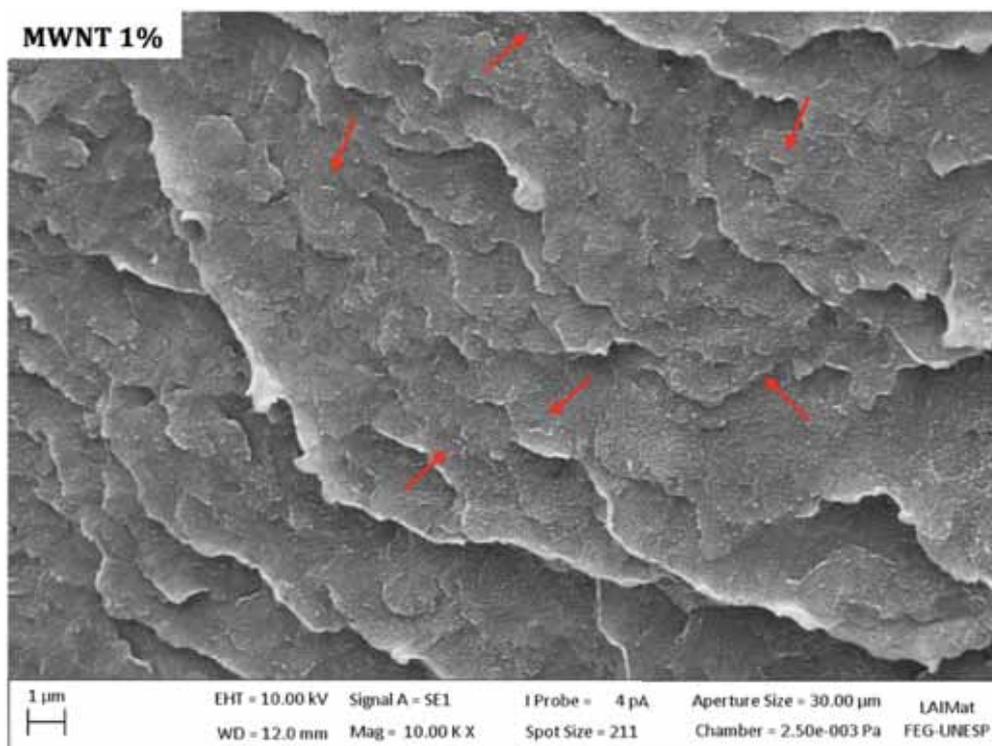


Figura 60. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 2,0% em massa de CNT.

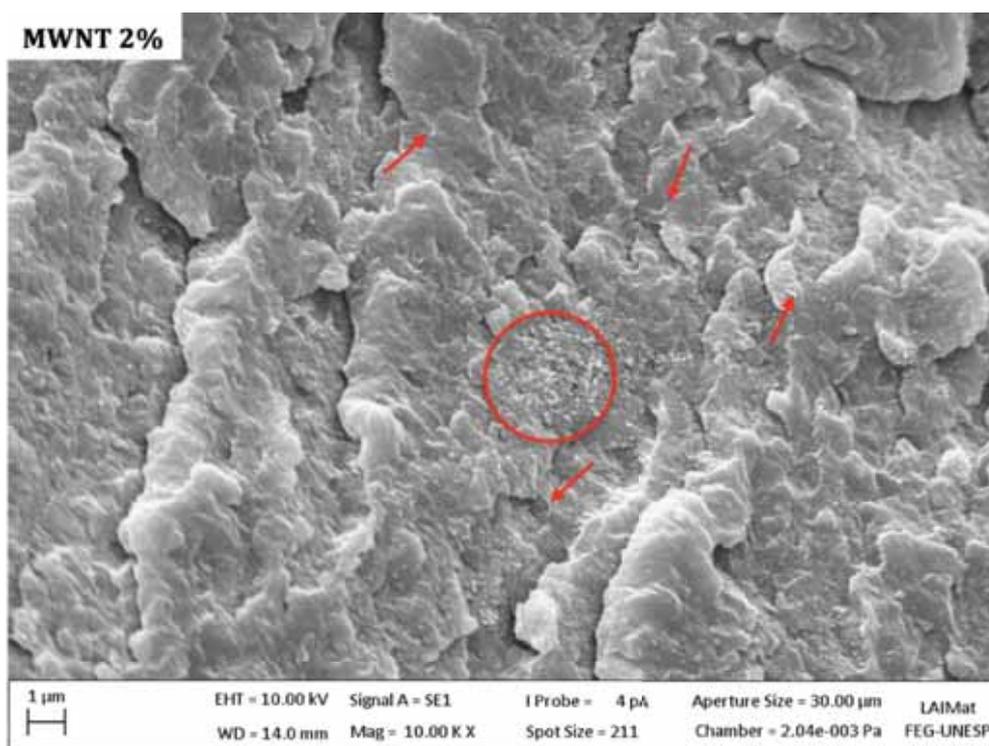


Figura 61. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.

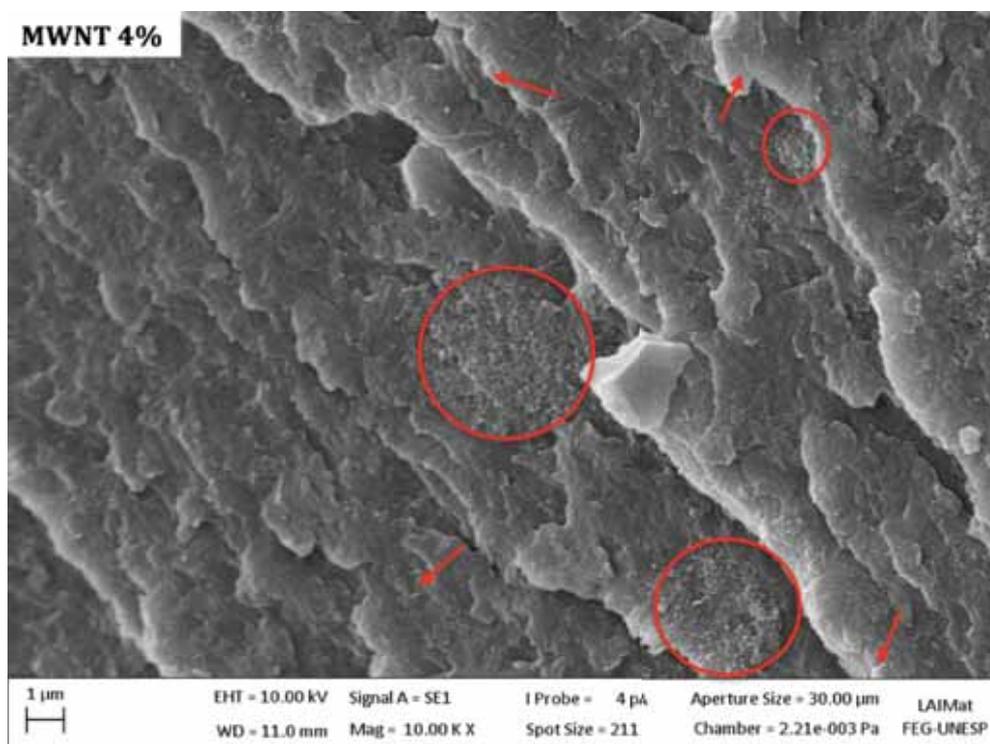


Figura 62. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (5000x).

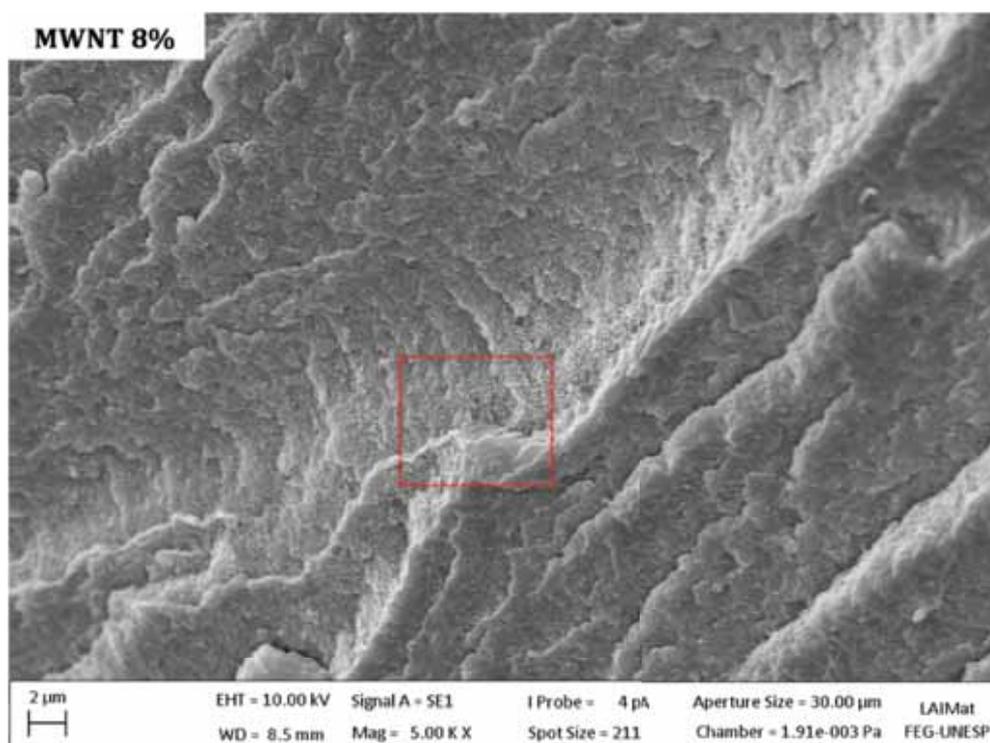
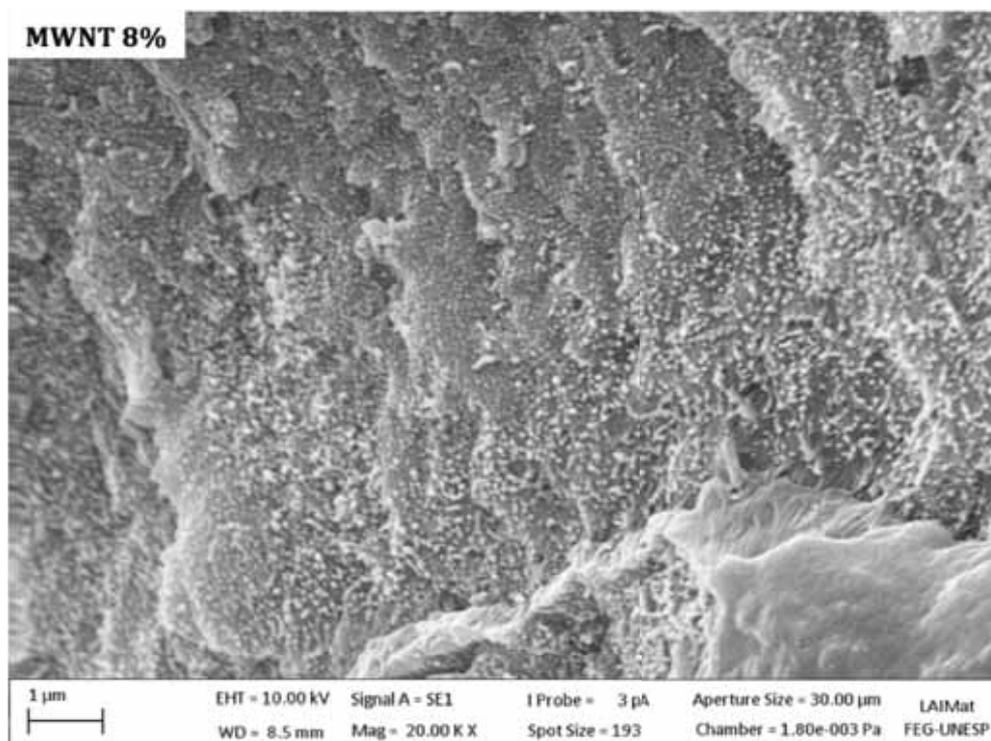


Figura 63. Micrografia do compósito nanoestruturado de p-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (30000X).



As Figuras 64 a 68 apresentam as micrografias para o sistema f-MWCNT/PPS nas mesmas concentrações avaliadas. Como pode ser observado, as amostras funcionalizadas apresentam um comportamento similar ao compósito p-MWCNT/PPS. No entanto, a ocorrência de aglomerados de tamanhos maiores neste sistema é facilmente identificada, sugerindo uma dispersão ineficiente deste nanoreforço na matriz PPS. De acordo com a literatura (DISFANI; JAFARI, 2013) o processo de funcionalização pode acarretar na fragmentação dos tubos e ainda no aumento da energia coesiva, facilitando as interações CNT-CNT e, conseqüentemente, aumentando a aglomeração dos f-MWCNT na matriz polimérica. Por outro lado, a elevada razão de aspecto dos p-MWCNT favorece o aumento da energia adesiva, ou seja, facilita as interações polímero-CNT, de modo que uma melhor dispersão do reforço é esperado neste caso.

Figura 64. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.

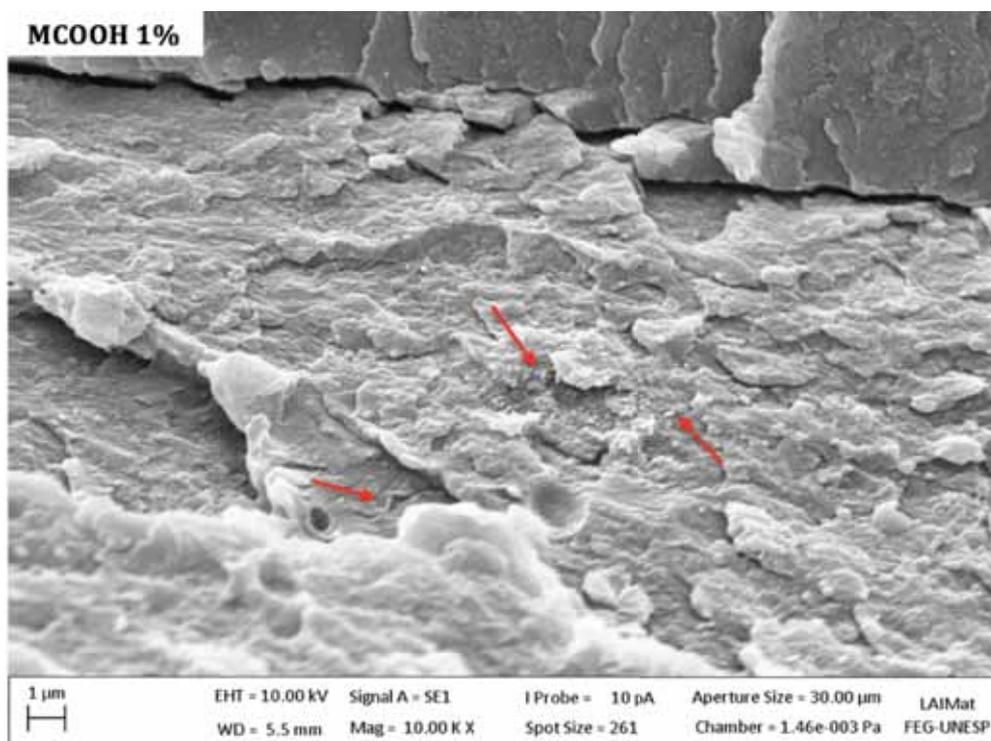


Figura 65. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 2,0% em massa de CNT.

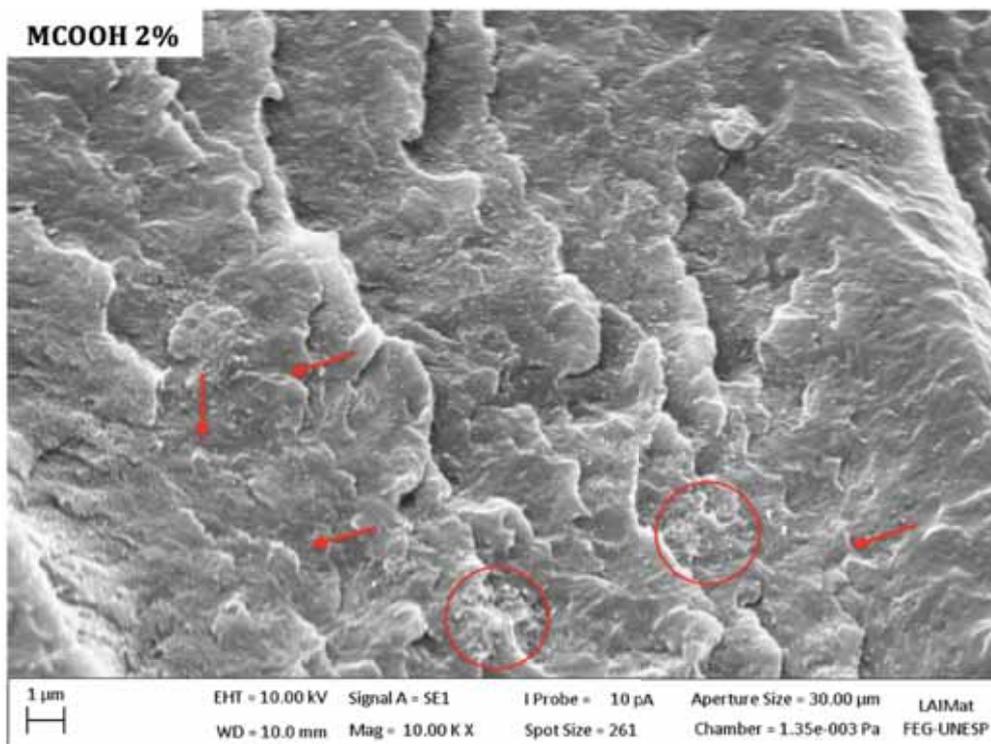


Figura 66. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.

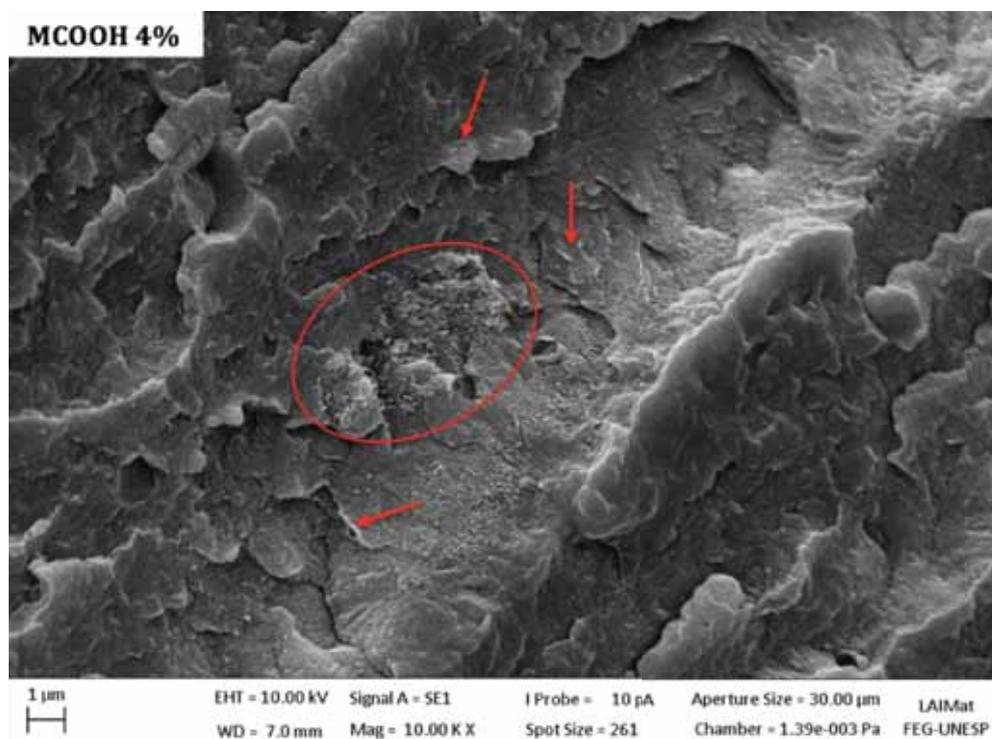


Figura 67. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (5000x).

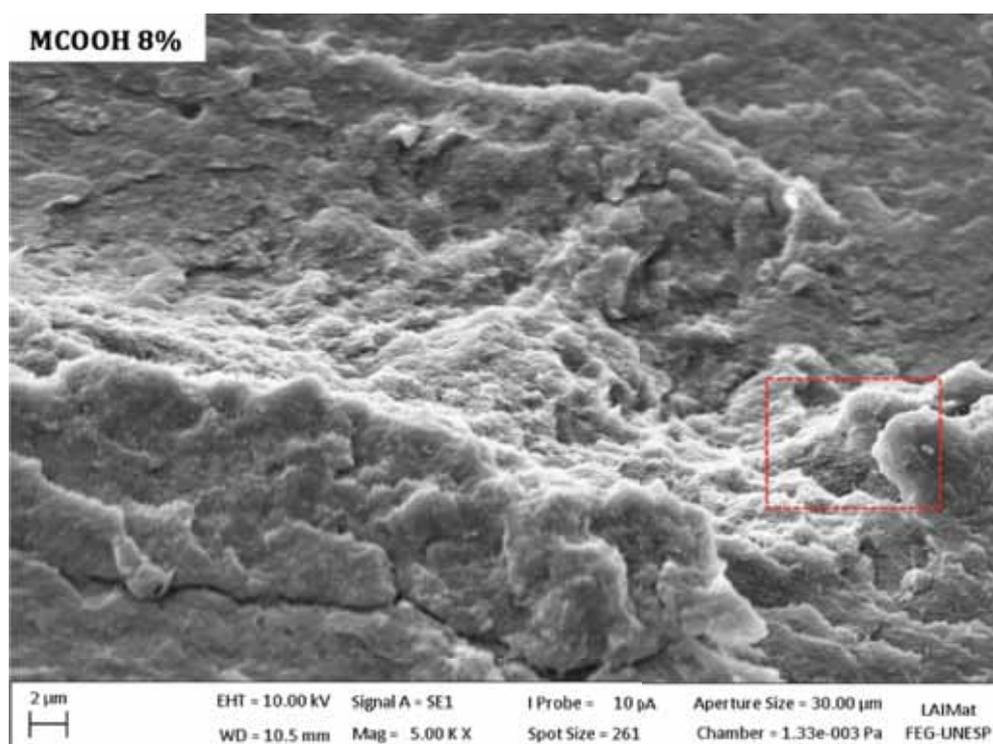
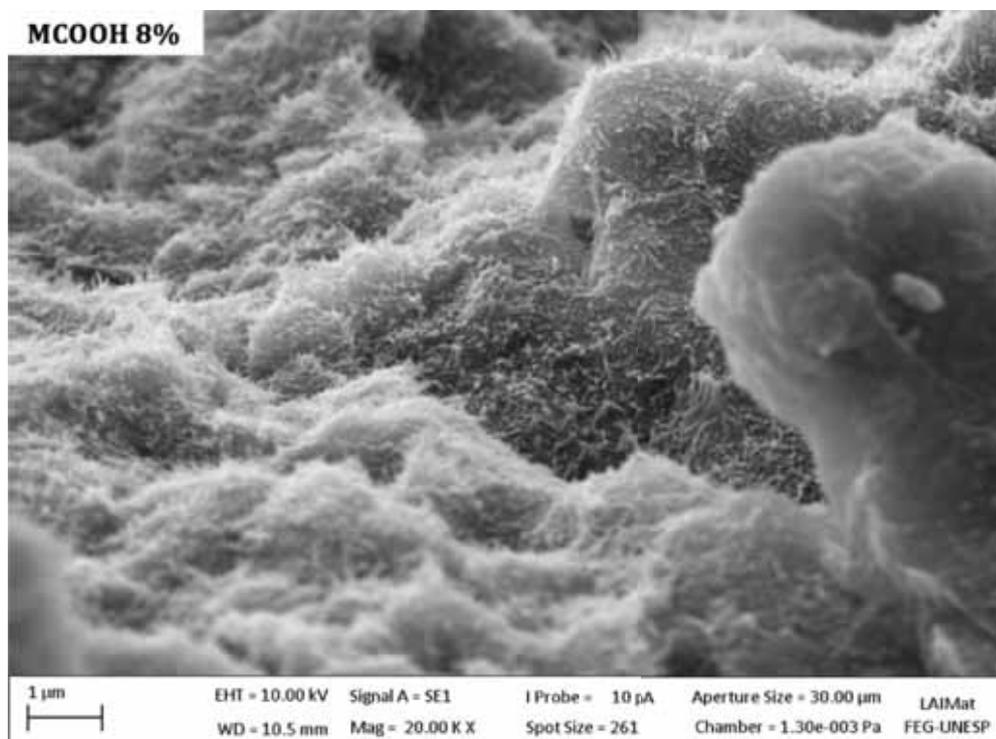


Figura 68. Micrografia do compósito nanoestruturado de f-MWCNT/PPS contendo 8,0% em massa de CNT (30000x).



4.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada na avaliação da dispersão e interação dos nanotubos com a matriz polimérica. Os MWCNT apresentam diâmetros variando entre 10-20 nm e comprimentos da ordem de micrometros, indicando uma elevada razão de aspecto (>1000) ao passo que, seu comportamento curvado pode ser atribuído as interações de van de Waals que atuam entre os tubos. As Figuras 69 e 70 apresentam as micrografias dos compósitos nanoestruturados com 1,0 e 4,0% em massa de p-MWCNTs. Como pode ser observado, a dispersão do nanoreforço na matriz polimérica foi relativamente homogênea em ambos os casos, de modo que os nanotubos podem ser observados de maneira individual ou ainda na forma de pequenos aglomerados. No entanto, conforme apresentado nas Figuras 71 e 72 as micrografias do sistema f-MWCNT/PPS apresentam um comportamento ligeiramente diferente, com a formação aglomerados distribuídos de maneira não uniforme na matriz polimérica. Conforme já mencionado neste trabalho de pesquisa, a modificação dos MWCNT favorece o aumento da energia coesiva entre os tubos, facilitando a formação de aglomerados nos compósitos funcionalizados. Além disso, a elevada razão de aspecto dos MWCNT é responsável pelo aumento da viscosidade do sistema quando o reforço é misturado ao polímero fundido, dificultando a dispersão dos f-MWCNT no PPS. Conforme citado anteriormente, as interações de van der Waals são responsáveis pela aglomeração espontânea dos tubos, como pode ser observada a partir das Figuras 71 e 72.

Desta forma, pode ser concluído a partir dos resultados de MEV e MET que, devido a melhor dispersão dos p-MWCNT na matriz PPS, estes irão apresentar compósitos nanoestruturados com menores concentrações de tensões internas e, conseqüentemente, apresentarão uma melhora no desempenho térmico, elétrico, mecânico e viscoelástico quando comparado aos compósitos funcionalizados. Estes resultados foram confirmados a partir das análises térmicas (TGA e DSC), elétricas, reológicas e mecânicas (DMA) anteriormente apresentados neste trabalho de pesquisa.

Figura 69. Imagem de MET do compósito p-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.

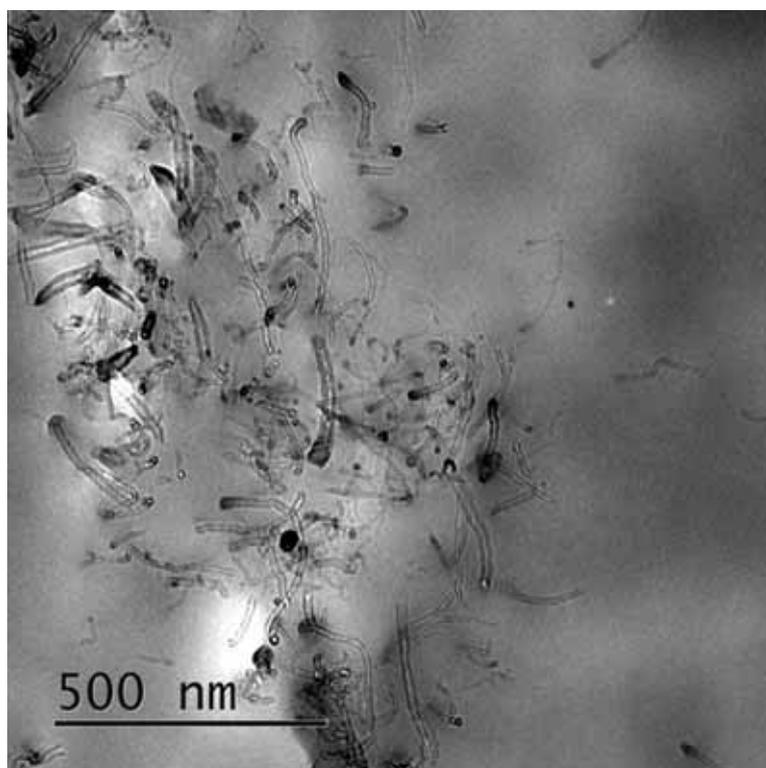


Figura 70. Imagem de MET do compósito p-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.

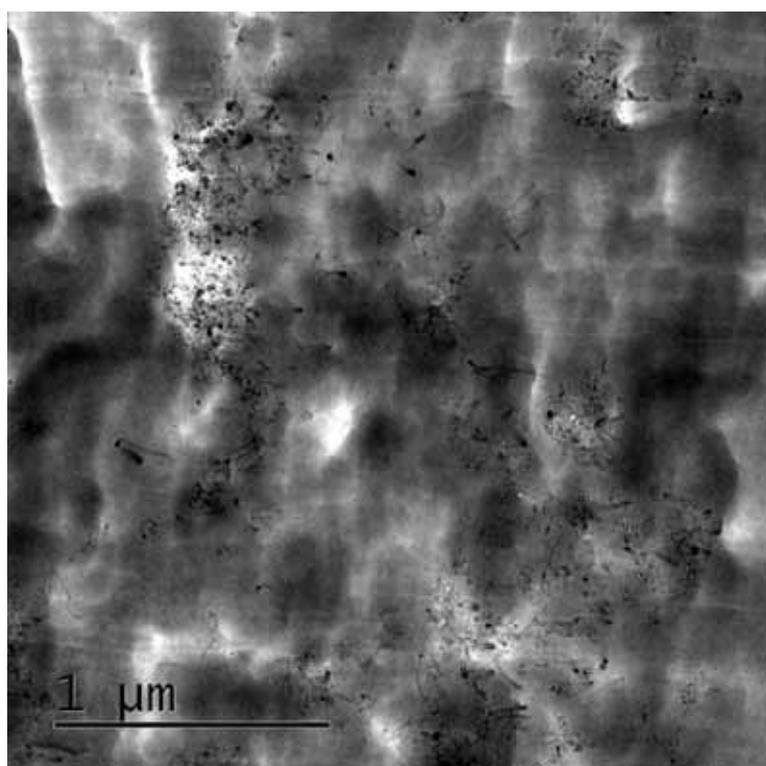


Figura 71. Imagem de MET do compósito f-MWCNT/PPS contendo 1,0% em massa de CNT.

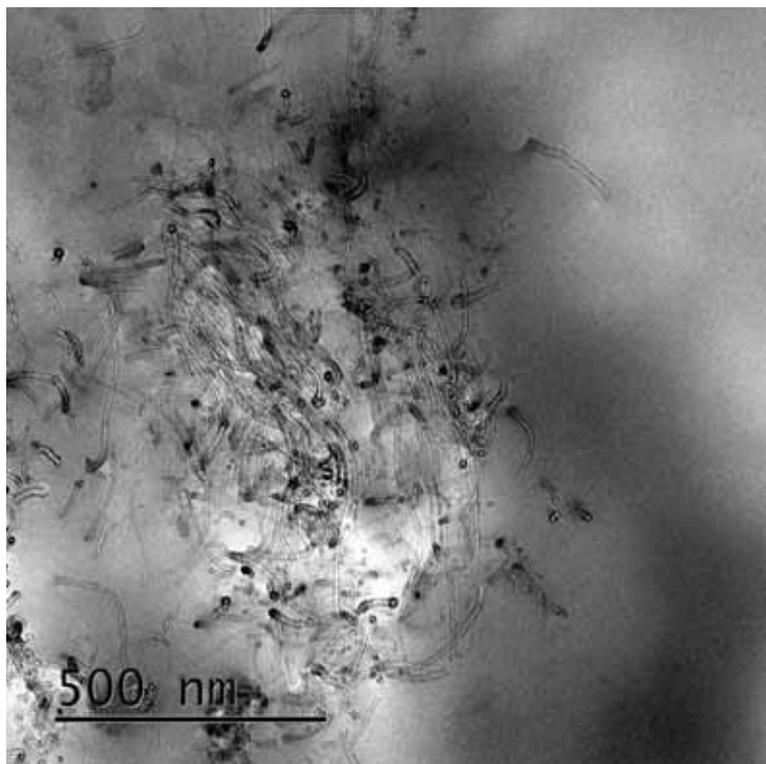
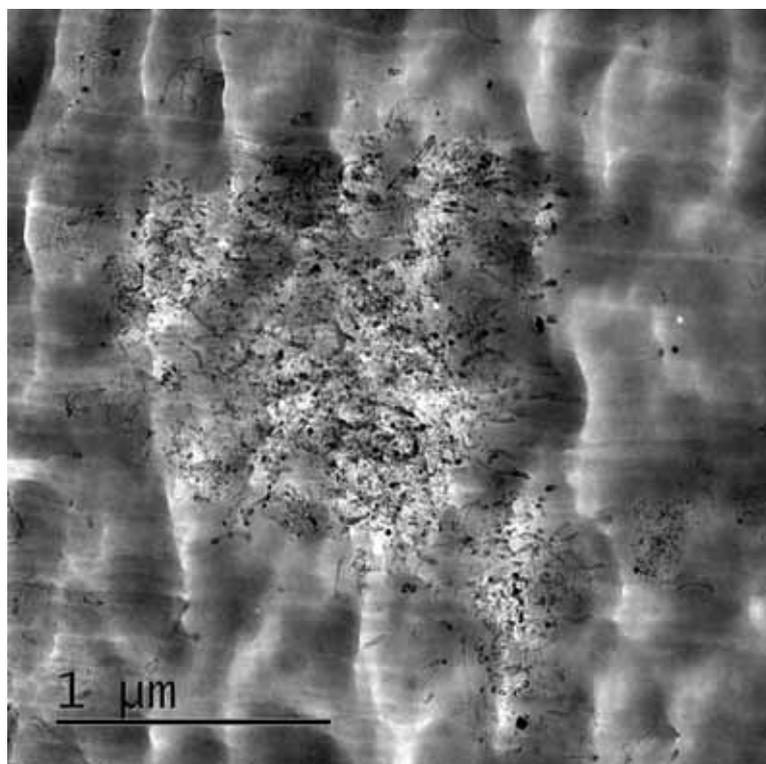


Figura 72. Imagem de MET do compósito f-MWCNT/PPS contendo 4,0% em massa de CNT.



CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram obtidos a partir da técnica de mistura em fusão, e os efeitos da presença do nanoreforço nas propriedades elétricas, reológicas e dinâmico-mecânicas do material foram investigadas.

A incorporação de 3,0 m/m% do nanoreforço não funcionalizado foi responsável por um aumento de 11 ordens de magnitude na condutividade elétrica dos compósitos nanoestruturados de p-MWCNT/PPS, de modo que o limite de percolação elétrica obtido neste estudo foi de 2,1 m/m%. Por outro lado, a inclusão do nanoreforço funcionalizado na matriz PPS levou a um limite de percolação elétrica de 3,6 m/m%.

O comportamento térmico dos compósitos nanoestruturados de MWCNT/PPS foi alterado pela presença do nanoreforço. A adição dos p-MWCNT e dos f-MWCNT a matriz polimérica foi responsável por aumentos de 19°C e 13°C na temperatura de cristalização do PPS. Além disso, foi observado um ganho de cristalinidade devido à adição do reforço, sendo este ganho maior no sistema p-MWCNT/PPS.

Os modelos de Avrami, Ozawa e Mo foram utilizados na avaliação da cinética de cristalização não isotérmica do PPS e seus compósitos nanoestruturados. No entanto, apenas o modelo de Mo pode ser usado para descrever efetivamente o processo de cristalização das amostras estudadas.

A partir das análises de DMA foi observado um aumento de até 130% no módulo de armazenamento dos compósitos de p-MWCNT/PPS em relação ao PPS puro quando 2,0 m/m% do nanoreforço foi considerado. Para concentrações de 4,0 e 8,0 m/m% os aumentos foram de 42 e 25%. Por outro lado, quando f-MWCNT foram considerados na preparação das amostras, um aumento significativamente inferior do módulo de armazenamento foi observado, de modo que, um incremento de apenas 35% em E' foi registrado quando 2,0 m/m% do nanoreforço foi adicionado ao PPS.

A temperatura de transição vítrea das amostras teve o seu aumento máximo registrado quando 2,0 m/m% dos nanoreforços foram adicionados a matriz polimérica. No entanto, o sistema p-MWCNT/PPS apresentou um aumento de 11°C em relação ao PPS, enquanto que os compósitos nanoestruturados funcionalizados apresentaram aumentos de apenas 4°C.

A influência dos nanotubos de carbono no estudo da degradação do PPS foi investigada a partir das análises de TGA e DTG. O modelo O-W-F foi utilizado para determinar os

parâmetros cinéticos obtidos durante o processo de decomposição das amostras. Para o sistema p-MWCNT/PPS a inclusão de 4,0 m/m% do nanoreforço foi responsável por um aumento de até 13,6°C na temperatura máxima de degradação do PPS, o que sugere um aumento de estabilidade térmica da matriz. Por outro lado, os compósitos funcionalizados apresentaram aumentos de apenas 6,3°C quando 2,0 m/m% dos f-MWCNT foram considerados.

O comportamento reológico de compósitos nanoestruturados mostrou que a adição de p-MWCNT levou a um aumento de duas ordens de magnitude no módulo de armazenamento em relação ao PPS puro, de modo que o limite de percolação reológica obtido neste estudo foi de 1,5 m/m%. Este comportamento encontra-se associado à formação de uma rede tridimensional densa de MWCNT no interior da matriz polimérica. De maneira similar as propriedades elétricas, o processo de funcionalização do nanoreforço elevou o limite de percolação reológica das amostras de f-MWCNT/PPS para 2,3 m/m%.

A partir dos resultados obtidos nesta tese ficou claro que o processo de funcionalização covalente foi responsável por uma aglomeração acentuada dos MWCNT na matriz polimérica, de modo que os compósitos nanoestruturados não funcionalizados apresentaram propriedades superiores ao sistema funcionalizado.

5.2 Produção Técnico-Científica gerada

5.2.1 Trabalhos submetidos a periódicos

1. Vasconcelos, Gibran da Cunha.; Mazur, Rogério Lago.; Ribeiro, Bruno.; Botelho, Edson Cocchieri.; Costa, Michelle Leali. Evaluation of decomposition kinetics of poly (ether-ether-ketone) by thermogravimetric analysis. *Materials Research (São Carlos. Impresso)*, v. 17, p. 227-235, 2014.
2. Ribeiro, B.; Nohara, L.; Oishi, S.; Costa, M. L.; Botelho, E. C. Carbon nanotubes/polyamide 6.6 nanostructured composites crystallization kinetic study. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 26, p. 893-911, 2013.
3. Ribeiro, B.; Nohara, L.; Oishi, S.; Costa, M. L.; Botelho, E. C. Nonoxidative thermal degradation kinetic of polyamide 6,6 reinforced with carbon nanotubes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 26, p. 1317-1331, 2013.

4. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Rezende, M. C.; Costa, M. L. The effect of water immersion and UV radiation aging on the shear behavior of woven continuous fiber/PEI laminates. *Journal of Advanced Materials*, v. 43, p. 5-11, 2011

5. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. Estudo da cinética de decomposição de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono. *Polímeros (São Carlos)* – **Aceito**.

6. Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono. *Polímeros (São Carlos)* – **Aceito**.

7. B Ribeiro; L. R. O Hein; M. L Costa; P. Pötschke; T. Burkhart; E. C. Botelho. Nonisothermal Crystallization Kinetic Study and Thermal stability of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Poly (Phenylene Sulfide) Composites. *Polymer Composites* – **Em andamento**.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar diferentes rotas de funcionalização do nanoreforço, entre elas o uso da funcionalização não covalente
- Realizar o estudo da condutividade térmica de compósitos poliméricos nanoestruturados reforçados com nanotubos de carbono.
- Estudo de compósitos nanoestruturados poliméricos visando a obtenção de materiais protetores contra a interferência eletromagnética
- Obtenção de “folhas” de nanotubos de carbono (Buckypapers) e posterior obtenção de compósitos poliméricos nanoestruturados.

CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, S.; CARREAU, P. J.; DERDOURI, A. Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties. **Polymer**, Amsterdam, v. 51, n. 4, p. 922–935, fev. 2010.

ABBASI, S.; CARREAU, P. J.; DERDOURI, A.; MOAN, M. Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate. **Rheologica Acta**, New York, v. 48, n. 9, p. 943–959, jul. 2009.

ABBASI, S.; DERDOURI, A.; CARREAU, P. Properties of Microinjection Molding of Polymer Multiwalled Carbon Nanotube Conducting Composites. **Polymer Engineering & Science**, New York v. 51, n. 5, p. 992–1003, mai. 2011.

AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 7, p. 1787–1800, mai. 1999.

AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin--nanotube composite. **Science**, New York, v. 265, n. 5176, p. 1212–4, 1994.

ALPATOVA, A. L. et al. Single-walled carbon nanotubes dispersed in aqueous media via non-covalent functionalization: effect of dispersant on the stability, cytotoxicity, and epigenetic toxicity of nanotube suspensions. **Water research**, Amsterdam, v. 44, n. 2, p. 505–20, jan. 2010.

ANAZAWA, K.; SHIMOTANI, K.; MANABE, C.; WATANABE, H.; SHIMIZU, M. High-purity carbon nanotubes synthesis method by an arc discharging in magnetic field. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 739, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E1641**: Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method. U.S., 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E1877**. Standard Practice for Calculating Thermal Endurance of Materials from Thermogravimetric Decomposition Data. U.S., 2013.

AUER, C.; KALINKA, G.; KRAUSE, T.; HINRICHSEN, G. Crystallization kinetics of pure and fiber-reinforced poly(phenylene sulfide). **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 51, n. 3, p. 407–413, jan. 1994.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103, 1939.

BANGARUSAMPATH, D. S. et al. Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. **Polymer**, Amsterdam, v. 50, n. 24, p. 5803–5811, 2009a.

BANGARUSAMPATH, D. S.; RUCKDÄSCHEL, H.; ALTSTÄDT, V.; et al. Rheological and electrical percolation in melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 482, n. 1-3, p. 105–109, nov. 2009b.

BAUHOFER, W.; KOVACS, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 69, n. 10, p. 1486–1498, ago. 2009

BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. **Thermochimica Acta**, Amsterdam v. 523, n. 1-2, p. 25–45, ago. 2011.

BIKIARIS, D. et al. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 93, n. 5, p. 952–967, mai. 2008.

BIRD, B. R.; HASSAGER, O. **Dynamics of Polymeric Liquids, Fluid Mechanics**. 2.ed. New York, Wiley, 1987.

BLASI, C. DI; GALGANO, A.; BRANCA, C. Modeling the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 98, n. 1, p. 266–275, jan. 2013.

BO, Y.; LONG, C.; MEIFANG, Z.; YANMO, C. Reactive Blends of Poly(phenylene sulfide)/Hyperbranched Poly(phenylene sulfide). **Macromolecular Symposia**, Weinheim, v. 254, n. 1, p. 167–172, ago. 2007.

BOSE, S. et al. Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile–butadiene–styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 69, n. 3-4, p. 365–372, ago. 2009.

BOSE, S.; KHARE, R. A.; MOLDENAERS, P. Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. **Polymer**, Amsterdam, v. 51, n. 5, p. 975–993, mar. 2010.

BOTELHO, E. C. **Estudo Reológico de Resinas Fenólicas e Furfurilica na Obtenção de Materiais Carbonosos**, 1998. 160f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Física de Plasma) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

BOTELHO, E. C. **Processamento e caracterização de compósitos de resina fenólica com nanotubos de carbono com aplicações aeroespaciais**, 2011. Tese (Livre docência) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; BRAGA, C. I.; BURKHART, T.; LAUKE, B. Viscoelastic behavior of multiwalled carbon nanotubes into phenolic resin. **Materials Research**, São Carlos, v. 16, n. 4, p. 713–720, ago. 2013.

BOUCHARD, J.; CAYLA, A.; DEVAUX, E.; CAMPAGNE, C. Electrical and thermal conductivities of multiwalled carbon nanotubes-reinforced high performance polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 86, p. 177–184, set. 2013.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2 Edição ed. São Carlos: EdUFSCAR, 2005.

BUDGELL, D. R.; DAY, M.; COONEY, J. D. Thermal degradation of poly(phenylene sulfide) as monitored by pyrolysis—GC/MS. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 43, n. 1, p. 109–115, 1994.

BUENO, R. Fabricação de nanotubos em larga escala é gargalo para indústria. Disponível em: <http://www.inovacao.unicamp.br/report/news-nanotubos.shtml>. Acesso: 25/01/2014.

BYRNE, M. T.; GUN'KO, Y. K. Recent advances in research on carbon nanotube-polymer composites. **Advanced materials**, Weinheim, v. 22, n. 15, p. 1672–88, abr. 2010.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª Edição ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2008.

CARBALLEIRA, P. **Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer composites**., 2010. Tese de doutorado, Technischen Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, Alemanha, 2010.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 28, n. 2, p. 255–263, abr. 2005.

CASTILLO, F. Y. et al. Electrical, mechanical, and glass transition behavior of polycarbonate-based nanocomposites with different multi-walled carbon nanotubes. **Polymer**, Amsterdam v. 52, n. 17, p. 3835–3845, ago 2011.

CHATTERJEE, T.; LORENZO, A.; KRISHNAMOORTI, R. Poly (ethylene oxide) crystallization in single walled carbon nanotube based nanocomposites: Kinetics and structural consequences. **Polymer**, Amsterdam, v. 52, n. 21, p. 4938–4946, out. 2011.

CHAVES, A. Nanociência e Nanotecnologia. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>. Acesso em: 26/12/2013.

CHEN, S. et al. Thermal degradation behavior of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR)/clay nanocomposite and HNBR/clay/carbon nanotubes nanocomposites. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 491, n. 1-2, p. 103–108, jul. 2009.

CHEN, W.; LU, H.; NUTT, S. R. The influence of functionalized MWCNT reinforcement on the thermomechanical properties and morphology of epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 68, n. 12, p. 2535–2542, set. 2008.

CHEN, Z.; LI, T.; YANG, Y.; LIU, X.; LV, R. Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends. **Wear**, Oxford, v. 257, n. 7-8, p. 696–707, out. 2004.

CHIU, F.C.; KAO, G.F. Polyamide 46/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with enhanced thermal, electrical, and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 43, n. 1, p. 208–218, jan. 2012.

COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; GUN'KO, Y. K. Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 18, n. 6, p. 689–706, mar. 2006.

COLLINS, P. G.; AVOURIS, P. Nanotubes for Electronics. **Scientific American**, v. 283, n. 6, p. 62–69, 2000.

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

COSTA, G. **Avaliação da Influência dos Ciclos Térmicos nas Propriedades dos Compósitos Termoplásticos de PPS e PEI com Fibras de Carbono e de Vidro Conformados por Prensagem a Quente.**, 2006. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2006.

DAI, H.; WONG, E. W.; LIEBER, C. M. Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. **Science**, New York, v. 272, n. 5261, p. 523–526, abr. 1996.

DAI, K.; XU, X.-B.; LI, Z.-M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer**, Amsterdam, v. 48, n. 3, p. 849–859, jan. 2007.

DAI, L.; MAU, A. W. H. Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C60: Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 13, n. 12-13, p. 899–913, jul. 2001.

DAY, M.; BUDGELL, D. Kinetics of the thermal degradation of poly (phenylene sulfide). **Thermochimica acta**, Amsterdam, v. 203, p. 465–474, 1992a.

DAY, M.; BUDGELL, D. Kinetics of the thermal degradation of poly (phenylene sulfide). **Thermochimica acta**, Amsterdam, v. 203, p. 465–474, 1992b.

DAY, M.; COONEY, J. D.; WILES, D. M. The thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) as monitored by pyrolysis-cc/ms and tg/ms. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 18, n. 2, p. 163–173, nov. 1990.

DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Poly (phenylene sulphide) and poly (ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: I–Structure, thermal stability and crystallization behavior. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 43, n. 6, p. 997–1006, jun. 2012a.

DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: II - Mechanical properties, electrical and thermal conductivity. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 43, n. 6, p. 1007–1015, jun. 2012b.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; MARTÍNEZ, G.; MARTÍNEZ, M. T.; GÓMEZ, M. A. Novel nanocomposites reinforced with hydroxylated poly(ether ether ketone)-grafted carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 20, n. 38, p. 8247, 2010.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M. Synthesis and characterization of nitrated and aminated poly(phenylene sulfide) derivatives for advanced applications. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 131, n. 3, p. 605–614, jan. 2012.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M. Towards the development of poly(phenylene sulphide) based nanocomposites with enhanced mechanical, electrical and tribological properties. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam v. 135, n. 2-3, p. 348–357, ago. 2012.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M. Enhancing the thermomechanical behaviour of poly(phenylene sulphide) based composites via incorporation of covalently grafted carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 54, p. 10–19, nov. 2013.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; GÓMEZ, M. A.; et al. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. **Carbon**, Amsterdam, v. 47, n. 13, p. 3079–3090, nov. 2009.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; et al. High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-I. Structure and thermal properties. **Carbon**, Amsterdam, v. 48, n. 12, p. 3485–3499, out. 2010a.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; et al. High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties. **Carbon**, Amsterdam, v. 48, n. 12, p. 3500–3511, out. 2010b.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; MARCO, C.; ELLIS, G. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/poly(phenylene sulphide) composites incorporating polyetherimide and inorganic fullerene-like nanoparticles. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 43, n. 4, p. 603–612, abr. 2012.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; NAFFAKH, M.; MARCO, C.; ELLIS, G.; GÓMEZ-FATOU, M. A. High-performance nanocomposites based on polyetherketones. **Progress in Materials Science**, Amsterdam, v. 57, n. 7, p. 1106–1190, set. 2012.

DISFANI, M.; JAFARI, S. Assessment of intertube interactions in different functionalized multiwalled carbon nanotubes incorporated in a phenoxy resin. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 53, n. 1, p. 168–175, jan. 2013.

DOBREVA, A.; GUTZOW, I. Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. I. Theory. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 1–12, 1993.

DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications**. New York, Springer Science & Business Media, 2001.

DU, B.; FANG, Z. Effects of carbon nanotubes on the thermal stability and flame retardancy of intumescent flame-retarded polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 96, n. 10, p. 1725–1731, out. 2011.

DU, F. et al. Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. **Macromolecules**, Washington v. 37, n. 24, p. 9048–9055, nov. 2004.

DUBNIKOVA, I. et al. The Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Dimensions on the Morphology, Mechanical, and Electrical Properties of Melt Mixed Polypropylene-Based Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 117, n. 1, p. 259–272, 2010.

EBBESEN, T. W.; LEZEC, H. J.; HIURA, H.; et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, New York, v. 382, n. 6586, p. 54–56, 1996.

FARAHANI, R. D.; DALIR, H.; BORGNE, V. LE; et al. Reinforcing epoxy nanocomposites with functionalized carbon nanotubes via biotin–streptavidin interactions. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 72, n. 12, p. 1387–1395, set. 2012.

FARIA, M. **Avaliação do efeito higrotérmico nas propriedades mecânicas dos compósitos de PPS/fibras contínuas.**, 2008. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

FENG, X.; LIAO, G.; HE, W.; SUN, Q. Preparation and characterization of functionalized carbon nanotubes/poly (phthalazinone ether sulfone ketone) s composites. **Polymer Composites**, New York, v. 30, n. 4, p. 365–373, abr. 2009.

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

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M. et al. Integration of block copolymer-wrapped single-wall carbon nanotubes into a trifunctional epoxy resin. Influence on thermal performance. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 95, n. 10, p. 2065–2075, 2010.

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; CASTELL, P.; BESPÍN-GASCÓN, S.; et al. Covalent functionalization of MWCNTs with poly(p-phenylene sulphide) oligomers: a route to the efficient integration through a chemical approach. **Journal of Materials Chemistry**, Amsterdam, v. 22, n. 39, p. 21285, 2012a.

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; CASTELL, P.; BESPÍN-GASCÓN, S.; et al. Covalent functionalization of MWCNTs with poly(p-phenylene sulphide) oligomers: a route to the efficient integration through a chemical approach. **Journal of Materials Chemistry**, Amsterdam v. 22, n. 39, p. 21285, 2012b.

GONZÁLEZ-VIDAL, N.; ILARDUYA, A. M. DE; MUÑOZ-GUERRA, S.; CASTELL, P.; MARTÍNEZ, M. T. Synthesis and properties of poly(hexamethylene terephthalate)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 70, n. 5, p. 789–796, out. 2010.

GOYAL, R. K.; KAMBALE, K. R.; NENE, S. S.; et al. Fabrication, thermal and electrical properties of polyphenylene sulphide/copper composites. **Materials Chemistry and Physics**, Oxford, v. 128, n. 1-2, p. 114–120, mar. 2011.

GRADY, B. P. **Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications**. 1st ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2011.

GREEN, M. J.; BEHABTU, N.; PASQUALI, M.; ADAMS, W. W. Nanotubes as polymers. **Polymer**, Amsterdam, v. 50, n. 21, p. 4979–4997, set. 2009.

HAN, M.; LEE, Y.; LEE, H.; YUN, C.; KIM, W. Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly (phenylene sulfide) by melt mixing. **Chemical engineering Science**, Amsterdam, v. 64, n. 22, p. 4649–4656, nov. 2009.

HAWARD, R. .; YOUNG, R. J. **The Physics of Glassy Polymers**. 2 ed. New York, Springer Science & Business Media, 1997.

HAYES, B. .; GILBERT, E. .; SEFERIS, J. Scaling complications of dual temperature cure resin prepreg systems in airplane part manufacture. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 31, n. 7, p. 717–725, abr. 2000.

HONE, J.; WHITNEY, M.; PISKOTI, C.; ZETTL, A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 59, n. 4, p. R2514–R2516, 1999.

HUANG, C. L.; WANG, C. Rheological and conductive percolation laws for syndiotactic polystyrene composites filled with carbon nanocapsules and carbon nanotubes. **Carbon**, Amsterdam, v. 49, n. 7, p. 2334–2344, out. 2011.

HUANG, J. M.; CHANG, F. C. Miscibility, melting, and crystallization of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 84, n. 4, p. 850–856, mar. 2002.

HUANG, S.; WANG, M.; LIU, T. Morphology, Thermal, and Rheological Behavior of Nylon 11/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 49, n. 6, p. 1063–1068, 2009.

IBEH, C.; HUI, D.; SHIVAKUMAR, K. Literature Survey of Current State of Research on Nanocomposites & Multifunctional Materials. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/74554569/NanocompositesLITERATURE-SURVEYSURVEY>. Acesso em: 15/1/2014.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

JACKSON, R. et al. Stability of Doped Transparent Carbon Nanotube Electrodes. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 18, n. 17, p. 2548–2554, out. 2008.

JEON, I. Y. et al. Semimetallic Transport in Nanocomposites Derived from Grafting of Linear and Hyperbranched Poly(phenylene sulfide)s onto the Surface of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, Washington, v. 41, n. 20, p. 7423–7432, 2008.

JIANG, Z. et al. Study on friction and wear behavior of polyphenylene sulfide composites reinforced by short carbon fibers and sub-micro TiO₂ particles. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 68, n. 3-4, p. 734–742, set. 2008.

JIANG, Z.; HORNSBY, P.; MCCOOL, R.; MURPHY, A. Mechanical and Thermal Properties of Polyphenylene Sulfide / Multiwalled Carbon Nanotube Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 123, n. 5, p. 2676–2683, jun. 2012.

JUNIOR, R. **Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico**, 2004. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2004.

KALEEMULLAH, M.; KHAN, S. U.; J.-K. Effect of surfactant treatment on thermal stability and mechanical properties of CNT/polybenzoxazine nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 72, n. 16, p. 1968–1976, 2012.

KHAN, M. O.; LEUNG, S. N.; CHAN, E.; et al. Effects of microsized and nanosized carbon fillers on the thermal and electrical properties of polyphenylene sulfide based composites. **Polymer Engineering and Science**, New York, v. 53, n. 11, p. 2398–2406, 2013.

KIM, J.; HAN, S.; KIM, D.; KIM, S. Mechanical reinforcement and crystallization behavior of poly (ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites induced by modified carbon nanotube. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 40, n. 1, p. 45–53, 2009.

KIM, J. Y.; PARK, H. S.; KIM, S. H. Thermal Decomposition Behavior of Carbon-Nanotube-Reinforced Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 113, n. 3, p. 2008–2017, 2009.

KIM, J. Y.; PARK, H. S.; KIM, S. H. Unique nucleation of multi-walled carbon nanotube and poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites during non-isothermal crystallization. **Polymer**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 1379–1389, 2006.

KIM, P.; SHI, L.; MAJUMDAR, A.; MCEUEN, P. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. **Physical Review Letters**, Washington, v. 87, n. 21, p. 215502, out. 2001.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

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

KRAUSE, B.; PÖTSCHKE, P.; HÄUSSLE, L. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 69, n. 10, p. 1505–1515, 2009.

KUO, S. W.; CHAN, S. C.; CHANG, F. C. Crystallization kinetics and morphology of binary phenolic/poly(ϵ -caprolactone) blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, New York, v. 42, n. 1, p. 117–128, 2004.

LAGE, L.; KAWANO, Y. Estudos Sobre a Cinética de Decomposição Térmica do Poli (Sulfetode Fenileno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 4, p. 82–85, 1999.

LEVON, K.; MARGOLINA, A.; PATASHINSKY, A. Z. Multiple percolation in conducting polymer blends. **Macromolecules**, Washington, v. 26, n. 15, p. 4061–4063, 1993.

LI, J.; FANG, Z.; TONG, L.; GU, A.; LIU, F. Effect of multi-walled carbon nanotubes on non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 42, n. 12, p. 3230–3235, dez. 2006.

Li, L.; et al. Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents. **Polymer**, Amsterdam, v. 48, n. 12, p. 3452–3460, 2007.

LI, Q.; XUE, Q.; HAO, L.; GAO, X.; ZHENG, Q. Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 68, n. 10-11, p. 2290–2296, 2008.

LIMA, M.; BONADIMAN, R.; ELTZ, B. Nanotubos de Carbono obtidos no Lacer por deposição Química de Vapor Catalisado. Disponível em: <http://www6.ufrgs.br/lacer/gmn/nanotubosbr.htm>. Acesso em: 15/1/2014.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly (Aryl Ether Ether Ketone Ketone). **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 37, n. 3, p. 568–575, 1997.

LIU, T.; TONG, Y.; ZHANG, W. D. Preparation and characterization of carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 67, n. 3-4, p. 406–412, 2007.

LIU, Z.; BAI, G.; HUANG, Y.; et al. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. **Carbon**, Amsterdam, v. 45, n. 4, p. 821–827, 2007.

LORENZO, M. L. DI; SILVESTRE, C. **Non-isothermal crystallization of polymers**, Amsterdam, v. 24, n. 6, p. 917-950, ago. 1999.

LU, D.; MAI, Y.-W.; LI, R. K. Y.; YE, L. Impact Strength and Crystallization Behavior of Nano-SiO_x/Poly(phenylene sulfide)(PPS) Composites with Heat-Treated PPS. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 288, n. 9, p. 693–698, set. 2003.

MA, P. C.; KIM, J. K. **Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement**. 1st ed. New York, CRC Press, 2011.

MA, P. C.; MO, S. Y.; TANG, B. Z.; KIM, J. K. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. **Carbon**, Amsterdam, v. 48, n. 6, p. 1824–1834, 2010.

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: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010.

MART, Y. The influence of a compatibilizer on the thermal and dynamic mechanical properties of PEEK/carbon nanotube composites. **Nanotechnology**, New York, v. 20, n. 31, p. 315707, 2009.

MCCLORY, C.; PÖTSCHKE, P.; MCNALLY, T. Influence of Screw Speed on Electrical and Rheological Percolation of Melt-Mixed High-Impact Polystyrene/MWCNT Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 296, n. 1, p. 59–69, 2011.

MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. 1 ed. New York, CRC Press, 1999.

MITCHELL, C. A.; KRISHNAMOORTI, R. Non-isothermal crystallization of in situ polymerized poly(ϵ -caprolactone) functionalized-SWNT nanocomposites. **Polymer**, Amsterdam, v. 46, n. 20, p. 8796–8804, 2005.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, Washington, v. 39, n. 16, p. 5194–5205, 2006.

MORÁVKOVÁ, Z et al. Enhanced thermal stability of multi-walled carbon nanotubes after coating with polyaniline salt. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 97, n. 8, p. 1405–1414, 2012.

MUN, S. C. et al. A new approach to determine rheological percolation of carbon nanotubes in microstructured polymer matrices. **Carbon**, Amsterdam, v. 67, p. 64–71, 2014.

NAFFAKH, M.; MARCO, C. Unique isothermal crystallization behavior of novel polyphenylene sulfide/inorganic fullerene-like WS₂ nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 112, n. 47, p. 14819–14828, 2008.

NOH, Y. J. et al. Enhanced dispersion for electrical percolation behavior of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites using simple powder mixing and in situ polymerization with surface treatment of the fillers. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 89, p. 29–37, 2013.

NOHARA, L.; NOHARA, E.; MOURA, A.; et al. Study of Crystallization Behavior of Poly (Phenylene Sulfide). **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 104–110, 2006.

NOLL, A.; BURKHART, T. Morphological characterization and modelling of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(p-phenylene sulfide) nanocomposites

obtained by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 71, n. 4, p. 499–505, 2011.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, Amsterdam, v. 12, n. 3, p. 150–158, 1971.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 136–140, 2006.

PAOLI, M. A. DE. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artiber, 2009.

PARK, B. D.; KADLA, J. F. Thermal degradation kinetics of resole phenol-formaldehyde resin/multi-walled carbon nanotube/cellulose nanocomposite. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 540, p. 107–115, 2012.

PARK, H.; ZHAO, J.; LU, J. P. Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes. **Nano letters**, New York, v. 6, n. 5, p. 916–9, 2006.

PATEL, P. et al. Flammability properties of PEEK and carbon nanotube composites. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 97, n. 12, p. 2492–2502, 2012.

PENU, C.; HU, G.; FERNANDEZ, A.; MARCHAL, P.; CHOPLIN, L. Rheological and electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 52, n. 10, p. 2173–2181, 2012.

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

PERNG, L. H. Thermal decomposition characteristics of poly (phenylene sulfide) by stepwise Py-GC/MS and TG/MS techniques. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 69, n. 3, p. 323–332, 2000.

PETERS, O. A.; STILL, R. H. The thermal degradation of poly(phenylene sulphide)—Part 1. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 41–48, 1993.

PETERS, O.; STILL, R. Thermal degradation of poly (arylene sulphide)s . Part 3: Vacuum pyrolysis of poly (1,4-phenylene sulphide) in the presence of polystyrene: The residue and the gaseous fraction. **Polymer degradation and stability**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 107–112, 1994.

PÖTSCHKE, P. et al. A Novel Strategy to Incorporate Carbon Nanotubes into Thermoplastic Matrices. **Macromolecular Rapid Communications**, Washington, v. 29, n. 3, p. 244–251, 2008.

A. PRADO, L. A. S. et al. Studies on Morphology and Interphase of Poly (butylene terephthalate)/Carbon Nanotubes Nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 50, n. 8, p. 1571–1576, ago. 2010.

PRASHANTHA, K. et al. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 69, n. 11-12, p. 1756–1763, set. 2009.

RAHMAN, A. et al. A review of the applications of nanocarbon polymer composites. **Nano**, v. 06, n. 03, p. 185–203, 2011.

RAHMAT, M.; HUBERT, P. Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 72–84, 2011.

RAMÔA, S. D. A. DA S. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM NEGRO DE FUMO CONDUTOR E NANOTUBOS DE CARBONO**, 2011. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

RATNA, D.; JAGTAP, S.; ABRAHAM, T. Nanocomposites of poly (ethylene oxide) and multiwall carbon nanotube prepared using an organic salt-assisted dispersion technique. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 53, n. 3, p. 555–563, 2013.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/nanotubos de carbono**, 2011. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RIBEIRO, B. et al. Carbon nanotubes/polyamide 6.6 nanostructured composites crystallization kinetic study. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, New York, v. 26, n. 7, p. 893–911, 2012.

RIBEIRO, B.; OLIVEIRA, G. H.; MITSUSAWA, L. G. **Caracterização mecânica de compósitos termoplásticos e termorrígidos para aplicação aeroespacial**, 2008. Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

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

RONG, C. et al. Effect of carbon nanotubes on the mechanical properties and crystallization behavior of poly(ether ether ketone). **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 380–386, 2010.

SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, New York, v. 35, n. 7, p. 837–867, 2010.

SANCHES, R. C. **Estudos não isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros 20Li2O80TeO2**, 2007. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

SCHAFFER, M. A. et al. Thermal Degradation Kinetics of Nylon 66: Experimental Study and Comparison with Model Predictions. **Macromolecular Reaction Engineering**, Washington, v. 1, n. 5, p. 563–577, 2007.

SENGUPTA, R. et al. Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 91, n. 6, p. 1311–1318, 2006.

SEO, K. et al. Thermal behaviour of poly (phenylene sulfide) and its derivatives. **Polymer**, Amsterdam, v. 34, n. 12, p. 2524–2527, 1993.

SHAN, H.; LICKFIELD, G. C. Crystallization Kinetics Study of Polyethylene. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, Oxford, v. 12, n. 4, p. 327–338, 2007.

SIMMONS, T. J. et al. Noncovalent functionalization as an alternative to oxidative acid treatment of single wall carbon nanotubes with applications for polymer composites. **ACS nano**, Washington, v. 3, n. 4, p. 865–70, 2009.

SOCHER, R. et al. The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. **Polymer**, Amsterdam, v. 53, n. 2, p. 495–504, 2012.

SONG, L.; QIU, Z. Crystallization behavior and thermal property of biodegradable poly(butylene succinate)/functional multi-walled carbon nanotubes nanocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v. 94, n. 4, p. 632–637, 2009.

SONG, L. et al. Processing and performance improvements of SWNT paper reinforced PEEK nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 38, n. 2, p. 388–392, 2007.

SOUZA, D.; CASTILLO, T. E.; RODRÍGUEZ, R. J. S. Impacto do co-monômero hidroxivalerato na cinética de degradação térmica dos poli(3-hidroxicanoatos). **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, 2009.

SOUZA, P. P. DE; SILVA, G. G.; AMARAL, L. G. F. A transição vítrea: Uma apresentação. **Química Nova na Escola**, p. 21–25, 2004.

SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam, v. 35, n. 3, p. 357–401, mar. 2010.

SUMFLETH, J. et al. comparative study of the electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by CVD- and arc-grown multi-wall carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, Amsterdam v. 70, n. 1, p. 173–180, jan. 2010.

SUN, G. et al. Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/carbon nanotube composites. **Carbon**, Amsterdam, v. 48, n. 5, p. 1434–1440, mai. 2010.

TAN, L. et al. Crystallization Behavior and Mechanical Strength of Poly (butylene succinate-co-ethylene glycol)-Based Nanocomposites Using Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 52, n. 12, p. 2506–2517, 2012.

TAN, L. et al. Novel approach toward poly (butylene succinate)/single-walled carbon nanotubes nanocomposites with interfacial-induced crystallization behaviors and mechanical strength. **Polymer**, Amsterdam, v. 52, n. 16, p. 3587–3596, 2011.

TANG, X. G. et al. Toughening and reinforcement of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with “bud-branched” nanotubes. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 72, n. 2, p. 263–268, 2012.

THOMAS, S. P. et al. Effect of phenol functionalized carbon nanotube on mechanical, dynamic mechanical, and thermal properties of isotactic polypropylene nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 52, n. 3, p. 525–531, 2012.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.

TJONG, S. **Preparation of Polymer Nanocomposites**. 1st ed. New York, Wiley-VCH, 2012.

TRUJILLO, M. et al. Supernucleation and crystallization regime change provoked by MWNT addition to poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, Amsterdam, v. 53, n. 3, p. 832–841, 2012.

VALTER, B.; RAM, M. K.; NICOLINI, C. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes and Poly(o -anisidine) Nanocomposite Material: Fabrication and Characterization of Its Langmuir–Schaefer Films. **Langmuir**, New York, v. 18, n. 5, p. 1535–1541, 2002.

VIDHATE, S.; INNOCENTINI-MEI, L.; D’SOUZA, N. A. Mechanical and electrical multifunctional poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-multiwall carbon nanotube nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 52, n. 6, p. 1367–1374, 2012.

VIGOLO, B. et al. Evidence of sidewall covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes and its advantages for composite processing. **Carbon**, Amsterdam, v. 47, n. 2, p. 411–419, 2009.

VOGT, C. Admirável Nano - Mundo - Novo. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm>. Acesso em: 12/12/2013.

WANG, J.; WANG, J. S. Carbon nanotube thermal transport: Ballistic to diffusive. **Applied Physics Letters**, New York, v. 88, n. 11, p. 111909, mar. 2006.

WANG, B. et al. Crystallization Behavior of Carbon Nanotubes-Filled Polyamide 1010. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 100, n. 5, 3794–3800 2006

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicação**. 1ed. São Paulo, Artiber, 2005.

WU, D. et al. Poly (phenylene sulfide) Magnetic Composites . I . Relations of Percolation between Rheology , Electrical , and Magnetic Properties. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, New York, v. 46, n. 3, p. 233–243, 2008a.

WU, D.; WU, L.; YU, G.; XU, B.; ZHANG, M. Crystallization and thermal behavior of multiwalled carbon nanotube/poly(butylenes terephthalate) composites. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 48, n. 6, p. 1057–1067, 2008b.

WU, D.; WU, L.; ZHOU, W.; YANG, T.; ZHANG, M. Study on Physical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube / Poly (phenylene sulfide) Composites. **Polymer Engineering and Science**, New York, v. 49, n. 9, p. 1727–1735, 2009.

WU, H. X. et al. Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwave-assisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties. **Carbon**, Amsterdam, v. 45, n. 15, p. 2866–2872, 2007.

WU, X.; WEI, H.; ZHU, J.; FANG, X. Study on Thermal Properties and Crystallization Behavior of Blends of Poly(phenylene sulfide)/Poly(ether imide). **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, New York, v. 49, n. 15, p. 1506–1514, 2010.

XU, Y. et al. Dependence of the Avrami Exponent on Supercooling During Nonisothermal Crystallization of Poly(phenylene sulfide). **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, New York, v. 48, n. 3, p. 324–326, 2009.

YAMAKI, S. B.; PEDROSO, A. G.; ATVARIS, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 2, p. 330–334, 2002.

YAMASHITA, T. et al. Degradation of sulfur-containing aromatic polymers (II): Change in fluorescence spectra of polyphenylenesulfide (PPS) during annealing. **Polymer degradation and stability**, Amsterdam, v. 39, n. 3, p. 279–284, 1993.

YANG, et al. Preparation and properties of poly (p-phenylene sulfide)/multiwall carbon nanotube composites obtained by melt compounding. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 69, n. 2, p. 147–153, 2009.

YANG, S.Y. et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. **Carbon**, Amsterdam, v. 48, n. 3, p. 592–603, 2010.

YESIL, S.; BAYRAM, G. Poly (ethylene terephthalate)/carbon nanotube composites prepared with chemically treated carbon nanotubes. **Polymer Engineering & Science**, New York, v. 51, n. 7, p. 1286–1300, 2011.

YI, W. et al. Wrapping of single-walled carbon nanotubes by a pi-conjugated polymer: the role of polymer conformation-controlled size selectivity. **The journal of physical chemistry. B**, Washington, v. 112, n. 39, p. 12263–9, 2008.

YUREKLI, K.; MITCHELL, C. A.; KRISHNAMOORTI, R. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 126, n. 32, p. 9902–3, 2004.

ZENG, H. et al. In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior. **Polymer**, Amsterdam, v. 47, n. 1, p. 113–122, 2006.

ZHANG, Q. et al. Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites. **The journal of physical chemistry. B**, New York, v. 112, n. 40, p. 12606–11, 2008.

ZHANG, X. **Studies on single wall carbon nanotubes and polymer composite films and fibers**, 2004. Georgia Institute of Technology, Georgia. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1853/7610>

ZHAO, Y. F. et al. Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v. 67, n. 11-12, p. 2528–2534, 2007.

ZHAO, Y. L.; STODDART, J. F. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of chemical research**, New York, v. 42, n. 8, p. 1161–71, 2009.

ZHOU, S. et al. Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide6/polyphenylene sulfide composites. **Materials & Design**, Amsterdam, v. 44, p. 493–499, 2013.

ZHURAVLEV, E. et al. Kinetics of nucleation and crystallization of poly(ϵ -caprolactone) – Multiwalled carbon nanotube composites. **European Polymer Journal**, Amsterdam, v. 52, p. 1–11, 2014.