



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RENATA ARCELINO DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
PA6/SEBS-g-MA COM NANOTUBOS DE CARBONO**

Recife
2024

RENATA ARCELINO DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS
PA6/SEBS-g-MA COM NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador (a): Prof^a Dra. Dayanne Diniz de Souza Morais

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Renata Arcelino da.

Obtenção e caracterização de nanocompósitos poliméricos PA6/SEBS-g-MA com nanotubos de carbono / Renata Arcelino da Silva. - Recife, 2024.

92f.: il.

Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2024.

Orientação: Dayanne Diniz de Souza Morais.

1. Nanocompósitos poliméricos; 2. obtenção; 3. propriedades; 4. poliamida 6; 5. nanotubos de carbono. I. Morais, Dayanne Diniz de Souza. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 621

RENATA ARCELINO DA SILVA

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PA6/SEBS-G-MA
COM NANOTUBOS DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 01/04/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Dayanne Diniz de Souza Morais (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Dr^a Nadege Sophie Bouchonneau da Silva (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Carlos Thiago Candido Cunha (Examinador Externo)

Universidade Federal de Campina Grande



Emitido em 01/04/2024

APROVACAO DA BANCA Nº 93/2024 - DEMEC (11.65.55)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 15/07/2024 10:53)

DAYANNE DINIZ DE SOUZA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEMEC (11.65.55)
Matrícula: ###184#8

(Assinado digitalmente em 15/07/2024 11:12)

KLEBER GONCALVES BEZERRA ALVES
COORDENADOR DE POS-GRADUACAO
PPGEMEC (11.65.17)
Matrícula: ###104#4

Visualize o documento original em <http://sipac.ufpe.br/documentos/> informando seu número: **93**, ano: **2024**, tipo:
APROVACAO DA BANCA, data de emissão: **15/07/2024** e o código de verificação: **08a853fe58**

Aos meus avós maternos, Maria Nazaré
(*in memoriam*) e José Sebastião, que
sempre acreditaram em mim e não me
deixaram desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Profa. Dra. Dayanne Diniz pela orientação deste trabalho, por suas sugestões, discussões, ensinamentos e, principalmente pela compreensão que sempre demonstrou por todo o período de desenvolvimento da pesquisa.

Ao Dr. Bruno Luna pelas valiosas colaborações, sugestões e por todo suporte técnico/tecnológico oferecido pelo Laboratório de Caracterização (UFCG).

A Profa. Dra Verônica pelas sábias palavras em momentos difíceis que não me deixaram desistir.

Aos colegas de pós-graduação do Laboratório de Compósitos e Integridade Estrutural e Laboratório de Biocorrosão e Corrosão (COMPOLAB-LBC/UFPE) pelo auxílio e amizade durante este processo. Em especial a Prof Magda, Walter, Ivanilda, Isabel, Jedaias, Rafael, João Pacheco e Ana Paula.

A Mayara, minha amiga/irmã e parceira de laboratório, pela compreensão, motivação e por todos os momentos que passamos juntas.

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais, por todo carinho, apoio e bons momentos de convivência.

Aos meus avós, José Sebastião e Maria Nazaré (*in memoriam*), por todo carinho, incentivo e apoio incondicional. Vocês são meus exemplos de vida.

“Um passo à frente e você não está mais no mesmo lugar.”

(Chico Science)

RESUMO

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos tem se tornado uma rota importante na obtenção de materiais com alto desempenho, principalmente através da mistura de polímeros e nanocargas. Os nanotubos de carbono, NTC's, têm sido bons agentes para a melhoria do desempenho mecânico, térmico e da condutividade elétrica em matrizes poliméricas. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver nanocompósitos de Poliamida 6 (PA6)/copolímero estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) com 0,5 e 1,0 pcr de nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT's), e assim avaliar as propriedades mecânicas, reológicas, termomecânicas e a morfologia dos sistemas. Os concentrados foram obtidos em um misturador interno do tipo HAAKE e, em seguida, processados em uma extrusora dupla rosca para posteriormente, serem moldados por injeção. As propriedades mecânicas e termomecânicas dos sistemas foram avaliadas por resistência ao impacto Izod, ensaio sob tração e temperatura de deflexão térmica (HDT). A reologia durante a fusão dos sistemas foi avaliada por reometria de torque. A microestrutura e morfologia dos nanocompósitos foi estudada por difração de raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, os sistemas também foram estudados por Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC). As propriedades mecânicas indicaram um aumento do alongamento até a ruptura e da resistência ao impacto favorecido pelo incremento de 1.0 pcr de MWCNT, mantendo ainda os valores de resistência a tração próximos da PA6. A miscibilidade das fases PA6 e SEBS-g-MA foi favorecida por reações entre ao grupo amina da poliamida e o anidrido maleico do SEBS, com a formação de imida. O comportamento térmico dos nanocompósitos se mantiveram próximos aos da PA6 pura. No geral, o nanocompósito contendo 1% de MWCNT apresentou um melhor equilíbrio nas propriedades mecânicas comparada a PA6 pura, o que foi favorecido pela boa dispersão, melhoria na homogeneidade das fases e conseqüentemente uma morfologia mais refinada, concordando assim com a otimização e manutenção do comportamento termomecânico.

Palavras-chave: Nanocompósitos poliméricos. Obtenção. Propriedades. Poliamida 6. Nanotubos de carbono.

ABSTRACT

The development of polymeric nanocomposites has become an important avenue for achieving high-performance materials, primarily through the blending of polymers and nanofillers. Carbon nanotubes (CNTs) have emerged as effective agents for enhancing mechanical, thermal, and electrical conductivity properties in polymeric matrices. Therefore, this study aimed to develop nanocomposites of Polyamide 6 (PA6)/styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) with 0.5 and 1.0 parts per hundred of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), and to evaluate the mechanical, rheological, thermomechanical, and morphological properties of the systems. The concentrates were obtained in a HAAKE internal mixer and subsequently processed in a twin-screw extruder for injection molding. The mechanical and thermomechanical properties of the systems were evaluated through Izod impact resistance, tensile testing, and heat deflection temperature (HDT). Rheology during the fusion of the systems was assessed by torque rheometry. The microstructure and morphology of the nanocomposites were studied through X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (SEM). Additionally, the systems were analyzed through Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The mechanical properties indicated an increase in elongation at break and impact resistance favored by the addition of 1.0 parts per hundred of MWCNTs, while maintaining tensile strength values close to PA6. The miscibility of the PA6 and SEBS-g-MA phases was favored by responses between the amine group of the polyamide and the maleic anhydride of SEBS, leading to the formation of imide. The thermal behavior of the nanocomposites remained close to pure PA6. Overall, the nanocomposite containing 1% MWCNT presented a better balance in mechanical properties compared to pure PA6, which was favored by good dispersion, improvement in phase homogeneity and consequently a more refined morphology, thus agreeing with the optimization and maintenance of the thermomechanical behavior.

Keywords: Polymer nanocomposites. Obtaining. Properties. Polyamide 6. Carbon nanotubes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química da Poliamida 6.....	4
Figura 2 - Estrutura da PA66.	5
Figura 3 - Esquema de formação e vantagens das blendas poliméricas.	6
Figura 4 - Representação das possibilidades de formação de blendas em relação à energia livre da mistura.	9
Figura 5 - Esquema do comportamento de um agente compatibilizante em uma mistura de dois polímeros (A e B).	11
Figura 6 - Base de formas gráficas.....	13
Figura 7 - Representação esquemática de nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) e nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT).....	14
Figura 8 - Defeitos na formação dos nanotubos de carbono.	15
Figura 9 - Representação esquemática mostrando as duas principais estratégias de localização seletiva dos nanotubos distribuído na blenda polimérica.....	17
Figura 10 - Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K.	24
Figura 11 - Fotografia dos corpos de prova de tração para (a) PA6 pura, (b) PA6/SEBS-g-MA (80/20), (c) nanocompósitos com 0,5 pcr de MWCNT e (d) nanocompósitos com 1,0 pcr de MWCNT.	25
Figura 12 - Fluxograma do procedimento experimental adotado no presente trabalho.	25
Figura 13 - Reômetro de torque.	26
Figura 14 - Difratoograma de raios X do nanotubos de carbono não funcionalizado (MWNCT).	30
Figura 15 - Difratoogramas de raios X da PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA (80/20) e dos nanocompósito de MWCNT: (a) com varredura de 2θ de 10 à 50; (b) região de ampliação.....	31
Figura 16 - Espectro de FTIR dos nanotubos de carbono (MWCNT).	32
Figura 17 - Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier para a PA6 pura, a blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com MWCNT.	33
Figura 18 -. Espectros RAMAN da PA6 pura, da blenda de PA6/SEBS-g-MA (80/20) e dos nanocompósito de MWNCT.....	35

Figura 19 - Curvas de torque versus tempo (a) e curvas de temperatura versus tempo (b) para os polímeros puros, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.....	35
Figura 20 – Região de estabilização do Torque versus tempo no intervalo de 8 a 10 min, para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.....	36
Figura 21 - Variação de temperatura dentro da câmara para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.	38
Figura 22 - Fotomicroscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono MWCNT com ampliações de: (a) 20.000 X e (b) 100.000X	39
Figura 23 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da (a) PA6 pura, (b) da blenda PA6/SEBS-g-MA, e dos nanocompósitos (c) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr) e (d) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr).....	40
Figura 24 - Fotomicrografias da superfície de fratura na região de ampliação (10.000X) para os nanocompósitos (a) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr) e (b) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr).	41
Figura 25 - Representação esquemática dos nanocompósitos com cargas de MWCNT.....	42
Figura 26 - Curvas DSC em função do tempo para a PA6 pura, a blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos com 0,5 e 1,0 pcr de MWCNT.....	43
Figura 27 - Curvas TG (a) e DTG (b) para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.	45
Figura 28 - Módulo de elasticidade para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.	47
Figura 29 - Resultados de tensão máxima para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.	48
Figura 30 - Alongamento até a ruptura para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.	48
Figura 31 - Resistência ao impacto para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da blenda e dos nanocompósitos	23
Tabela 2 - Grau de cristalinidade calculados através do DRX da PA6, da blenda e dos nanocompósitos.	31
Tabela 3. Referências das bandas encontradas no espectro do FTIR.....	34
Tabela 4 - Parâmetros no estágio final de processamento (8-10 min).....	37
Tabela 5 - Propriedades térmicas da PA6, blenda PA6/SEBS-g-MA e dos nanocompósitos.	44
Tabela 6 - Estabilidade térmica para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.....	45
Tabela 7 - Valores de HDT para a PA6 pura, a blenda de PA6/SEBS-g-MA (80/20) e para os nanocompósitos de nanotubos de carbono (MWCNT).....	46
Tabela 8 - Propriedades mecânicas sob tração da PA6 pura, da blenda e dos nanocompósitos.	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Elementos de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K.....	24
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC – Ângulo de contato

ASTM - American Society for Testing & Materials

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FRX - Fluorescência de raios X

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier

HDT - Temperatura de deflexão térmica

IF - Índice de fluidez

INTM - Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais

MA - Anidrido maléico

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MWCNT - Nanotubos de carbono de parede múltiplas (do inglês multi wall carbon nanotubes)

NTC – Nanotubos de carbono

PA6 – Poliamida 6

PA66 – Poliamida 66

PCR - Partes por cem partes de resina

RAMAN - Espectroscopia Raman

RI – Resistência ao Impacto

SEBS - Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno

SEBS-g-MA - Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maléico

SWCNT - Nanotubos de carbono de parede simples (do inglês single wall carbon nanotubes)

Tc – Temperatura de cristalização

Tg - Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

Tm – Temperatura de fusão

TPE - Elastômero termoplástico

V_F - Volume livre da câmara de processamento

WAXS - Espalhamento de raios X a grande ângulo (*Wide angle X ray scattering*).

X_c – Grau de cristalinidade

ΔG_m - Energia livre de Gibbs

ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura

ΔS_m = variação molar da entropia de mistura

ρ é a densidade do material

ϕ_i - fração volumétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Objetivos.....	3
1.1.1	Objetivos específicos.....	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Poliamida (PA6).....	4
2.2	Blendas poliméricas.....	5
2.2.1	Termodinâmica de misturas e miscibilidade das blendas.....	7
2.2.2	Agentes compatibilizantes.....	9
2.3	Nanocompósitos poliméricos.....	12
2.3.1	Nanotubos de carbono.....	12
2.4	Obtenção de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono.....	17
3	METODOLOGIA.....	22
3.1	Materiais.....	22
3.2	Métodos de obtenção dos nanocompósitos.....	22
3.3	Técnicas de caracterizações.....	26
3.3.1	Análise de Reometria de Torque.....	26
3.3.2	Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC):.....	26
3.3.3	Difração de Raios X (DRX).....	27
3.3.4	Ensaio Mecânico de Tração.....	27
3.3.5	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.3.6	Espectroscopia Raman.....	28
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
3.3.8	Resistência ao impacto IZOD.....	29
3.3.9	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	29

3.3.10	Termogravimetria (TG)	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	Difração de raios X (DRX)	30
4.2	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.3	Espectroscopia RAMAN	34
4.4	Reometria de Torque	35
4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
4.6	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	42
4.7	Termogravimetria (TG)	44
4.8	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	46
4.9	Ensaio mecânicos sob tração	46
4.10	Resistência ao impacto (RI)	50
5	CONCLUSÕES	51
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	53
	REFERÊNCIAS	54
	APÊNDICE A – MASSA POR BATELADA PARA CADA PROCESSAMENTO DE FABRICAÇÃO	64
	APÊNDICE B – CURVAS TG e DTG'S DA POLIAMINA 6, DA BLENDAS BINÁRIA E DOS NANOCOMPOSITOS	65
	APÊNDICE C – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DA POLIAMINA 6 E DOS NANOCOMPOSITOS	67
	APÊNDICE D – ENSAIO DE TRAÇÃO DA POLIAMINA 6, DA BLENDAS BINÁRIA E DOS NANOCOMPOSITOS	69
	ANEXO A: Ficha técnica da poliamida (PA6)	73
	ANEXO B: Ficha técnica do SEBS-g-MA	74

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem despertando a curiosidade de muitos pesquisadores nas últimas décadas, por possibilitar características específicas aos produtos nas mais diversas áreas de atuação, seja na indústria automotiva, na aeronáutica, eletroeletrônica e biológica (Jaffal *et al.* 2021; Jing *et al.* 2020; Li *et al.* 2016; Madhad *et al.* 2021; Singh *et al.* 2023).

A vasta possibilidade de aplicações dos nanomateriais com características tecnológicas e com alto desempenho, tais como, aumento das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira a gases, é um dos motivos que têm despertado o interesse da comunidade científica e industrial para o desenvolvimento da nanotecnologia. Dentre esses materiais desenvolvidos, os nanocompósitos poliméricos vem se destacando por proporcionar características específicas que se deve à grande versatilidade em termos de composição, morfologia e propriedades físico-químicas e biológicas finais (Sanfelice; Pavinatto; Corrêa, 2022).

No entanto, alguns parâmetros devem ser considerados durante o processamento desses materiais para que essas propriedades sejam atingidas, a exemplo, do controle da morfologia, da distribuição e orientação das nanocargas e da compatibilidade entre as fases constituintes (Hassanzadeh-Aghdam *et al.* 2019; Singh *et al.*, 2023).

Os nanocompósitos poliméricos são uma classe de material compósito com matriz polimérica combinado com componentes em que ao menos uma de suas dimensões estão na ordem nanométrica. Geralmente, esses componentes são cargas que podem ser unidimensionais (a exemplo dos nanotubos de carbono e fibras) (Sun *et al.*, 2010; Zarbin e Oliveira, 2013), bidimensionais (que incluem minerais em camadas como argila) (Komatsu *et al.* 2014; Luna e Schuchardt, 1999) ou tridimensionais (incluindo partículas esféricas) (Ahn *et al.*, 2023; Oh *et al.*, 2015).

A Poliamida 6, popularmente conhecida como Nylon 6 ou PA6, é um termoplástico de engenharia com grande destaque em aplicações em peças automotivas, em embalagens e componentes eletrônicos, isso se deve à sua boa tenacidade, boa resistência ao desgaste e facilidade de processamento. No entanto, a poliamida 6 tem como característica a baixa estabilidade dimensional, fácil absorção de água, baixa estabilidade térmica, sensibilidade a resistência ao impacto sob entalhe e baixa condutiva para algumas aplicações (Huang *et al.* 2020). Uma

alternativa para a otimização das propriedades mecânicas da PA6, e que vem impulsionando as pesquisas científicas, têm sido a incorporação de nanotubos de carbono ao polímero (Faghihi *et al.* 2015; Surace *et al.* 2021). Uma vez, que essas nanocargas têm sido particularmente eficazes em propriedades funcionais específicas, a exemplo, da condutividade térmica e elétrica (Zhou *et al.* 2017).

Misturas de PA6 com elastômero tem sido também bastante estudada em pesquisas científicas (Silva *et al.*, 2023; Esmizadeh *et al.*, 2021; Ghorbankhan; Nakhaei, 2021; Luna *et al.*, 2022d; Nogueira *et al.*, 2021) dentre estas misturas, a blenda formada por PA6/SEBS-g-MA, tem recebido destaques devido aos excelentes resultados de propriedades mecânicas quando comparada com a PA6 pura (Hemlata; Maiti, 2015; Luna *et al.*, 2022a; Wu; Xu; Zhou, 2010). E ainda quando nanocargas são adicionadas a PA6, além de favorecer as propriedades mecânicas (Surace *et al.*, 2021), podem proporcionar desempenhos específicos, tais como, propriedades elétricas e magnéticas (Luna *et al.*, 2022a, Luna *et al.* 2022b; Silva *et al.*, 2019).

O uso de nanotubos de carbono têm sido preferido devido a possibilidade de obtenção de materiais mais leves e com otimização das propriedades da matriz polimérica, sendo bastante aplicados em embalagens antiestáticas (Luna *et al.*, 2022b), pinturas eletrostáticas (Aranburu; Eguiazábal, 2014; Moniruzzaman; Winey, 2006), no retardamento de chama (Shabanian *et al.*, 2014) ou em blindagem eletromagnética (Wu *et al.*, 2022).

Apesar dos crescentes estudos de misturas poliméricas com nanotubos de carbono (Farzaneh; Rostami; Nazockdast, 2021; Kausar, 2020; Zhou; Hrymak; Kamal, 2017), esforços para a elucidação do comportamento relativos ao processamento e avaliação das propriedades desses nanocompósitos ainda se fazem necessários. Diante disso, este trabalho teve como objetivo desenvolver nanocompósitos poliméricos, na mistura Poliamida 6/copolímero estireno-etileno-butileno-estireno grafiteado com anidrido maleico (SEBS-g-MA), investigando o efeito da adição de dois teores de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT). As misturas foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional, moldadas por injeção e, posteriormente avaliadas em relação as propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas.

1.1 Objetivos

Este trabalho se propôs a desenvolver nanocompósitos de PA6/SEBS-g-MA com nanotubos de carbono e avaliar suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas.

1.1.1 Objetivos específicos

- Desenvolver nanocompósitos de PA6/SEBS-g-MA com duas concentrações de nanotubos de carbono (0,5 e 1,0 pcr);
- Avaliar a influência do teor de nanotubos de carbono (MWCNT) nos nanocompósitos, visando a melhoria das propriedades mecânicas da poliamida e da mistura PA6/SEBS-g-MA, em especial na resistência ao impacto Izod;
- Analisar a influência da adição e concentração dos nanotubos de carbono nas transições térmicas e cristalinidade, assim como também, a estabilidade térmica dos nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/MWCNT por meio de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG), respectivamente;
- Avaliar a influência dos nanotubos e do copolímero SEBS-g-MA e possíveis interações na miscibilidade das misturas PA6/ SEBS-g-MA/nanotubos de carbono por meio da reometria de torque;
- Estudar a miscibilidade e a compatibilidade dos sistemas através do desempenho mecânico e termomecânico dos nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/MWCNT por meio do ensaio de tração, de temperatura de deflexão térmica (HDT) e resistência ao impacto, assim como também da morfologia resultante;
- Avaliar a influência das concentrações dos nanotubos de carbono (MWCNT's) na mistura PA6/SEBS-g-MA em relação ao grau de dispersão, miscibilidade e estrutura dos nanocompósitos formados através de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

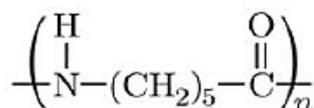
A seção de revisão bibliográfica se propõe a apresentar os conceitos fundamentais da literatura necessários para a compreensão do presente trabalho.

2.1 Poliamida (PA6)

A aplicação de materiais poliméricos termoplásticos vem crescendo ao longo dos anos devido a características satisfatórias em determinadas aplicações, tais como: baixo peso, boa resistência mecânica, capacidade de absorver energia ao sofrer impacto, tudo isso associado a um material de baixo custo e com um longo tempo de vida.

A poliamida é um desses materiais que vem se destacando nas mais diversas aplicações. Popularmente conhecido como “Nylon”, a poliamida é formada através de ligações amida (-CONH-) na sua cadeia, Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química da Poliamida 6.

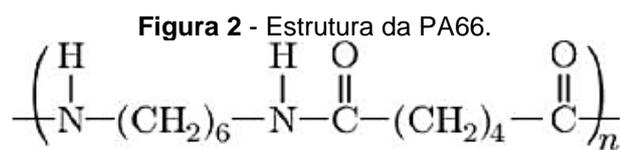


Fonte: Zakaria *et al.*, (2012).

No mercado, a primeira aplicação da poliamida foi em cerdas de escovas e em meias femininas, no entanto, esse polímero recebeu destaque na segunda guerra mundial, por ser a matéria-prima básica de equipamentos de combate militar. Devido à boa resistência mecânica em temperaturas elevadas e boa resistência ao impacto, algumas aplicações mais populares foram possíveis, tais como: reforço de pneus, telas para balões meteorológicos, em paraquedas e cordas (Fantoni, 2012).

O nylon pode apresentar diferentes formas estruturais, sendo a PA6 e PA66 as mais conhecidas, conforme citado anteriormente por suas propriedades. As estruturas moleculares da poliamida 6 (PA6) e da poliamida 66 (PA66) são muito semelhantes, apesar de suas sínteses diferirem. A principal diferença decorre do mecanismo pelo qual as ligações de hidrogênio são formadas. Na PA66, qualquer grupo funcional pode formar uma ligação de hidrogênio sem deformação molecular. Em contraste, a PA6 só pode formar ligações de hidrogênio se as moléculas estiverem dispostas em

direções opostas ou se moverem uma contra a outra. A polimerização da PA6 é através da caprolactona que possui 6 átomos de carbono, por isso o nome “poliamida 6”. Já a PA 66 é derivada da reação do hexametilenodiamina e do ácido adípico, ambos com 6 átomos de carbono cada, o que explica a nomenclatura “PA 66” (Krause; Kroschwald; Pötschke, 2019), como apresentado na Figura 2.



Fonte: Zakaria *et al.*, (2012)

Essas diferenças moleculares influenciam nas propriedades das poliamidas, uma vez que resultam em diferentes energias nos arranjos moleculares. Assim, a menor temperatura de fusão da PA6 é consequência de sua dificuldade em formar ligações de hidrogênio consigo mesma. Por outro lado, a menor absorção de água do PA66 é causada pela facilidade com que ela forma pontes de hidrogênio consigo mesma, além de também exibir maior resistência à temperatura, rigidez e resistência à abrasão do que o PA6. Por outro lado, a poliamida 6 é mais fácil de processar, distorce menos e é menos onerosa que a PA66.

2.2 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são uma mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja necessariamente interação química entre estes, nos quais a interação intermolecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária (Canevarolo Jr., 2006). A matriz destas misturas pode ser de origem termoplástica com um polímero também termoplástico, tais como, o PBAT/PCL (Silva *et al.*, 2022), PLA/PBAT (Mohammadi *et al.*, 2021) e PS/PCL (Morais *et al.*, 2022), com o elastômeros PA6/SEBS (Hemlata; Maiti, 2015) e PBT/ABS (Ito *et al.*, 2004), ou com um termofixo disperso, como o PP/PU (Zhou *et al.*, 2019). As interações entre esses componentes podem ser favorecidas por forças intermoleculares do tipo: hidrogênio, dipolo-dipolo e por transferência de carga (Silva *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de blendas poliméricas se deve, principalmente, à obtenção de materiais mais econômicos que promovam propriedades superiores aos materiais

de origem, sem a necessidade de sintetizar novos materiais, o que levaria mais tempo para serem produzidos, tornando-o mais onerosos para o mercado.

A Figura 3 apresenta um esquema resumido da definição de blendas com as principais vantagens desse processo em relação a aplicações tecnológicas, financeiras, ambientais e mercadológicas.



Fonte: A autora (2022).

As blendas podem ser preparadas por três rotas de produção: a mistura mecânica no estado fundido (misturadores internos e extrusoras), por solução e por redes poliméricas interpenetrantes (Silva *et al.*, 2016), sendo a mistura mecânica na forma fundida a mais comum das citadas, tanto em escala industrial quanto em laboratório (Canedo; Alves, 2015).

As propriedades das blendas poliméricas são dependentes das características dos polímeros utilizados em sua composição, bem como na afinidade entre esses componentes, resultando em misturas homogêneas ou heterogêneas.

As misturas homogêneas ou blendas miscíveis são aquelas formadas por polímeros que apresentam afinidade entre si em escala molecular, com a presença de apenas uma fase. Enquanto as misturas heterogêneas ou blendas imiscíveis, apresentam pouca ou nenhuma afinidade (Akcelrud, 2007). Na sua maioria, as misturas poliméricas são de origem heterogênea, apresentando regiões com separações de fases.

Quando se considera a mistura de dois ou mais polímeros, outra característica importante que deve ser analisada é afinidade entre os pares poliméricos, visando a

sinergia das propriedades. Mas, para que aconteça tal efeito é importante o entendimento da termodinâmica dessas misturas.

2.2.1 Termodinâmica de misturas e miscibilidade das blendas

As blendas podem ser classificadas em miscíveis, imiscíveis e parcialmente miscíveis. Além de compatíveis e não compatíveis.

A miscibilidade é um fator que deve ser considerado em misturas heterogêneas, devido a formação de fases distintas (Canedo; Alves, 2015; Silva *et al.*, 2016).

Para entender os conceitos de miscibilidade é importante considerar as variáveis termodinâmicas, tais como a espontaneidade das reações, de acordo com a Energia livre de Gibbs (ΔG_m), sobre pressão e temperatura constantes (Utracki, 1999), Equação (1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura; T = temperatura absoluta.

Termodinamicamente, uma mistura miscível é aquela em que a energia livre de Gibbs (ΔG) é menor do que zero, uma vez que para que a reação aconteça de forma espontânea, a energia do sistema deve ser liberada. É característico dessa mistura, que os materiais que apresentem esse comportamento, mostrem apenas uma transição vítrea (T_g) nas análises térmicas, bem como resultados mecânicos maiores ou iguais aos polímeros individuais (Akcelrud, 2007; Canedo; Alves, 2015; Silva *et al.*, 2016).

Em contrapartida, quando essa energia é positiva, isto é, $\Delta G_m > 0$, o processo é não espontâneo, e uma blenda imiscível com separação de fases é obtida (Utracki, 1999). Como consequência, é característico uma mistura que apresenta de duas ou mais transições vítreas, semelhantes aos polímeros puros, bem como uma morfologia heterogênea (Akcelrud, 2007; Canedo; Alves, 2015; Silva *et al.*, 2016).

Entretanto, outra condição necessária para que haja miscibilidade no sistema é que $\partial^2 G / \partial \phi_i^2$ seja maior do que zero, conforme Equação (2).

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Onde, φ_i é a fração volumétrica de cada componente i na mistura. Esta relação assegura a estabilidade contra a separação de fases, bem como descreve a relação entre a dependência da temperatura e da composição (Passador; Pessan; Rodolfo JR., 2006).

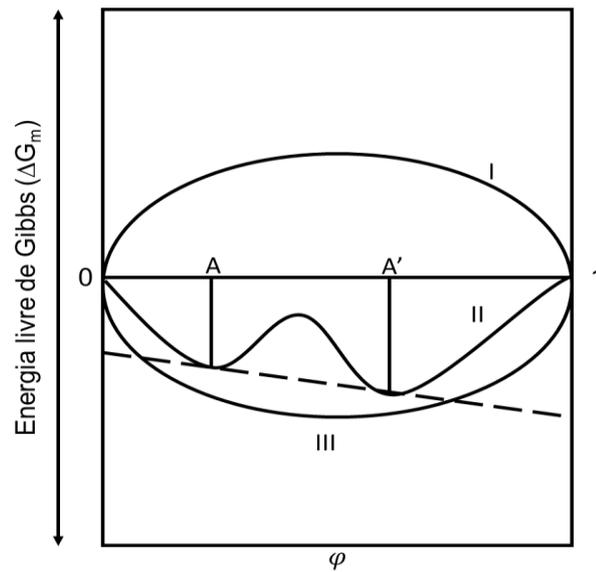
Na Equação (1) de Energia Livre de Gibbs, verifica-se que o segundo termo ($T \cdot \Delta S$) é sempre positivo porque a temperatura absoluta é positiva e a variação da entropia do sistema também, considerando que a mistura é um processo de aumento de entropia. Como essa energia é decorrente do número de interações dos polímeros, e como estes são macromoléculas, o número de arranjos fica cada vez mais difícil, reduzindo a entropia. Logo, o ΔS_m é baixa, e para que não ocorra degradação, a temperatura (T) também deve ser pequena (silva *et al.*, 2016; Utracki, 1999).

Levando em consideração o ΔH_m , podemos considerar que:

- Quando a entalpia é menor que zero, $\Delta H_m < 0$, temos uma condição na qual as moléculas de um polímero “A” preferem a vizinhança de moléculas de outro polímero “B”. Neste caso, têm-se soluções miscíveis, pois a energia livre de Gibbs será negativa. O valor de ΔH_m é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros (Silva *et al.*, 2016; Utracki, 1999).
- Quando a entalpia é maior que zero, $\Delta H_m > 0$, os polímeros não têm interações específicas, a condição é que as moléculas de um polímero “A” preferem uma vizinhança molecular do mesmo tipo, ou seja, o polímero “A” novamente. Neste caso, as soluções podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo das magnitudes dos termos entálpicos e entrópicos e da temperatura do sistema (Silva *et al.*, 2016; Utracki, 1999).

A Figura 4 apresenta um resumo esquemático das três situações esperadas em uma mistura de dois polímeros “A” e “B”, onde a região I apresenta uma mistura imiscível ($\Delta G_m > 0$), região II com mistura intermediária e a região 3 apresenta uma mistura miscível ($\Delta G_m < 0$).

Figura 4 - Representação das possibilidades de formação de blends em relação à energia livre da mistura.



Fonte: Silva *et al.*, (2016)

Dessa forma, compreende-se que o sistema envolvido pode sofrer mudanças, a depender de interações específicas, peso molecular, composição, temperatura, pressão e condições de processamento envolvidos. Visando minimizar os efeitos termodinâmicos, agentes compatibilizantes podem ser adicionados a essas misturas.

2.2.2 Agentes compatibilizantes

A compatibilidade de uma determinada blenda pode estar relacionada à quão boa seja uma propriedade em particular desta. No entanto, há vários fatores envolvidos no resultado de um teste específico (por exemplo, tamanho da amostra e configuração, procedimento de teste), que não se relacionam diretamente com a compatibilidade e, há em geral, várias maneiras de alterar essas propriedades sem afetar a compatibilidade. Uma medida mais direta e significativa é a morfologia: a escala em que os polímeros são misturados, isto é, o tamanho dos domínios na separação de fases.

O tamanho e o crescimento dos domínios de fases são respostas do sistema que refletem as forças motrizes termodinâmicas para separação de fases. É também importante perceber que o maior grau de compatibilidade nem sempre significa as melhores propriedades de engenharia. Em alguns casos, tais como, a modificação ao impacto de polímeros, certa quantidade de separação de fases é importante para

produzir propriedades desejadas. O objetivo então é conseguir um nível controlado da separação de fases (Datta; Lohse, 1996).

A compatibilização refere-se a qualquer modificação de uma blenda que aumente a sua compatibilidade. Por exemplo, pode-se ter a têmpera de uma blenda com um baixo grau de separação de fase, a qual pode ter sido congelada através da cristalização ou vitrificação de um ou de ambos os componentes. O cisalhamento ou as mudanças de pressão podem aumentar a região de miscibilidade no diagrama de fases de uma blenda, e com isso influenciar a compatibilidade em uma determinada faixa de condições (Datta; Lohse, 1996; Sadiku-Agboola *et al.*, 2011; Utracki, 2002). O uso de agentes compatibilizantes adicionados à mistura também pode favorecer a compatibilização.

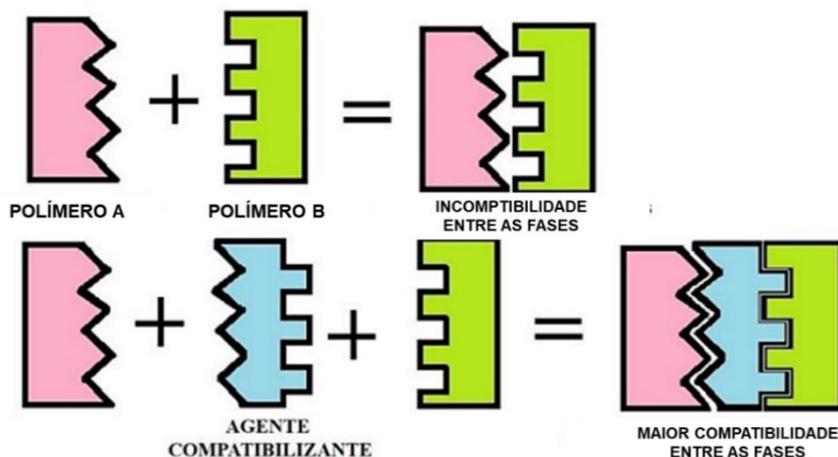
Agentes de compatibilização são agentes redutores de tensão interfacial que atuam como emulsificantes e proporcionam interações polímero-polímero de forma mais eficiente, bem como, também, podem auxiliar na dispersão da mistura e consequentemente estabilizar a morfologia das fases na blenda (Oliveira *et al.*, 2019).

Normalmente esses compatibilizantes podem ser monômeros, polímeros em bloco ou copolímeros. Os compatibilizantes poliméricos quando adicionados a uma blenda aumentam, em geral, o grau de compatibilidade e diminuem a escala de separação de fases na mistura. O desempenho desses polímeros acontece na interface polimérica e por isso eles podem ser considerados como agentes tensoativos poliméricos (Datta; Lohse, 1996; Utracki, 2002).

A Figura 5 ilustra a ação dos agentes de compatibilização na mistura de dois polímeros diferentes.

Neste sentido, o uso de agentes compatibilizantes tem sido empregado com bastante frequência no desenvolvimento de blends nas quais se requirite um melhor desempenho sinérgico dos componentes envolvidos na mistura. O uso do anidrido maleico enxertado (ou grafitizado) em copolímeros como o ABS (LUNA *et al.*, 2022d), o etileno-propileno-dieno (EPDM) (Esmizadeh *et al.*, 2021; Mobini-Dehkordi; Nejabat; Mortazavi, 2023), e estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) (Esmizadeh *et al.*, 2021; González; Eguiazábal; Nazábal, 2009), tem sido bastante difundido na literatura, principalmente em misturas associadas a uma matriz termoplástica, o que se deve ao alcance das propriedades desejadas e de morfologias estáveis.

Figura 5 - Esquema do comportamento de um agente compatibilizante em uma mistura de dois polímeros (A e B).



Fonte: Martins; Santana, (adaptado, 2015).

Carvalho e Siqueira (2016) estudaram o efeito do agente compatibilizante SEBS-g-MA na PA6. As composições foram processadas em um misturador interno tipo Haake pelo método de mistura por fusão. Os resultados mostraram que houve uma efetiva interação interfacial da blenda do SEBS-g-MA com a matriz, resultando em ganhos no alongamento até a ruptura, maiores valores de dureza e maior grau de cristalinidade, bem como os autores concluíram que esses resultados estavam associados a compatibilidade do SEBS-g-MA com a PA6, que resultou em uma blenda parcialmente miscível (Carvalho; Siqueira, 2016).

Attar *et al.* (2022), adicionaram um copolímero de etileno-octeno (EOC) e o mesmo copolímero grafitizado com anidrido maléico (EOC-g-MA) a matriz de PA6. Os autores observaram um aumento no alongamento até a ruptura e o ganho na tenacidade da mistura quando comparada ao polímero puro, principalmente com a adição de elastômero maleado. A combinação de estireno-etileno-butileno-estireno grafitizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA) na mistura de PA6 e de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) proporcionou melhorias na tenacidade da matriz (Oshinski; Keskkula; Paul, 1992).

Braga *et al.* (2012) mostrou que os ganhos nos resultados de resistência mecânica revelaram que a adição do agente interfacial (PP-MA) ao elastômero termoplástico (TPE) melhorou a dispersão das nanocargas (argila organofílica) na matriz de TPE, quando comparada ao sistema TPE/Argila sem a presença do PP-MA.

Esses trabalhos, apresentam a importância do uso dos agentes de compatibilização em nanocompósitos de matriz termoplástica com a presença de

concentradores de tensão, como nanotubos de carbono, argila organofílicas e entre outras cargas.

2.3 Nanocompósitos poliméricos

Na busca por propriedades específicas, as misturas de materiais podem ser potencializadas com nanopartículas de materiais avançados, com o uso de nanocargas em sua composição, possibilitando assim alterações em diversas propriedades: ópticas, elétricas, eletrônicas e mecânicas.

Nanocompósitos podem ser definidos como materiais que apresentam ao menos um de seus componentes com dimensões em escala nanométrica. Geralmente, o componente nanométrico é distribuído e disperso em uma fase denominada de matriz (Ferreira e Rangel, 2009). Os nanocompósitos podem ser constituídos por elementos de diversas naturezas: metálicos, cerâmicos e poliméricos, o que permite inúmeras aplicações (Askeland e Phulé, 2008). Algumas destas aplicações visam reforçar misturas de matrizes poliméricas, que podem ser empregadas em eletro-eletrônicos, na medicina, em aplicações mecânicas e em outros materiais utilizados para nanotecnologia (Griger *et al.* 2022).

As propriedades finais dos nanocompósitos estão diretamente relacionadas à morfologia desses materiais, e a incorporação de cargas pode levar ao desenvolvimento de produtos com alto desempenho. Diversas nanocargas podem ser adicionadas a matriz polimérica, tais como, as argilas organofílicas (Castro *et al.*, 2017; Oliveira *et al.*, 2015, 2017), ferritas (Luna *et al.*, 2022a), óxidos de titânio (Gu *et al.*, 2021; Tangudom *et al.*, 2018) e óxido de grafeno (George *et al.* 2021; Su e Tsai, 2021). E recentemente, muitos estudos tem mostrado a viabilidade de incorporação dos nanotubos de carbono (NTC's) em nanocompósitos poliméricos nas mais diversas aplicações (Esmizadeh *et al.*, 2021; Farzaneh *et al.* 2021; Jaffal *et al.* 2021; Luna *et al.*, 2022c).

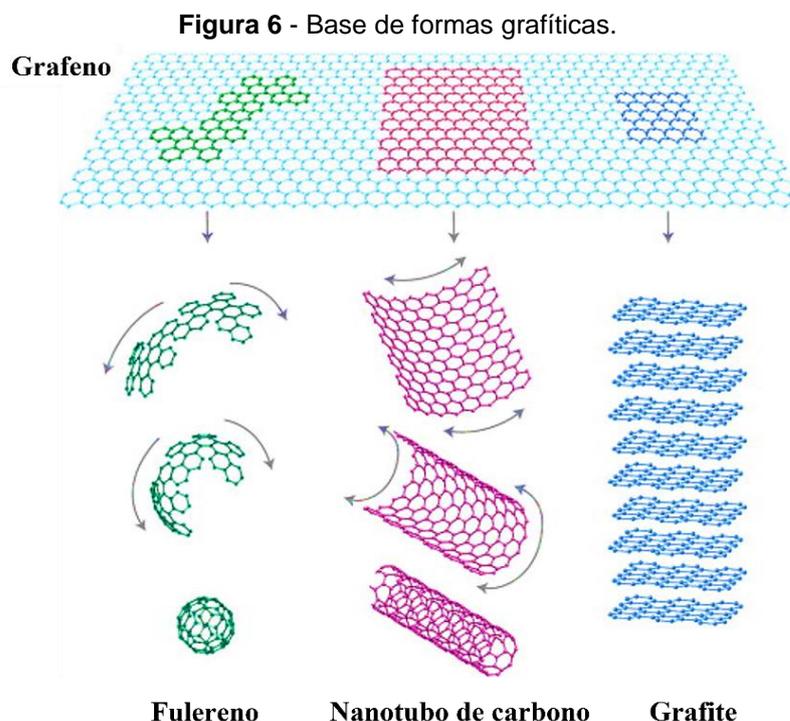
2.3.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC's) são estruturas cilíndricas que possuem diâmetro na ordem de alguns nanômetros e comprimento na ordem de micron. Estas estruturas foram descobertas por Iijima em 1991, através de um processo que

envolveu a pirólise do grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio (Iijima, 1991).

2.3.1.1 Nanotubos de carbono: Estruturas e formação

A sua estrutura atômica, originada do grafeno, é formada pelo enrolamento de uma determinada quantidade de folhas de grafeno empilhadas ao longo de uma dada direção. O grafeno pode ser entendido como uma única folha gráfitica formada apenas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados de forma hexagonal que podem originar diferentes formas de sólidos alotrópicos do carbono, como ilustrado no diagrama da Figura 6 (Neves, 2017).



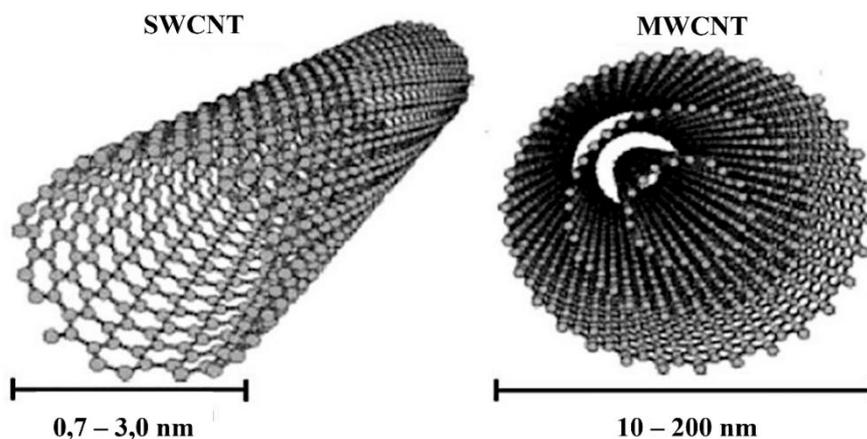
Fonte: Kuila *et al.*, (adaptado, 2012); Neves (adaptado, 2017).

Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono dividem-se em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT's, *single-walled carbon nanotubes*), que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, *multi-walled carbon nanotubes*), que consistem num conjunto de nanotubos concêntricos estabilizados por forças de Van der Waals. A geometria geral

dos nanotubos de carbono é responsável por suas macros propriedades, tais como, a sua natureza semicondutora, sua baixa densidade (1,8–2,0 g/cm³), excelente resistência mecânica (módulo de Young: 1 TPa, limite de escoamento: 20–100 GPa), resistência elétrica (10¹³ A/cm²) e propriedades térmicas (Cha *et al.*, 2016). A Figura 7 ilustra as diferenças estruturais entre vários tipos de nanotubos de carbono conforme ilustrado abaixo.

Quando a formação dos nanotubos é obtida a partir do enrolamento de apenas uma folha de grafeno sobre si, tem-se um nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) com diâmetro entre 0,7 e 3 nm; já quando diversas folhas de grafeno são enroladas sobre si de forma concêntrica, o nanotubo é classificado como de paredes múltipla (MWCNT) com diâmetro entre 10 e 200 nm (Griger *et al.* 2022; Pires *et al.* 2015; Ribeiro *et al.* 2017).

Figura 7 - Representação esquemática de nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT) e nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT).



Fonte: Ribeiro *et al.* (adaptado, 2017).

2.3.1.2 Nanotubos de carbono: Características e defeitos

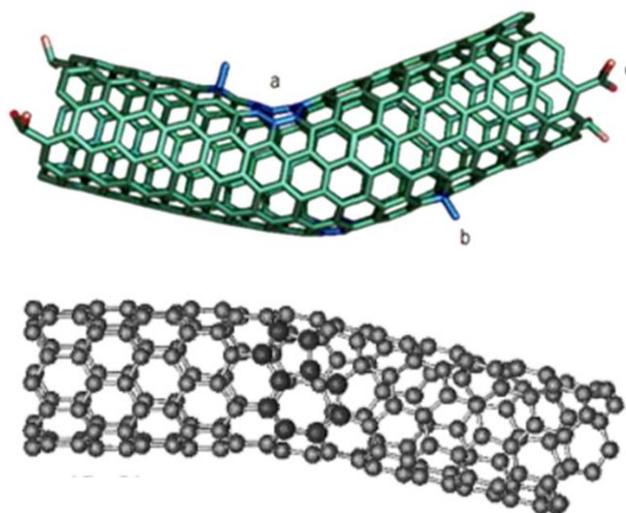
As características dos nanotubos de SWCNT e MWCNT diferem quanto a algumas propriedades. Os SWCNTs são flexíveis, de larguras menores e com estruturas curvas em vez de retas. Enquanto os MWCNTs são estruturas resistentes e rígidas, em forma de haste. Devido às estruturas tubulares e a presença ligações das covalentes (C-C), os MWCNTs exibem propriedades físicas e químicas fascinantes, como alta resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica muito boa ($\sim 3000 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, comparável ao diamante), elevada área superficial,

estabilidade química e ambiental e características ópticas distintas (Kotzabasakl *et al.*, 2021).

E mesmo os menores nanotubos de carbono têm a força de vários GPa, e isso se deve à sua elevada área superficial, excelente estabilidade química e rica estrutura poliaromática (Takakura *et al.*, 2019). Essas características únicas dos MWCNTs lhe conferem grande potencial em várias aplicações, que vão desde a biotecnologia (engenharia de tecidos, sensores e carregadores de fármacos) (Sharma *et al.*, 2016) à eletrônica (produção e armazenamento de energia e circuitos flexíveis) (Park *et al.* 2013; Venkataraman *et al.*, 2019).

Embora os nanotubos apresentem propriedades físico-químicas excepcionais, geralmente, suas extremidades são seladas e que implica na introdução de arranjos defeituosos (presença de estruturas pentagonais). A Figura 8 mostra que os nanotubos podem apresentar defeitos nas extremidades ou na parede lateral.

Figura 8 - Defeitos na formação dos nanotubos de carbono.



Fonte: Charlier, (2002); Mango e Mamani, (2018).

A origem desses defeitos pode ser: (a) a presença de anéis pentagonais ou hexagonais que provocam curvaturas em sua estrutura; (b) a existência de átomos de carbono com hibridização sp^3 , como também acontece com o grafite; ou (c) a incorporação de grupos funcionais gerados na purificação sob condições fortemente oxidantes (c) (Zarbin e Oliveira, 2013).

Esses defeitos podem afetar suas propriedades finais quando aplicados a matrizes dos nanocompósitos, mas uma alternativa bastante satisfatória no mundo científico é a realização de modificações químicas nas regiões defeituosas. O que

favorece, novas funcionalidades ao material (Wepasnick *et al.*, 2011; Zarbin e Oliveira, 2013).

2.3.1.3 Nanotubos de carbono: Localização das cargas

A incorporação de nanocargas, de origem modificada ou não modificada, em misturas poliméricas, podem atuar como compatibilizantes em misturas imiscíveis, levando ao desenvolvimento de nanocompósitos de alto desempenho. A área superficial e a proporção dessas nanocargas têm muita importância na estabilização morfológica das blendas imiscíveis, pois podem efetivamente reduzir o tamanho do domínio das fases dispersas, favorecendo a boa dispersão na mistura. A principal estratégia da compatibilização de blendas poliméricas com nanocargas podem ser explicada com base na localização seletiva da carga, que envolve dois cenários (Adaptado de Ajitha *et al.* 2020).

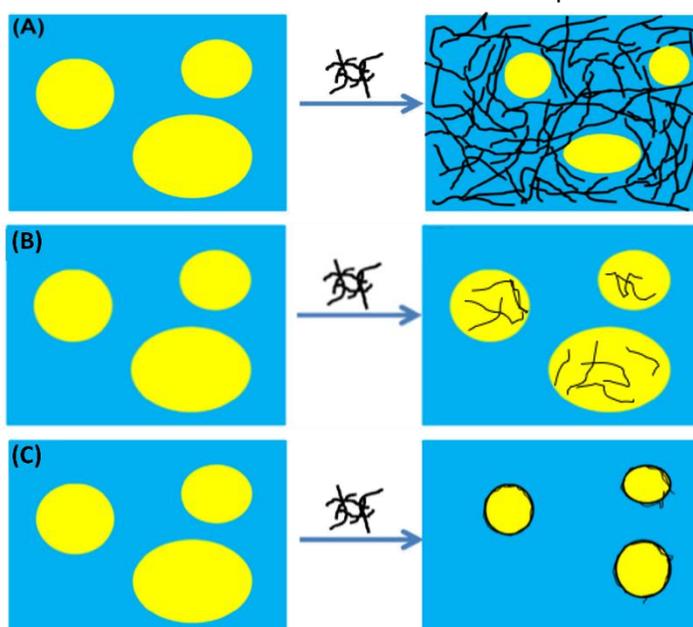
- I. Se as nanocargas estiverem localizadas em qualquer uma das fases da mistura imiscível, podem formar uma rede percolada, e isso resultará no aumento da viscosidade da matriz e restringirá o engrossamento dos domínios dispersos, Figura 9 (a e b).
- II. O outro cenário é a localização da nanocargas na interface. Neste caso, a redução da coalescência ocorre pelo aprisionamento das nanocargas na interface. Portanto, a morfologia é estabilizada pelo bloqueio de nanocargas na interface devido à localização seletiva destas na interface, Figura 9 (c).

O primeiro cenário pode ser visto na literatura no trabalho de LUNA *et al.* (2022c), os quais sugeriram que os nanocompósitos Nylon 6/ABS/ABS-g-MA/MWCNT apresentaram morfologias refinadas devido à migração preferencial do MWCNT para a fase Nylon 6, contribuindo para a manutenção de boas propriedades mecânicas.

Em outro trabalho, LUNA *et al.* (2022b) observaram que os dois cenários poderiam acontecer simultaneamente, sugerindo uma representação hipotética da localização dos nanotubos de carbono funcionalizado (MWCNTf) na mistura PA6/ABS/ABS-MA através dos resultados morfológicos. Onde aparentemente, os nanotubos mostraram uma tendência para localização preferencial na matriz PA6. No entanto, o processo de funcionalização (MWCNTf) contribuiu para uma dispersão

híbrida na PA6 e na fase dispersa ABS/ABS-MA, devido a possibilidade de alguns nanotubos migrarem também para a fase ABS/ABS-MA. Esse comportamento se deve a estrutura do compatibilizante ABS-MA, ou seja, o grupo anidrido maleico enxertado que aumentam a polaridade atraindo os nanotubos de carbono funcionalizados (MWCNTf), indicando o maior nível de interação entre as fases. E como resultado, há uma redução significativa do tamanho da fase dispersa do ABS, que é importante para as propriedades mecânicas (especialmente a resistência ao impacto), pois aumenta a área interfacial e melhora a dissipação de energia.

Figura 9 - Representação esquemática mostrando as duas principais estratégias de localização seletiva dos nanotubos distribuído na blenda polimérica.



Fonte: Adaptado de Ajitha, et al. (2020).

Alguns estudos da literatura mostram o uso dos nanotubos de carbono em matrizes poliméricas como requisito para a melhoria de diversas propriedades, com isso a seção seguinte abordará alguns estudos já apresentados na literatura.

2.4 Obtenção de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono

Neste tópico, foi realizada uma revisão sistemática da literatura visando elucidar os tipos de processos, composições, propriedades, caracterizações e aplicações de nanocompósitos com nanotubos de carbono em matrizes poliméricas.

Ribeiro; Botelho e Costa (2014), obtiveram nanocompósitos com nanotubos de carbono de parede múltiplas dispersos em uma matriz polimérica de polisulfeto de

fenileno (PPS), indicando que a dispersão do nanoreforço na matriz foi relativamente homogênea, mas para as amostras com alto teor de MWCNT (4,0%) a presença de aglomerados é facilmente identificada. O aumento da razão de aspecto dos MWCNT's é responsável também pelo aumento da viscosidade do sistema quando o reforço é misturado ao polímero fundido, dificultando a dispersão dos MWCNT's no PPS.

MI *et al.* (2014), abordaram a influência energética da mistura relacionada com a morfologia e propriedades do nanocompósito de PA6/HDPE/MWCNT, através do processo de transferência de carga para a fase dispersa. As misturas foram preparadas por um reômetro de torque do tipo Haake, onde os nanotubos foram previamente dispersos no HDPE e após o torque se estabilizar, a PA6 foi adicionada. Os resultados de microscopia, mostraram o possível deslocamento dos nanotubos dispersos no HDPE para a PA6, favorecido pelo aumento de energia em 6 estágios de avaliação. Os autores apresentaram hipóteses de transferência de carga: (i) no primeiro, os nanotubos se difundem na fase de HDPE por movimentos brownianos; (ii) após a difusão, os nanotubos na interface do HDPE entram contato com a fase de PA6; e por fim, os nanotubos são removidos da HDPE e entram na fase de PA6.

Faghihi *et al.* (2015) estudaram o comportamento da poliamida 6 de alta e baixo peso molecular com nanocargas de carbono (teores de 0,25; 0,5; 1 e 2% em peso) dispersos nesta matriz, processados em um misturador interno por fusão a 225 °C e 140 rpm. Em seguida foram secas, trituradas e moldadas por injeção para obtenção de corpos de prova. Os resultados revelaram limiares de percolação diretamente relacionados com as concentrações dos nanotubos dispersos na matriz, através de ensaios reológicos, mecânicos e elétricos e da morfologia. Também se observou uma influência direta da dispersão das cargas na resistência mecânica, assim como também, no comportamento reológico relacionados com o peso molecular da matriz.

O estudo de Cha *et al.* (2016) apresentaram resultados interessantes sobre nanocompósitos de matriz epóxi com nanotubos de carbono (MWCNT) não funcionalizados e funcionalizados com poliestireno sulfonato (PSS) e poli(4-aminoestireno) (PAS). Os nanocompósitos foram obtidos através da matriz epóxi com PAS-CNT's, em diferentes concentrações (0,5; 1; 2; 3 e 5% em peso), enquanto o PSS-CNT's e o MWCNT sem funcionalização foram de 1% em peso. Os resultados morfológicos apresentaram uma região de melhor dispersão dos nanotubos funcionalizados quando comparado aos não funcionalizados, já que a modificação química com PSS e PAS inibem a aglomeração dos nanotubos, enquanto a matriz

epóxi com os nanotubos não funcionalizados favorecem a aglomeração. Esse comportamento impactou diretamente nos resultados mecânicos, nos quais os nanocompósitos com cargas de CNT's com PSS e PAS apresentaram resultados de resistência mecânica superiores. Além do mais, a PAS-CNT's quando comparada a PSS apresentam resultados superiores das propriedades mecânicas à dispersão eficaz dos CNT's na matriz epóxi, bem como o aumento da interação interfacial entre o PAS e o epóxi.

Kausar (2020) mostrou que nanocompósitos com nanotubos de carbono foram projetados usando epóxi, poliuretano, polimetacrilato de metila e borrachas visando a eficiência de autocura. O desempenho dos nanocompósitos poliméricos apresentaram grande influência na modificação da matriz, na funcionalidade dos nanotubos de carbono, na estratégia de processamento e na interação/compatibilidade entre a matriz e a nanocargas. Os nanotubos de carbono modificados melhoraram as interações interfaciais com a matriz polimérica, proporcionando a compatibilidade das fases.

Zubkiewicz *et al.*, (2020) estudaram nanocompósitos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), nanotubos de haloisita (HNTs) e a mistura de ambos, adicionados em uma matriz de EVA (etileno vinil acetato). No trabalho, foram utilizadas as frações de 2, 4, 6 e 8% em peso do MWCNTs e da HNTs e a mistura de ambos (sistema híbrido). Foram processados em extrusora de dupla rosca contra-rotativas e em seguida foram secas e moldadas por injeção. Os nanocompósitos foram avaliados quanto a morfologia, as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. As imagens do MEV revelaram a presença da boa dispersão em ambas as cargas na matriz. A resistência à tração dos nanocompósitos aumentou com o aumento da concentração dos nanotubos de carbono, e os nanocompósitos de haloisita se destacaram com o aumento da tensão de ruptura. O efeito sinérgico das nanocargas favoreceu o ganho na resistência cíclica com o alongamento em 100% e 200%. Além disso, os nanocompósitos a base dos MWCNTs melhora significativamente a condutividade elétrica da matriz quando comparado aos da HNTs.

Farzaneh *et al.* (2021) desenvolveram nanocompósitos de matriz de poliuretano (TPU) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas com diferentes teores percentuais (0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 e 1.0%) em peso, processados através do método de fusão por misturador interno. A avaliação do grau de separação de fases (DPS) revelou um aumento proporcional ao teor de nanopartículas de 0% até 0,4%,

já de 0,6% a 1%, houve a redução dessa separação, que segundo o autor pode ter sido resultante de um elevado número de nanopartículas concentradas na matriz, dificultando a mobilidade da cadeia polimérica. Esse comportamento, também foi visto na análise térmica, que revelou o aumento da temperatura de fusão até de 0,0-0,4%, proporcionada pela maior separação de fases, bem como, pela redução da temperatura de fusão acima de 0,6%-1%. Em geral, a adição das nanopartículas em relação ao TPU favoreceu o aumento do módulo de armazenamento devido não só ao módulo mais elevado das nanopartículas em relação ao polímero, mas também às interações das nanopartículas com as cadeias poliméricas. O incremento de MWCNT, mesmo em baixa concentração (0,2%), proporcionou a condutividade elétrica, tornando-se mais perceptível à medida que a carga de MWCNT aumentava.

Esmizadeh *et al.* (2021), produziram nanocompósitos com matriz de PA6 de alta e baixa densidade combinada com a borracha etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico (EDPM-g-MA) em duas concentrações (10 e 20%), e com 1,5% de concentração de MWCNT. A mistura com o EDPM-g-MA, aumentou a tenacidade da PA6 proporcionalmente com a adição do modificador de impacto, o que foi atribuído a natureza elástica do EDPM-g-MA, bem como foi observado que o incremento dos MWCNT's proporcionou uma melhoria nos valores do módulo de elasticidade, decorrente da sua ação nucleante. Os nanocompósito com PA6 de alto peso molecular mantiveram a ductilidade em níveis razoáveis. No entanto, a introdução de uma pequena concentração dos nanotubos reduziu a ductilidade dos nanocompósitos com a matriz de PA6 de baixo peso molecular, que foi atribuído à aglomeração dos MWCNT's na fase matriz.

Nunes *et al.*, (2021), estudaram os polímeros puros, blenda e nanocompósitos com grafeno e nanotubos de carbono. Foi relatado que houve deslocamentos das bandas D e G em quase todos os nanocompósitos avaliados. A mudança para números de onda mais elevados indicou a formação de interações não covalentes entre as matrizes poliméricas e as nanopartículas. Também foi obtido a razão entre as intensidades da banda D e da banda G (I_D/I_G), com razões mais elevadas para os nanotubos de carbono (0,989) e valores menores para o grafeno (0,549). O comportamento se manteve para os nanocompósitos com as cargas citadas, indicando que a presença das cargas de óxido de grafeno, proporcionou baixa quantidade de defeitos e manutenção da qualidade estrutural das nanopartículas, mesmo após o processo de extrusão.

Afsarimanesh et al. (2022), apresentaram uma revisão do desenvolvimento de nanogeradores flexíveis a base de nanotubos de carbono (NTCs) aplicados na coleta de energia. Foi apresentado o mecanismo de funcionamento dos nanogeradores e a formação dos nanocompósitos poliméricos a base desses nanotubos de carbono. Embora, ainda exista lacunas no cenário atual, como baixa solubilidade dos NTC's em meios aquosos, baixa padronização dos sensores a base dos nanocompósitos poliméricos (a cada fabricação uma característica diferente) e a inclusão de outros nanomateriais para melhorar a qualidade do dispositivo, já que em certos casos, quando dois ou mais materiais são combinados para formar protótipos de detecção, há uma grande chance de que os atributos de cada um dos nanomateriais sejam suprimidos, dificultando a escolha dos elementos a serem formados com os NTC's.

Nota-se que apesar do interesse no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono, ainda se têm a necessidade de investigações sobre o assunto, uma vez que não foram encontrados estudos com a mistura de PA6/SEBS-g-MA (80/20 em massa) com nanotubos de carbono não funcionalizados (MWCNT), visando avaliar sua reologia, morfologia, comportamento térmico e mecânico. Diante disso, esse trabalho se propõe a estudar o potencial destes nanocompósitos, considerando a metodologia e investigações já expostos na literatura e prospectando aplicações futuras, tais como, blindagem eletromagnéticas, embalagens antiestáticas, pinturas eletrostáticas e entre outras.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentado o procedimento experimental adotado no trabalho. Inicialmente, foi apresentada uma descrição dos materiais utilizados para as misturas. A seguir, foram descritos os procedimentos utilizados para obtenção das blendas e nanocompósitos. E por último, foram descritas as caracterizações empregadas para análise estrutural, morfológica, térmica e mecânica dos sistemas estudados.

3.1 Materiais

A matriz polimérica utilizada foi a Poliamida 6 (PA6), de nome comercial B300[®], densidade 1,13 g/cm³ e índice de fluidez (IF) = 2,9 g/10 min (235 °C/2,16kg) adquirida em pellets pela empresa ThaThi polímeros.

O copolímero em bloco estireno-(etileno-butileno)-estireno grafitizado com anidrido maléico – (SEBS-g-MA) foi doado pelo Kraton Polymers, nome comercial, Kraton FG 1901G[®], com conteúdo de 30% de estireno, 1,4 – 2,0% de anidrido maléico inserido nos blocos do etileno-butileno, IF = 22 g/10 min (230°C/ 5Kg).

Os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) utilizados como nanocargas, foram fornecidos pela Advanced 2D Materials CO, diâmetro externo de 8-15 nm e comprimento de 3-12 µm, com grau de pureza > 95%.

As fichas técnicas dos polímeros encontram-se nos ANEXOS A e B.

3.2 Métodos de obtenção dos nanocompósitos

As composições de PA6, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos de PA6/SEBS-g-MA/ MWCNT utilizadas estão apresentadas na Tabela 1.

As definições das concentrações das misturas foram desenvolvidas a partir de um levantamento bibliográfico, baseado nos limites de dispersão dos componentes e considerando também um balanço entre as propriedades elétricas, reológicas e mecânicas; além dos estudos do nosso grupo de pesquisa que vem trabalhando com nanocompósitos poliméricos nas mais variadas composições (Morais *et al.*, 2022; Krause; Kroschwald; Pötschke, 2019; Luna *et al.*, 2022d, 2022a, 2022b; Morais *et al.*, 2019).

A blenda PA6/SEBS (80/20) já vem sendo estudada, como visto na literatura, com o objetivo de ganhos das propriedades mecânicas, por isso, continuamos utilizando a concentração citada. Concentrações acima de 1,0 pcr dos nanotubos não foram testados no misturador interno, pois, acima deste teor os concentrados estavam extremamente difíceis de serem extraídos no equipamento durante o processo.

Tabela 1 - Composição da blenda e dos nanocompósitos

Composições	PA6 (%)	SEBS-g-MA (%)	MWCNT (%pcr)
PA6 (100/0/0)	100,0	0,0	0,0
PA6/SEBS-g-MA (80/20/0)	80,0	20,0	0,0
PA6/SEBS-g-MA/ MWCNT (80/20/0,5)	80,0	20,0	0,5
PA6/SEBS-g-MA MWCNT (80/20/1,0)	80,0	20,0	1,0

Fonte: A autora (2022).

Antes do processamento, a PA6 e o SEBS-g-MA foram secos em estufa de ar circulante a 60°C por 24h, após esse tempo, os polímeros foram secos em estufa a vácuo a 80°C por 24h. Foram feitos concentrados de PA6 e nanotubos em um misturador interno Thermo Scientific Haake Rheomix 3000, com capacidade de 310 cm³, a uma temperatura de 220°C usando rotores do tipo roller, com velocidade de 60 rpm pertencente a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

As misturas foram processadas por 10 min em atmosfera de ar usando um misturador interno massa “m” por batelada foi determinada pelo fator de preenchimento “f” (a fração do volume livre ocupado pelo material), considerando uma fração de 0,7 (Canedo; Alves, 2015) e foram correlacionados conforme Equação (3).

$$m = \rho \cdot f \cdot V_F \quad (3)$$

Onde, ρ é a densidade do material e V_F é o volume livre da câmara de processamento. Sendo adotado: $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$ (PA6); $f = 0,7$ e $V_f = 310\text{cm}^3$ (Capacidade do misturador). O APÊNDICE A apresenta os valores da massa para cada batelada.

Os concentrados obtidos no misturador interno foram triturados em um moinho de facas e processadas em uma extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante

Copperion ZSK18K (D = 18 mm e L/D = 40), pertencente a UFCG, com elementos de mistura dispersivos e distributivos, ilustrada na Figura 10 e Quadro 1.



Fonte: Silva *et al.* (2023)

Quadro 1 - Elementos de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Copperion ZSK 18K.

(1) Elementos de transporte com passo largo e curto.	(2) Elementos de Malaxagem (distribuição e dispersão) com discos largos e estreitos.	(3, 5, 7, 9) Elementos de transporte.
(4) Elementos de Malaxagem (distribuição e dispersão) com discos largos.	(6) Elementos de Malaxagem (mistura e transporte) com discos estreitos.	(8) Elementos de turbina (dispersão).

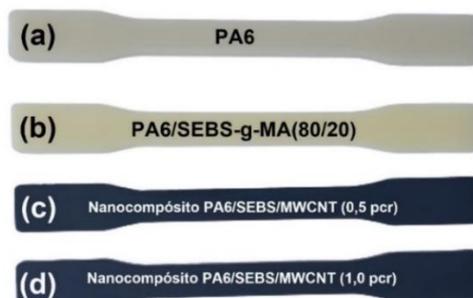
Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2023)

O perfil de temperatura utilizado na extrusora foi de 200 a 230°C, com velocidade da rosca a 250 rpm e taxa de alimentação de 3kg/h, após a extrusão, o material foi granulado e seco a 80°C, em estufa a vácuo durante 48h. Posteriormente, as misturas foram moldadas por injeção em uma injetora Arburg Allrounder 207C Golden Edition, sendo obtidos corpos de prova de impacto, tração e HDT de acordo com as normas (ASTM D256-10, 2018; ASTM D638-22, 2022; ASTM D648-18, 2018). As condições de moldagem por injeção de todos os corpos de prova foram mantidas constante durante todo o processamento. Os parâmetros aplicados foram: pressão de injeção = 1200 bar; perfil de temperatura = 230, 240, 240, 240 e 245°C; temperatura do molde = 50°C; tempo de resfriamento no molde = 25 s; pressão de recalque = 1000 bar (Luna *et al.*, 2022b, Luna *et al.*, 2022a).

A Figura 11 apresenta as fotografias dos corpos de prova obtidos para os ensaios de tração através de moldagem por injeção para: a poliamida 6 (PA6), a blen-

da PA6/SEBS-g-MA (80/20) e os nanocompósitos com 0,5 e 1,0 pcr de MWCNT.

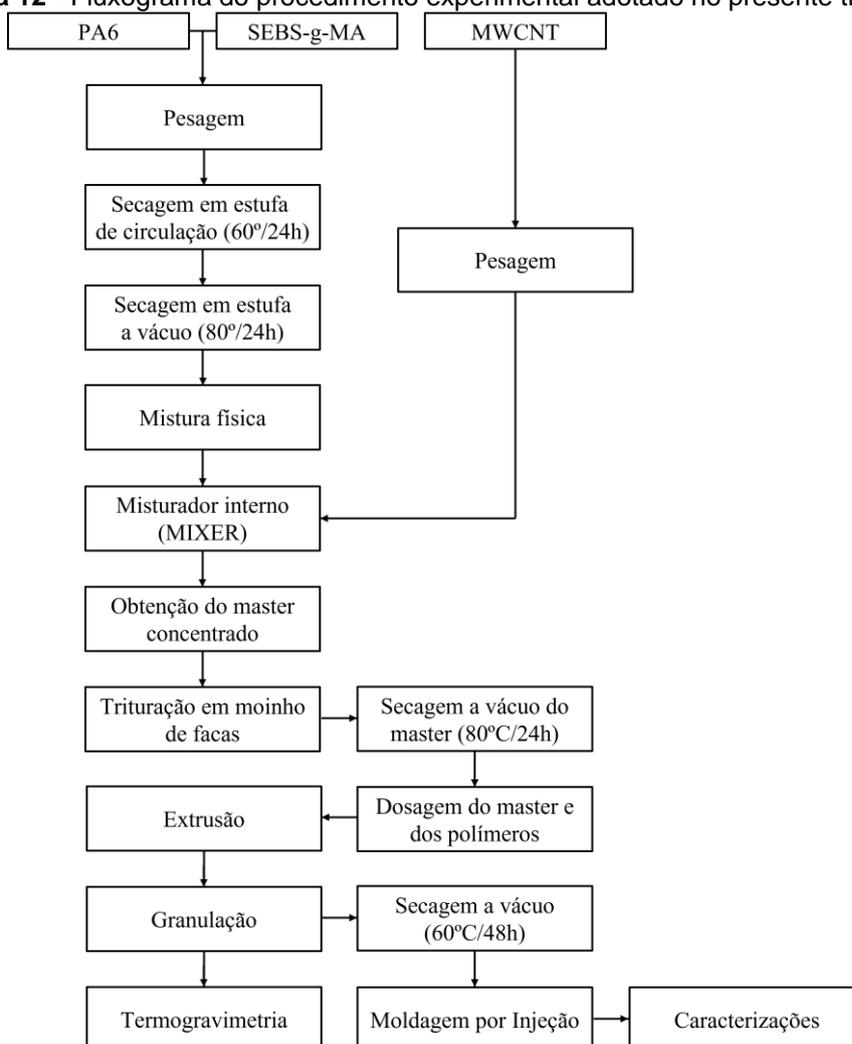
Figura 11 - Fotografia dos corpos de prova de tração para (a) PA6 pura, (b) PA6/SEBS-g-MA (80/20), (c) nanocompósitos com 0,5 pcr de MWCNT e (d) nanocompósitos com 1,0 pcr de MWCNT.



Fonte: A autora (2023).

A Figura 12 apresenta um fluxograma do procedimento experimental adotado no trabalho, a qual foi detalhado acima.

Figura 12 - Fluxograma do procedimento experimental adotado no presente trabalho.



Fonte: A autora (2022).

3.3 Técnicas de caracterizações

3.3.1 Análise de Reometria de Torque

Visando avaliar as propriedades reológicas, os nanocompósitos foram processados em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque HAAKE Rheomix 3000, mostrado na Figura 13, em parceria com o laboratório de caracterização de materiais – LCM da UFCG. Utilizou-se no equipamento rotores do tipo roller, operando a uma velocidade de 60 rpm, por 10min a uma temperatura de 220°C, sob atmosfera de ar. Os cálculos das bateladas estão descritos no APÊNDICE A.

Figura 13 - Reômetro de torque.



Fonte: A autora (2022).

3.3.2 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC):

As amostras foram analisadas em um equipamento DSC 1 STAR® System da Mettler Toledo. O ensaio foi realizado partindo-se de 25 °C a 260 °C, com resfriamento até 25 °C, com isoterma em 260°C por 3 minutos, submetendo as amostras a um segundo aquecimento até 260 °C, visando com isso apagar o histórico térmico anterior. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL/min. O grau de cristalinidade (X_c) foi determinado conforme a seguinte Equação (4):

$$X_c (\%) = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,100\%} \cdot W_{PA6}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

Onde, X_c é o grau de cristalinidade; ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra; W_{PA6} é a fração mássica da PA6 na blenda; $\Delta H_{f,100\%}$ é a entalpia de fusão do polímero de referência 100% cristalino, sendo $\Delta H_{f,100\% (PA6)} = 190,8 \text{ J/g}$ (Luna *et al.*, 2022a; Myalski; Godzierz; Olesik, 2020). O X_c da blenda e dos nanocompósitos foi normalizado em relação à PA6, considerando a fração mássica desta nas blendas (80%).

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram realizadas no difratômetro XRD-7000, Shimadzu, utilizando radiação Cu-K α do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura entre 5 a 80 $^\circ$ e velocidade de varredura de 2 $^\circ$ /min, pertencente a Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM)/UFPE.

A caracterização das amostras por DRX foi realizada em filmes prensados por compressão a quente a 220 $^\circ$, por 2 toneladas a 90 segundos, a partir das misturas extrusadas.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade por meio dos picos cristalinos e banda amorfa na faixa correspondente de ângulos 2θ , foi utilizado Equação (5).

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \left(\frac{I_c}{I_c + I_a} \right) \times 100\% \quad (5)$$

Onde I_c e I_a são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e da banda amorfa, respectivamente. Sendo, I_c a área sob os picos cristalinos e I_a a área correspondente do halo amorfo.

3.3.4 Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 500 MF de marca EMIC, pertencente a INTM/UFPE. Os ensaios foram conduzidos a uma velocidade de 50,0 mm/min, com carga de 200kgf, a temperatura ambiente em corpos de prova injetados conforme a norma ASTM D638-22, (2022).

Os valores foram obtidos a partir da média de dez corpos de prova ensaiados. Todos os corpos de prova foram ensaiados após 8 dias da moldagem por injeção. Os gráficos de tensão *versus* deformação obtidos do ensaio estão apresentados no APÊNDICE D.

3.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho e verificar possíveis interações químicas, as amostras foram caracterizadas em um Espectrômetro Spectrum 4600, Jasco, usando o Software Spectra Manager, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas no Departamento de Energia Nuclear na Universidade Federal de Pernambuco (LPN/DEN/UFPE)

Os ensaios foram realizados em filmes prensados por compressão a quente a 220°, por 2 toneladas a 90 segundos, a partir das misturas extrusadas.

3.3.6 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada em um espectrofotômetro RENISHAW, com o microscópio Raman acoplado ao equipamento (modelo InVia), utilizando um laser de 532 nm e na faixa espectral de 250 até 2500 cm^{-1} , pertencente a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas em um equipamento MEV TESCAN MIRA3 – software Mira TC, pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM/UFPE), sob alto vácuo, sob a superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de fratura por impacto. As superfícies de fratura foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa.

3.3.8 Resistência ao impacto IZOD

O ensaio de resistência ao impacto Izod foi realizado em corpos de prova entalhados a temperatura ambiente, utilizando um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 4 J, pertencente à UFCG, de acordo com a norma ASTM D 256-10 (ASTM D256-10, 2018).

Os corpos de prova foram acondicionados e ensaiados após 8 dias da moldagem por injeção. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova.

3.3.9 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi realizada conforme a norma ASTM D 648-18 (ASTM D648-18, 2018) em um equipamento Ceast, model HDT 6 VICAT com tensão de 1,82 MPa e taxa de aquecimento de 120 °C/h, utilizando o óleo de silicone como meio de imersão, pertencente a UFCG. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Os ensaios foram conduzidos em 6 corpos de prova injetados.

3.3.10 Termogravimetria (TG)

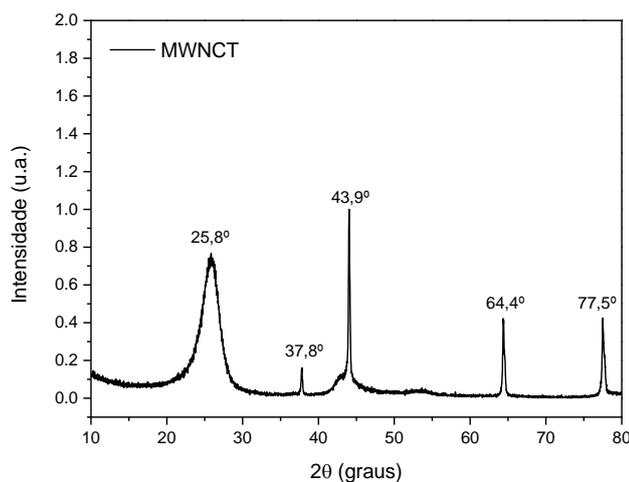
As análises foram conduzidas na PA6 pura, na blenda e dos nanocompósitos em um equipamento TG da TA Instruments SDT Q600 V20.9 Build 20, pertencente a UFCG, empregando cerca de 6 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 100 mL/min, partindo-se da temperatura ambiente até 600°C, sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas após extrusão dos materiais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 14 mostra o difratograma dos nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT). Nota-se a presença de uma banda intensa em torno de $2\theta = 25,8^\circ$, característica dos MWCNT, equivalente à reflexão dos planos (d002) de materiais grafíticos, concordando com (LUNA *et al.*, 2022b). Também é possível observar, a presença de quatro picos estreitos em torno de $2\theta = 37,8; 43,9; 64,4$ e $77,5^\circ$, sendo o segundo ($43,9^\circ$) o mais intenso entre o grupo. Este pico é atribuído aos planos (d100) e (d101), característicos da estrutura turbostrática (planos de carbono, que se assemelha a fitas entrelaçadas) de materiais a base de carbono (Ferrari e Rezende, 1998).

Figura 14 - Difratograma de raios X do nanotubos de carbono não funcionalizado (MWNCT).



Fonte: A autora (2023).

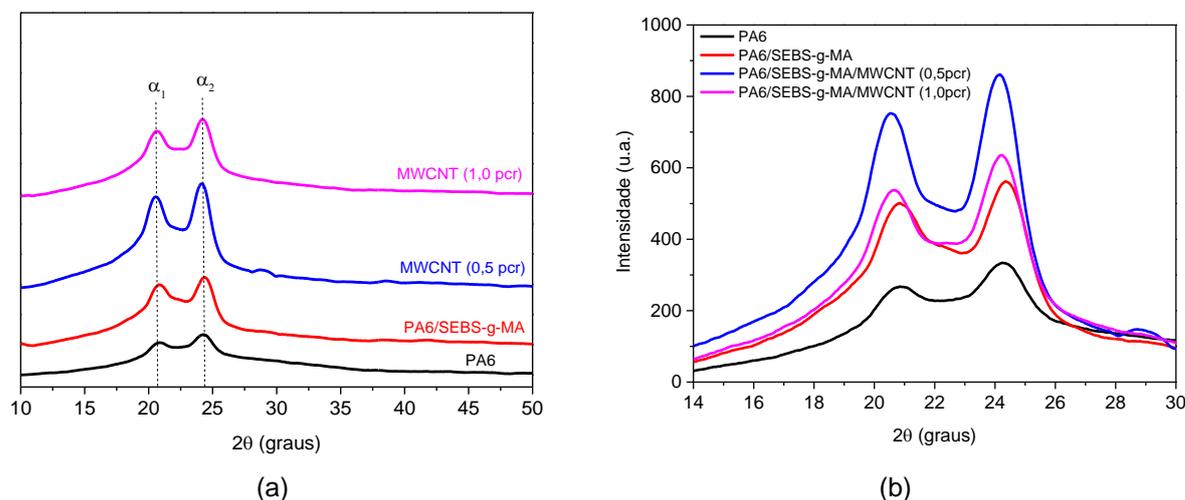
A Figura 15 apresenta os difratogramas da PA6 pura, da blenda PA6/SEBS-g-MA e dos nanocompósitos com 0,5 e 1,0 pcr de nanotubos de carbono.

Observa-se a presença de dois picos a 20° e 24° , para todas as composições, o que é atribuído à formação da fase cristalina característica das poliamidas, denominadas fases α_1 e α_2 , relacionada à planos de difração de cristal (d100) e (d002)/(d202), respectivamente, resultados esses que corroboram com o trabalho de Medeiros *et al.* (2017).

Verifica-se que o comportamento das curvas apresenta um aumento dos picos α_1 e α_2 , com a adição do SEBS-g-MA e dos nanotubos de carbono, que pode ser

favorecido pela dificuldade do movimento das cadeias da PA6 pelas partículas elastoméricas do SEBS ou pelo efeito nucleante dos nanotubos, favorecendo um aumento na cristalinidade da poliamida 6.

Figura 15 - Difrátogramas de raios X da PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA (80/20) e dos nanocompósito de MWCNT: (a) com varredura de 2θ de 10 à 50; (b) região de ampliação.



Fonte: A autora (2023).

O teor do grau de cristalinidade das amostras é expresso na Tabela 2. A cristalinidades dos picos foram obtidas através da razão entre a área dos picos cristalinos e o total das curvas extraídas através do DRX.

Tabela 2 - Grau de cristalinidade calculados através do DRX da PA6, da blenda e dos nanocompósitos.

Composições	PA6	PA6/SEBS	PA6/SEBS/ MWCNT (0,5 pcr)	PA6/SEBS/ MWCNT (1,0 pcr)
Crist. (%)	30,1	34,6	33,5	31,7

Fonte: A autora (2023).

A Poliamida 6 pura apresentou um teor de cristalinidade em torno de 30,1%, valor esse comumente encontrado na literatura, já que o polímero apresenta um comportamento semicristalino (Faghihi; Shojaei; Bagheri, 2015; Kazemi *et al.*, 2019; Lin *et al.*, 2020; Rwei; Ranganathan; Lee, 2019). Observa-se que a adição do SEBS-g-MA na matriz de PA6 favoreceu o aumento do grau de cristalinidade. Comportamento também visto no estudo de Wu; Xu; Zhou, (2010), os quais revelaram um aumento do grau de cristalinidade da blenda PA6/SEBS (60/40) em relação a PA6

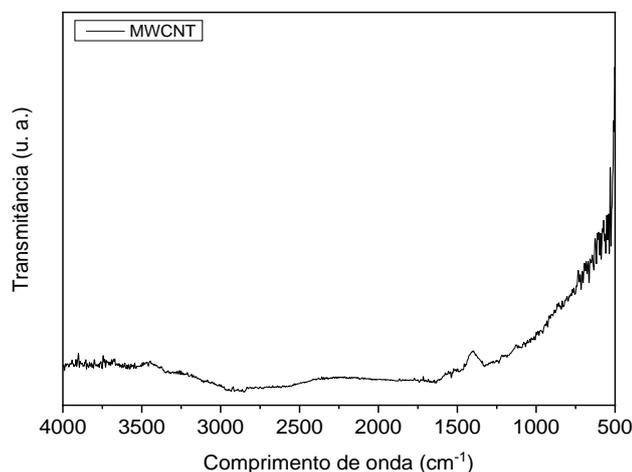
pura, processada via moldagem por injeção, através do cálculo de cristalinidade por Espalhamento de raios X a grande ângulos (*Wide angle X ray scattering, WAXS*).

Entretanto, à medida que os nanotubos de carbono de parede múltiplas são adicionados na blenda de PA6/SEBS-g-MA há uma tendência da redução do grau de cristalinidade, corroborando com os resultados de Esmizadeh *et al.* (2018) nos quais o grau de cristalinidade (X_c) apresentou uma redução com a adição de 1,5% em peso de MWCNT, sendo essa diminuição atribuída à interação entre os MWCNT e a matriz polimérica, que reduz a mobilidade dos segmentos das cadeias de PA6, afetando a cristalização da matriz pelo mecanismo de retardo de crescimento de cristais.

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figura 16 e a Figura 17 apresentam, respectivamente, os espectros dos nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT); e espectros da PA6 pura, da blenda PA6/SEBS-g-MA e dos nanocompósitos.

Figura 16 - Espectro de FTIR dos nanotubos de carbono (MWCNT).



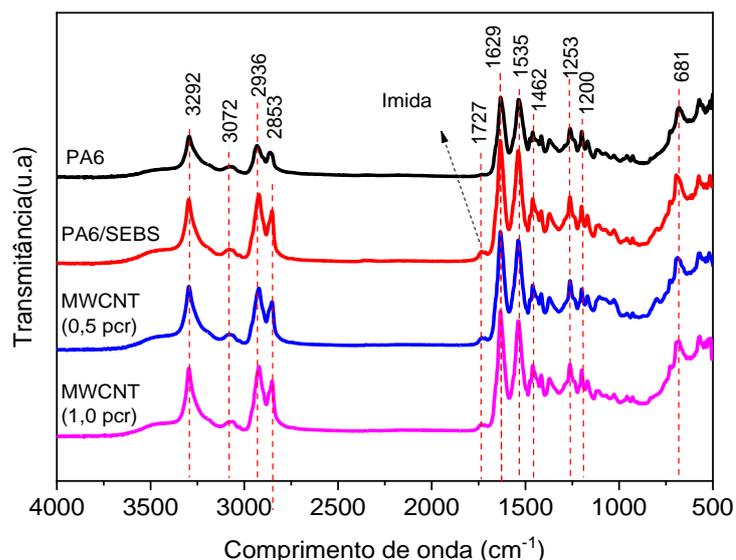
Fonte: A autora (2023).

O espectro dos nanotubos de carbono, Figura 16, mostrou a ausência de bandas predominantes, concordando com os resultados vistos no trabalho de Chowdhry *et al.*, (2019) e Velmurugan *et al.*, (2020), indicando ausência de contaminações externas durante a síntese da nanocargas, apresentando apenas um pequeno pico em 1404

cm^{-1} , o que indica a vibração do grupo $-\text{CH}$, no entanto, não compromete a pureza dos nanotubos.

Os espectros da PA6, da blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier para a PA6 pura, a blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com MWCNT.



Fonte: A autora (2023).

As bandas em 1535 e 1629 cm^{-1} referem-se às vibrações dos grupos amida, especificamente das ligações C-N e C=O . Picos em 3292 e 3072 cm^{-1} foram observados devido ao alongamento dos grupos N-H , enquanto as bandas em 2936 e 2853 cm^{-1} , referem-se ao alongamento de CH_2 na região amorfa e cristalina da PA6, respectivamente. As bandas detectadas em 1462 e 1200 cm^{-1} são atribuídas à vibração de grupos CH_2 adjacentes a N-H e C=O , sugerindo a formação da fase α monoclinica predominante na estrutura desses materiais, resultados também observados por Alatawi *et al.* (2020), Rwei *et al.* (2019) e Yan *et al.* (2022).

O surgimento de uma banda em torno de 1727 cm^{-1} indica a formação da ligação imida, corroborando com Phan; Denicola; Schadler, (1998), que revelaram a presença dessa banda em torno de 1703 cm^{-1} , que está relacionada à absorção da carbonila no grupo imida, resultante da reação entre grupos amina e anidrido maleico.

Comportamento semelhante foi observado por Barra *et al.*, (2003) no desenvolvimento de misturas reativas de PA6/EPDM-MA. Eles também sugeriram que a presença de uma banda próxima de 1703 cm^{-1} pode ser relacionada à absorção da

carbonila no grupo imida formada na interface dos domínios elastômero e da matriz de PA6, que resulta da reação entre grupos amina da poliamida com o anidrido maleico modificador de impacto.

A Tabela 3 resume as bandas com as relações encontradas no gráfico da Figura 17.

Tabela 3. Referências das bandas encontradas no espectro do FTIR.

Banda (cm⁻¹)	Referências
1462 e 1200	Vibração de grupos CH ₂ adjacentes a N-H e C=O, sugerindo a formação da fase α monoclínica.
1535 e 1629	Vibrações dos grupos amida, especificamente das ligações C-N e C=O.
1727	Formação da ligação imida, que pode ser resultante da reação entre grupos amina e anidrido maleico.
2936 e 2853	Alongamento de CH ₂ na região amorfa e cristalina da PA6.
3292 e 3072	Alongamento do grupos N-H.

Fonte: A autora (2023).

Em geral, os picos característicos da PA6 foram mantidos em todos os espectros, ou seja, adições de SEBS-g-MA e nanotubos de carbonos não geraram grandes mudanças na estrutura tal como já havíamos notado nos resultados do DRX na secção anterior.

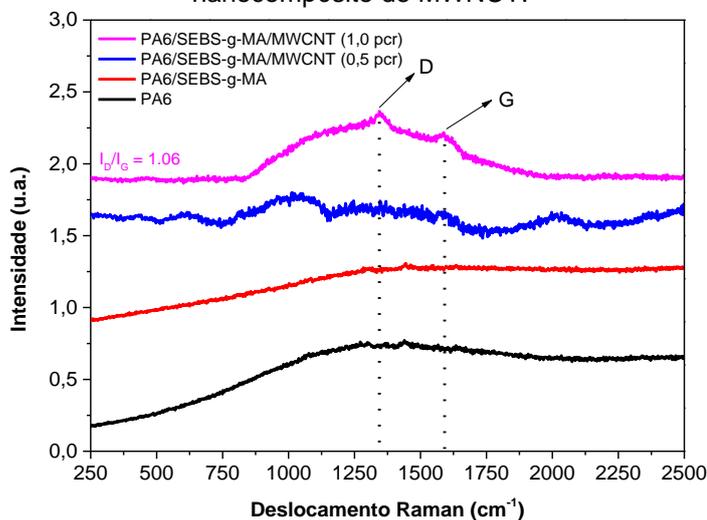
4.3 Espectroscopia RAMAN

A Figura 18 apresenta os espectros Raman obtidos para a PA6, a blenda PA6/SEBS e os nanocompósitos de MWCNT.

Com a adição de 1 pcr de MWNCT na blenda PA6/SEBS observou-se o aparecimento de dois pequenos picos característicos dos nanotubos de carbono, D e G. O pico em 1343 cm⁻¹ corresponde à banda D e está relacionado a imperfeições ou distúrbios na estrutura dos nanotubos de carbono, com a modificação de carbonos hibridizados sp² a sp³. Sua intensidade é proporcional ao grau de desordem. Já a banda G é referente a ligação C-C do carbono grafitico com deslocamento em 1589

cm^{-1} . Esses resultados corroboram com os trabalhos de Cha *et al.* (2016), Luna *et al.* (2022b) e Nunes *et al.* (2021).

Figura 18 -. Espectros RAMAN da PA6 pura, da blenda de PA6/SEBS-g-MA (80/20) e dos nanocompósito de MWCNT.

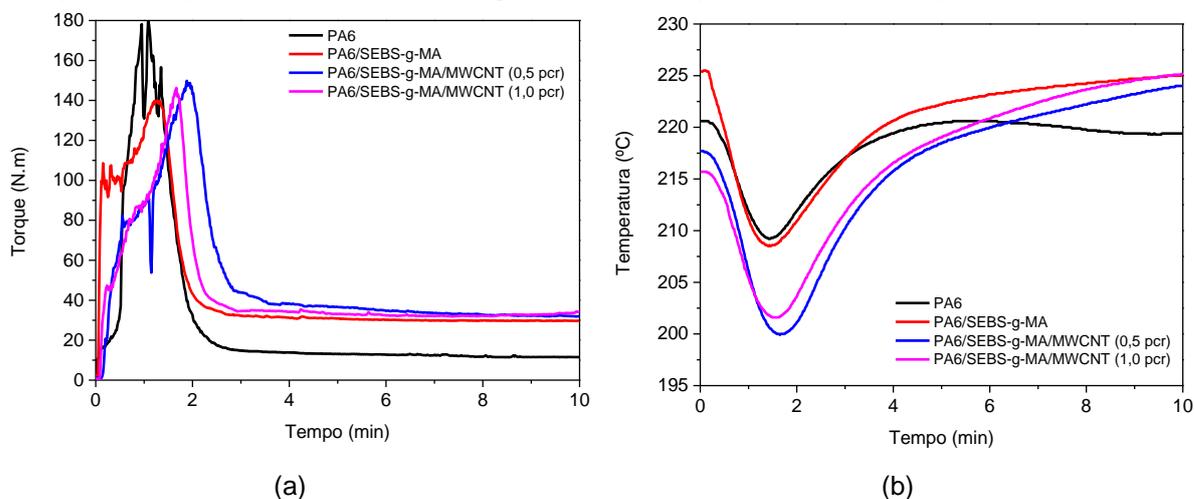


Fonte: A autora (2023).

4.4 Reometria de Torque

A Figura 19 apresenta as curvas de torque (a) e temperatura (b) *versus* tempo para a PA6, blenda PA6/SEBS-g-MA (80/20) e para os nanocompósitos com teores de 0,5 e 1,0 pcr de nanotubos de carbono (MWCNT).

Figura 19 - Curvas de torque versus tempo (a) e curvas de temperatura versus tempo (b) para os polímeros puros, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.



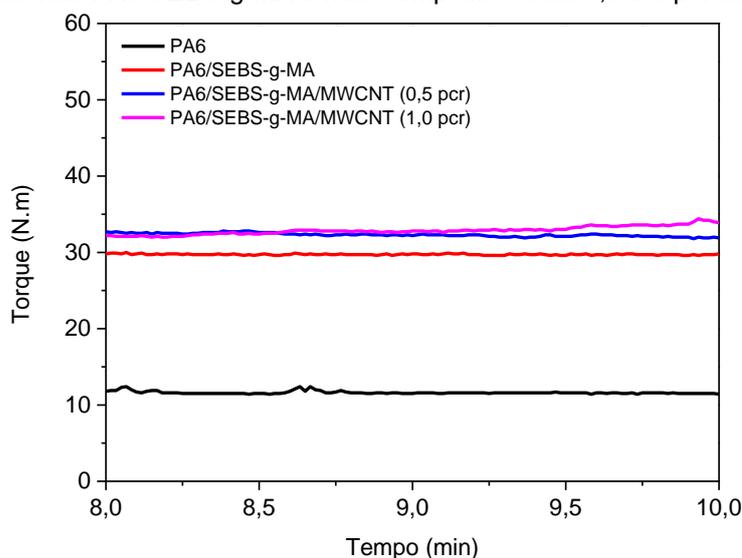
Fonte: A autora (2022).

Observando a Figura 19 (a), nota-se que os valores de torque dos materiais aumentaram no início do processamento, em virtude da dissipação de energia mecânica dos sólidos particulados pelo atrito viscoso. E a partir de 4 minutos de processamento, as composições estão completamente fundidas.

Em relação as curvas de temperatura versus tempo, Figura 19 (b), verifica-se que nos 2 primeiros minutos de processo, a temperatura sofre uma redução, associada à alimentação dos insumos em temperatura ambiente na câmara de mistura.

A Figura 20 apresenta os plot's do torque versus tempo no intervalo de 8 a 10 minutos, intervalo em que se tem a estabilização da mistura no processo.

Figura 20 – Região de estabilização do Torque versus tempo no intervalo de 8 a 10 min, para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.



Fonte: A autora (2022).

A PA6 pura apresentou o menor valor de torque médio, 11,6 Nm. Já a mistura da PA6/SEBS-g-MA (80/20), apresentou um torque em torno de 29,7 Nm. A presença do SEBS na mistura pode ter contribuído para o aumento do torque, devido aos seus segmentos elastoméricos e possíveis interações com os grupos anidrido maleico.

Carvalho e Sirqueira (2016), também observaram resultados mais acentuados do torque e das propriedades finais da mistura quando se tem compatibilizantes enxertados com anidrido maleico na cadeia, tal como o SEBS-g-MA, o qual promoveu um aumento das propriedades mecânicas estudadas (alongamento na ruptura) e aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) da PA6. Tal comportamento foi atribuído às interações químicas entre os grupos funcionais e a poliamida,

contribuindo para o aumento do torque, e conseqüentemente da viscosidade da mistura, o que sugeriu uma melhor miscibilidade e compatibilidade entre os componentes.

Outros estudos também inferem sobre esta interação, mostrando que os grupos anidrido reagem com os grupos terminais amina da poliamida 6 formando o grupo imida, e resultando em um copolímero *in situ* na interface (Agrawal; Araújo; Mélo, 2008; Luna *et al.*, 2022). Esse tipo de interação foi revelado também nas análises de FTIR e DRX deste trabalho, bem como nas propriedades mecânicas (vistas a seguir) que foi favorecida pela miscibilidade entre os componentes da mistura.

A Tabela 4 apresenta a média dos parâmetros de temperatura (\bar{T}) e torque no estágio final de processamento (8 - 10 minutos).

Tabela 4 - Parâmetros no estágio final de processamento (8-10 min).

Composições	\bar{T} (°C)	\bar{Z} (N.m)
PA6	219,5 ± 0,1	11,6 ± 0,2
PA6/SEBS-g-MA(80/20)	224,7 ± 0,2	29,7 ± 0,1
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr)	223,2 ± 0,5	32,3 ± 0,2
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT(1,0 pcr)	224,5 ± 0,4	32,9 ± 0,5

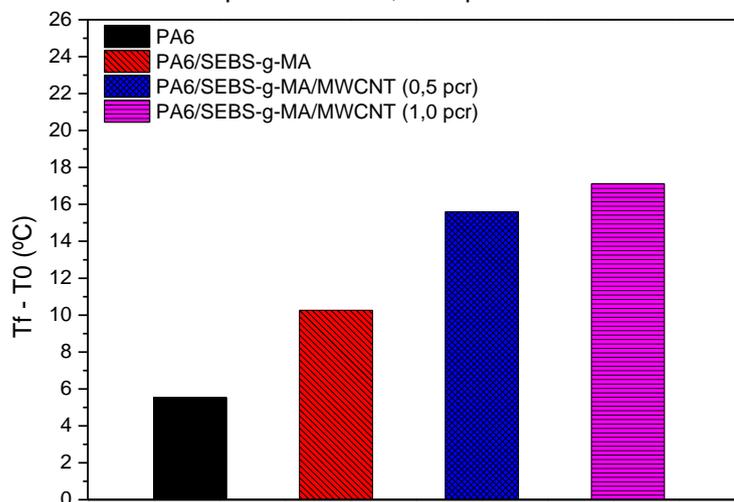
Fonte: A autora (2023).

Em relação aos nanocompósitos, os valores de torque e conseqüentemente da viscosidade foram ainda aumentados das misturas na ordem de 32,3 e 32,9 N.m para 0,5 e 1 pcr de MWCNT, respectivamente, o que já era esperado pela adição de cargas ao sistema. Esses resultados corroboram com o trabalho de Ribeiro; Botelho e Costa, (2014) que obtiveram um aumento da viscosidade no sistema quando o reforço é misturado ao polímero fundido em maiores concentrações, dificultando assim dispersão dos MWCNT na matriz polimérica. Esse comportamento também foi encontrado com outras nanocargas, no trabalho de Luna *et al.*, (2022a), a adição de nanocargas de ferritas, Ni-Zn e Ni-Zn-C, dificultaram o processo de homogeneização na matriz de PA6/SEBS-MA, o que foi atribuído a rigidez das nanocargas, proporcionando o aumento do torque.

A Figura 21 ilustra o gráfico de diferença de temperatura (final e inicial) dos resultados de torque para cada composição. A temperatura inicial (T_0) foi considerada

como a média do tempo inicial de 0 a 2 min, bem como a temperatura final (T_f) foi a média de 8 a 10 min.

Figura 21 - Variação de temperatura dentro da câmara para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.



Fonte: A autora (2022).

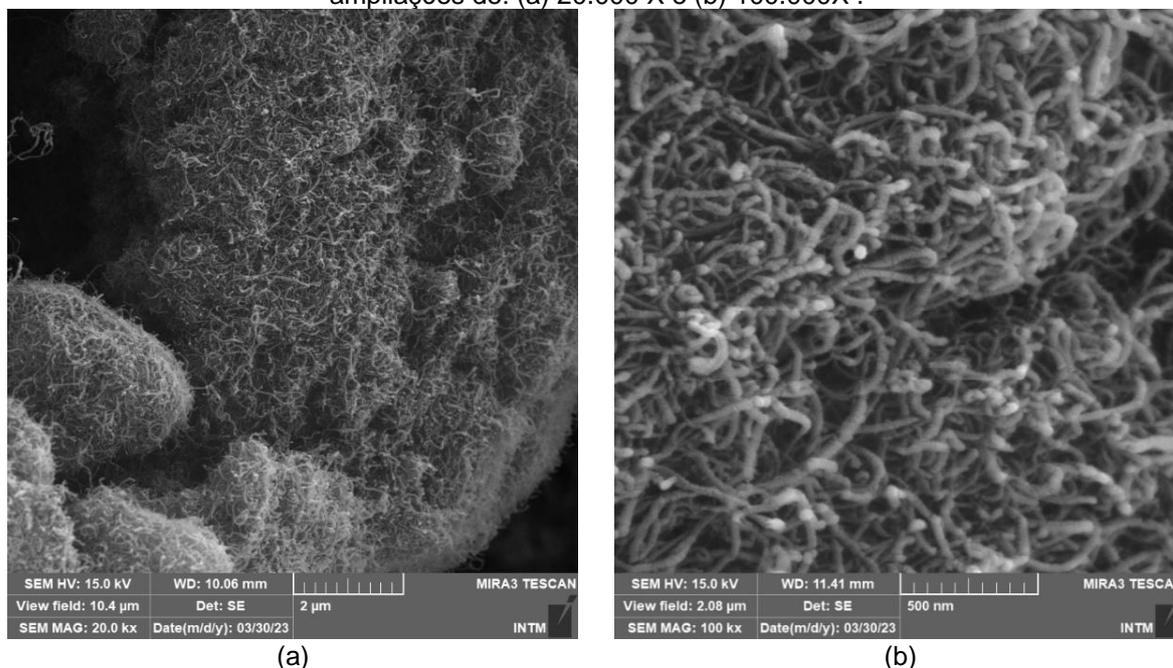
O comportamento do gráfico revelou que a adição do SEBS-g-MA e dos nanotubos de carbono favoreceu o aumento na diferença de temperatura em relação a PA6, indicando um maior trabalho mecânico para essas amostras, comportamento também vistos nos resultados reológicos das misturas estudadas. Luna *et al.* (2020) reportou que o valor da diferença de temperatura pode ser relacionado com o trabalho mecânico realizado na mistura, considerando que ao apresentar uma menor variação de temperatura durante o processamento, se tem um menor trabalho mecânico envolvido, e vice-versa.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 22 apresenta a fotomicrografias obtidas por MEV da superfície dos nanotubos de carbono, indicando suas características morfológicas e de dispersão. Observa-se que os nanotubos de carbono apresentam uma geometria tubular não uniforme, semelhante a “fios emaranhados”, esse comportamento pode ser decorrente das ligações de Van der Waals que favorecem a energia superficial, facilitando a aglomeração. Esse comportamento também foi notado no trabalho de Păun *et al.*, (2019), onde os nanotubos de carbono apresentaram uma estrutura

filiforme e com fibras aleatoriamente orientadas, com diâmetro médio variando de 10 a 35 nm.

Figura 22 - Fotomicroscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono MWCNT com ampliações de: (a) 20.000 X e (b) 100.000X .



Fonte: A autora (2023).

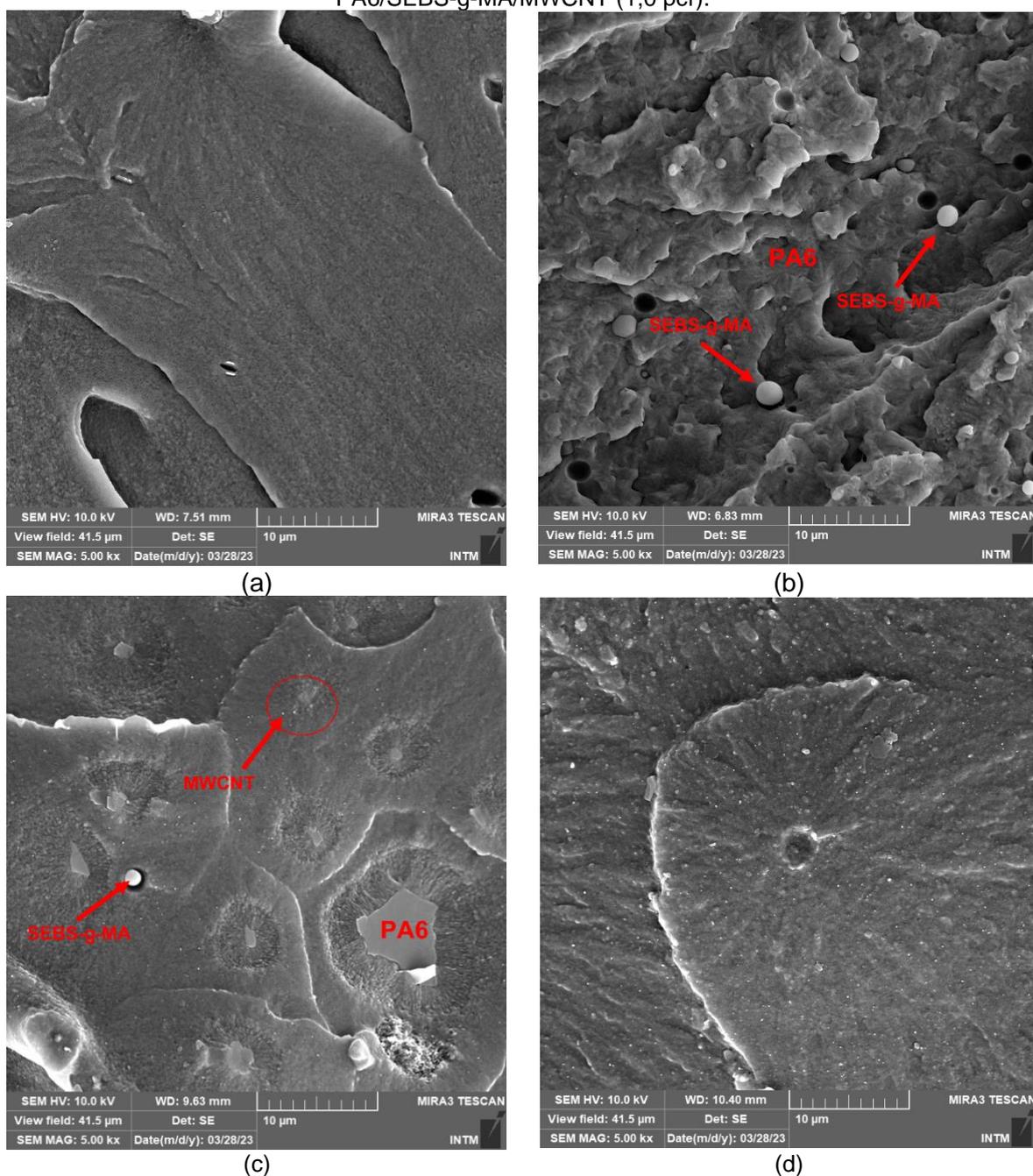
A Figura 23 apresenta as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da PA6 pura (a), da blenda PA6/SEBS-g-MA (80/20) (b), e dos nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr) (c) e PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr) (d).

Verifica-se para a PA6 em geral uma superfície lisa, mas com algumas regiões com rugosidades, Figura 23 (a). Para a blenda PA6/SEBS-g-MA, Figura 23 (b), se observa uma morfologia de fases heterogêneas, onde a PA6 é a fase matriz e o SEBS a fase dispersa e esférica, com partículas de SEBS-g-MA bem distribuídas, mas com algumas partículas sem adesão e desprendidas da matriz (presença de regiões com vazios) durante a fratura.

Uma morfologia de superfície bem distinta foi obtida com a inserção dos nanotubos de carbono nas misturas, Figura 23 (c,d). Os nanocompósitos com 0,5 e 1,0 pcr de MWCNT apresentam fases heterogêneas, nas quais possivelmente, a PA6 seja a fase contínua. É possível verificar, com melhor nitidez, na composição PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr) ainda fases esféricas referentes ao SEBS-g-MA na matriz. Já com 1,0 pcr de MWCNT no sistema, a morfologia dos nanocompósitos aparentemente é mais refinada, com dificuldades para observar os nanotubos de

carbono e a fases SEBS-g-MA, o que pode indicar também um aumento na dispersão do copolímero, diminuição expressiva do tamanho das partículas do SEBS-g-MA, e melhoria na miscibilidade das fases.

Figura 23 - Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da (a) PA6 pura, (b) da blenda PA6/SEBS-g-MA, e dos nanocompósitos (c) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr) e (d) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr).

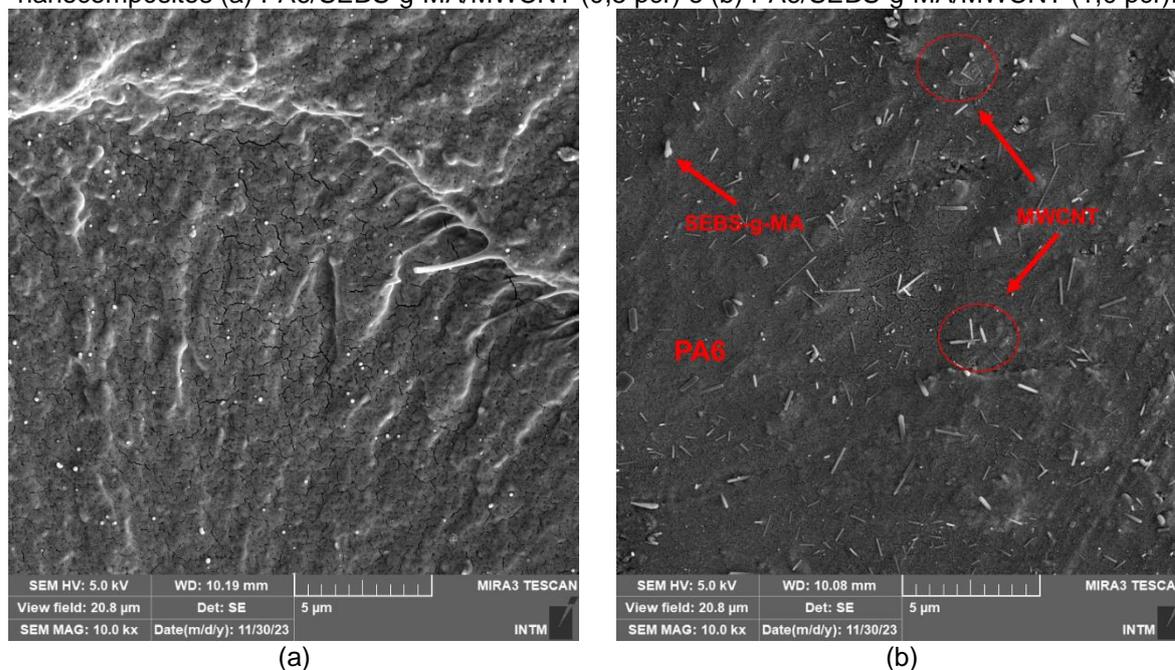


Fonte: A autora (2023).

A Figura 24 apresenta as fotomicrografias da superfície de fratura na região de ampliação (10.000X) para os nanocompósitos com 0,5 e 1,0 pcr. É importante

destacar que não foram possíveis maiores ampliações devido a degradação das amostras durante a análise (fratura da superfície), causada pela alta concentração do feixe de elétrons do equipamento utilizado.

Figura 24 - Fotomicrografias da superfície de fratura na região de ampliação (10.000X) para os nanocompósitos (a) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr) e (b) PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr).



Fonte: A autora (2023).

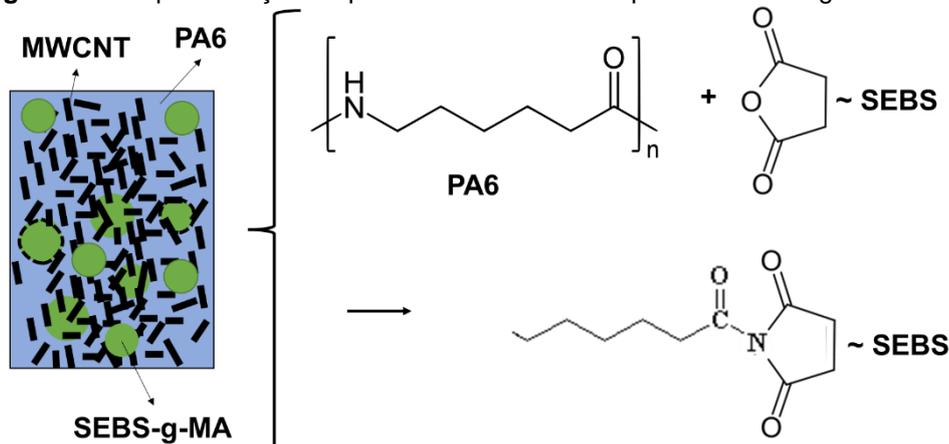
Nos nanocompósitos com 0,5 de MWCNT, Figura 24 (a), ainda é possível observar as fases esféricas, possivelmente do SEBS-g-MA, com tamanhos inferiores a 1µm, e a presença de algumas regiões com ligamentos a matriz. No entanto, devido a imprecisão causada pela ampliação na varredura do feixe, se fazem necessários a corroboração da análise com o uso de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A adição de 1,0 pcr de MWCNT na mistura, Figura 24 (b), revelou uma maior homogeneidade de fases, sem a clara distinção da fase PA6 e SEBS-g-MA e a possível distribuição dos nanotubos de carbono por toda a superfície do material, conforme características morfológicas observadas por (Aranburu; Eguiazábal, 2014; Luna *et al.*, 2022b; Meng *et al.*, 2008, p.6).

Com base na literatura, foi possível propor uma representação esquemática das interações entre a matriz de PA6 com SEBS-g-MA e com os nanotubos de carbono, mostrando as possibilidades de localização dos nanotubos no nanocompósito formado, assim como possíveis reações entre a PA6 e o grupo anidrido maleico do SEBS-g-MA dando origem a formação do grupo imida, observado

também nos espectros de infravermelho da secção 4.2, conforme pode ser visto na Figura 25.

Figura 25 - Representação esquemática dos nanocompósitos com cargas de MWCNT.



Fonte: Luna *et al.*, (adaptado, 2022c).

Sendo assim, concordando com as hipóteses de Luna *et al.* (2022b), descritas no item 2.3.1, os nanotubos de carbono podem estar localizados tanto na interface da matriz PA6/SEBS-g-MA quanto em qualquer uma das fases dos polímeros, o que pode explicar a redução, restrição e refinamento dos domínios dispersos de SEBS-g-MA conforme visto nas fotomicrografias, e o aumento da viscosidade da matriz reportado no ensaio de reometria de torque.

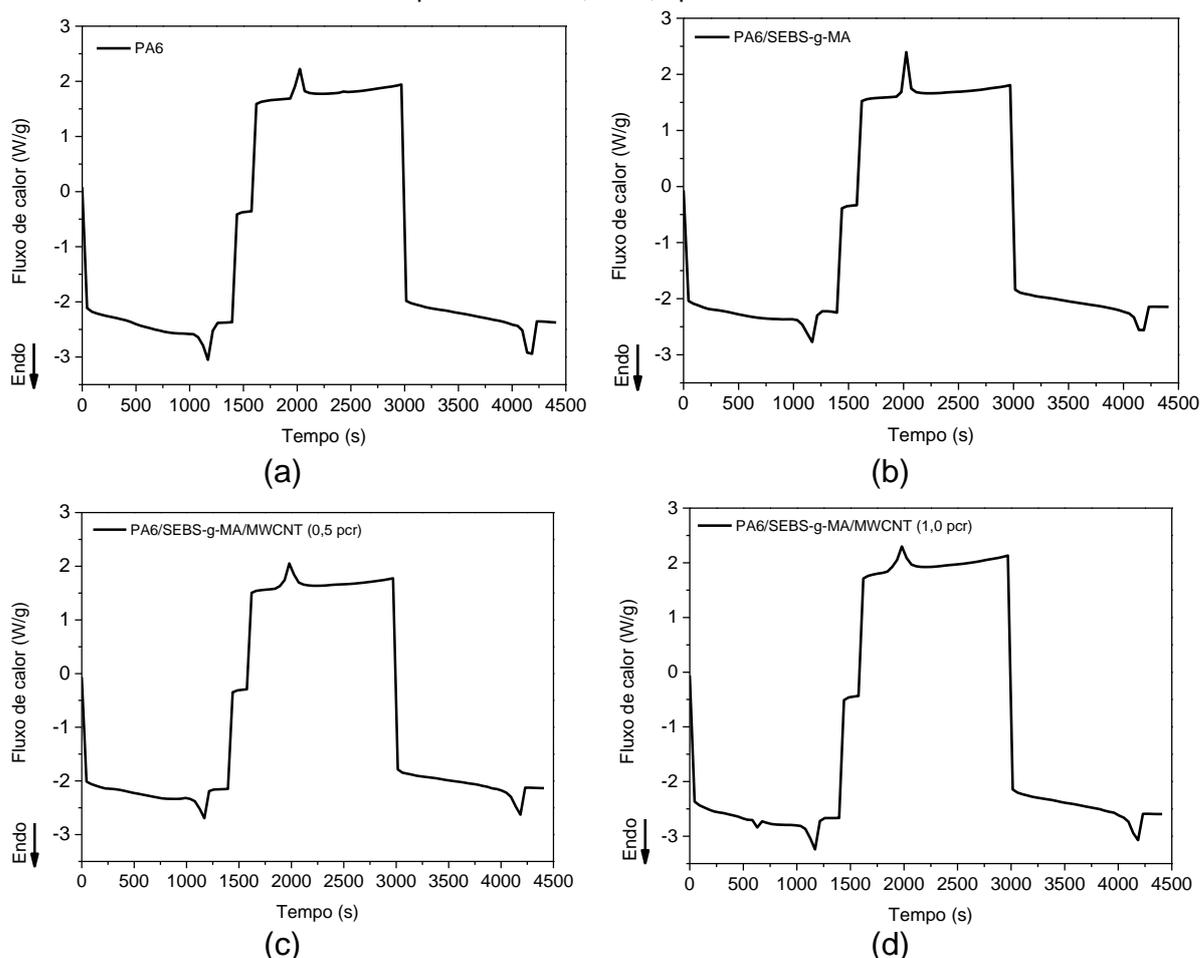
4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 26 (a;b;c;d) ilustra as curvas DSC para a PA6 pura, a blenda PA6/SEBS-g-MA (80/20) e para os nanocompósitos com teores de 0,5 e 1,0 pcr de nanotubos de carbono (MWCNT). Os valores correspondentes de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (X_c) são mostrados na Tabela 5. As curvas DSC obtidas do equipamento se encontram no APÊNDICE C.

A PA6, a blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos apresentaram um pico de temperatura de fusão (T_f) intenso no primeiro aquecimento com valores próximos a 200 °C, sugerindo a existência da fase α característica da poliamida 6, corroborando com os resultados de DRX e FTIR.

Para os nanocompósitos, independente do teor dos nanotubos de carbono (MWCNT), não houve alterações significativas na temperatura de fusão da PA6, indicando a permanência da estrutura (fase α) nos nanocompósitos. Em geral, a presença dos nanotubos de carbono (MWCNT) não alteraram significativamente a temperatura de fusão da matriz de PA6.

Figura 26 - Curvas DSC em função do tempo para a PA6 pura, a blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos com 0,5 e 1,0 pcr de MWCNT.



Fonte: A autora (2023).

Em relação a temperatura de cristalização (T_c), a PA6 pura apresentou um pico característico em 188.2°C, valor próximo ao relatado na literatura (Luna *et al.*, 2022a; Mylski; Godzierz; Olesik, 2020).

A blenda PA6/SEBS-g-MA apresentou temperatura de cristalização idêntica à PA6, enquanto a adição dos nanotubos promoveu um deslocamento da T_c , ou seja, a cristalização ocorre em temperaturas mais altas quando comparada a PA6 pura e a blenda. Comportamento já observado na literatura por Luna *et al.*, (2022b) e . Krause; Kroschwald; Pötschke, (2019) que revelaram em seus trabalhos que a adição de

nanotubos de carbono em misturas poliméricas favorece o aumento da temperatura de cristalização.

Tabela 5 - Propriedades térmicas da PA6, blenda PA6/SEBS-g-MA e dos nanocompósitos.

Composições	Temp. fusão (°C)		T _c (°C)	ΔH_f (J/g)	X _c (%)
	(1º aq.)	(2º aq.)			
PA6	204,9	205,1	188,2	53,4	28,0
PA6/SEBS-g-MA	200,2	204,9	188,2	47,6	31,2
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr)	201,8	202,4	195,4	41,2	27,0
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr)	202,2	201,2	195,6	45,3	29,7

Fonte: A autora (2023).

Em relação ao grau de cristalinidade obtido por meio dos dados de DSC, na Tabela 5, observou-se que estes se mantiveram próximos aos valores da PA6 pura. Esse comportamento foi semelhante aos graus de cristalinidade obtidos pela técnica de DRX, nos quais também foi notada a interferência da adição de nanotubos de carbono na blenda, resultando na redução do seu teor de cristalinidade quando inserido na mistura.

4.7 Termogravimetria (TG)

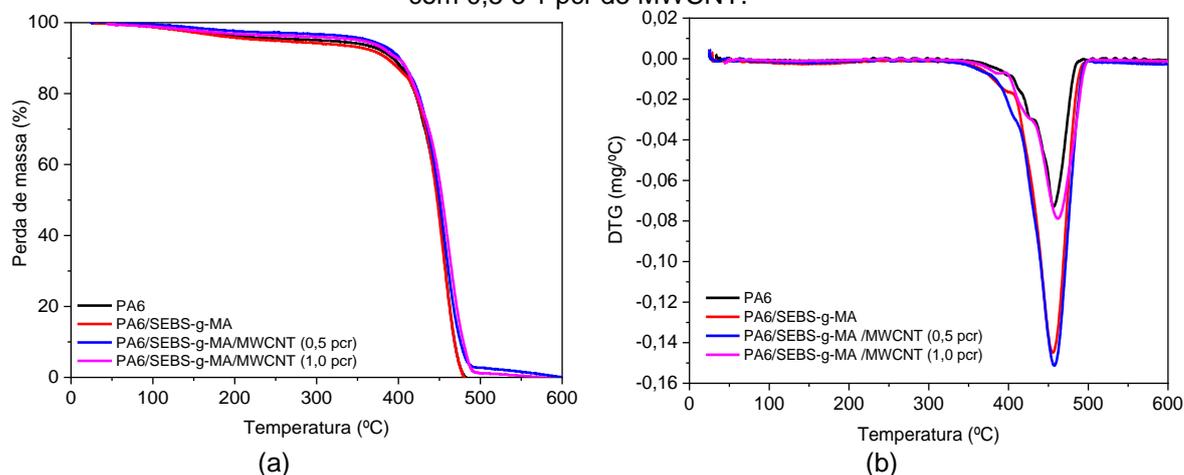
A Figura 27 (a,b) apresenta as curvas TG e DTG, respectivamente, para a PA6, blenda PA6/SEBS-g-MA (80/20) e para os nanocompósitos com teores de 0,5 e 1,0 pcr de nanotubos de carbono não funcionalizados (MWCNT). No APÊNDICE D encontra-se as curvas TG e DTG para cada amostra analisada.

É possível observar em todas as curvas, TG/DTG, a presença de dois eventos de decomposição nos sistemas, sendo o primeiro evento de decomposição referente a perda de água no intervalo entre 100 e 200°C, e o segundo evento de perda de massa referente a decomposição das cadeias carbônicas dos polímeros.

A poliamida 6 apresentou o segundo evento de decomposição no intervalo de 336 a 493,6°C, referente a decomposição das cadeias carbônicas. Já a blenda PA6/SEBS-g-MA apresentou uma segunda decomposição no intervalo de 340,6 a 504,4°C. Os nanocompósitos com 0,5 e 1,0 pcr de MWCNT apresentaram também

um segundo evento de decomposição de 309,4 a 503°C e de 325,4 e 508,2°C, respectivamente.

Figura 27 - Curvas TG (a) e DTG (b) para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.



Fonte: A autora (2022).

Visando avaliar a estabilidade térmica relativa às misturas, as temperaturas para 1, 10 e 50% de perda de massa ($T_{1\%}$, $T_{10\%}$ e $T_{50\%}$) foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Estabilidade térmica para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWCNT.

Composições	$T_{1\%}(\text{°C})$	$T_{10\%}(\text{°C})$	$T_{50\%}(\text{°C})$	Resíduo a 600°C (mg)
PA6	98,97	392,72	448,16	0,0
PA6/SEBS-g-MA(80/20)	90,52	385,84	447,18	0,0
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr)	130,12	400,92	450,29	0,0
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr)	93,57	397,77	453,59	0,0

Fonte: A autora (2023).

Verifica-se em todos os sistemas a temperatura na qual se tem 50% de decomposição dos materiais situa-se acima de 454°C, sendo a temperatura com 50% de decomposição do nanocompósito PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr) um pouco superior. Todos os sistemas não apresentaram teor de resíduo a 600°C.

A partir das curvas e dos resultados da Tabela 6, pode-se observar que não houve mudanças significativas na estabilidade térmica da matriz de poliamida 6 com

a adição dos nanotubos de carbono, uma vez que a temperatura de *onset* referente a degradação das cadeias carbônicas não foi deslocada para temperaturas superiores.

4.8 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Tabela 7 ilustra os valores de temperatura de deflexão térmica para a PA6 pura, a blenda de PA6/SEBS-g-MA e dos nanocompósitos com nanotubos de carbono (PA6/SEBS-g-MA/MWCNT).

Observa-se, que o PA6 puro apresentou HDT de 53,7°C. Enquanto a blenda de PA6/SEBS-MA apresentou um HDT ligeiramente reduzido de 52,5°C, que pode ser devido ao comportamento elastomérico do SEBS-g-MA. Entretanto, esta redução não compromete negativamente o HDT, conforme citado por Luna *et al.* (2022a).

Tabela 7 - Valores de HDT para a PA6 pura, a blenda de PA6/SEBS-g-MA (80/20) e para os nanocompósitos de nanotubos de carbono (MWCNT).

Composições	HDT (°C)
PA6	53,7 ± 0,0
PA6/SEBS-g-MA (80/20)	52,5 ± 0,2
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr)	51,6 ± 0,1
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr)	52,7 ± 0,2

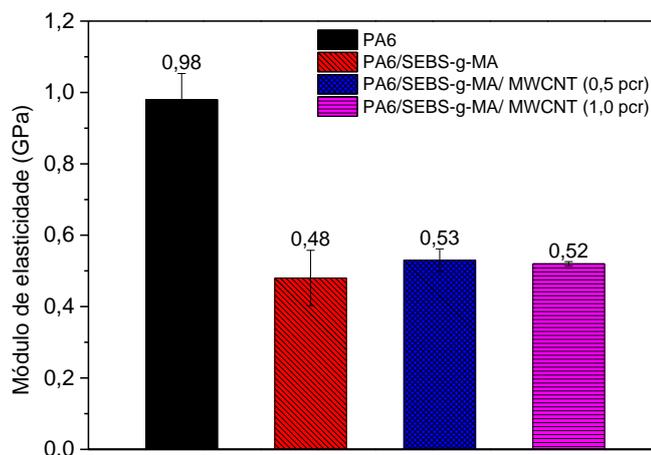
Fonte: A autora (2022).

Nota-se também, que não houve variações significativas nos resultados de HDT para os nanocompósitos, os quais estão próximos dos valores experimentais da matriz, sugerindo resistência termomecânica semelhante. Indicando assim que foram obtidos nanocompósitos flexíveis, sem o comprometimento dos valores de HDT, o que favorece aplicações comerciais.

4.9 Ensaio mecânicos sob tração

As propriedades mecânicas sob tração da poliamida 6 e das misturas foram medidas. A Figura 28 ilustra o comportamento do módulo de elasticidade da PA6, da blenda PA6/SEBS-g-MA e dos nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/MWCNT. As curvas das propriedades mecânicas obtidas do equipamento se encontram no APÊNDICE D.

Figura 28 - Módulo de elasticidade para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.



Fonte: A autora (2022).

A poliamida 6 apresentou o maior módulo de elasticidade (0,98 GPa), e, portanto, maior rigidez entre as amostras em estudo. A incorporação de 20% em massa de SEBS-g-Ma na matriz de PA6 reduziu o módulo de elasticidade para 0,48 GPa, tal desempenho se deve a flexibilidade conferida pela fase elastomérica presente no SEBS (butileno), comportamento já relatado na literatura Luna *et al.*, (2019, 2022a). Nota-se, que apesar do incremento das nanocargas no sistema, os valores relativos aos nanocompósitos se mantiveram semelhante ao da blenda, indicando boa distribuição dos nanotubos na matriz.

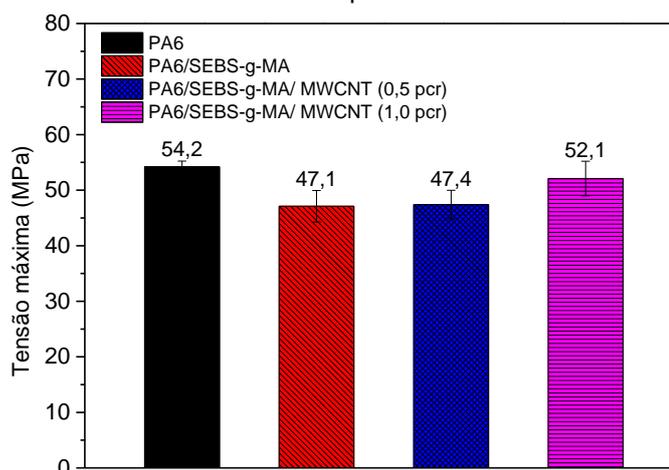
Hemlata e Maiti (2012) justificam esse comportamento, pela presença da fase SEBS-g-MA que interfere na mobilidade das moléculas da PA6, levando a uma alteração do crescimento dos cristais de PA6. Esse impedimento da mobilidade da cadeia, pode ser atribuído a adesão de fase entre o PA6 e a molécula SEBS-g-MA que podem ser verificadas nos resultados de cristalinidade da mistura.

A Figura 29 ilustra os valores de tensão máxima para a PA6, a blenda PA6/SEBS-g-MA (80/20) e para os nanocompósitos. É possível verificar que a resistência a tração da PA6 é maior que nos demais sistemas, em torno de 54,2 MPa.

A incorporação do SEBS-g-MA e de 0,5 pcr de MWCNT a matriz de poliamida causaram uma diminuição da resistência a tração em torno de 13%, entretanto, com a adição de 1,0 pcr a mistura, os valores se mantiveram novamente próximos aos da matriz PA6, ou seja, entre 52 e 54 MPa. Esses foram coerentes com a morfologia observada por MEV. Em que o nanocompósito com 0,5 pcr ainda apresenta fases esféricas referentes ao SEBS-g-MA na matriz, o que pode mostrar a sua semelhança

dos nanocompósitos com 0,5 pcr de MWCNT com os resultados da blenda. Enquanto, o nanocompósito com 1,0 pcr de MWCNT apresentou uma morfologia mais refinada, o que pode indicar também um aumento na dispersão do copolímero, e melhoria na miscibilidade das fases, podendo ter favorecido o aumento da resistência a tração.

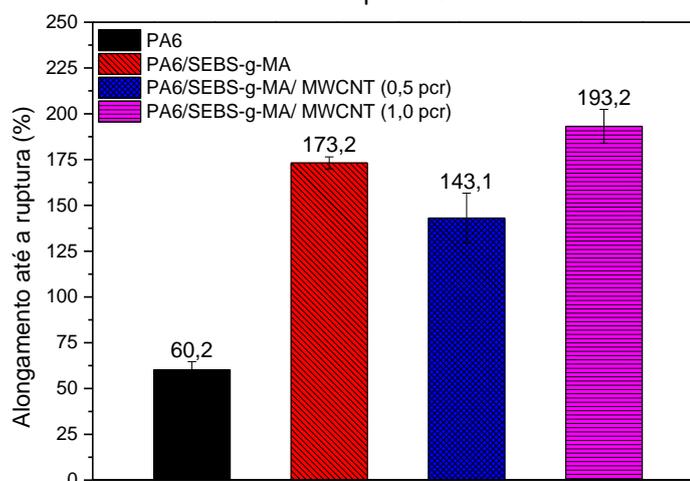
Figura 29 - Resultados de tensão máxima para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.



Fonte: A autora (2022).

A Figura 30 ilustra os resultados do alongamento até a ruptura para a PA6, a blenda de PA6/SEBS-g-MA (80/20) e para os nanocompósitos em função da concentração de MWCNT.

Figura 30 - Alongamento até a ruptura para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.



Fonte: A autora (2022).

Observa-se que a poliamida 6 apresenta o menor alongamento até a ruptura,

próximo de 60,17%. A incorporação do SEBS-g-MA e adição dos nanotubos de carbono aumentaram substancialmente os resultados de alongamento até a ruptura em relação a PA6 pura em torno de 187.8%, 137.6% e 221%, ou seja, é possível verificar que principalmente para a mistura com 20% do copolímero grafitizado e com a adição de 1 pcr dos nanotubos de carbono (PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (1 pcr)) podem no mínimo triplicar a ductilidade da PA6. Uma justificativa para este comportamento pode ser devido a enxertia do anidrido maleico (MA) do copolímero que contribuiu para uma melhor interação entre as fases SEBS e PA6, possibilitando assim uma melhor sinergia da fase elastomérica com a matriz, assim como também uma possível localização preferencial das nanocargas na interface SEBS-PA6.

Zhang *et al.* (2019) atribuem o aumento da resistência a tração e do alongamento até a ruptura dos nanocompósitos em relação a blenda binária, devido à localização das nanocargas preferencialmente na interfase bifásica, na qual as nanocargas de MWCNT's promovem um "efeito ponte", aumentando significativamente o grau de emaranhamento das cadeias moleculares do PA6 na interface e colaborando para as melhores propriedades mecânica do sistema. Este fato também poderia justificar a diminuição que ocorreu para o nanocompósito com 0,5 pcr de MWCNT (PA6/SEBS-g-MA/0,5 MWCNT), no qual a localização e/ou aglomeração da nanocargas pode ter interferido negativamente nos resultados.

A Tabela 8 ilustram os valores das propriedades mecânicas para a PA6 pura, a blenda e os nanocompósitos. E para efeito de comparação, os gráficos também foram plotados para dar continuidade ao trabalho e são exibidos no APÊNDICE D .

Tabela 8 - Propriedades mecânicas sob tração da PA6 pura, da blenda e dos nanocompósitos.

Composições	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão Máxima até a ruptura (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)
PA6	0,98 ± 0,07	54,2 ± 1,0	60,2 ± 4,5
PA6/SEBS-g-MA(80/20)	0,48 ± 0,08	47,1 ± 2,8	173,2 ± 3,3
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT(0,5pcr)	0,53 ± 0,03	47,4 ± 2,6	143,1 ± 13,6
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT(1,0pcr)	0,52 ± 0,01	52,1 ± 3,1	193,2 ± 9,2

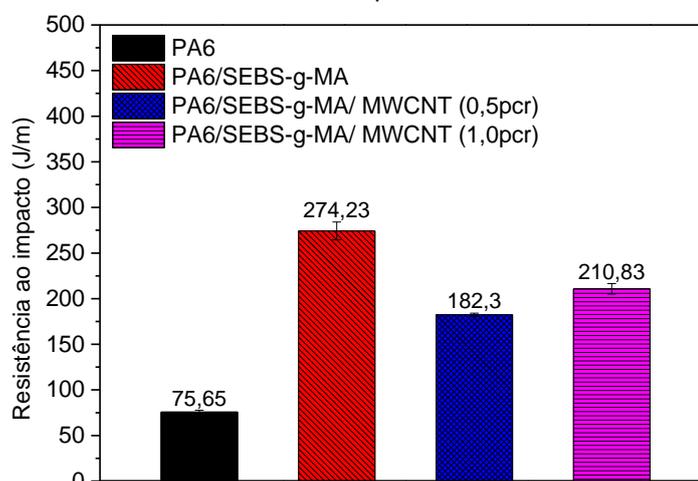
Fonte: A autora (2024).

4.10 Resistência ao impacto (RI)

A Figura 31 apresenta os resultados de resistência ao impacto para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e para os nanocompósitos com 0,5 e 1 pcr de MWNCT. A PA6 pura apresentou uma resistência ao impacto na ordem de 75,65 J/m, corroborando com resultados reportados por Luna *et al.* (2022a) e Nogueira *et al.*, (2021).

Foi possível verificar que a resistência ao impacto da blenda PA6/SEBS-g-MA aumentou significativamente, com acréscimo em torno de 262%, em relação a poliamida pura. Já a adição dos nanotubos de carbono com 0,5 e 1,0 pcr (nanocompósitos) diminuiu esse valor em torno de 33,5 e 23%, respectivamente, mas ainda permanecem superiores a PA6 pura. Tal fato, pode ser decorrente do aumento da rigidez causado pela falta de interações entre os nanotubos de carbono (não funcionalizados) e os polímeros, e/ou preferência de localização das nanocargas, o que pode induzir uma baixa dissipação de energia da matriz para a fase elastomérica SEBS.

Figura 31 - Resistência ao impacto para a PA6 pura, blenda PA6/SEBS-g-MA e os nanocompósitos.



Fonte: A autora (2022).

Com base na literatura, esse efeito poderia ser reduzido através da adição de cargas funcionalizadas. Já que nanocompósitos contendo nanotubos funcionalizados, podem melhorar a adesão entre a matriz e a nanocarga, aumentando a transferência de tensões entre as duas fases, e contribuindo assim, para o aumento da resistência mecânica dos compósitos (Scaffaro; Maio; Tito, 2012).

5 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de PA6/SEBS-g-MA com duas concentrações de nanotubos de carbono de parede múltipla foram desenvolvidos e suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas foram estudadas.

Os resultados reológicos obtidos por reometria de torque indicaram um aumento da viscosidade dos sistemas em relação a PA6 pura, tanto para a mistura PA6/SEBS-g-MA quanto para os nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/MWCNT. A presença de reações da poliamida 6 com os grupos anidrido maleico do SEBS foi constatada por FTIR através do surgimento do grupo imida na blenda PA6/SEBS-g-MA, a qual foi mantida nos nanocompósitos produzidos, podendo ter melhorado as interações entre as fases nas misturas.

As propriedades mecânicas das misturas foram melhoradas com a adição de 20% em massa do copolímero SEBS-g-MA e dos nanotubos de carbono, o alongamento até a ruptura da PA6 foi consideravelmente aumentado na blenda PA6/SEBS-g-MA e nos nanocompósitos, principalmente com 1,0 pcr de nanotubos de carbono, triplicando o valor do alongamento da poliamida pura para 193,2% e com manutenção dos resultados de resistência a tração próximos aos da matriz. A resistência ao impacto Izod (RI), aumentou significativamente, em torno de 262%, com a adição do copolímero SEBS-g-MA na poliamida pura, atribuído também a interações específicas entre o grupo funcional anidrido maleico do SEBS e a PA6, e ainda ao caráter elastomérico deste copolímero. Nos nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/MWCNT's a morfologia foi mais refinada, sem a clara distinção dos domínios esféricos do SEBS-g-MA, principalmente para 1,0 pcr de MWCNT na mistura. Os nanotubos de carbono parecem estar localizados tanto na interface da matriz PA6/SEBS-g-MA quanto em qualquer uma das fases dos polímeros, no entanto, o uso de microscopia eletrônica de transmissão pode elucidar futuramente com maior precisão as morfologias obtidas neste trabalho.

A inserção de 0,5 e 1,0 pcr de nanotubos de carbono na PA6 e na mistura PA6/SEBS-g-MA não alteraram significativamente a estabilidade e os eventos térmicos da matriz, assim como também, não comprometem os valores de HDT.

Sendo assim, a produção de nanocompósitos com 20% do copolímero SEBS-g-MA e com 0,5 e 1,0 pcr de nanotubos de carbono melhoram a compatibilidade mecânica da Poliamida 6, o que pode estar associado a um aumento da miscibilidade

entre as fases promovida tanto pelo efeito sinérgico das nanocargas e do copolímero elastomérico SEBS-g-MA nas misturas, boa homogeneidade na extrusão com o uso de elementos de mistura específicos para dispersão e distribuição, quanto por interações entre os grupos anidrido maleico e a PA6.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Diante do que foi possível observar com os estudos expostos e descritos neste trabalho, sugere-se como continuidade ao desenvolvimento e aplicações dos nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/nanotubos de carbono as seguintes propostas:

- Avaliar os efeitos do processamento dos nanocompósitos em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque em relação a taxa de degradação do torque e taxa de degradação da massa molar, a partir das definições de índice de pseudoplasticidade (η) e coeficiente exponencial de temperatura (β) da PA6;
- Estudar o comportamento reológico dos nanocompósitos sob altas taxas de cisalhamento através de reometria capilar;
- Utilizar diferentes teores de PA6, SEBS-g-MA e nanotubos, em variando os intervalos da composição e sequências de mistura na extrusão e avaliar suas propriedades;
- Avaliar as propriedades condutivas dos nanocompósitos PA6/SEBS-g-MA/MWCNT com 0,5 e 1,0 pcr;
- Utilizar nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados na obtenção dos nanocompósitos com PA6 e com PA6/SEBS-g-MA e avaliar suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas;
- Avaliar a influência das concentrações e funcionalização da nanocargas (MWCNT) na blenda PA6/SEBS-g-MA em relação ao grau de dispersão e morfologia dos nanocompósitos por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Estudar possíveis aplicações dos nanocompósitos obtidos quanto a utilização em embalagens antiestáticas, pinturas eletrostáticas, no retardamento de chama e em blindagem eletromagnética.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Reometria de torque, propriedades mecânicas e morfologia de blendas compatibilizadas de PA6/PEAD. **Polímeros**, v. 18, n. Polímeros, 2008 18(2), p. 152–157, abr. 2008.
- AHN, J.; HA, J.; JEONG, Y.; JUNG, Y.; CHOI, J.; GU, J.; HWANG, S.; KANG, M.; KO, J.; CHO, S.; HAN, H.; KANG, K.; PARK, J.; JEON, S.; JEONG, J.; PARK, I. Nanoscale three-dimensional fabrication based on mechanically guided assembly. **NATURE COMMUNICATIONS**, v. 14, n. 1, 14 fev. 2023.
- AJITHA A.R.; MATHEW, L. P.; THOMAS, S. Chapter 6 - Compatibilization of polymer blends by micro and nanofillers. *Em*: A.R, A.; THOMAS, S. **Compatibilization of Polymer Blends**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 179–203.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. [s.l.] Manole, 2007.
- ALATAWI, F. S.; ELSAYED, N. H.; MONIER, M. Immobilization of Horseradish Peroxidase on Modified Nylon-6 Fibers. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 23, p. 6841–6850, 2020.
- ARANBURU, N.; EGUIAZÁBAL, J. I. Electrically conductive multi-walled carbon nanotube-reinforced amorphous polyamide nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 35, n. 3, p. 587–595, 2014.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 2. ed. [s.l.] Cengage, 2008. 616 p.
- ASTM D256-10. Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. 2018. Disponível em: <<https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0256-10R18%7Cen-US>>. Acesso em: 10 fev. 2023.
- ASTM D638-22. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. 2022. Disponível em: <<https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0638-22%7Cen-US>>.
- ASTM D648-18. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position. 2018. Disponível em: <<https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0648-18%7Cen-US>>. Acesso em: 10 fev. 2023.
- ATTAR, S.; CHEN, B.; CICALA, G.; CATALANOTTI, G.; SCALICI, T.; FALZON, B. G. On the mechanical properties of melt-blended nylon 6/ethylene-octene copolymer/graphene nanoplatelet nanocomposites. **Polymer**, v. 243, p. 124619, 2022.
- BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N.; AGNELLI, J. A. M. Blendas de poliamida 6/elastômero: propriedades e influência da adição de agente compatibilizante. **Polímeros**, v. 13, n. 2, p. 95–101, abr. 2003.

BRAGA, F. C. F.; OLIVEIRA, M. G.; FURTADO, C. R. G. Influência do teor de polipropileno modificado com anidrido maleico nas propriedades do nanocompósito PP/EPDM/argila organofílica. **Polímeros**, v. 22, 2012.

CANEDO, E.; ALVES, T. Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório [in Portuguese]. Em: 2015, [...]. 2015.

CANEVAROLO JR., S. **Ciências dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARVALHO, A. P. A. de; SIRQUEIRA, A. da S. Effect of compatibilization in situ on PA/SEBS blends. **Polímeros**, v. 26, n. 2, p. 123–128, 2016.

CASTRO, L. D. C.; OLIVEIRA, A. D.; KERSCH, M.; ALTSTÄDT, V.; PESSAN, L. A. Effect of organoclay incorporation and blending protocol on performance of PA6/ABS nanocomposites compatibilized with SANMA. **Polymer Engineering & Science**, v. 57, n. 10, p. 1147–1154, 2017.

CHA, J.; JIN, S.; SHIM, J. H.; PARK, C. S.; RYU, H. J.; HONG, S. H. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. **Materials & Design**, v. 95, p. 1–8, 2016.

CHARLIER, J.-C. Defects in Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1063–1069, 1 dez. 2002.

CHOWDHRY, A.; KAUR, J.; KHATRI, M.; PURI, V.; TULI, R.; PURI, S. Characterization of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes and Comparison of Their Cellular Toxicity between HEK 293 Cells and Zebra Fish in Vivo. **Heliyon**, v. 5, n. 10, p. e02605, out. 2019.

DA SILVA, P. T. V.; BARRETO LUNA, C. B.; DOS SANTOS FILHO, E. A.; DO NASCIMENTO, E. P.; ARAÚJO, E. M. Tailoring polyamide 6 to exhibit super-tough behavior and high thermomechanical stability: The role of AES and EPDM-MA hybridization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 39, p. e54470, 2023.

DATTA, S.; LOHSE, D. J. **Polymeric Compatibilizers: Uses and Benefits in Polymer Blends**. [s.l.] Hanser Pub INc, 1996. 542 p.

DE SOUZA MORAIS, D. D.; LUNA, C. B. B.; BEZERRA, E. B.; DE FRANÇA, D. C.; ARAÚJO, E. M.; DO NASCIMENTO, E. P.; DE OLIVEIRA, A. D.; DE MÉLO, T. J. A. Performance of Poly(caprolactone) (PCL) as an Impact Modifier for Polystyrene (PS): Effect of Functionalized Compatibilizers with Maleic Anhydride and Glycidyl Methacrylate. **Sustainability**, v. 14, n. 15, 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2071-1050/14/15/9254>>.

ESMIZADEH, E.; IRANI, A.; NADERI, G.; GHOREISHY, M. H. R.; DOBIOUS, C. Effect of carbon nanotube on PA6/ECO composites: Morphology development, rheological, and thermal properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 12, p. 45977, 2018.

ESMIZADEH, E.; VAHIDIFAR, A.; SHOJAIE, S.; NADERI, G.; KALAEI, M. R.; MEKONNEN, T. H. Tailoring the properties of PA6 into high-performance

thermoplastic elastomer: Simultaneous reinforcement and impact property modification. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 102027, 2021.

FAGHIHI, M.; SHOJAEI, A.; BAGHERI, R. Characterization of polyamide 6/carbon nanotube composites prepared by melt mixing-effect of matrix molecular weight and structure. **Composites Part B: Engineering**, v. 78, p. 50–64, 2015.

FANTONI, R. F. Como a poliamida substituiu a seda: uma história da descoberta da poliamida 66. **Polímeros**, v. 22, n. Polímeros, 2012 22(1), 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282012000100003>>.

FARZANEH, A.; ROSTAMI, A.; NAZOCKDAST, H. Thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites: Effect of nanoparticle content, shear, and thermal processing. **Polymer Composites**, v. 42, n. 9, p. 4804–4813, 2021.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. **Polímeros**, v. 8, n. 4, p. 22–30, out. 1998.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. Quím. Nova, 2009 32(7), 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700033>>.

GEORGE, E.; JOY, J.; ANAS, S. Acrylonitrile-based polymer/graphene nanocomposites: A review. **Polymer Composites**, v. 42, n. 10, p. 4961–4980, 2021.

GHORBANKHAN, A.; NAKHAEI, M. R. Microstructure and mechanical properties of PA6/NBR nanocomposites fabricated by friction stir processing. **International Journal of Engineering**, v. 34, n. 10, p. 2371–2378, 2021.

GONZÁLEZ, I.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. Toughening and brittle-tough transition in blends of an amorphous polyamide with a modified styrene/ethylene-butylene/styrene triblock copolymer. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1350–1356, 2009.

GRIGER, S.; SANDS, I.; CHEN, Y. Comparison between Janus-Base Nanotubes and Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Physicochemical Properties, and Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 5, p. 2640, 27 fev. 2022.

GU, X.-Y.; HU, L.-M.; FU, Z.-A.; WANG, H.-T.; LI, Y.-J. Reactive TiO₂ Nanoparticles Compatibilized PLLA/PBSU Blends: Fully Biodegradable Polymer Composites with Improved Physical, Antibacterial and Degradable Properties. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 39, n. 12, p. 1645–1656, 1 dez. 2021.

HASSANZADEH-AGHDAM, M. K.; MAHMOODI, M. J.; ANSARI, R. Creep performance of CNT polymer nanocomposites -An emphasis on viscoelastic interphase and CNT agglomeration. **Composites Part B: Engineering**, v. 168, p. 274–281, 2019.

HEMLATA; MAITI, S. N. Nonisothermal crystallization kinetics of PA6 and PA6/SEBS-g-MA blends. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 8, p. 9926, 8 jul. 2012.

HEMLATA; MAITI, S. N. Mechanical, morphological, and thermal properties of nanotalc reinforced PA6/SEBS-g-MA composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 7, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.41381>>.

HUANG, H.; YAN, L.; GUO, Y.; LIN, H. L.; CHEN, L.; YANG, L. F.; XIE, Y. J.; BIAN, J. Morphological, mechanical and thermal properties of PA6 nanocomposites Co-Incorporated with Nano-Al₂O₃ and graphene oxide fillers. **Polymer**, v. 188, p. 122119, 2020.

IJJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991.

ITO, E. N.; PESSAN, L. A.; HAGE JR., E.; COVAS, J. A. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. **Polímeros**, v. 14, n. Polímeros, 2004 14(2), abr. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000200011>>.

JAFFAL, D.; DANIELS, S.; TANG, H.-Y.; GHADIMI, H.; MONTY, C. N. Electroconductive nylon-6/multi-walled carbon nanotube nanocomposite for sodium sensing applications. **Composites Part C: Open Access**, v. 4, p. 100116, 2021.

JING, J.; CHEN, Y.; SHI, S.; YANG, L.; LAMBIN, P. Facile and scalable fabrication of highly thermal conductive polyethylene/graphene nanocomposites by combining solid-state shear milling and FDM 3D-printing aligning methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126218, 15 dez. 2020.

KAUSAR, A. Self-Healing Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite: A Review. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, 20 set. 2020. Disponível em: <<https://journals-sagepub-com.ez16.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1177/8756087920960195>>. Acesso em: 11 set. 2023.

KAZEMI, Y.; KAKROODI, A. R.; MARK, L. H.; FILLETER, T.; PARK, C. B. Effects of polymer-filler interactions on controlling the conductive network formation in polyamide 6/multi-Walled carbon nanotube composites. **Polymer**, v. 178, p. 121684, 12 set. 2019.

KOMATSU, D.; OTAGURO, H.; RUVOLO FILHO, A. C. Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com hexaniobato de potássio/LLDPE: caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. **Polímeros**, v. 24, 2014.

KOTZABASAKI, M.; SOTIROPOULOS, I.; CHARITIDIS, C.; SARIMVEIS, H. Machine learning methods for multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) genotoxicity prediction. **Nanoscale Adv.**, v. 3, n. 11, p. 3167–3176, 2021.

KRAUSE, B.; KROSCHWALD, L.; PÖTSCHKE, P. The Influence of the Blend Ratio in PA6/PA66/MWCNT Blend Composites on the Electrical and Thermal Properties. **Polymers**, v. 11, n. 1, 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/11/1/122>>.

KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A.; KHANRA, P.; KIM, N.; LEE, J. Chemical functionalization of graphene and its applications. **PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE**, v. 57, n. 7, p. 1061–1105, set. 2012.

LI, T.; LI, P.; SUN, R.; YU, S. Polymer-based nanocomposites in semiconductor packaging. **IET Nanodielectrics**, v. n/a, n. n/a, [s.d.]Disponível em: <<https://ietresearch.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1049/nde2.12050>>.

LI, X.; SHAO, L.; SONG, N.; SHI, L.; DING, P. Enhanced thermal-conductive and anti-dripping properties of polyamide composites by 3D graphene structures at low filler content. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 88, p. 305–314, 2016.

LIN, X.; LIU, Y.; CHEN, X.; WU, Y.; CUI, L.; MAO, L.; ZHENG, W.; LIN, M. Reactive Compatibilization of Polyamide 6/Olefin Block Copolymer Blends: Phase Morphology, Rheological Behavior, Thermal Behavior, and Mechanical Properties. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 13, n. 5, 5 mar. 2020.

LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; SIQUEIRA, D. D.; MORAIS, D. D. de S.; FILHO, E. A. dos S.; FOOK, M. V. L. Incorporation of a recycled rubber compound from the shoe industry in polystyrene: Effect of SBS compatibilizer content. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 52, n. 1, p. 3–28, 2020.

LUNA, C. B. B.; DA SILVA, A. L.; SIQUEIRA, D. D.; DOS SANTOS FILHO, E. A.; ARAÚJO, E. M.; DO NASCIMENTO, E. P.; DE MELO COSTA, A. C. F. Preparation of flexible and magnetic PA6/SEBS-MA nanocomposites reinforced with Ni-Zn ferrite. **Polymer Composites**, v. 43, n. 1, p. 68–83, 2022a.

LUNA, C. B. B.; DA SILVA BARBOSA FERREIRA, E.; SIQUEIRA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; DO NASCIMENTO, E. P.; MEDEIROS, E. S.; DE MÉLO, T. J. A. Electrical nanocomposites of PA6/ABS/ABS-MA reinforced with carbon nanotubes (MWCNTf) for antistatic packaging. **Polymer Composites**, v. 43, n. 6, p. 3639–3658, 2022b.

LUNA, C. B. B.; DA SILVA BARBOSA FERREIRA, E.; SIQUEIRA, D. D.; DA SILVA, W. A.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Tailoring performance of PP/HIPS/SEBS through blending design. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, p. 115321, 2019.

LUNA, C. B. B.; DO NASCIMENTO, E. P.; SIQUEIRA, D. D.; SOARES, B. G.; AGRAWAL, P.; DE MÉLO, T. J. A.; ARAÚJO, E. M. Tailoring Nylon 6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Nanocomposites for Application against Electromagnetic Interference: Evaluation of the Mechanical, Thermal and Electrical Behavior, and the Electromagnetic Shielding Efficiency. **International journal of molecular sciences**, v. 23, n. 16, 12 ago. 2022c.

LUNA, C. B. B.; FILHO, E. A. D. S.; SIQUEIRA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; NASCIMENTO, E. P. do; DE MÉLO, T. J. A. Influence of Small Amounts of ABS and ABS-MA on PA6 Properties: Evaluation of Torque Rheometry, Mechanical, Thermomechanical, Thermal, Morphological, and Water Absorption Kinetics Characteristics. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 15, n. 7, 29 mar. 2022d.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, v. 22, 1999.

MADHAD, H. V.; MISHRA, N. S.; PATEL, S. B.; PANCHAL, S. S.; GANDHI, R. A.; VASAVA, D. V. Graphene/graphene nanoplatelets reinforced polyamide nanocomposites: A review. **High Performance Polymers**, v. 33, n. 9, p. 981–997, 2021.

MANGO, V. Á. A.; MAMANI, K. M. Q. **MEJORAMIENTO DE PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CONCRETO CON ADICIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO**. 2018. UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA, AREQUIPA-PERU, 2018. . Acesso em: 10 set. 2023.

MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Embalagens biodegradáveis de amido de milho e polipropileno: Influência do agente compatibilizante natural nas propriedades mecânicas. Em: Asociación de Universidades Grupo Montevideo, 2015, [...]. 2015. p. 6.

MEDEIROS, K. M. de; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. de L.; LIMA, D. de F.; LIMA, C. A. P. de. Hybrid Membranes of Polyamide Applied in Treatment of Waste Water. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 308–316, mar. 2017.

MENG, H.; SUI, G. X.; FANG, P. F.; YANG, R. Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6. **Polymer**, v. 49, n. 2, p. 610–620, 2008.

MI, D.; LIU, K.; DU, H.; ZHANG, J. The transfer of carbon nanotubes in an immiscible high density polyethylene and polyamide 6 blend. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, n. 4, p. 364–371, 1 abr. 2014.

MOBINI-DEHKORDI, M.; NEJABAT, G.-R.; MORTAZAVI, M.-M. Effect of replacing EPDM with high molecular weight amorphous poly(1-hexene) on the mechanical behavior of iPP/iPP-g-MA/EPDM blends. **Polyolefins Journal**, v. 10, n. 1, p. 13–20, 2023.

MOHAMMADI, M.; HEUZEY, M.-C.; CARREAU, P. J.; TAGUET, A. Interfacial localization of CNCs in PLA/PBAT blends and its effect on rheological, thermal, and mechanical properties. **Polymer**, v. 233, p. 124229, 26 out. 2021.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194–5205, 1 ago. 2006.

MORAIS, D. D. S.; SIQUEIRA, D. D.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; BEZERRA, E. B.; WELLEN, R. M. R. Grafting maleic anhydride onto polycaprolactone: influence of processing. **Materials Research Express**, v. 6, n. 5, p. 055315, fev. 2019.

MYALSKI, J.; GODZIERZ, M.; OLESIK, P. Effect of Carbon Fillers on the Wear Resistance of PA6 Thermoplastic Composites. **Polymers**, v. 12, n. 10, 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/12/10/2264>>.

NEVES, J. C. **MULTIFUNCIONALIDADE EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS EM MATRIZ EPÓXI**. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2017.

NOGUEIRA, J. A. dos S.; LUNA, C. B. B.; SIQUEIRA, D. D.; SANTOS FILHO, E. A. dos; ARAÚJO, E. M. Performance investigation of PA6/HIPS blends compatibilized with SEBS-MA. Effect of compatibilizer content on mechanical, thermomechanical, torque rheometry and morphology properties. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e58510817649, 18 jul. 2021.

NUNES, M. A. B. S.; DE MATOS, B. R.; SILVA, G. G.; ITO, E. N.; DE MELO, T. J. A.; FECHINE, G. J. M. Hybrids nanocomposites based on a polymer blend (linear low-density polyethylene/poly(ethylene-co-methyl acrylate) and carbonaceous fillers (graphene and carbon nanotube). **Polymer Composites**, v. 42, n. 2, p. 661–677, 1 fev. 2021.

OH, W.; LUA, S.; DONG, Z.; LIM, T. A novel three-dimensional spherical CuBi₂O₄ consisting of nanocolumn arrays with persulfate and peroxymonosulfate activation functionalities for 1H-benzotriazole removal. **NANOSCALE**, v. 7, n. 17, p. 8149–8158, 2015.

OLIVEIRA, C.; ALMEIDA, V.; ROCHA, M.; ASSIS, J. Avaliação do efeito do agente compatibilizante (PP-g-MA) em misturas PP/Amido termoplástico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, jan. 2019.

OLIVEIRA, A. D. de; CASTRO, L. D. C. de; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Influência da modificação da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de blendas de poliamida 6/Acrilonitrila-EPDM-estireno. **Polímeros**, v. 25, n. Polímeros, 2015 25(2), mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0104-1428.1846>>.

OLIVEIRA, S. V. de; ARAUJO, E. M.; PEREIRA, C. M. C.; LEITE, A. M. D. Polyethylene/bentonite clay nanocomposite with flame retardant properties. **Polimeros (Sao Carlos)**, Nanocompositos de polietileno/argila bentonitica com propriedades antichama. v. 27, n. spe, p. 91–98, 2017.

OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6. **Polymer**, v. 33, n. 2, p. 268–283, 1992.

PARK, S.; VOSGUERICHIAN, M.; BAO, Z. A Review of Fabrication and Applications of Carbon Nanotube Film-Based Flexible Electronics. **Nanoscale**, v. 5, n. 5, p. 1727–1752, 7 mar. 2013.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR., A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. v. 16, n. 3, p. 174/181, 2006.

PĂUN, C.; OBREJA, C.; COMĂNESCU, F.; TUCUREANU, V.; TUTUNARU, O.; ROMANIȚAN, C.; IONESCU, O. Epoxy nanocomposites based on MWCNT. Em: 2019 International Semiconductor Conference (CAS), 2019, [...]. 2019. p. 237–240.

PHAN, T.; DENICOLA, A.; SCHADLER, L. Effect of addition of polyoxypropylenediamine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, v. 68, n. 9, p. 1451–1472, 31 maio 1998.

PIRES, F.; FERREIRA, Q.; RODRIGUES, C. A. V.; MORGADO, J.; FERREIRA, F. C. Neural stem cell differentiation by electrical stimulation using a cross-linked PEDOT substrate: Expanding the use of biocompatible conjugated conductive polymers for neural tissue engineering. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1850, n. 6, p. 1158–1168, 2015.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Estudo da cinética de decomposição de compósitos nanoestruturados de poli (sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono. **Polímeros**, v. 24, n. Polímeros, 2014 24(6), p. 720–725, nov. 2014.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E.; COSTA, M.; BANDEIRA, C. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review. **Polímeros**, v. 27, set. 2017.

RWEI, S.-P.; RANGANATHAN, P.; LEE, Y.-H. Isothermal Crystallization Kinetics Study of Fully Aliphatic PA6 Copolyamides: Effect of Novel Long-Chain Polyamide Salt as a Comonomer. **Polymers**, v. 11, n. 3, 12 mar. 2019.

SADIKU-AGBOOLA, O.; SADIKU, E. R.; ADEGBOLA, A. T.; BIOTIDARA, O. F. Rheological Properties of Polymers: Structure and Morphology of Molten Polymer Blends. v. 2, p. 30–41, 2011.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Blücher, 2022. v. 1614 p.

SCAFFARO, R.; MAIO, A.; TITO, A. C. High performance PA6/CNTs nanohybrid fibers prepared in the melt. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 15, p. 1918–1923, 12 out. 2012.

SHABANIAN, M.; BASAKI, N.; KHONAKDAR, H. A.; KIANIPOUR, S.; WAGENKNECHT, U. Synthesis and properties of new polyamide/multiwalled carbon nanotube nanocomposites containing a pyridine group. **Polymer International**, v. 63, n. 9, p. 1658–1664, 2014.

SHARMA, P.; MEHRA, N. K.; JAIN, K.; JAIN, N. K. Biomedical Applications of Carbon Nanotubes: A Critical Review. **Current drug delivery**, v. 13, n. 6, p. 796–817, 1 ago. 2016.

SILVA, D. F.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L. BLENDS POLIMÉRICAS: CONCEITOS, OBTENÇÃO E APLICAÇÕES. v. 8, n. 1, p. 58–77, 2016.

SILVA, J. M.; SOUSA, F. M.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Rheological, thermal and mechanical characterization of PBAT/PCL/Stearates blends. v. 11, n. 3, 2022.

SILVA, L. N.; ANJOS, E. G. R.; MORGADO, G. F. M.; MONTAGNA, L. S.; PASSADOR, F. R. **EMBALAGENS ANTIESTÁTICAS DE COMPÓSITOS DE BLENDS PA6/LLDPE/LLDPEG-MA E NEGRO DE FUMO**. Anal de congresso 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15 CBPOL). Bento Gonçalves - RS. 2019. . Acesso em: 14 set. 2022.

SINGH, K.; JAISWAL, R.; KUMAR, R.; SINGH, S.; AGARWAL, K. Polymer-based nanocomposites as defence material. **Bulletin of Materials Science**, v. 46, n. 2, p. 79, 15 abr. 2023.

SU, L.-S.; TSAI, J.-L. Characterizing the mechanical properties of nanocomposites with aligned graphene. **Polymer Composites**, v. 42, n. 8, p. 4005–4014, 2021.

SUN, C.; YU, H.; XU, L.; MA, Q.; QIAN, Y. Recent Development of the Synthesis and Engineering Applications of One-Dimensional Boron Nitride Nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p. 163561, 22 jun. 2010.

SURACE, R.; PAGANO, C.; BELLANTONE, V.; GATTI, S.; CASTELLANI, L.; VIGHI, M.; STOCLET, G.; SECHI, S.; FASSI, I.; BALDI, F. Injection vs micro-injection molding of nano-particle filled polyamide 6: Moldability and structuring. **Polymer**, v. 230, p. 124035, 2021.

TAKAKURA, A.; BEPPU, K.; NISHIHARA, T.; FUKUI, A.; KOZEKI, T.; NAMAZU, T.; MIYAUCHI, Y.; ITAMI, K. Strength of Carbon Nanotubes Depends on Their Chemical Structures. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 3040, dez. 2019.

TANGUDOM, P.; WIMOLMALA, E.; PRAPAGDEE, B.; SOMBATSOMPOP, N. Material Formulations for AR/PMMA and AR-TiO₂/PMMA Blends and Effects of UV Radiation and Tio₂ Loading on Mechanical and Antibacterial Performances. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 18, p. 1963–1976, 2018.

UTRACKI, L. A. Polymer blends: fundamentals. *Em*: KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene: An A-Z reference**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. p. 601–605.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. London: Academic Publisher, 2002.

VELMURUGAN, S.; PALANISAMY, S.; C-K YANG, T.; GOCHOO, M.; CHEN, S.-W. Ultrasonic assisted functionalization of MWCNT and synergistic electrocatalytic effect of nano-hydroxyapatite incorporated MWCNT-chitosan scaffolds for sensing of nitrofurantoin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 62, p. 104863, 1 abr. 2020.

VENKATARAMAN, A.; AMADI, E. V.; CHEN, Y.; PAPADOPOULOS, C. Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications. **Nanoscale research letters**, v. 14, n. 1, p. 220, 1 jul. 2019.

WEPASNICK, K. A.; SMITH, B. A.; SCHROTE, K. E.; WILSON, H. K.; DIEGELMANN, S. R.; FAIRBROTHER, D. H. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 24–36, 1 jan. 2011.

WU, B.; ZHU, K.; YANG, Y.; WEN, X.; LIU, R.; ZHU, H.; YANG, J. Multi-interface PA6/PS composites constructed of metal-carbon material for adjustable electromagnetic interference shielding. **Materials Today Communications**, v. 33, p. 104490, 2022.

WU, G.; XU, H.; ZHOU, T. Morphology evolution, crystalline orientation, and thermal expansion of PA6/SEBS blends with nanolayer networks. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3560–3567, 8 jul. 2010.

YAN, Z.; LIU, Y.; WANG, W.; WANG, D. Functionalized Nylon 6 Fabric as an Efficient and Recyclable Catalyst for Knoevenagel Condensation. **ACS OMEGA**, v. 7, n. 37, p. 33186–33191, 20 set. 2022.

ZAKARIA, Z.; AHMAD TARMIZI, Z.; JAWAID, M.; HASSAN, A. Effect of degree of deacetylation of chitosan on thermal stability and compatibility of chitosan-polyamide blend. **Bioresources**, v. 7, p. 5568–5580, 27 set. 2012.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, 2013.

ZHANG, Z.; CAO, M.; CHEN, P.; YANG, B.; WU, B.; MIAO, J.; XIA, R.; QIAN, J. Improvement of the thermal/electrical conductivity of PA6/PVDF blends via selective MWCNTs-NH₂ distribution at the interface. **Materials & Design**, v. 177, p. 107835, 2019.

ZHOU, S.; HRYMAK, A. N.; KAMAL, M. R. Electrical, morphological and thermal properties of microinjection molded polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 103, p. 84–95, 2017.

ZHOU, Y.; JIANG, L.; JIA, H.; XING, X.; SUN, Z.; CHEN, S.; MA, J.; JERRAMS, S. Study on Spinnability of PP/PU Blends and Preparation of PP/PU Bi-component Melt Blown Nonwovens. **Fibers and Polymers**, v. 20, n. 6, p. 1200–1207, 1 jun. 2019.

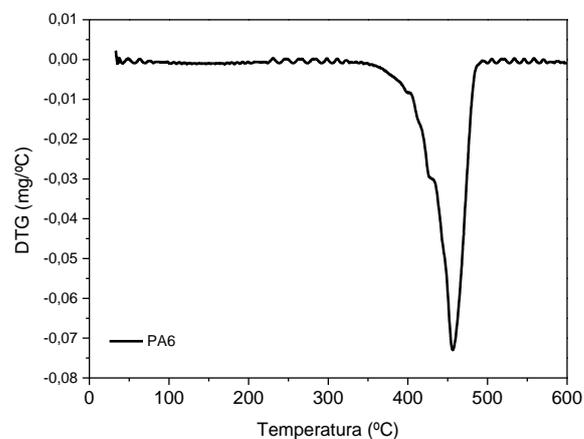
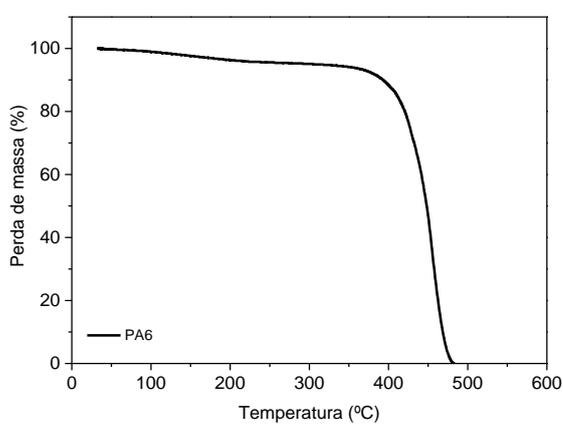
ZUBKIEWICZ, A.; SZYMCZYK, A.; FRANCISZCZAK, P.; KOCHMANSKA, A.; JANOWSKA, I.; PASZKIEWICZ, S. Comparing Multi-Walled Carbon Nanotubes and Halloysite Nanotubes as Reinforcements in EVA Nanocomposites. **Materials**, v. 13, n. 17, 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/13/17/3809>>.

APÊNDICE A – MASSA POR BATELADA PARA CADA PROCESSAMENTO DE FABRICAÇÃO

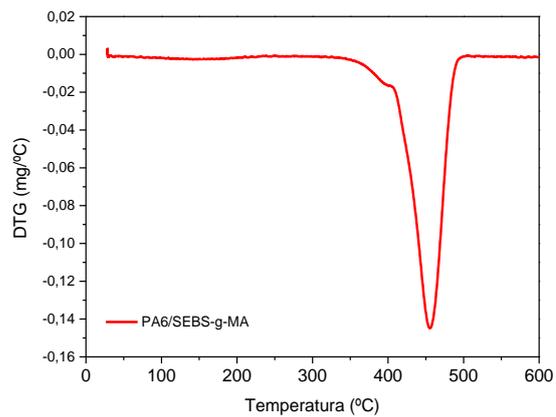
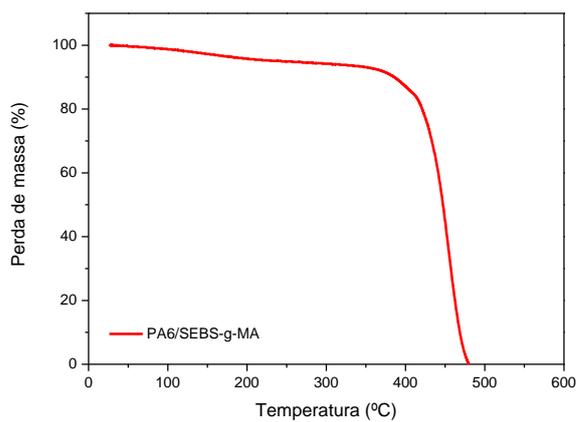
Material	Processamento	Massa (g)		
		PA6	SEBS-g-MA	MWCNT
PA6 (pura)	MIXER (Reologia)	245,21	0,00	0,00
PA6/SEBS-g-MA (80/20)	MIXER (Reologia)	196,17	49,04	0,00
PA6/SEBS/0,5 pcr MWCNT	MIXER (Reologia)	196,17	49,04	1,23
PA6/SEBS/1,0 pcr MWCNT	MIXER (Reologia)	196,17	49,04	2,45
PA6/SEBS/1,5 pcr MWCNT	MIXER (Reologia)	196,17	49,04	3,68
PA6/SEBS/0,5 pcr MWCNT	Master para extrusão	240,21	0,00	5,00
PA6/SEBS/1,0 pcr MWCNT	Master para extrusão	240,21	0,00	10,00
PA6 (pura)	Extrusão	1000,00	0,00	0,00
PA6/SEBS-g-MA (80/20)	Extrusão	800,00	200,00	0,00
Master PA6/0,5 pcr MWCNT + SEBS	Extrusão	559,79	200,00	0,00
Master PA6/1,0 pcr MWCNT + SEBS	Extrusão	564,79	200,00	0,00

APÊNDICE B – CURVAS TG e DTG'S DA POLIAMINA 6, DA BLENDAS BINÁRIA E DOS NANOCOMPOSITOS

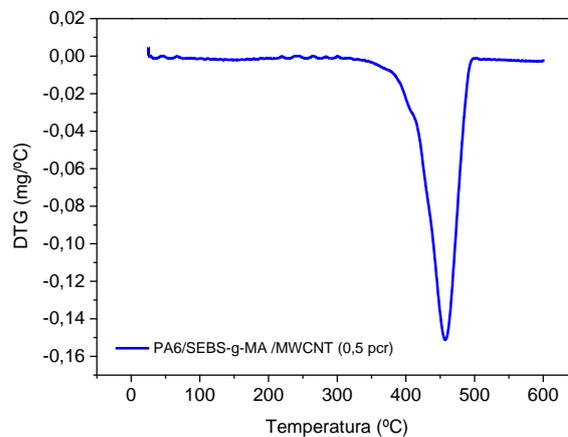
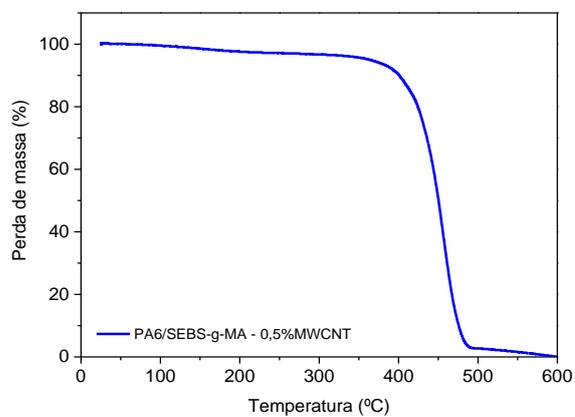
POLIAMIDA 6:

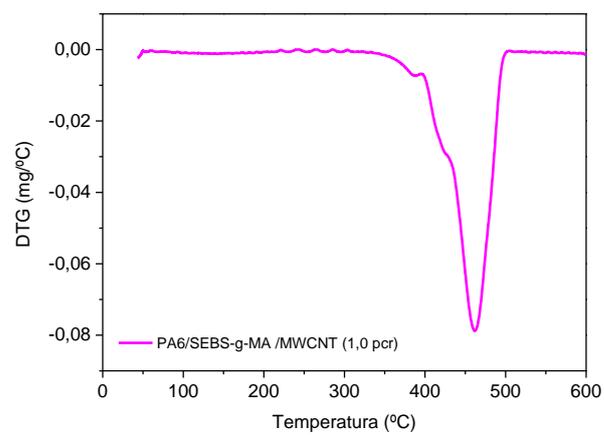
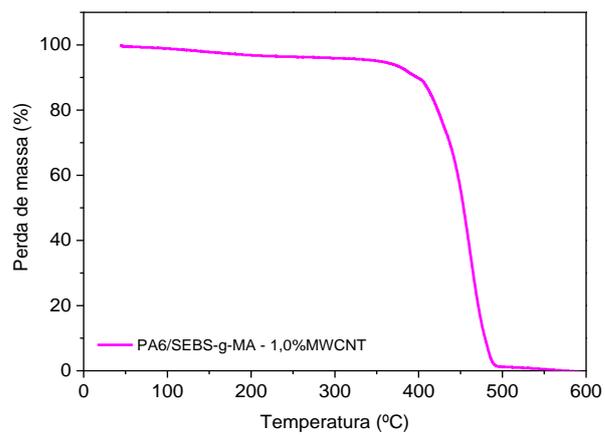


PA6/SEBS-g-MA:



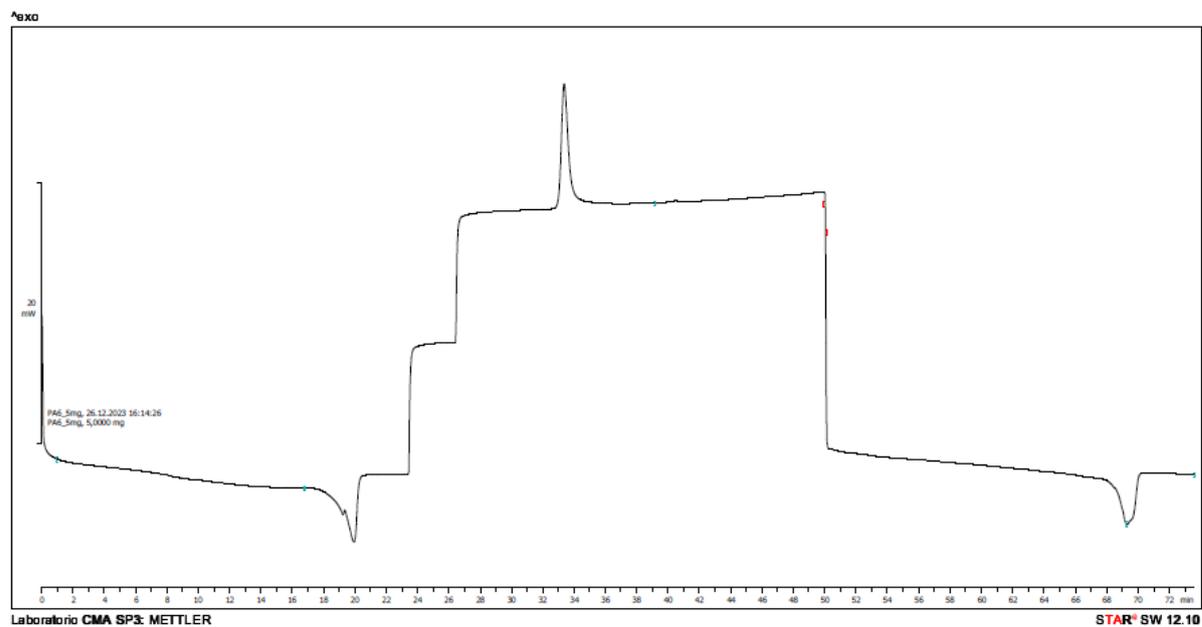
PA6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr):



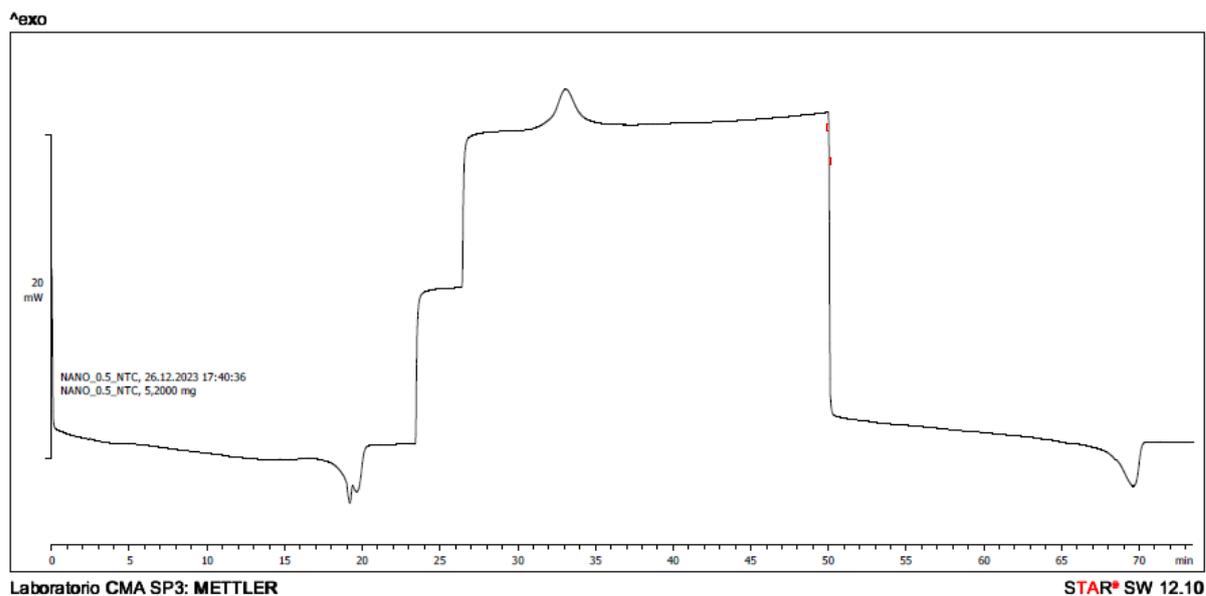
P6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr):

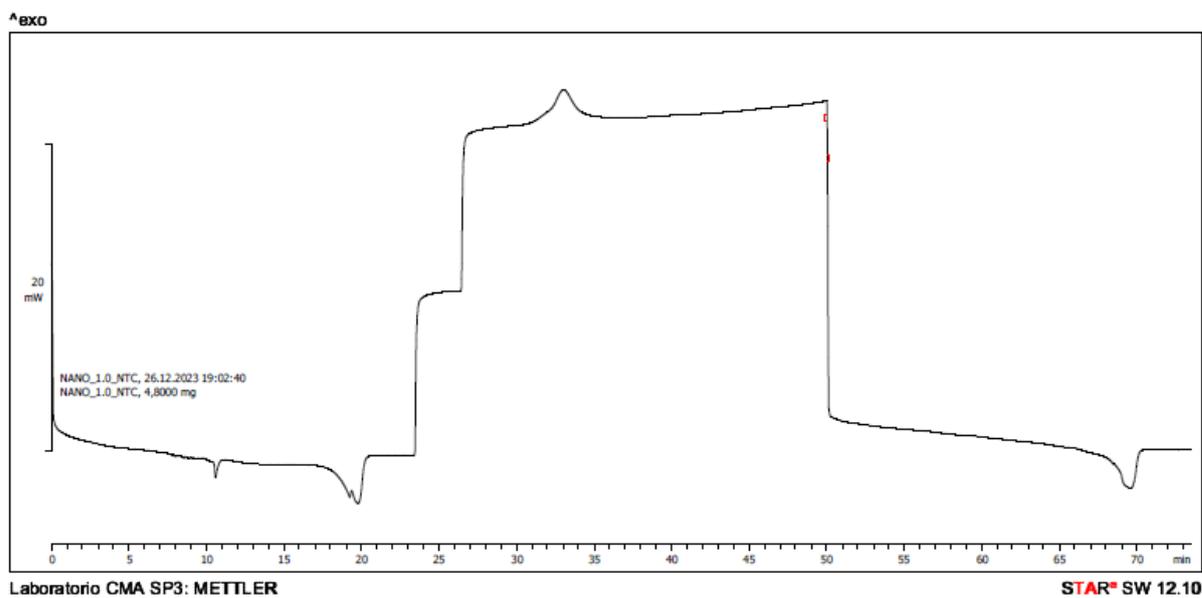
APÊNDICE C – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DA POLIAMINA 6 E DOS NANOCOMPOSITOS

POLIAMIDA 6:



P6/SEBS-g-MA/MWCNT (0,5 pcr):



P6/SEBS-g-MA/MWCNT (1,0 pcr):

ANEXO A: Ficha técnica da poliamida (PA6)



PA6 THATHI B300 NC

POLIAMIDA 6

| PA6 | THATHI para injeção de peças em geral

Propriedades gerais	Métodos	Unidades	Valores
Abreviação	-	-	PA6
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,13
Absorção de umidade	ISO 62	%	3
Absorção de água saturação	ISO 62	%	9,5
Contração após moldagem, longitudinal	ISO 294-4, 2577	%	0,8
Contração após moldagem, transversal	ISO 294-4, 2577	%	0,8
Propriedades mecânicas			
Resistência à tração na ruptura	ISO 527	MPa	80
Alongamento na ruptura	ISO 527	MPa	20
Alongamento no limite elástico	ISO 527	%	3,7
Resistência à tração no limite elástico	ISO 527	MPa	85
Módulo de tração	ISO 527	MPa	3.000
Resistência à flexão	ISO 178	MPa	170
Módulo de flexão	ISO 178	MPa	2.600
Resistência ao impacto Charpy sem entalhe	ISO 179	kJ/m ²	Não rompe
Resistência ao impacto Charpy com entalhe	ISO 179	kJ/m ²	5,5
Propriedades térmicas			
Temperatura de fusão	ISO 3146	°C	215 - 222
Temperatura de flexão sob carga (1,80 MPa)	ISO 75	°C	65
Temperatura de flexão sob carga (0,45 MPa)	ISO 75	°C	175
Comportamento ao fogo			
Velocidade propagação	FMVSS302	≤ 100 mm/ min	Atende
Processamento			
Tempo de secagem dos grânulos		horas	3
Temperatura de secagem dos grânulos		°C	80 - 90
Máximo teor de umidade nos grânulos		%	0,15
Pressão de injeção e recalque		bar	35 - 125
Faixa de temperatura cilindro injetor		°C	260 - 280
Faixa de temperatura do molde		°C	60 - 80
Tempo máximo de residência		minutos	10

Al. Oceania, 100 Polo Empresarial Tamboré
 06543-308 - Santana de Parnaíba - SP
 Fone: +55 11 4152-5300 WhatsApp: +55 11 99971-8159
vendas@thathipolimeros.com.br
www.thathipolimeros.com.br

ANEXO B: Ficha técnica do SEBS-g-MA



K0127
North America
10/9/2019

KRATON™ FG1901 G Polymer

Data Document

Identifier : K127DDm19U

Description

Kraton FG1901 G is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 30%. It is supplied from North America in the physical form identified below.

- FG1901 GT - supplied as a dusted pellet

Kraton FG1901 G is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Melt Flow, 230C/5000g	ASTM D1238	g/10 min	14 TO 28	
Maleic anhydride, Bound	BAM 1026	%w	1.4 TO 2.0	
Water	BAM 1024	ppmw	≤ 500	a

a At time of packaging

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Melt Index 230C, 5 kg	ASTM D 1238	gms/10 min.	22	
Tensile Strength	ASTM D 412	psi	5000	a
Specific Gravity	ASTM D 792	g/cc	0.91	
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	
Hardness, Shore A	ASTM D 2240	Shore A (10 sec)	71	b
Elongation at Break	ASTM D 412	%	500	a
Solution Viscosity	BAM 922	cps	1000	c

a Typical properties determined on film cast from toluene solution.

b Typical values on polymer compression molded at 300Å°F.

c 25%w toluene solution at 25Å°C, measured at time of packaging.

Packaging

Kraton FG1901 G is packaged in sealed, foil-lined bags and typically does not require drying before melt process. However, if the bag is left open for an extended period of time, the product may absorb moisture and should be dried under vacuum at 80 degree C for a minimum of six hours before processing.

KRATON™ and the Kraton logo are either trademarks or registered trademarks of Kraton Corporation, or its subsidiaries or affiliates, in one or more, but not all countries.

©2019 Kraton Corporation

