

Utilização do poli(ácido âmico) do tipo btda-bis-p como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho

ON THE USE OF BTDA-BIS-P POLYAMIC ACID AS INTERPHASE IN HIGH PERFORMANCE THERMOPLASTIC COMPOSITES

Liliana Burakowski Nohara
Departamento de Engenharia Aeronáutica e Mecânica - MEC/ITA
Divisão de Materiais - AMR/IAE/CTA
Aparecida Minhoko Kawamoto
Divisão de Química - AQI/IAE/CTA
Marta Ferreira Koyama Takahashi
Centro Técnico Aeroespacial - AQI/IAE/CTA
Instituto de Aeronáutica e Espaço
Divisão de Química
Evandro Luís Nohara
Departamento de Engenharia Mecânica/UNITAU
Mirabel Cerqueira Rezende
Divisão de Materiais - AMR/IAE/CTA

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é apresentar a síntese de um PAA, para ser utilizado como formador de interfase no processamento de compósitos termoplásticos de alto desempenho. Para a preparação de compósitos, o PAA é solubilizado em uma base sendo, em seguida, utilizado na preparação de suspensões poliméricas de matrizes termoplásticas. O PAA estudado foi sintetizado utilizando-se os reagentes BTDA (3,3',4,4'- Dianidrido benzofenona tetracarboxílico)/Bis-P (Bisanilina P). No presente trabalho, são apresentados os resultados, por meio das análises térmicas de DSC (calorimetria exploratória diferencial), TGA (termogravimetria), FTIR (espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier) e MEV (microscopia eletrônica de varredura), que confirmam o sucesso da síntese. As técnicas de DSC e TGA determinaram a temperaturas de transição vítrea (~248°C) e de decomposição (~401°C). Estes resultados mostram que o PAA/PI do tipo BTDA/Bis-P pode ser utilizado como formador de interfase na obtenção de compósitos termoplásticos sob uma larga faixa de temperaturas de processamento.

PALAVRAS CHAVE

Poli(ácido âmico), poliimida, síntese, interface/ interfase.

ABSTRACT

The aim of present work is to present the synthesis of a PAA which will be used as interphase in the high performance thermoplastic composites manufacturing. For the composites manufacturing, the PAA is solubilized in a base and used in manufacture of suspension prepregging technique. The PAA studied was synthesized by using the BTDA dianhydride and Bis-P diamine reagents. In the present work, are presented the results by DSC (differential scanning calorimetry), TGA (thermogravimetric) and SEM (scanning electron microscopy) analyses that confirmed the synthesis. The DSC and TGA techniques indicated the glass transition (~248°C) and decomposition (~401°C) temperatures. These results show that the PAA/PI of type BTDA/Bis-P can be used as interphase in preparing of thermoplastic composites under broad window processing temperature.

KEY-WORDS

Polyamic acid, polyimide, synthesis, interface/interphase.

INTRODUÇÃO

Os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de carbono começaram a ser produzidos na década 50 e atingiram o *status* de um material estrutural na década de 80. Sem surpresas, aplicações na indústria aeroespacial, relacionadas à defesa foram o principal motivo para a utilização deste tipo de compósito, seguido pela indústria aeronáutica (componentes de asas e caudas, componentes de fuselagem, painéis interiores, etc.) e esportiva (hastes de tacos de golfe, pranchas de esqui e de *surf*, varas de pescar, bicicletas, carros de fórmula 1, etc.). A disponibilidade de uma grande variedade de fibras de carbono, somada ao declínio dos preços, e a grande variedade de materiais poliméricos fizeram com que os compósitos de fibra de carbono/polímero assumissem uma função importante (CHAWLA, 1998).

Compósitos reforçados com fibras de carbono exibem excelentes propriedades, quando comparados aos seus constituintes. A fibra, a matriz e a interface são todos fatores importantes no desempenho dos compósitos. Em particular, a utilização efetiva da resistência e rigidez das fibras depende da transferência eficiente de carga através da interface e, portanto, de uma boa ligação fibra/matriz (COGSWELL, 1992).

É bem reconhecido que várias propriedades de compósitos reforçados com fibras são controladas pela interface ou interfase fibra/matriz. Com respeito aos polímeros termoplásticos semicristalinos, a chamada camada transcristalina (ou “bainha”) desenvolvida no polímero, na região adjacente à fibra durante o procedimento de resfriamento, possui o papel de interfase, exibindo uma morfologia diferente daquela dos esferulitos do cerne do polímero (ZAFEIROPOULOS, BAILLIE, MATTHEWS, 2001; ZHANG et al, 1996).

Fatores como, a topologia, o recobrimento da superfície da fibra, o tipo de matriz e a sua história térmica, bem como fatores como cisalhamento do fundido, afetam de alguma maneira a transcristalinidade em compósitos (KOCSSIS, 1995; ZAFEIROPOULOS, BAILLIE, MATTHEWS, 2001; ZHANG et al, 1996).

O principal desafio na tecnologia de processamento de materiais compósitos de alto desempenho é a obtenção de uma ótima interface/interfase entre o reforço e a matriz. A interface entre a fibra e a matriz é

definida como a superfície limite entre estas, através da qual ocorre a descontinuidade de alguns parâmetros (REIFSNIDER, 1994). A interfase para materiais compósitos é definida como a região formada da interação entre a fibra e a matriz, com morfologias e/ou composições químicas distintas, quando comparadas com as características da fibra ou do cerne da matriz (REIFSNIDER, 1994). Para diferenciar a região da interfase do cerne da matriz em um sistema polimérico, a interfase deve possuir propriedades únicas ou uma microestrutura significativamente distinta surgida da difusão, da morfologia cristalina, da interação química com a superfície da fibra ou uma combinação dos fatores citados. A região da interfase pode ser construída deliberadamente pela aplicação ou de uma camada fina de polímero (*sizing*) (CHUANG, CHU, 1990; TEXIER et al, 1993) (Figura 1) ou pode ser desenvolvida espontaneamente, por interações da matriz com a superfície da fibra de carbono (Figura 2) (BLUNDELL et al, 1989; CHUANG, CHU, 1990; LEE, PORTER, 1988; REIFSNIDER, 1994; NOHARA, 2005).



Figura 1 – Região da interfase obtida por meio da aplicação de uma camada fina de polímero, sobre a superfície da fibra (*sizing*) (NOHARA, 2005).



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 como uma “bainha” ao redor da fibra).

Desempenho e durabilidade em compósitos têm mostrado ser dependentes da adesão interfacial entre a fibra e a matriz. Modificações na interfase têm resultado em melhoramentos nas resistências à flexão e à tração transversal, resistências à tração longitudinal, ao cisalhamento interlaminar (*short beam*), à fadiga, resistências residuais após a fadiga e ao impacto (REIFSNIDER, 1994).

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 (NOHARA, 2004; NOHARA, 2005). As PI são conhecidas por sua alta resistência química e estabilidade térmica, entre outras propriedades, viabilizando as suas utilizações como adesivos, filmes, recobrimentos, membranas (SROOG, 1991; MITTAL, 1984 -1, 2; NOHARA, 2003), na substituição de metais e vidros em aplicações de alto desempenho nas indústrias elétrica, eletrônica, automotiva e aeroespacial, e como material formador da região interfacial entre a fibra/matriz no processamento de compósitos com fibras longas. As PI são polímeros provenientes da reação de condensação de derivados do anidrido/ácido carboxílico bifuncional e diaminas primárias. As PI apresentam a estrutura imida $-CO-NR-CO-$ como uma unidade linear ou heterocíclica ao longo da cadeia princi-

pal do polímero (MITTAL, 1984 - 1, 2; NOHARA, 2003; NOHARA, 2005). O monômero específico (poli(ácido âmico) - PAA) utilizado na síntese de uma PI é uma função da estrutura do polímero desejado, do método de preparação a ser empregado e da aplicação do polímero final. Considerações sobre fabricação e processamento também podem influenciar na seleção. 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 em solventes polares apróticos, tais como n-metil-pirrolidona - NMP, dimetil acetamida - DMAc ou dimetil formamida - DMF 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) (MITTAL, 1984 - 1, 2; SROOG, 1991; NOHARA, 2005).

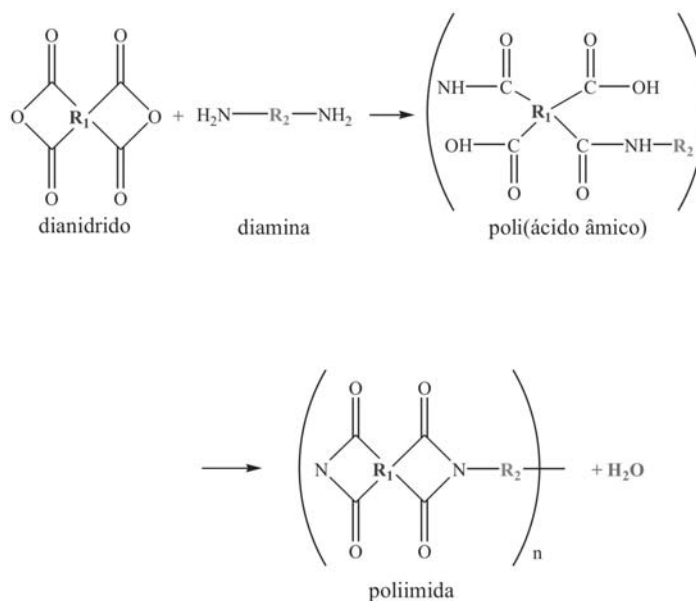


Figura 3 – Esquema geral da síntese da PI.

Uma técnica que vem sendo utilizada para a formação de interfase em compósitos poliméricos é a técnica de pré-impregnação de reforços via suspensão aquosa que combina a matriz polimérica com a fibra, ao mesmo tempo em que o polímero (formador da interfase - que também é o responsável por provocar a suspensão do polímero) é depositado sobre a fibra (BRINK, LIN, RIFFLE, 1993). Esta técnica tem sido utilizada por muitos pesquisadores (BRINK, LIN, RIFFLE,

1993; TEXIER et al, 1993; NOHARA et al, 2003; NOHARA, 2005) pelo uso da PI, tendo como precursor, o PAA solúvel em água e neutralizado com uma base, como o hidróxido de amônio, por exemplo, tornando-o um “sal de poli(ácido âmico)”. A matriz polimérica em pó é dispersa na solução aquosa de sal de PAA. Em sendo assim, o sal de PAA comporta-se como um dispersante, estabilizando a suspensão eletrostaticamente, via interação com a superfície das partículas de pó da

matriz (TEXIER et al, 1993; NOHARA et al; 2003). Cabos de fibras de carbono ou em alguns casos, tecidos, são recobertos com o precursor da PI e o pó da matriz polimérica em uma única etapa de pré-impregnação. Após a secagem da água do pré-impregnado, um ciclo de aquecimento é utilizado para converter o PAA em PI, pela reação de imidização (NOHARA et al, 2004; NOHARA, 2005). O desenho esquemático da Figura 4 ilustra o processo de pré-impregnação de tecidos de fibras de carbono via suspensão polimérica.

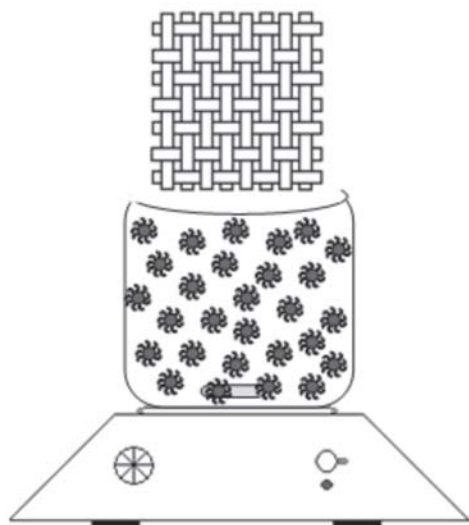


Figura 4 - Esquema do processo de impregnação de tecidos de fibras de carbono via suspensão polimérica (figura baseada na referência: TEXIER et al, 1993).

O fluxograma apresentado na Figura 5 apresenta as etapas de preparação do pré-impregnado, tendo início na síntese do monômero da PI/dispersante utilizado na suspensão polimérica.

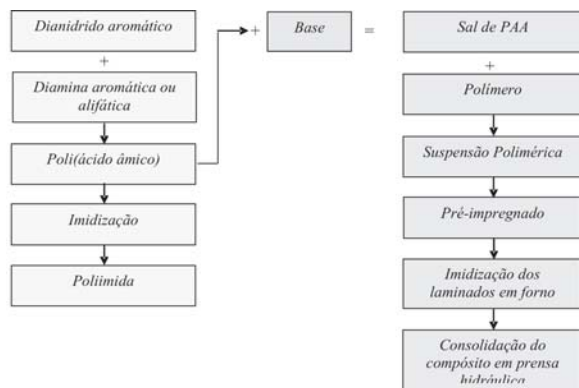


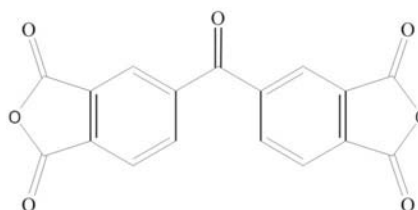
Figura 5 – Fluxograma com as etapas de preparação do pré-impregnado via suspensão polimérica aquosa.

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho é apresentar a síntese e a caracterização do PAA e consequentemente, da PI proveniente do dianidrido BTDA e da diamina Bis-P, pelas técnicas de DSC, TGA e MEV, visando sua aplicação em compósitos fabricados pelo método de pré-impregnação via suspensão polimérica aquosa.

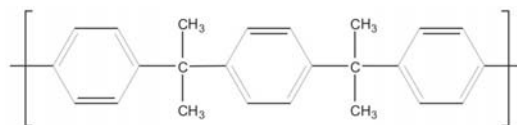
MATERIAIS E MÉTODOS

O PAA utilizado no presente trabalho (do tipo BTDA-Bis-P) foi sintetizado a partir dos seguintes reagentes:

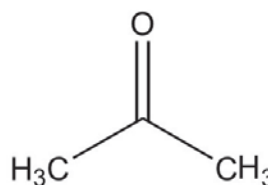
MATERIAIS



3,3',4,4'- Dianidrido benzofenona tetracarboxílico (BTDA)
Fabricante: Sigma-Aldrich – pureza ³ 95,0%



4,4'-[1,4-bisfenileno (1-metil-etilideno)]
ou Bis-anilina P ou Bis-P
Fabricante: Fluka- pureza = 98%



Acetona
Fabricante: Merck

MÉTODOS

Duas soluções foram preparadas, de acordo com a patente 6,187,899 (ASAO; et al., 2001): **1ª solução:** do dianidrido: Foi preparada pela dissolução de 0,004 mol de BTDA em acetona (BTDA/acetona = 0,004 mol/100 mL), e **2ª solução:** da diamina: Foi obtida pela solubilização da ODA em acetona (ODA/acetona = 0,004 mol/100mL). Após a solubilização, à temperatura ambiente, as duas soluções foram misturadas, sob atmosfera de argônio, em um kitassato, com capacida-

de para 1000 mL, sob agitação ultrasônica a 40 kHz por 4 horas.

Após a reação, ocorreu a precipitação do PAA e o solvente foi retirado por extração com o auxílio de um equipamento rota-vapor.

A seguir, são apresentadas as técnicas utilizadas para as caracterizações do PAA do tipo BTDA-Bis-P e de sua respectiva PI, realizadas pelas análises de DSC e TGA (informações sobre as propriedades térmicas), FTIR (confirmação da obtenção do PAA e de sua conversão em PI) e de MEV (identificação do tamanho e da morfologia das partículas).

CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

O DSC foi utilizado com o objetivo de averiguar as temperaturas de transição vítrea e/ou de fusão da PI. A amostra foi analisada, sob atmosfera de nitrogênio em um analisador térmico Perkin Elmer DSC Pyris 1, previamente calibrado com padrões de índio e zinco, alocado no Laboratório de Materiais Compósitos da

Divisão de Materiais (AMR) do IAE/CTA. A amostra do PAA do tipo BTDA/Bis-P, com massa de 13 mg foi submetida a:

1ª varredura - imidização da amostra no próprio DSC, de acordo com o seguinte procedimento (sempré 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 - a amostra da PI do tipo BTDA/Bis-P, agora imidizada, foi imediatamente, após o resfriamento, submetida a uma 2ª varredura até 400 °C, a 20 °C/min. O objetivo desta 2ª varredura foi identificar a T_g e/ou a T_m (temperatura de fusão) da PI. A Figura 6 apresenta as estruturas do PAA e de sua respectiva PI originadas a partir do dianidrido BTDA e da diamina Bis-P.

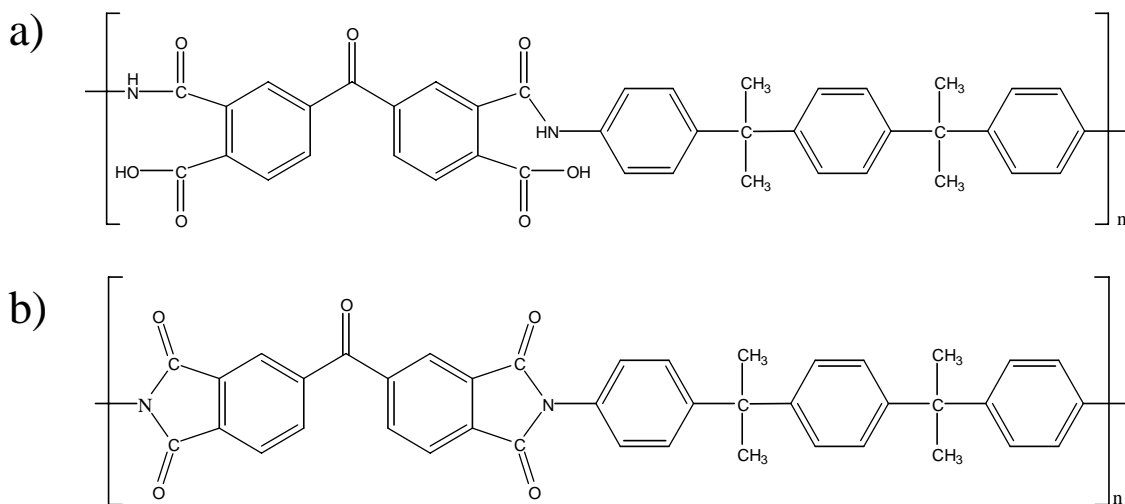


Figura 6 – Estruturas químicas obtidas a partir do dianidrido BTDA e da diamina Bis-P: a) poli(ácido âmico) e b) poliimida.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A amostra do PAA sintetizada (BTDA/Bis-P), com massa de ~26 mg, foi analisada em um analisador termogravimétrico da Perkin Elmer, série 7, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL/min), alocado no Laboratório de Materiais Compósitos da Divisão de Materiais (AMR) do IAE/CTA. A amostra foi submetida ao mesmo ciclo térmico utilizado na 1ª varredura para a análise de DSC, também a uma 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 verificação da temperatura de início de degradação do polímero.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As amostras de PAA do tipo BTDA/Bis-P e de sua respectiva 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, do Laboratório Instrumental da Divisão de Química do IAE/CTA.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEDIÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA

O tamanho médio das partículas do PAA sintetizado, do tipo BTDA/Bis-P foi avaliado pelo uso de um MEV Zeiss, modelo 950 de vácuo variável, alocado na Divisão de Materiais (AMR) do IAE/CTA. As partículas 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, submetida a um jato de ar comprimido para a remoção do excesso de partículas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A Figura 7 apresenta a análise de DSC da PI do tipo BTDA/Bis-P sintetizada. A Figura 7 apresenta apenas a varredura mais importante, a que contém a curva de T_g . Não é apresentada a 1ª varredura (onde ocorrem os eventos pertinentes à finalização da imidização) e a curva de resfriamento. Pelo método da meia altura, a T_g foi encontrada. Pode ser observado que a PI obteve uma T_g em torno de $\sim 248^\circ\text{C}$. Ao comparar a PI obtida nesta síntese com a sintetizada por Gardner (GARDNER, 1998), que utiliza os mesmos reagentes, mas rota sintética e solvente (n-metil pirrolidona) diferentes ($T_g = 270^\circ\text{C}$), verifica-se que a PI sintetizada neste estudo (BTDA/Bis-P/acetona) apresenta um valor de T_g menor (248°C). Isto mostra que diferentes solventes, utilizados em sínteses com os mesmos reagentes, podem influenciar na T_g do polímero sintetizado, bem como a temperatura/ciclo de imidização utilizados.

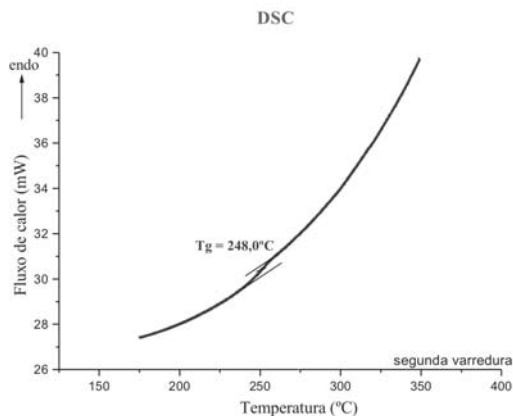


Figura 7 – Curva DSC da PI sintetizada a partir do PAA do tipo BTDA/Bis-P.

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Inicialmente, foi realizada uma primeira corrida, utilizando-se as mesmas condições das análises por DSC (da temperatura ambiente até 300°C). Lembrando que, este procedimento visa a eliminação do solvente e de água provenientes da síntese (acetona) e do processo de imidização, respectivamente.

Em seguida, a amostra resfriada foi submetida a uma segunda varredura, de modo a se avaliar a estabilidade térmica da PI formada por imidização no próprio equipamento TGA (Figura 8).

A Figura 8 apresenta a temperatura de início de decomposição da PI do tipo BTDA/Bis-P em 401°C . Gardner (GARDNER, 1998) relata a obtenção da PI do tipo BTDA/Bis-P com T_d em torno de 489°C . A grande diferença encontrada entre as T_d é devido, provavelmente, ao solvente utilizado na síntese: Gardner (GARDNER, 1998) utiliza n-metil pirrolidona (NMP), um solvente de alto ponto de ebulição (202°C), enquanto que neste trabalho fez-se uso de acetona. Optou-se por não utilizar o NMP no presente trabalho por este ser de difícil extração, isto é, a separação do solvente do poli(ácido âmico) é extremamente difícil por este apresentar alto ponto de ebulição, o que demanda temperatura acarretando, conseqüentemente, o início da polimerização do poli(ácido âmico). Aplicando-se baixas temperaturas, a extração do solvente torna-se bastante vagarosa, exigindo um tempo muito longo (semanas) para a sua retirada.

Pode-se observar na Figura 8 que a amostra apresenta uma alta porcentagem de resíduo em 1000°C . Isto é devido à utilização da atmosfera inerte utilizada para a análise (N_2) que até 1000°C provocou a eliminação de elementos químicos como o N, O e H, com exceção do C. Em temperatura próximo a 1000°C , a amostra ainda contém cerca de 99% de C. Esta quantidade é denominada teor de carbono fixo em um processo de carbonização; sendo que para polímeros termorrígidos esse valor situa-se entre 40 e 50% e para polímeros termoplásticos, entre 10 e 20%. Esta diferença, a favor dos polímeros termorrígidos deve-se à presença de ligações cruzadas na estrutura polimérica; enquanto que, os polímeros termoplásticos por possuírem cadeias lineares ou ramificadas favorecem a decomposição do elemento C na forma de CO_2 .

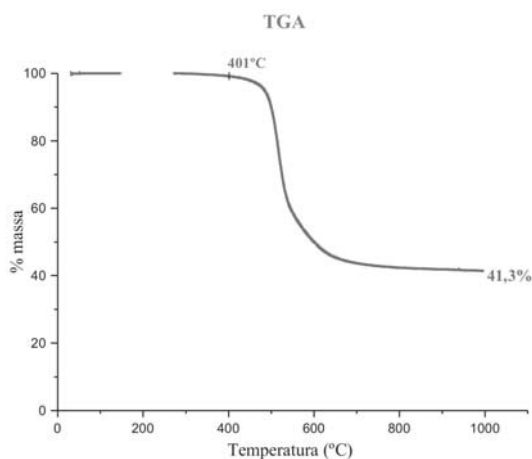


Figura 8 – Termograma da PI do tipo BTDA/Bis-P.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As principais absorções observadas no espectro da Figura 9-a e suas prováveis atribuições estão em torno de: 3500-2500 cm^{-1} , com uma banda larga com máximo de absorção em 3373 cm^{-1} e que engloba as contribuições de grupos NH e OH ácido, devido à técnica de preparação da amostra por pastilha de KBr; contribuição em 3051 cm^{-1} relativa ao estiramento (ν) de grupos CH aromático; 2967, 2931 e 2872 cm^{-1} referentes à νCH_3 ; 1725 cm^{-1} associada a contribuições de

$\nu\text{C}=\text{O}$ ácido e cetona; 1666 cm^{-1} relativas à absorção de $\nu\text{C}=\text{O}$ amida; 1601 cm^{-1} de $\nu\text{C}=\text{C}$ aromático; 1513 cm^{-1} de νCN + deformação (δ) de grupos NH e $\nu\text{C}=\text{C}$ aromático; 1246 cm^{-1} de νCO ácido, νCNH amida e $\delta\text{RC}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$; 1190 cm^{-1} contribuição de $\text{RC}(\text{CH}_3)_2\text{R}'$ e 835 cm^{-1} referente à δCH aromático 'para' substituído. Estas absorções são compatíveis com o esperado para o PAA obtido a partir de BTDA/Bis-P.

O espectro da Figura 9-b apresenta as absorções da amostra de PI obtida a partir da imidização do PAA do tipo BTDA/Bis-P. Pode ser observado que, este espectro difere do da amostra de PAA- BTDA/Bis-P (Figura 9-a). Alterações significativas são observadas na região 3484 cm^{-1} , onde há contribuições devido aos grupos NH e OH, estes são devidos à técnica de pastilha de KBr. Pode ser observado que, a banda larga, devido aos grupos OH ácidos (observado no espectro do PAA- BTDA/Bis-P) não estão presentes neste espectro, indicando que estes grupamentos não estão mais presentes na amostra. Outra alteração significativa dá-se na região de absorção dos grupos carbonila. A absorção devido ao $\nu\text{C}=\text{O}$ ácido em 1725 cm^{-1} , que ainda continha contribuição dos grupos cetona provenientes do BTDA, deu lugar a um duplete em 1779 e 1723 cm^{-1} , característico de estrutura ftalamida. Estas alterações indicam que o PAA- BTDA/Bis-P foi convertido em PI.

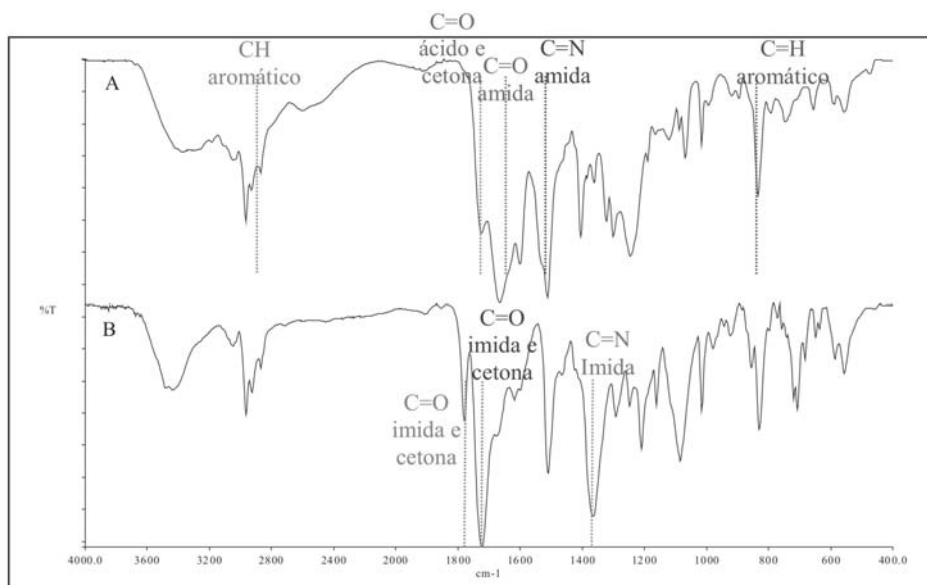


Figura 9 – Análise FTIR das amostras de a) PAA e b) PI do tipo BTDA-Bis-P.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEDIÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA

O PAA do tipo BTDA/Bis-P foi investigado quanto ao tamanho e forma de suas partículas pela técnica de MEV. As micrografias das Figuras 10 (a e b) representam, de uma maneira geral, a morfologia das partículas em um formato arredondado, porém com tamanho variando entre 1-20 μm . As micrografias são representativas da PI do tipo BTDA/Bis-P.

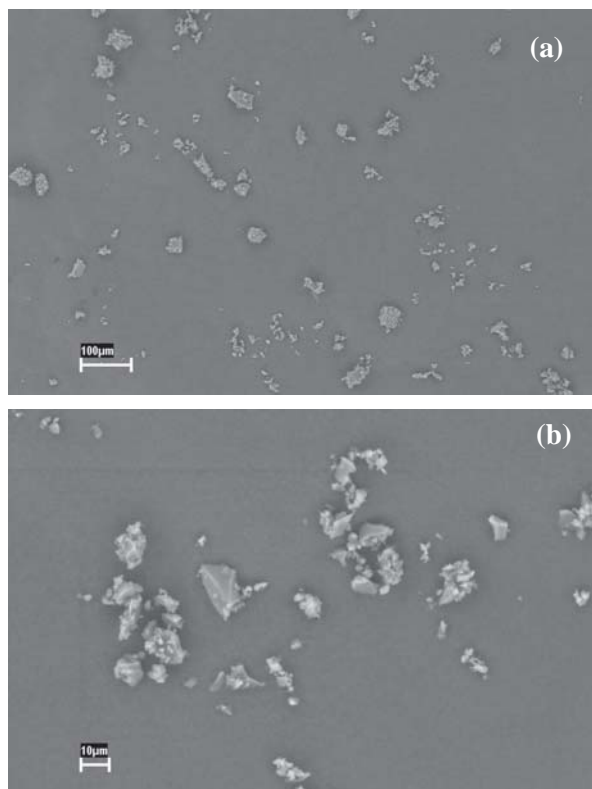


Figura 10- MEV da amostra de PAA do tipo BTDA/Bis-P – a) 100X e b) 560X.

CONCLUSÕES

As análises térmicas apresentadas confirmam o sucesso da síntese do PAA e da sua conversão em PI. A análise por MEV mostrou que o PAA sintetizado apresentou uma larga faixa de tamanho das partículas, todas de formato arredondado porém, com uma considerável variação em seu tamanho. No entanto, a variação no tamanho das partículas em nada interfere, em se tratando do tipo de aplicação a que esta PI se destina: o método de pré-impregnação via suspensão polimérica visando a preparação de compósitos de alto desempenho. Os resultados obtidos confirmam a estabilidade térmica da PI do tipo BTDA/Bis-P e mostram que a síntese é perfeitamente viável. Isto motiva a

utilização do PAA sintetizado, como interfase para compósitos fabricados a partir de polímeros de alto desempenho.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIA

ASAO, K.; SAITO, H. *Polyamic acid and polyimide microfine particles and process for their production*. United States Patent 6,187,899, 2001.

BLUNDELL, D. J. et al. Spherulitic morphology of the matrix of thermoplastic PEEK/carbon fibre aromatic polymer composites. *Journal of Materials Science*, v. 24, p. 2057-64, 1989.

BRINK, A. E.; LIN, M. C. and RIFFLE, J. S. A high-performance electrostatic stabilizer for poly (ether ether ketone) particles. *Chemistry of Materials*, v. 5, p. 925-9, 1993.

CHAWLA, K. K. *Composite Materials. Science and Engineering*. 2nd. ed. New York: Springer Verlag, 1998.

CHUANG, S. L.; CHU, N.-J. Effect of polyamic acids on interfacial shear strength in carbon fiber/aromatic thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 41, p. 373-82, 1990.

COGSWELL, F. N. *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites. A study of the structure, processing and properties of carbon fiber reinforced polyetheretherketone and related materials*. Great Britain: Butterworth-Heinemann Ltd., 1992.

KOCSIS, J. K. *Polypropylene – Structure, blends and composites*. Great Britain: Chapman & Hall, 1995.

LEE, Y.; PORTER, R. S. Effects of thermal history on crystallization of poly (ether ether ketone) (PEEK). *Macromolecules*, v. 21, p. 2770-6, 1988.

MITTAL, K. L. *Polyimides. Synthesis, characterization, and applications*. New York: Plenum Press, 1984a. v. 1.

- MITTAL, K. L. *Polyimides. Synthesis, characterization, and applications*. New York: Plenum Press, 1984b. v. 2.
- NOHARA, L. B. et al. Comportamento térmico de poliimida obtida da imidização de ácido poliâmico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7., Belo Horizonte, 2003. **Anais...** Belo Horizonte, 2003.
- NOHARA, L. B. et al. Síntese de um poli(ácido âmico) para aplicação como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 121-7, 2004.
- NOHARA, L. B. *Estudo da interface de compósitos termoplásticos estruturais processados a partir de moldagem por compressão a quente e suspensões poliméricas*. 2005. 301 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências) - Departamento de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).
- REIFSNIDER, K. L. Modelling of the interphase in polymer-matrix composite material systems. *Composites*, v. 25, nº 7, p. 461-9, 1994.
- SROOG, C. E. Polyimides. *Prog. Polym. Sci.*, v. 16, p. 561-694, 1991.
- TEXIER, A. et al. Fabrication of PEEK/carbon fibre composites by aqueous suspension prepregging. *Polymer*, v. 34, nº 4, p. 896-906, 1993.
- ZAFEIROPOULOS, N. E.; BAILLIE, C. A.; MATTHEWS, F. L. A study of transcrystallinity and its effect on the interface in flax fibre reinforced composites materials. *Composites-Part A*, v. 32, p. 525-43, 2001.
- ZHANG, M. et al. Effect of transcrystallinity on tensile behaviour of discontinuous carbon fibre reinforced semicrystalline thermoplastic composites. *Polymer*, v. 37, nº 23, p. 5151-8, 1996.