

Síntese de um Poli (Ácido Âmico) para Aplicação como Interfase em Compósitos Termoplásticos de Alto Desempenho

Liliana B. Nohara

Departamento de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, ITA

Aparecida M. Kawamoto, Marta F. K. Takahashi
Divisão de Química, IAE, CTA

Martin Wills
Chemistry Department, Warwick University, UK

Evandro L. Nohara
Departamento de Engenharia Mecânica, UNITAU

Mirabel C. Rezende
Divisão de Materiais, IAE, CTA

Resumo: O objetivo do presente trabalho é apresentar a síntese de um poli (ácido âmico) (PAA) a ser utilizado como formador de interfase no processamento de compósitos termoplásticos de alto desempenho. Os materiais compósitos termoplásticos constituídos de um reforço rígido e de uma matriz dúctil têm as suas propriedades mecânicas fortemente dependentes do mecanismo de transferência de carga fibra/matriz. Por esse motivo, a região da interface/interfase nos materiais compósitos possui um papel fundamental nas propriedades finais do material. O PAA surge como uma alternativa para melhorar a adesão fibra/matriz na região interfacial em compósitos de alto desempenho, constituídos de matrizes termoplásticas, reforçadas com fibras de carbono ou vidro. O PAA é utilizado na forma de sal, na preparação de suspensões poliméricas de matrizes termoplásticas. O PAA estudado neste trabalho foi sintetizado utilizando-se os reagentes BTDA e DHP. Em seguida, o PAA foi convertido em PI por imidização em solução. Análises por FTIR mostram o sucesso da síntese do PAA e da sua conversão em PI. As técnicas de DSC e TGA determinaram as temperaturas de transição vítrea (~213 °C) e de decomposição (~310 °C), respectivamente. Estes resultados motivam a utilização do PAA/PI como formador de interfase na obtenção de compósitos termoplásticos com temperaturas de processamento abaixo de 310 °C.

Palavras-chave: *Compósitos avançados, poli (ácido âmico), interface, interfase.*

Synthesis of a Poly (Amic Acid) for Application as Interphase in High Performance Thermoplastic Composites

Abstract: This work is aimed at presenting the synthesis of a poly (amic acid) (PAA) to be used as interphase precursor in the manufacturing of high performance thermoplastic composites. Thermoplastic composites comprising a rigid reinforcement and a ductile matrix have their mechanical properties strongly dependent on the load transfer mechanism between the reinforcement and matrix. For this reason, the interface/interphase region plays a fundamental role in the final properties of the composite materials. PAA appeared as an alternative to improve the fiber/matrix adhesion when it is transformed in polyimide (PI) favoring the link between the reinforcement and the thermoplastic matrix. This work shows the PAA synthesis from BTDA and DHP reagents and its conversion into PI by imidization in a liquid medium. Mass spectrometry analysis confirmed the synthesis of PAA from the precursor reagents and the FTIR analysis evaluated the success of the conversion of PAA into PI. DSC and TGA analysis of the PI determined their glass transition (~213 °C) and decomposition (~310 °C) temperatures, respectively. These results motivate the use of PAA/PI as precursor of interphase to obtain thermoplastic composites with processing temperatures below 310 °C.

Keywords: *Advanced composites, poly (amic acid), interface, interphase.*

Introdução

O principal desafio na tecnologia de processamento de materiais compósitos de alto desempenho (caracterizados por seus maiores valores de temperatura de serviço, entre outras propriedades) é a obtenção de uma adequada interface/interfase entre o reforço e a matriz. A interface entre a fibra e a matriz pode ser definida como a superfície limite entre esses componentes, através da qual ocorre uma descontinuidade de alguns parâmetros. Na prática, uma região interfacial possui uma espessura limitada. A interface é um plano hipotético de espessura “zero” que une o reforço e a matriz por um determinado mecanismo de adesão^[1,2]. Cahn et al.^[1] e Reifsnider^[2] definem a interfase, para materiais compósitos, como a região formada do resultado da interação entre a fibra e a matriz, com morfologias e/ou composições químicas significativamente distintas, quando comparadas aos cerne da fibra e da matriz (Figura 1)^[1,3]. A região da interfase pode ser uma zona de difusão, de nucleação, de reação química ou qualquer combinação entre esses parâmetros^[2]. A região da interfase pode ser formada com a deposição de uma camada fina de polímero na superfície do reforço, por exemplo^[4] ou desenvolvida espontaneamente, devido às interações da matriz com a superfície do reforço^[5].

As poliimidas (PI) termoplásticas de alto desempenho representam uma importante classe de materiais que estão sendo utilizados em muitas aplicações, por apresentarem vantagens como: alta resistência, estabilidade a altas temperaturas e resistência a solventes. As PI podem ser utilizadas como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibras e, mais recentemente, como um material formador de interfase em compósitos^[2,4-6]. As PI têm também sido muito utilizadas como adesivos, filmes, recobrimentos, membranas, embalagens, em aplicações em ambientes agressivos^[7], na substituição de metais e vidros em aplicações de alto desempenho nas indústrias elétrica, eletrônica, automotiva e aeroespacial.

As PI são polímeros obtidos por reação de condensação a partir do poli (ácido âmico) (PAA) que, por sua vez, é preparado pela reação de um dianidrido e uma diamina, à temperatura ambiente, em solventes polares apróticos, tais como

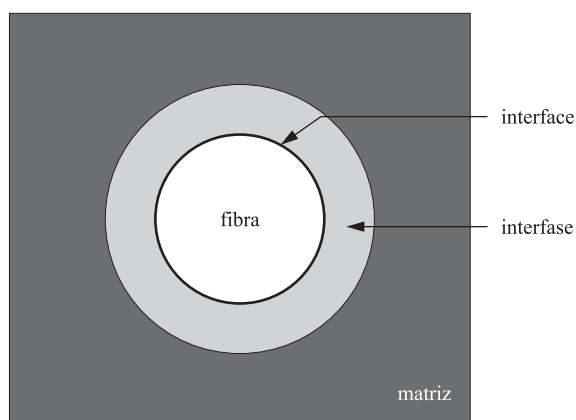


Figura 1. Diagrama esquemático apresentando conceitos de interface e interfase em materiais compósitos^[1,3].

NMP (n-metil-pirrolidona), DMAc (dimetilacetamida) ou DMF (dimetilformamida)^[8-11].

O poli (ácido âmico) a ser utilizado na síntese de uma determinada PI é função da estrutura do polímero desejado, do método de preparação a ser empregado e da aplicação do polímero final. Considerações sobre técnicas de processamento também podem influenciar na seleção do poli (ácido âmico). As PI de alto desempenho podem ser preparadas por meio de uma variedade de rotas sintéticas. A rota sintética mais largamente utilizada consiste de um procedimento de duas etapas: 1. a produção do PAA, utilizando-se um dianidrido aromático e uma diamina alifática ou aromática e 2. a conversão do PAA em PI pela reação de condensação. A reação de condensação que desidrata o PAA para formar a PI é chamada de reação de imidização (Figura 2)^[10-13].

Este método de preparação pode ser utilizado para quase todas as diaminas aromáticas e dianidridos. Os dois dianidridos comerciais mais comumente utilizados são: o 3,3',4,4'-dianidrido benzofenonetetracarboxílico (BTDA) e o dianidrido piromelítico (PMDA). A Tabela 1 apresenta algumas combinações de reagentes para a preparação do PAA e da PI e suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de decomposição (T_d), segundo Asao, et al.^[14]. Para todas as combinações, o dianidrido (R_1) é mantido (BTDA); enquanto que a diamina (R_2) é trocada em função das características finais desejadas para a molécula sintetizada^[13-14].

Nota-se também na Tabela 1 que, o poli (ácido âmico) pode ser considerado um polímero polifuncional. Os dianidridos e as diaminas podem ser combinados objetivando uma funcionalidade específica no poli (ácido âmico). Observa-se, na Tabela 1, que a troca dos tipos de diaminas, cada uma contendo características químicas distintas, permite obter funcionalidades específicas nos poli (ácidos âmico): hidroxila, carboxila ou amina. Quando escolhido adequadamente, em função do tipo de polímero da matriz do compósito, a funcionalidade do poli (ácido âmico) favorece a interação do PAA/PI com determinado polímero, acarretando em mudanças nas propriedades físicas do material compósito final. Texier, A., et al.^[6] mostraram que combinações diferentes de poli (ácidos âmico), como por exemplo, do dianidrido BTDA com a m,m'-diamino benzofenona (m,m'-DABP), conhecido como PAA *LaRC-TPI* e de BTDA com 4,4'-[1,4-bisfenileno

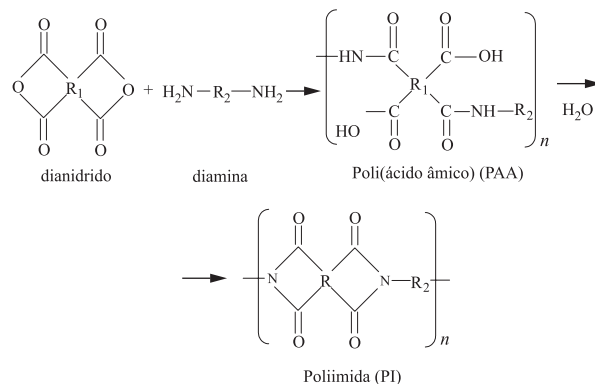


Figura 2 – Esquema geral da síntese da PI^[10-13].

Tabela 1. Propriedades térmicas de poli (ácidos âmico) de diferentes estruturas^[14].

	Dianidrido R_1	Diamina R_2^*	Tipos de grupos funcionais	T_g (°C)	T_d (°C)
Estruturas dos poli (ácidos âmico)	BTDA	DHPPr	Hidroxila	201	310
	BTDA	2.4.D.6.HP + DPE	Hidroxila	201	310
	BTDA	3.5 DBA + DPE	Carboxila	Não apresenta	520
	BTDA	3.5 DBA	Carboxila	Não apresenta	466
	BTDA	2.4.6 TAPM + DPE	Amina	310	548
	BTDA	Bis.A AF	-CF3	325	508

* DHPPr = 1,3-diamino-2-propil álcool; 2.4.D.6.HP = 2,4-dimetil-6-hidróxipirimidina
DPE = 4,4-diaminodifenil éter (aromática); 3.5 DBA = ácido 3,5-diamino benzóico
2.4.6 TAPM = 2,4,6-triaminopirimidina; BIS.A.AF. = 2,2-bis (4-aminofenil) hexafluoropropano

(1-metil-etilideno)] (bisnilina-P) – também conhecido como PAA *BisP-BTDA*, podem conferir propriedades físicas bem distintas ao PAA/PI. Texier A., et al.^[6] mostraram, por análise de DSC, que não há interação entre o polímero PEEK poli(éter-éter-cetona) e o PAA *LaRC-TPI*, uma vez que, não foi observada miscibilidade entre os componentes da mistura, ao nível molecular. Comportamento contrário foi observado para o PAA *BisP-BTDA*. Segundo os autores^[6], a miscibilidade entre a matriz polimérica e o PAA (ligante) controla o modo de falha na interface fibra/matriz, tendo sido observada a presença de aspectos de fratura frágil na região interfacial, rica em PEEK e em *LaRC-TPI* de um laminado unidirecional; fato que não se refletiu no laminado com interfase PAA *BisP-BTDA*.

O PAA tem sido muito utilizado na preparação de suspensão aquosa, uma vez que, em meio básico, este favorece a suspensão de polímeros termoplásticos em pó e, sendo assim, pode ser utilizado na obtenção de pré-impregnados com reforços contínuos. A técnica de pré-impregnação via suspensão aquosa combina a matriz polimérica com a fibra, ao mesmo tempo que o polímero da interfase (PAA) é depositado na fibra^[15]. Esta técnica é apresentada por Texier et al^[6], tendo como precursor o poli (ácido âmico) solúvel em água e neutralizado com uma base, formando o sal de poli (ácido âmico). A matriz polimérica em pó é dispersa na solução aquosa de sal de PAA. O sal de PAA comporta-se como um dispersante, sendo adsorvido na superfície das partículas do polímero, estabilizando a suspensão eletrostaticamente. O cabo de fibras é então passado através da suspensão do precursor da PI/matriz polimérica em um único passo (Figura 3). Após a secagem da água do pré-impregnado, proveniente da base utilizada, um ciclo de aquecimento é utilizado para converter o PAA em PI por meio da imidização térmica (técnica de imidização mais comumente utilizada). Nesta fase do processo, o sal de PAA contribui, além da formação da suspensão polimérica, como um ligante, fazendo com que haja a adesão da matriz em pó ao cabo de fibras de carbono. A massa molar da PI final pode ser controlada pela seleção da base e pelo método utilizado na preparação do PAA^[16].

Existem três técnicas de imidização: química, por solução e térmica.

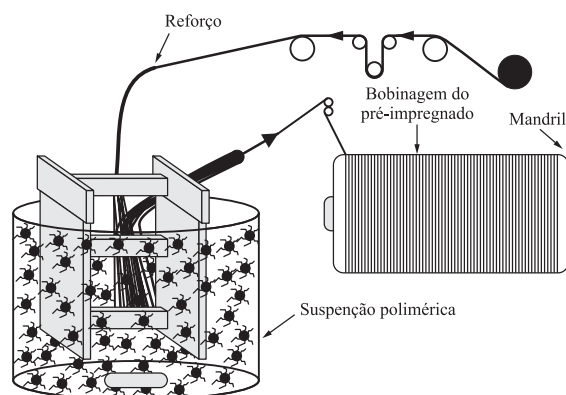
• *Imidização química* - é freqüentemente conduzida à tem-

peratura ambiente em solução pelo uso de um agente desidratante, juntamente com um catalisador básico. Porém, uma incompleta imidização poderá fornecer um material que não é completamente estável e, posteriormente, técnicas de processamento por fusão provocarão a continuidade da reação de imidização^[9,11,15-16].

• *Imidização por solução* - o PAA pode ser dissolvido em um solvente apropriado, de alto ponto de ebulição, e então imidizado termicamente a elevadas temperaturas. Estas temperaturas estão tipicamente abaixo da temperatura de T_g da PI resultante e em uma faixa de 150 °C a 200 °C^[9,11,15-16].

• *Imidização Térmica* - é o método mais comum de imidização do PAA, aquecendo-o até a sua temperatura de imidização térmica. É comum seguir um programa de aquecimento em vários estágios, incorporando várias isotermas a temperaturas sucessivamente mais altas, tais como: 1h a 100 °C, 1h a 200 °C e 1h a 300 °C^[2,11,13]. Este procedimento é efetivo na remoção de qualquer solvente residual.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar a síntese de um PAA e o comportamento térmico da uma PI obtida da imidização em solução do PAA sintetizado, caracterizando o seu comportamento térmico, visando a sua utilização em suspensões de polímeros termoplásticos de alto desempenho a serem utilizados na impregnação de reforços contínuos de fibras de carbono.

**Figura 3.** Esquema do processo de impregnação de cabos de fibras de carbono via suspensão polimérica^[6].

Experimental

Materiais e Métodos

O poli (ácido âmico) estudado neste trabalho foi sintetizado utilizando-se 3,3',4,4'-benzenofenonetetracarboxílico dianidrido (BTDA) e 1,3-diamino-2-propil álcool (DHPr), grau P.A. (Sigma-Aldrich.Co.). A síntese foi realizada em conjunto com o Departamento de Química da Universidade de Warwick (Inglaterra). Foram preparadas duas soluções: 1. do dianidrido - BTDA: acetona (0,001 mol BTDA: 50mL acetona), e 2. da diamina - DHPr : acetona (0,001 mol: 50mL). As duas soluções foram misturadas à temperatura ambiente e reagidas sob agitação por ultra-som, na frequência de 38kHz por 15 minutos, até a precipitação do PAA.

A conversão do PAA em PI foi realizada pelo processo de imidização por solução. A imidização por solução foi realizada pela dispersão de 0,3g de poli (ácido âmico) em 200mL de xileno, pelo refluxo da solução a 135 °C por 4 horas. As partículas imidizadas foram separadas por centrifugação e lavadas com o mesmo solvente da reação (xileno)^[14]. O PAA e a PI obtidos foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA) e espectrofotometria no infravermelho (FTIR). E a massa molar média do PAA foi obtida por espectrometria de massa.

Microscopia eletrônica de varredura

Os tamanhos médios das partículas do PAA e da PI foram medidos pelo uso de um MEV Zeiss, modelo 950 de vácuo variável. As partículas de ambas amostras foram peneiradas (com o intuito de separá-las) sobre um porta-amostras metálico, recoberto com uma fita de carbono condutora (especial para MEV), sendo em seguida passada por um jato de ar comprimido para a remoção do excesso de partículas.

Calorimetria exploratória diferencial

A análise por DSC da PI sintetizada (imidizada por solução, via refluxo) foi realizada em um analisador térmico Perkin Elmer – Pyris1, sob atmosfera de N₂, previamente calibrado com um padrão de índio. A análise foi conduzida de acordo com o seguinte procedimento: a amostra de PI (13 mg) foi: (1) aquecida da temperatura ambiente (~30 °C) até 260 °C à taxa de 10 °C/min, seguida de (2) um resfriamento rápido (100 °C/min) até 150 °C (temperatura a ~50 °C abaixo da T_g esperada para a PI sintetizada), de acordo com a ASTM D 3418-82^[17]. Em seguida, a amostra foi novamente aquecida até 300 °C a 20 °C/min.

Análise termogravimétrica

A amostra da PI sintetizada, imidizada via refluxo, (~26mg) foi transferida para o forno do analisador termogravimétrico da Perkin Elmer, série 7, sob atmosfera de N₂ (20 mL/min) e aquecida a 10 °C/min até 260 °C, para assegurar que todo o solvente presente na amostra fosse eliminado e que a imidização fosse concluída. Após esta etapa, a amostra resfriada (~22,5mg) foi novamente submetida à análise para a verificação da temperatura de início de degradação do polímero.

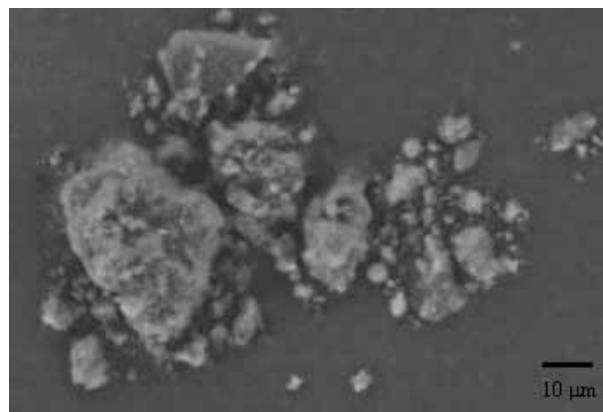


Figura 4. Micrografia da PI (240X).

Espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

As amostras (PAA e PI) foram analisadas por meio da técnica de pastilha com brometo de potássio na proporção 1:400 (mg), utilizando-se um espectrofotômetro FTIR Spectrum 2000 da Perkin Elmer.

Determinação da massa molar via espectrometria de massa

A determinação da massa molar do PAA foi realizada, em álcool nitrobenzílico, por meio de um espectrômetro de massa VG 7070 GC/MS.

Resultados e Discussão

A seguir são apresentados os resultados das análises feitas por MEV, DSC, TGA, FTIR e espectrometria de massa para a caracterização do PAA e da PI.

Microscopia eletrônica de varredura

O tamanho médio das partículas do PAA e da PI, obtidos por MEV, variou de 1 a 30µm. A Figura 4 apresenta a micrografia obtida para a PI (que é representativa para o PAA). Considerando-se que o PAA deve ser, inicialmente, neutralizado e solubilizado em uma base, para que possa favorecer a dispersão de polímeros (objetivo principal da síntese) então, o tamanho médio das partículas obtidas não é considerado um ponto crítico, não havendo, portanto, a necessidade de padronização do tamanho das partículas.

Calorimetria exploratória diferencial

A Figura 5 apresenta a análise de DSC da PI sintetizada. Pode-se observar, na 1ª curva de aquecimento, a presença de dois picos endotérmicos; o primeiro com início em 52 °C e o segundo próximo de 150 °C, com término em 250 °C. Estes picos estão relacionados à perda de solvente (acetona-56 °C e xileno-140 °C) e à finalização da imidização, acompanhada da volatilização de água. Isso leva a crer que, a imidização realizada anteriormente (conforme descrito no item Materiais e Métodos) não foi suficiente para a completa ciclização. Após a conclusão da imidização, promovida nesta primeira varredura dinâmica, a amostra foi resfriada e uma 2ª curva de

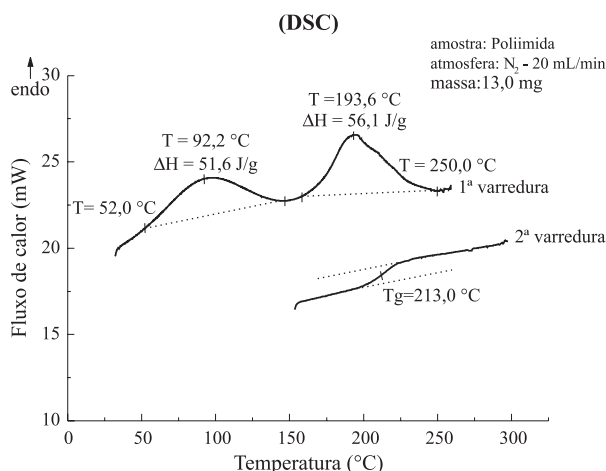


Figura 5. DSC da PI sintetizada a partir do PAA. (a) primeira varredura. (b) segunda varredura, referente à determinação da T_g da PI formada.

aquecimento foi realizada para a obtenção da T_g da PI obtida. Pelo método da meia altura, a T_g encontrada, para a PI foi de 213 °C, garantindo que o PAA foi convertido em PI.

Análise termogravimétrica

Inicialmente foi realizada uma primeira corrida, utilizando-se as mesmas condições das análises por DSC (da temperatura ambiente até 260 °C), sendo observadas perdas de massa (~13%) nas mesmas faixas de temperaturas onde ocorreram os eventos térmicos nas análises por DSC, referentes à perda de solventes provenientes da síntese. Em seguida, a amostra resfriada foi submetida a uma segunda corrida, de modo a se avaliar a estabilidade térmica da PI formada por imidização em solução (Figura 6). A análise da Figura 6 mostra que a amostra ainda perde 2,3% em massa nos primeiros 100 °C. Esta perda de massa é atribuída à liberação de solvente aprisionado entre as cadeias poliméricas. Com o aumento da temperatura observa-se uma perda de massa mais significativa a partir de 310 °C, atribuída à degradação do polímero. Este resultado é concordante com o da literatura^[14].

Considerando-se que, o processamento de compósitos termoplásticos, tipos PEEK, PPS poli(sulfeto de fenileno) e PEI poli(éter-imida), pela técnica de moldagem por compressão a quente, envolve temperaturas de processamento acima de seus pontos de fusão (Tabela 2) ou de amolecimento no caso de polímeros amorfos, pode-se concluir que a PI sintetizada mostra potencial de aplicação para os polímeros com temperatura de processamento abaixo de 310 °C como, por

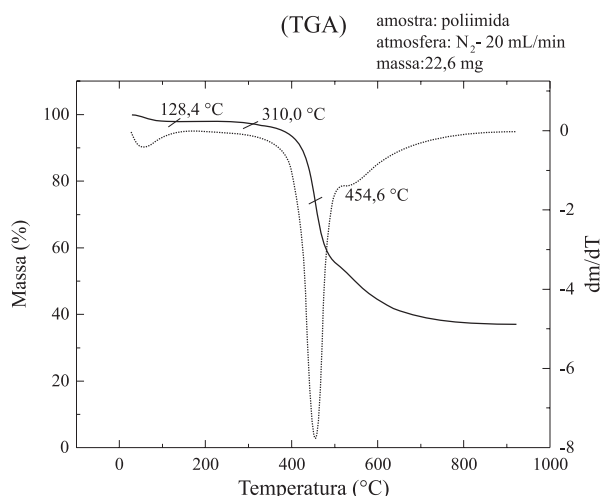


Figura 6. TGA da PI sintetizada a partir do PAA.

exemplo, PI, PPS e PEI. A Tabela 2 apresenta propriedades térmicas (de T_g ; de fusão (T_m) e de processamento (T_p)) de alguns polímeros termoplásticos de alto desempenho.

Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier

Análises de FTIR foram utilizadas para a identificação da formação do PAA ou de possíveis reações incompletas dos reagentes participantes, que são caracterizados, principalmente, por grupamentos de ácido carboxílico remanescentes do dianidrido. Para a caracterização de um PAA, são esperados, de um modo geral, bandas de absorção características na região do infravermelho médio (4000-400 cm^{-1}), em torno de 1550 cm^{-1} , que são associadas ao estiramento da amida secundária; bandas de absorção em 1660 cm^{-1} associadas à deformação da amida secundária; bandas de absorção em torno de 1780 e 1720 cm^{-1} associadas com o estiramento de carbonilas simétricas e assimétricas, respectivamente, nos anéis imida conjugados e absorções em 1380-1370 cm^{-1} associadas com vibrações de estiramento de C-N para a poliimida. O PAA sintetizado neste trabalho apresentou suas principais bandas exatamente nas regiões esperadas, como descrito na literatura^[19,20], para a sua caracterização. Todas as bandas características dos grupos funcionais apresentados neste item, são identificadas na Figura 7-A, confirmando que a amostra sintetizada refere-se ao PAA sintetizado.

As PI são polímeros que contêm grupos ftalimida na cadeia polimérica. As absorções em torno de 3442-3333 cm^{-1} ,

Tabela 2. Propriedades térmicas de alguns polímeros utilizados como matrizes de compósitos^[8,9,18].

Propriedades Térmicas	Polímeros Semi-cristalinos			Polímeros Amorfos	
	PPS (Ryton) Phillips	PEEK (Victrex-450G) Hoechst-Celanese	Nylon 6/6 (Technyl) Rhodia	PEI (Ultem) GE Plastics	PI (AVIMID-K-III) Du Pont
T_g , °C	90	143	75	217	250
T_m , °C	290	334	235	—	—
T_p , °C	340	380	280	330	350

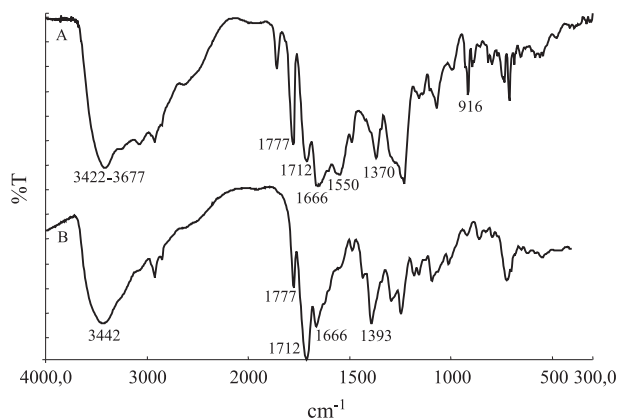


Figura 7. Espectros FTIR: A) do PAA; B) da PI.

contribuição ν_{NH} e 1777, 1712-1703 e 1666-1659 cm^{-1} , contribuição $\nu_{\text{C=O}}$ de ftalimida, são encontradas no espectro da Figura 7-B, confirmando a conversão do PAA em PI, uma vez que bandas referentes ao anidrido e ao ácido carboxílico (916 e 3677 cm^{-1}), características do PAA, diminuíram significativamente. A presença de um pico em 1380 cm^{-1} referente ao estiramento C-N é menos óbvio, devido à presença deste como um ombro em uma banda larga.

Espectrometria de massa

A Figura 8 apresenta as estruturas químicas: a) do dianidrido BTDA; b) da diamina DHPPr e c) da estrutura esperada para o PAA sintetizado a partir do BTDA e da DHPPr. A Figura 9 mostra os resultados obtidos na análise por espectrometria de massa do PAA obtido a partir do dianidrido BTDA e da diamina DHPPr. A massa molar teórica

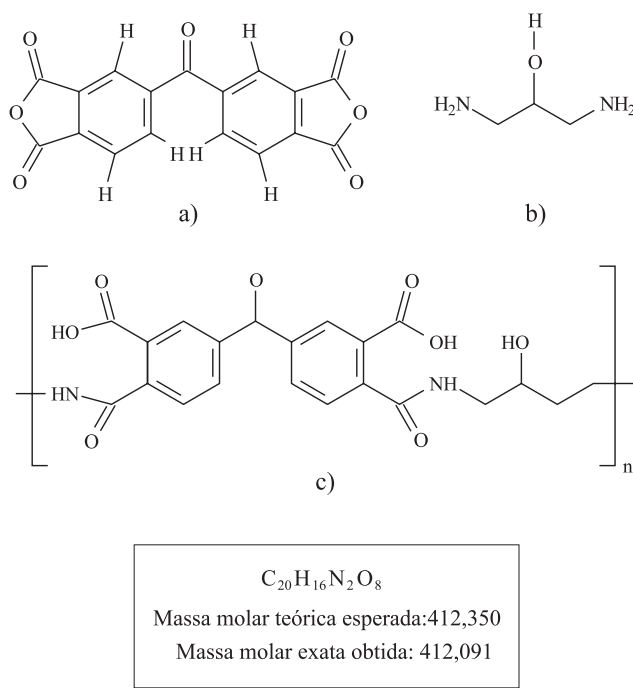


Figura 8. Estruturas químicas: a) do dianidrido BTDA; b) da diamina DHPPr e c) do PAA (estrutura esperada para PAA sintetizado a partir do BTDA e da DHPPr).

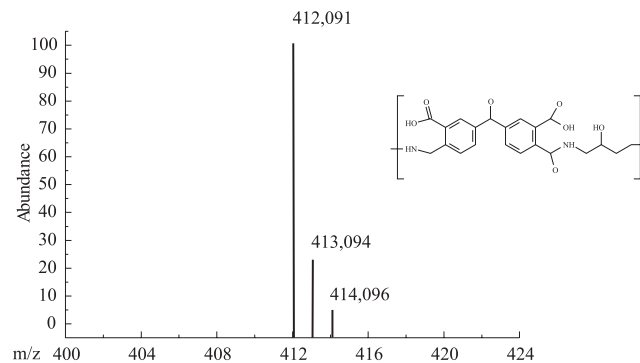


Figura 9. Espectrometria de massa do PAA obtido a partir do dianidrido BTDA e da diamina DHPPr – espectro expandido somente com a área de interesse / estrutura química do PAA esperado.

ca esperada para a estrutura do PAA obtido nestas condições é igual a 412,350 (Figura 8). Como a análise por espectrometria de massa do PAA sintetizado mostra um pico intenso em $m/z=412,091$ (Figura 9), pode-se concluir que a estrutura do PAA obtido experimentalmente está muito próxima da estrutura molecular teórica representada na Figura 8-c).

Conclusão

Um dos propósitos da obtenção do PAA é estudar o seu efeito nas propriedades da interfase com polímeros termoplásticos, quando de sua conversão para uma poliimida, e nas propriedades finais de compósitos termoplásticos com fibras contínuas. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de adquirir conhecimento quanto à síntese do poli (ácido âmico) e de sua conversão em uma poliimida e conhecer as propriedades térmicas do PAA/PI, uma vez que, estes serão utilizados posteriormente, como agentes dispersante/ligante, respectivamente, contribuindo para a formação de interfaces adequadas em compósitos termoplásticos de alto desempenho de fibras de carbono/PEEK, PEI e PPS, por exemplo. Os resultados obtidos por FTIR mostram que a síntese do PAA e a sua conversão em solução para uma PI são viáveis. As análises por DSC permitiram determinar a T_g da PI sintetizada (igual a 213 °C) e análises de espectrometria de massa, valores de massa molar em torno de 412 g/mol. Análises termogravimétricas mostram que a PI, obtida via imidização em solução, apresenta estabilidade térmica até 310 °C, motivando a sua utilização em trabalhos futuros de processamento de compósitos termoplásticos de alto desempenho, via moldagem por compressão a quente, de matrizes poliméricas que envolvam temperaturas de processamento abaixo de sua temperatura de decomposição.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos técnicos Elizabeth Godoi Salgado e Rogério Duque Gonçalves da Divisão de Materiais AMR/CTA pelas análises microscópicas, à FAPESP (Proc.

N. 00/15107-5) e ao CNPq (Proc. N. 303528/2003-6) pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Cahn, R.W.; et al. "Materials science and technology", VCH. Cambridge, 13 (1993).
2. Reifsnider, K. L. Composites, 25, p.7 (1994).
3. Burakowski, L; Rezende, M.C. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, p.51 (2001).
4. Chuang, S. L.; Chu N. J. and Whang, W. T. Journal of Applied Polymer Science, 41, p.373 (1990).
5. Pangelinan, A. B. and McCullough, R. L. and Kelley, M. J. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 32, p.2383 (1994).
6. Texier, A., et. al. Polymer, 34, p. 896 (1993).
7. Salamone, J. C. "Concise-Polymeric Materials Encyclopedia". CRC Press, Boca Raton (1999).
8. Leach, D. C. "Advanced Composites". Ed. Elsevier Applied Science Publishing. London (1989).
9. Jang, B. Z. "Advanced Polymer Composites: Principles and Applications", USA (1994).
10. Kroschwitz, J. I. "High Performance Polymers and Composites". John Wiley & Sons, USA (1999).
11. Sroog, C. E. Polyimides. Prog. Polym. Sci., 16, p.561 (1991).
12. Ebdon, J. R. and Eastmond, G. C. "New methods os polymer synthesis". Blackie Academic & Professional, Great Britain, 2 (1995).
13. Mittal, K. L. "Polyimides-Synthesis, characterization, and applications". Plenum Press. New York, 1, (1984).
14. United States Patent - 6,335,418 - Functional polyamic acid microfine particles, functional polyimide microfine particles, and processes for their production, (2002).
15. Brink, A. E.; Lin, M. C. and Riffle, J. S. Chem.Mater., 5, p.925 (1993).
16. Facinelli, J. V.; et al. Macromolecules, 29, p.7342 (1996).
17. Standard ASTM D 3418-82 (*Standard test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis*. Philadelphia, PA, 1982).
18. Canevarolo Jr., S. V. Ciência dos Polímeros. Artliber Editora Ltda. São Paulo (2002).
19. Lee, H. J.; et al. Journal of Membrane Science, 178, p.35 (2000).
20. Iroh, J. O. and Yuan, W. Polymer, 37, p.4197 (1996).

Enviado: 03/10/03
Reenviado: 06/04/04
Aprovado:31/04/04