

# Otimização da Interface/Interfase de Compósitos Termoplásticos de Fibra de Carbono/PPS pelo uso do Poli(ácido âmico) do tipo BTDA/DDS

Liliana B. Nohara  
*Divisão de Materiais, IAE, CTA*

Aparecida M. Kawamoto  
*Divisão de Química, IAE, CTA*

Evandro L. Nohara  
*Departamento de Engenharia Mecânica, UNITAU*

Mirabel C. Rezende  
*Divisão de Materiais, IAE, CTA*

**Resumo:** No presente trabalho duas técnicas de manufatura de compósitos termoplásticos estruturais são investigadas: a de moldagem por compressão a quente convencional e a de pré-impregnação via suspensão polimérica. A primeira consiste na impregnação do reforço via polímero fundido; enquanto que a segunda faz uso de suspensões poliméricas aquosas, onde a impregnação do reforço ocorre pelo contato deste com a suspensão aquosa de partículas da matriz polimérica. Esta técnica combina a matriz polimérica em pó com um outro polímero formador da suspensão, um poli(ácido âmico – PAA), sendo que os dois polímeros são simultaneamente depositados sobre o reforço, durante a impregnação. Este mesmo PAA, em uma segunda fase do processo, é convertido termicamente em uma poliimida (PI) podendo formar uma região de interfase entre o reforço e a matriz polimérica. Este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de um PAA, à base de BTDA/DDS, e a avaliação de sua influência na formação da região de interfase em compósitos de poli(sulfeto de fenileno) (PPS)/fibras de carbono. Resultados de DSC e TG mostram o sucesso da síntese do PAA e de sua conversão em PI, esta com estabilidade térmica até 396 °C. O compósito processado pela técnica de suspensão polimérica apresenta resistência ao cisalhamento interlaminar (56,3 MPa) 12,6% superior ao compósito obtido por moldagem por compressão a quente convencional (50,0 MPa). Estes resultados são confirmados por análises das superfícies de fratura, que mostram que o uso do PAA melhora a interfase do PPS/fibra de carbono.

**Palavras-chave:** *Fibra de carbono, interface/interfase, síntese, poli(ácido âmico).*

## Optimization of the Interface/Interphase of Carbon Fiber/PPS Thermoplastic Composites using BTDA/DDS Poly(amic acid)

**Abstract:** In the present work two different manufacturing techniques of thermoplastic composites are investigated: the conventional hot compression molding and the aqueous suspension prepregging. The first one involves the impregnation of the reinforcement with molten polymer; while the second one uses aqueous polymeric suspensions, where the reinforcement impregnation occurs by its contact with the particle aqueous suspension of a polymeric matrix. This technique combines the powder polymeric matrix with another polymer which forms the suspension, a poly(amic acid – PAA). In this technique, both polymers are deposited simultaneously on the reinforcement during the impregnation. In a second phase of the processing, the PAA is thermally converted in a polyimide (PI) that can form an interphase region between the reinforcement and the polymer matrix. The objective of this study is the synthesis and the characterization of a PAA, based on BTDA/DDS, and the evaluation of its influence on the interphase region in the poly(phenylene sulphite) (PPS)/carbon fiber composite. DSC and TG results show the success of the PAA synthesis and its conversion into PI, which exhibits thermal stability up to 396 °C. The processed composite by polymeric aqueous suspension showed interlaminar shear strength (56.3 MPa) 12.6% higher than the composite obtained by conventional hot compression molding (50.0 MPa). Fracture surface analyses confirm these results, showing that the use of PAA improves the PPS/carbon fiber interphase.

**Keywords:** *Carbon fiber, interface/interphase, synthesis, poly(amic acid).*

## Introdução

Compósitos poliméricos reforçados com fibras são formados tipicamente de fibras embebidas em uma matriz, que pode ser termorrígida ou termoplástica. A presença de uma terceira fase imediatamente envolvendo as fibras, diferente em propriedades e/ou microestrutura em relação ao cerne da matriz, é descrita como uma região de interfase ou simplesmente interfase<sup>[1]</sup>.

Vários estudos experimentais, relatados na literatura<sup>[1-4]</sup>, demonstram o efeito da adesão interfacial em sistemas compósitos, entre fibras de carbono e o cerne de matrizes poliméricas, em seus desempenhos finais. Falhas em compósitos podem resultar de uma má distribuição de tensão micromecânica, que pode ser alterada pelo aspecto da região de interfase<sup>[1-3]</sup>.

Para diferenciar a região da interfase do cerne da matriz polimérica, que compõe um sistema compósito, considera-se que a interfase deva possuir propriedades únicas ou uma microestrutura significativamente distinta, surgida da difusão, da morfologia cristalina, da interação química com a superfície da fibra ou, ainda, da combinação dos fatores citados. A região da interfase pode ser construída intencionalmente pela aplicação ou pela formação de uma camada fina de polímero (geralmente em concentrações inferiores a 1% da massa total do compósito), também conhecida como ‘recobrimento’ ou *sizing*<sup>[3,6]</sup> (Figura 1), ou pode ser desenvolvida espontaneamente, por interações da matriz com a superfície da fibra de carbono (Figura 2)<sup>[2,7]</sup>.

Os recobrimentos mais utilizados em fibras de carbono são baseados em resinas epóxi, fenólica, furfúrica, entre outros. Entretanto, esses agentes de ligação não suportam temperaturas próximas às de processamento de muitas matrizes termoplásticas de alto desempenho (>300 °C). Desta forma, com o aumento do uso de matrizes termoplásticas no

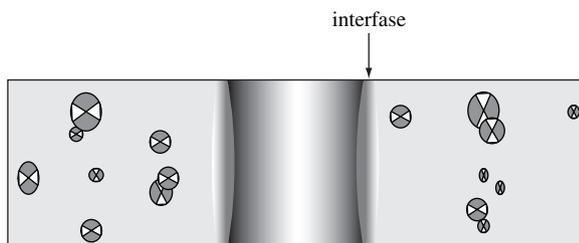


Figura 1. Região da interfase obtida por meio da aplicação de uma camada fina de polímero, sobre a superfície da fibra (*sizing*).

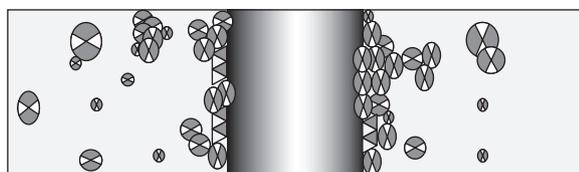


Figura 2. Região da interfase criada a partir da nucleação/cristalização surgida da interação química e/ou física da matriz com a superfície da fibra (geralmente caracterizada por uma “bainha” ao redor da fibra).

processamento de compósitos estruturais, agentes de ligação resistentes a temperaturas mais elevadas (>300 °C), como baseados em poliimididas (PI), vem sendo mais amplamente estudados<sup>[3,8]</sup>.

As PI de alto desempenho representam uma importante classe de materiais, que está sendo utilizada em muitas aplicações, por apresentarem vantagens como: excelente estabilidade térmica, resistência a solventes, boa resistência mecânica, boa tenacidade, excelente estabilidade dimensional, baixo coeficiente de atrito, notável resistência à radiação ultravioleta, alta resistência dielétrica, baixa emissão de gases e resistências à fluência e ao desgaste<sup>[9-12]</sup>.

As PI podem ser utilizadas como matriz polimérica em compósitos reforçados com fibras e, também, como um material formador de interfase em compósitos<sup>[1,3,6,13-15]</sup>. As PI têm sido também muito utilizadas como adesivos, filmes, recobrimentos, membranas e material de embalagens, em aplicações em ambientes agressivos<sup>[16]</sup> e, na substituição de metais e vidros, em aplicações com severos requisitos de desempenho nas indústrias elétrica, eletrônica, automotiva e aeroespacial<sup>[17-19]</sup>.

As PI são polímeros obtidos pela reação de condensação de seu precursor, o poli(ácido âmico) que, por sua vez, é preparado pela reação entre um dianidrido e uma diamina, à temperatura ambiente, em solventes polares apróticos, tais como NMP (n-metil-pirrolidona), DMAc (dimetilacetamida) ou DMF (dimetilformamida)<sup>[19,20]</sup>. 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 3)<sup>[11,14,19,21]</sup>. Os dois dianidridos comerciais mais comumente utilizados nesta síntese são: o 3,3',4,4'-dianidrido benzofenonetetracarboxílico (BTDA) e o dianidrido piromelítico (PMDA).

O PAA vem sendo utilizado na preparação de suspensão aquosa de partículas de matrizes termoplásticas, uma vez que, em meio básico, este favorece a obtenção de suspensões estáveis. Este tipo de suspensão vem sendo estudado na

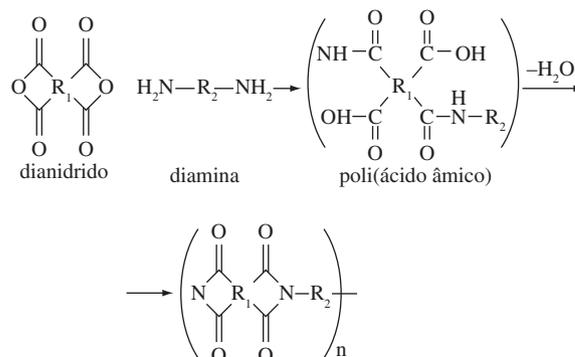


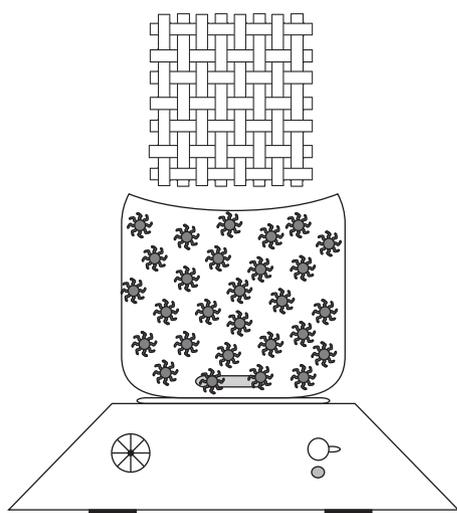
Figura 3. Esquema geral da síntese de PI<sup>[11-12, 14]</sup>.

obtenção de pré-impregnados, com importantes vantagens sobre os processos convencionais de preparação de compósitos estruturais. Dentre as vantagens pode-se citar uma melhor molhabilidade do reforço e a eliminação da etapa de obtenção do pré-impregnado por fusão da matriz, que pode induzir tensões térmicas e/ou o início de degradação do polímero, em função dos parâmetros de processamento utilizados.

A técnica de pré-impregnação via suspensão aquosa combina a matriz polimérica de interesse, na forma de um pó fino, com o PAA, onde este sistema é impregnado no reforço de fibras contínuas. Neste caso, o PAA tem dupla função, inicialmente este atua como o formador da suspensão e, na fase de sua imidização, este passa a ser o polímero formador da interface ao redor da fibra.

Esta técnica tem sido estudada por muitos pesquisadores<sup>[5-6, 21]</sup> pelo uso do precursor da PI; o PAA solúvel em água e neutralizado com uma base, formando o sal de PAA. 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 e/ou tecido de fibras é então passado através da suspensão do precursor da PI/matriz polimérica em uma única etapa (Figura 4). 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). Então, nesta fase do processo, o sal de PAA atua como um ligante, fazendo com que haja a adesão da matriz polimérica em pó ao cabo e/ou tecido de fibras de carbono<sup>[14-15, 21-22]</sup>.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar o método, ainda pouco conhecido, de pré-impregnação via suspensão polimérica e mostrar como este influencia na formação da interfase (pela inserção da PI) em compósitos termoplásticos de alto desempenho. Para isto, no presente trabalho, foi sintetizado um PAA, baseado no sistema



**Figura 4.** Diagrama esquemático do processo de pré-impregnação de tecidos de fibras de carbono via suspensão polimérica (figura baseada na referência 6).

BTDA e DDS (4,4'-diaminodifenil sulfona). Como matriz polimérica no processamento de compósitos com fibras de carbono, foi utilizado o polímero PPS. Os compósitos foram obtidos por duas diferentes técnicas: moldagem por compressão a quente e pré-impregnação via suspensão polimérica. Os compósitos laminados obtidos foram comparados e avaliados pelas técnicas de resistência ao cisalhamento interlaminar e microscopia eletrônica de varredura.

## Materiais e Métodos

### Reforço

Como reforço foi utilizado tecido de fibras de carbono com arquitetura do tipo *plain weave*, obtido comercialmente com revestimento compatível com resina epóxi, de procedência da empresa Hexcel Composites. Este tecido é composto de cabos constituídos por 3000 filamentos de  $\sim 7 \mu\text{m}$  de diâmetro cada. Os tecidos foram cortados nas dimensões de  $50 \times 50 \text{ mm}$ , para o seu ajuste à matriz de moldagem e, em seguida, foram lavados com acetona, buscando a eliminação do revestimento original.

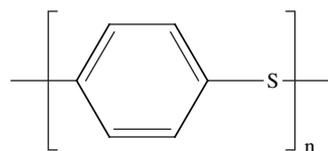
### Matriz polimérica

Como matriz polimérica foi utilizado o PPS, fornecido pela empresa Pepasa na forma de pequenos grãos, sob o nome comercial Fortron. O PPS, polímero semicristalino, apresenta temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , de fusão ( $T_m$ ) de  $285 \text{ }^\circ\text{C}$  e de início de degradação ( $T_d$ ) de  $412 \text{ }^\circ\text{C}$  (sob atmosfera de  $\text{N}_2$ ); além de possuir uma janela de processamento, segundo análise reológica, na faixa de  $330\text{-}340 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[17]</sup>. Para o polímero ser utilizado adequadamente na técnica de pré-impregnação via suspensão polimérica este necessitou ser micronizado antes de sua utilização. Neste processo os grãos foram moídos até atingir o tamanho médio de partículas inferior a  $50 \mu\text{m}$ . A estrutura química do PPS é mostrada na Figura 5.

### Interfase - poli(ácido âmico) do tipo BTDA/DDS

A síntese deste PAA foi feita com base em um dos métodos descritos na Patente 6,187,899<sup>[24]</sup>. De acordo com o procedimento adotado foram preparadas duas soluções:

- 1ª solução:** do dianidrido - Foi preparada pela dissolução de  $0,004 \text{ mol}$  de BTDA em acetona (BTDA/acetona =  $0,004 \text{ mol}/100 \text{ mL}$ ); e
- 2ª solução:** da diamina: - Foi obtida pela solubilização da DDS em acetona (DDS/acetona =  $0,004 \text{ mol}/100 \text{ mL}$ ).



**Figura 5.** Estrutura química do PPS<sup>[23]</sup>.

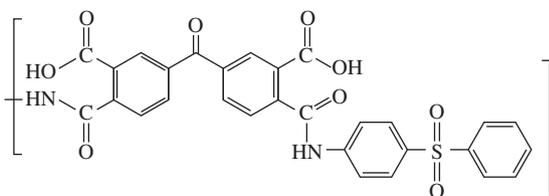


Figura 6. Estrutura química do PAA do tipo BTDA/DDS.

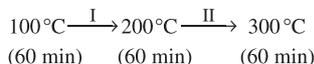
As duas soluções foram misturadas à temperatura ambiente em um kitassato e mantidas em atmosfera de  $N_2$ , sob agitação ultra-sônica na frequência de 40 kHz, por cerca de 4 horas. A finalização da reação ocorre após a confirmação da conversão dos reagentes (BTDA e DDS) no produto (PAA), por meio da técnica de cromatografia de camada fina. A estrutura química do PAA obtido, do tipo BTDA/DDS é apresentada na Figura 6.

#### Propriedades térmicas da interface

##### Calorimetria exploratória diferencial

A amostra do PAA sintetizado foi analisada em um analisador térmico Perkin Elmer DSC Pyris 1, sob atmosfera de  $N_2$  (20 mL/min), previamente calibrado com padrões de índio e zinco. A amostra com massa de 13 mg foi submetida, primeiramente, à imidização no próprio equipamento de DSC, sob o seguinte ciclo térmico<sup>[5, 9, 21]</sup>:

**1ª varredura:** Imidização – foi realizada de acordo com o seguinte procedimento (sempre a 10 °C/min):



Em seguida, a amostra foi resfriada a ~100 °C/min até 150 °C e, submetida a uma nova varredura.

**2ª varredura:** obtenção da  $T_g$  – A amostra, agora imidizada, foi submetida a uma 2ª varredura, imediatamente após o resfriamento, até 350 °C, a 20 °C/min. Somente a 2ª varredura foi analisada.

##### Análise termogravimétrica

A amostra de PAA do tipo BTDA/DDS, com massa de ~26 mg, foi analisada em um analisador termogravimétrico da Perkin Elmer, série 7, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL/min). A amostra foi submetida ao mesmo ciclo térmico utilizado na 1ª varredura para a análise de DSC, também à razão de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, após o resfriamento natural da amostra até a temperatura ambiente, esta, agora com ~22 mg, foi novamente submetida ao aquecimento, desta vez até 1000 °C, para a verificação da temperatura de início de degradação da PI. A perda de massa da amostra foi medida em função do aumento da temperatura.

#### Preparação dos compósitos

##### Por moldagem por compressão a quente convencional

A preparação de compósitos, pela técnica de moldagem por compressão a quente, denominada, neste trabalho, de

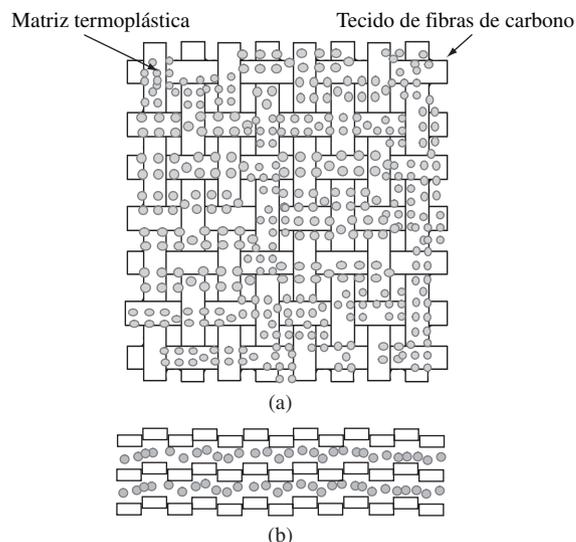


Figura 7. Desenho esquemático apresentando a montagem das camadas de fibra/matriz para a preparação de compósitos pelo método de moldagem por compressão a quente: a) vista superior; e b) seção transversal.

‘convencional’ consiste em espalhar a matriz polimérica em pó sobre pedaços de tecido de fibras de carbono, como esquematizado na Figura 7. Em um molde, apropriado para a obtenção de corpos-de-prova para os ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar, foram intercaladas camadas de tecido com camadas do polímero micronizado, em um total de 18 camadas, atendendo à relação reforço:matriz 50/50 (v/v).

##### Por pré-impregnação via suspensão polimérica

###### Preparação do sal de poli(ácido âmico)

Foram preparadas soluções de PAA-BTDA/DDS com hidróxido de amônio na razão estequiométrica de 1,25:1 para as funcionalidades do PAA (duas por unidade) (sal de  $NH_4PAA$ ). Para isto, foi utilizado  $NH_4OH$  de procedência da Synth com Título 28-30% e água deionizada. Esta solução básica foi obtida com pH 12.

###### Preparação da suspensão polimérica

A suspensão polimérica foi preparada, primeiramente, pela adição do PAA à solução de  $NH_4OH$  (pH = 12). Em seguida, o béquer contendo o sal de  $NH_4PAA$  foi coberto com um filme, tipo parafilme, e aquecido a 60 °C por 30 minutos, sob agitação magnética. A solução foi então resfriada à temperatura ambiente. Após esta etapa, o PPS micronizado foi adicionado à solução de  $NH_4PAA$  e, então, homogeneizado com um agitador magnético por 30 minutos, para assegurar o contato entre as partículas do PPS e do dispersante polimérico. A razão em massa  $NH_4PAA/PPS$  foi de 0,05 e a concentração de PPS na suspensão foi de 10% em massa<sup>[6]</sup>.

###### Preparação dos laminados

Os tecidos cortados nas dimensões de 50 x 50 mm foram mergulhados no béquer contendo a suspensão polimérica em constante agitação. Em seguida, os tecidos impregnados, ou

seja, os pré-impregnados permaneceram à temperatura ambiente por 24 horas sendo, logo após, levados a um forno sob vácuo, onde foram imidizados termicamente segundo o ciclo térmico apresentado no item Propriedades térmicas da interfase. Este procedimento remove cerca de 99% da água fisicamente ligada ao pré-impregnado. Em seguida, os pré-impregnados foram empilhados, em 18 camadas, no mesmo molde utilizado para a preparação dos corpos-de-prova obtidos por moldagem por compressão a quente.

O molde contendo os corpos-de-prova, obtidos por moldagem por compressão a quente e por pré-impregnação via suspensão polimérica, foi aquecido da temperatura ambiente ( $\sim 30$  °C) até 310 °C, à razão de aquecimento de 10 °C/min. As amostras permaneceram nesta temperatura por 1 hora, sendo aplicada a pressão de 9,8 MPa após 30 minutos neste patamar. Os compósitos obtidos foram resfriados naturalmente sob a pressão constante de 9,8 MPa.

### Caracterização dos compósitos

#### Resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS)

Os ensaios de ILSS foram conduzidos de acordo com a ASTM D 2344-00<sup>[25]</sup>, em uma máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON, com velocidade de ensaio de 1,3 mm/min e utilizando uma célula de carga de 5 ton. Os ensaios foram realizados pelo uso de 10 corpos-de-prova para cada uma das famílias de compósitos processados (por moldagem por compressão a quente convencional e por pré-impregnação via suspensão polimérica). Os valores de ILSS foram calculados pelo uso da Equação 1<sup>[25]</sup>.

$$R = 0,75 \cdot C_{\text{máx}} / l \cdot e \quad (1)$$

onde R = é a resistência interlaminar, em Pa;  $C_{\text{máx}}$  = carga máxima de ruptura, em N; l = largura do corpo-de-prova, em m; e = espessura do corpo-de-prova, em m.

#### Microscopia eletrônica de varredura

As análises das superfícies de fratura dos laminados (obtidas dos ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar) foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura “Digital Scanning Microscope”, da Zeiss modelo 950, e os resultados foram registrados com magnificações de 385 e 500 vezes. Para esta análise não foi necessária nenhuma preparação especial das amostras, devido aos recursos do microscópio utilizado.

### Resultados e Discussão

A seguir são apresentados os resultados pertinentes à caracterização do PAA do tipo BTDA/DDS e de sua respectiva PI. São analisados, também, os pré-impregnados obtidos por meio da pré-impregnação via suspensão polimérica e, por fim, são comparados os compósitos manufacturados por esta técnica e por moldagem por compressão a quente convencional.

### Propriedades térmicas da interfase

#### Calorimetria exploratória diferencial

A Figura 8 apresenta a análise de DSC da PI do tipo BTDA/DDS sintetizada. Vale ressaltar que esta figura mostra apenas a segunda varredura, ou seja, aquela que mostra a curva com a  $T_g$  da PI. Não é apresentada a primeira varredura, onde ocorrem os eventos pertinentes à imidização e nem a curva de resfriamento. A análise da Figura 8 mostra que a  $T_g$  encontrada pelo método da meia altura para a PI é de, aproximadamente, 300 °C. Sroog<sup>[19]</sup> apresenta o valor da  $T_g$  para esta PI como sendo igual a 307 °C. Porém, este autor não faz qualquer menção quanto ao método de imidização utilizado. O resultado desta análise mostra que o PAA do tipo BTDA/DDS foi convertido em PI e que o valor encontrado para a referida  $T_g$  está próximo do registrado na literatura<sup>[19]</sup>.

#### Análise termogravimétrica

Inicialmente, foi realizada uma primeira varredura, utilizando-se os patamares de 1 h em 100, 200 e 300 °C, para garantir a imidização do PAA; isto é, a conversão do PAA em PI. Em estudo preliminar foi identificado que, na faixa de temperatura entre a ambiente até 300 °C, ocorrem perdas de massa de  $\sim 21\%$ , referentes à perda de solvente (acetona) e liberação de água, provenientes da síntese e da imidização (fechamento das cadeias – Figura 3), respectivamente.

A Figura 9 mostra que a PI do tipo BTDA/DDS sintetizada mantém-se estável termicamente até próximo de 396 °C (em atmosfera inerte). Segundo Sroog<sup>[19]</sup>, a temperatura de decomposição ( $T_d$ ) desta PI é de 400 °C (em atmosfera oxidante). A diferença nas  $T_d$  deve-se, provavelmente, aos vários fatores que podem influenciar nas condições de processamento, como, por exemplo, método de síntese (pelo uso de ultra-som ou agitador magnético), solvente da reação, ciclo e método de imidização, entre outros<sup>[26]</sup>.

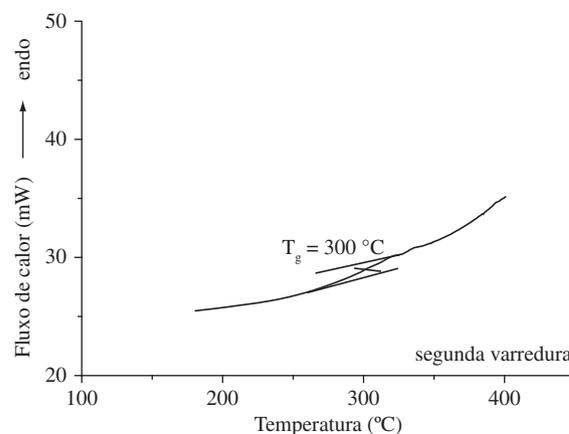


Figura 8. DSC da PI sintetizada a partir do PAA do tipo BTDA/DDS.

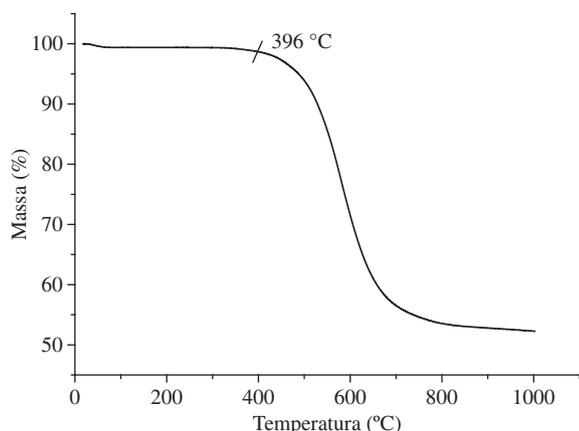


Figura 9. TG da PI sintetizada a partir do PAA do tipo BTDA/DDS.

### Avaliação das técnicas de preparação dos laminados compósitos

#### Moldagem por compressão a quente convencional

A manufatura de compósitos pela técnica de moldagem por compressão a quente convencional pode ser considerada relativamente simples, em comparação à técnica de pré-impregnação via suspensão polimérica; uma vez que, a preparação dos laminados compósitos consiste em espalhar a matriz polimérica sobre os tecidos de fibras de carbono, intercalando-os em um molde adequado. Sendo que, após a aplicação de pressão e temperatura em uma prensa hidráulica, os laminados são destacados do molde e os corpos-de-prova são cortados no tamanho desejado ao tipo de ensaio mecânico a ser executado.

#### Pré-impregnação via suspensão polimérica

##### Avaliação da suspensão polimérica

Inicialmente, foi verificado, logo após a preparação da suspensão, o decréscimo de sua viscosidade. Este comportamento é atribuído ao fato do dispersante polimérico (PAA) ser adsorvido sobre as partículas de PPS resultando em forças repulsivas estéricas e eletrostáticas entre as partículas, que reduziram a agregação e, por conseqüência, a viscosidade da suspensão. A suspensão polimérica obtida apresentou coloração amarelo claro e foi analisada logo após a homogeneização e após um período de repouso de 3 minutos. Este controle visou averiguar a eficiência do dispersante em manter a suspensão de partículas da matriz estável, afim de proporcionar uma molhabilidade homogênea do tecido impregnado.

Considerando-se que, o PAA do tipo BTDA/DDS apresenta, após a sua síntese, a coloração amarelo-alaranjado, e a matriz de PPS é obtida comercialmente na cor bege, pode-se concluir que houve algum tipo de interação entre os componentes, o suficiente para alterar ligeiramente a coloração do sistema para amarelo claro. Durante o período de observação da suspensão verificou-se que, a matriz polimérica manteve-se praticamente toda em suspensão, ou seja, somente uma pequena quantidade de pó da matriz polimérica depositou no

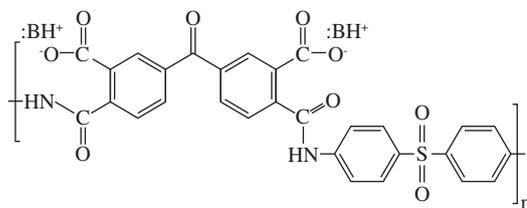


Figura 10. Modelo esquemático apresentando o equilíbrio entre as cargas do PAA do tipo BTDA/DDS e uma base.

fundo do béquer, logo após a agitação da mistura dos componentes. Este comportamento é atribuído ao equilíbrio entre as cargas existentes na suspensão, ou seja, à quantidade de cargas da base (representadas por  $BH^+$ , na Figura 10) e as cargas negativas do PAA.

#### Avaliação do laminado - adesão matriz PPS/interfase/reforço

Durante o manuseio do pré-impregnado obtido com a matriz de PPS e interfase de PI-BTDA/DDS verificou-se uma adesão adequada das partículas da matriz polimérica ao reforço, que permitiu a manipulação do pré-impregnado durante a laminação, sem que fosse observada a perda do material utilizado na impregnação. Observou-se, ainda, que o pré-impregnado apresentou uma distribuição homogênea da matriz polimérica sobre o reforço de carbono.

#### Caracterização dos compósitos

##### Resistência ao cisalhamento interlaminar

A Tabela 1 relaciona os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar, e os seus respectivos desvios padrão, das duas famílias de compósitos termoplásticos processadas (por moldagem por compressão a quente e por pré-impregnação via suspensão polimérica da matriz de PPS).

A análise das curvas (tensão x deslocamento) obtidas nos ensaios mostra a ocorrência de falha do tipo não catastrófica, isto é, não ocorre a quebra abrupta do corpo-de-prova após ser atingido o valor de tensão máxima. Observou-se também que, todos os corpos-de-prova ensaiados por ILSS apresentaram a presença de fratura do tipo interlaminar, isto é, a formação de trincas no sentido horizontal entre as camadas de pré-impregnados. Este tipo de comportamento é representativo e o esperado para o ensaio de ILSS, como exemplifica a literatura<sup>[27-29]</sup>.

Comparando-se os valores de ILSS da Tabela 1 verifica-se que o compósito obtido por pré-impregnação via suspensão polimérica apresenta maiores valores de resistência

Tabela 1. Valores de ILSS dos compósitos termoplásticos de PPS/fibras de carbono obtidos por moldagem por compressão a quente e pré-impregnação via suspensão polimérica.

Resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)	
Moldagem por compressão a quente	Pré-impregnação via suspensão polimérica
50,0 ± 3	56,3 ± 3

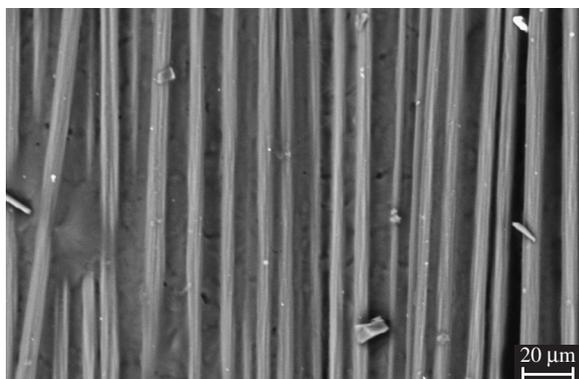
mecânica (56,3 MPa), que os obtidos na família processada por moldagem por compressão a quente convencional (50,0 MPa). Este resultado é atribuído à melhor interação da matriz polimérica com o reforço, via formação da interface com o poli(ácido âmico) estudado. Resultado similar foi observado por Chuang e Chu<sup>[3]</sup> para compósitos de PPS e PI do tipo BTDA/DDS. Nesse estudo, os autores obtiveram resultados satisfatórios quando da utilização desse PAA/PI como sizing de fibras de carbono empregadas na manufatura de compósitos com as matrizes de PEEK, PEI e PPS.

### Microscopia eletrônica de varredura

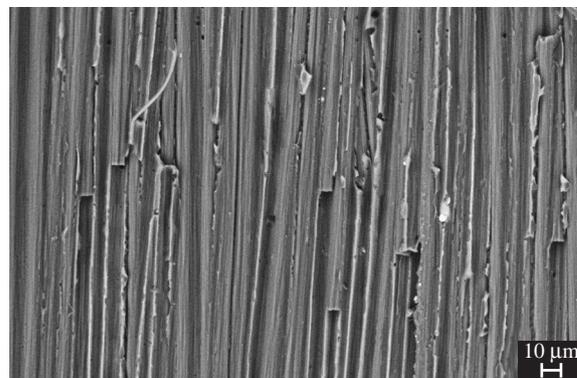
Após a caracterização mecânica, as superfícies de fratura das amostras ensaiadas foram analisadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 11 apresenta a micrografia da amostra de compósito manufaturado a partir do processo de moldagem por compressão a quente convencional. A análise desta imagem, representativa desta família de laminados, mostra que os corpos-de-prova ensaiados por ILSS revelam em sua superfície de fratura o efeito *pull-out* (arrancamento de fibras). Este tipo de falha ocorre em diferentes intensidades em compósitos com fibras contínuas, sendo que a sua porcentagem de aparecimento depende da força da interface entre a matriz polimérica e o reforço. A análise da Figura 11 mostra a presença de fibras arrancadas e isentas de matriz polimérica na sua superfície, típico de interface pobre entre os componentes do compósito. Em contrapartida verifica-se, também, a presença de regiões lisas, tipo calhas, de onde as fibras foram arrancadas. Este resultado sugere uma menor molhabilidade do reforço pela matriz polimérica e/ou uma fraca interação química ou física entre a matriz polimérica e o reforço, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de ILSS.

A Figura 12 apresenta a micrografia representativa da superfície de fratura dos laminados obtidos por pré-impregnação via suspensão polimérica; isto é, com a inserção da interfase de PI do tipo BTDA/DDS. Esta micrografia mostra uma textura mais rugosa da superfície da fratura, com a



**Figura 11.** Vista superior da superfície de fratura do laminado processado por moldagem por compressão a quente convencional.



**Figura 12.** Vista superior da superfície de fratura do laminado obtido por pré-impregnação via suspensão polimérica.

presença de regiões de resina fortemente aderidas às fibras e de fibras quebradas, indicando que o efeito *pull out* foi minimizado, devido a mais forte adesão fibra/resina. Também é bastante evidente, em muitas regiões do laminado, que a falha é coesiva, ocorrendo no cerne da matriz polimérica e não na interface/interfase matriz/reforço. A presença de “calhas” mostra a localização de onde fibras foram totalmente arrancadas, porém em menor proporção e com uma textura menos lisa que a observada para o laminado da Figura 11. Isto é indicativo da mais forte adesão alcançada na interface/interfase reforço/matriz para este compósito, promovida pela interfase de PI, e confirmada pelos maiores valores de resistência ao cisalhamento interlaminar.

### Conclusões

O PAA do tipo BTDA/DDS foi sintetizado e analisado quanto ao sucesso de sua síntese e de sua conversão em PI, por meio das técnicas de DSC e TG. Os resultados mostram que esta PI possui estabilidade térmica (temperatura de início de decomposição em 396 °C) suficiente para permitir a sua utilização como interfase no processamento de compósitos com a matriz termoplástica de PPS, que utiliza a temperatura de processamento de 340 °C.

A caracterização mecânica via ensaios de resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos de fibra de carbono/PPS, fabricados pelo uso das técnicas de processamento por moldagem por compressão a quente convencional e impregnação por suspensão polimérica, mostra que o emprego da interfase de PI, pelo uso da técnica de suspensão polimérica, promove uma melhor adesão da matriz ao reforço, com um acréscimo de 12,6% na propriedade, em comparação ao método de moldagem por compressão a quente convencional. As observações realizadas por MEV confirmam que o uso da suspensão polimérica melhoram a região de interface no compósito em estudo.

A técnica de pré-impregnação via suspensão polimérica mostrou-se de simples utilização, favorecendo a obtenção de compósitos termoplásticos de PPS/fibra de carbono com melhores características finais.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Proc. N. 00/15107-5) e ao CNPq (Proc. N. 303528/2003-6 e 311396/2006-2) pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. Reifsnider, K. L. - *Composites*, **25**, 7, p.461-469 (1994).
2. Blundell, D. J. et al. - *Journal of Materials Science*, **24**, p.2057-2064 (1989).
3. Chuang, S. L. & Chu N. J. - *Journal of Applied Polymer Science*, **41**, p.373-382 (1990).
4. Lesko, J. J. et al. - *Journal of Adhesion*, **45**, p.43 (1994).
5. Gardner, S. H. - “*An investigation of the structure-property relationships for high performance thermoplastic matrix, carbon fiber composites with a tailored polyimide interphase*”, Tese de Doutorado, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA (1998).
6. Texier, A. et al. - *Polymer*, **34**, 4, p.896-906 (1993).
7. Lee, Y. & Porter, R. S. - *Polym. Eng. & Sci.*, **26**, 9, p.633-639 (1986).
8. Broyles, N. S. et al. - *Polymer*, **39**, 12, p.2607-2613 (1998).
9. Ghosh, M. & Mittal, K. L. - “*Polyimides. Fundamentals and applications*”, Marcel Dekker, New York (1996).
10. Bessonov, M. I. & Zubkov, V. A. - “*Polyamic Acids and Polyimides. Synthesis, Transformations, and Structure*”. CRC Press, Boca Raton (1993).
11. Mittal, K. L. - “*Polyimides. Synthesis, characterization, and applications*”. Volume 1. Plenum Press, New York (1984).
12. Mittal, K. L. - “*Polyimides. Synthesis, characterization, and applications*”. Volume 2. Plenum Press, New York (1984).
13. Pangelinan, A. B.; McCullough, R. L. & Kelley, M. J. - *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **32**, p.2383 (1994).
14. Nohara, L. B. et al. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, 2, p.121-127 (2004).
15. Nohara, L. B. et al. - “*Propriedades térmicas de um poli(ácido âmico) obtido a partir do dianidrido “BTDA” e da diamina “ODA”*”, in: Anais do I Workshop Univ. Empresa em automação, energia e materiais, Unitau, Taubaté-SP (2004).
16. Salamone, J. C. - “*Concise-Polymeric Materials Encyclopedia*”, CRC Press, Boca Raton (1999).
17. Cotts, P. M. - “*Characterization of polyimides and polyamic acid in dilute solution*”, in: *Polyimides – Synthesis, characterization, and applications*, p.223, volume 1, K. L. Mittal (ed.), Plenum Press, New York (1984).
18. Mittal, K. L. & Pizzi, A. - “*Adhesion promotion techniques. Technological applications*”, Marcel Dekker, Inc., New York (1999).
19. Sroog, C. E. - *Prog. Polym. Sci.*, **16**, p.561-694 (1991).
20. Kroschwitz, J. I. - “*High Performance Polymers and Composites*”, John Wiley & Sons, USA (1999).
21. Nohara, L. B. - “*Estudo da interface de compósitos termoplásticos estruturais processados a partir de moldagem por compressão a quente e suspensões poliméricas*”, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil (2005).
22. Facinelli, J. V. et al. - *Macromolecules*, **29**, p.7342-7350 (1996).
23. Nohara, L. B. et al. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **16**, 2, p.104-110, 2006.
24. Asao, K. & Hidenori, S. - “*Polyamic acid and polyimide microfine particles and process for their production*”. United States Patent 6,187,899 (2001).
25. Standard test method for apparent interlaminar shear strength of parallel fiber composites by short-beam method. Philadelphia, ASTM, 1984 (ASTM D 2344-84).
26. Sroog, C. E. - “*Polyimides (Introduction and Overview)*” in: *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*, p.1206, Joseph C. Salamone (ed.), CRC Press, Boca Raton (1999).
27. Burakowski, L. - “*Estudo da interface de compósitos termoplásticos estruturais processados a partir de fibras de carbono com superfícies modificadas*”, Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil (2001).
28. Nohara, E. L. - “*Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos CRFC aplicados na área de elementos de fricção*”, Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil (1998).
29. Adams, D. F. & Lewis, E. Q. *SAMPE Journal*, **31**, 6, p.32 (1994).

Enviado: 07/11/06  
 Reenviado: 13/03/07  
 Aceito: 26/03/07