

Nanocompósito de matriz polimérica termoplástica de polietileno de alta densidade com adição de nanocargas com expansão térmica baixa de $Al_2Mo_3O_{12}$

Nanocomposite of thermoplastic polymeric matrix of high density polyethylene with addition of nanofiller with low thermal expansion of $Al_2Mo_3O_{12}$ the steel welding

Alexandre R. Soares¹
 José R.M. d'Almeida²
 Bojan Marinkovic^{1,2}
 Lidija Mancic³

Palavra chave:

Nanocompósito,
 nanocargas,
 PEAD,
 $Al_2Mo_3O_{12}$,
 viniltrimetoxisilano
 (VTMS).

Resumo:

A presente pesquisa busca desenvolver e caracterizar nanocompósitos especiais sob o aspecto térmico prioritariamente, a redução da expansão térmica positiva dos nanocompósitos e a não ocorrência de degradações das propriedades térmicas e mecânicas. Foi desenvolvido um nanocompósito com matriz termoplástica, PEAD e o $Al_2Mo_3O_{12}$ nanométrico, que foi funcionalizado com viniltrimetoxisilano (VTMS) - $C_5H_{12}O_3Si$, visando uma maior coesividade matriz-reforços. Tais nanocompósitos foram produzidos por extrusão/injeção e testados sob condições térmicas e mecânicas delineadas para cada propriedade. Foram registradas durante os ensaios, as dimensões típicas da escala nonométrica para as nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ com uma distribuição bimodal, a presença de VTMS e de seus elementos nas nanocargas funcionalizadas e respectivos nanocompósitos, não houveram degradações das propriedades térmicas e mecânicas, na verdade tivemos algumas melhorias, com aumentos de 3 a 5,5% nas tensões de escoamento, reduções da deformação específica de 5 a 23%, aumentos nos módulos de Young de 5,5 a 10,5% e foram avaliadas também suas ductilidades. Os nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados apresentaram comportamento térmico estável e as reduções dos coeficientes de expansão térmica ficaram da ordem de 7 a 46,3%, valores estes que consolidaram nossos objetivos.

¹Programa de Mestrado em Materiais, UNIFOA, Volta Redonda – RJ, Brasil.

²Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RJ

³Universidade Federal Fluminense-Polo Universitário de Volta Redonda

Abstract:

This research seeks to develop and characterize special nanocomposites under the thermal aspect priority, reducing the positive thermal expansion of the nanocomposites and the non-occurrence of degradation of thermal and mechanical properties. We developed a matrix nanocomposite thermoplastic, HDPE and $Al_2Mo_3O_{12}$ nanometer, which were functionalized with vinyltrimetoxisilano (VTMS) - $C_5H_{12}O_3Si$ for the greater cohesiveness matrix-reinforcement. Such nanocomposites were produced by extrusion / injection and tested under thermal and mechanical conditions outlined for each property. Were recorded during the tests, the typical dimensions of the scale nanometric for nanofiller of $Al_2Mo_3O_{12}$ with a bimodal distribution, the presence of VTMS and its elements and their functionalized nanofiller in the nanocomposites, there were no degradation of thermal and mechanical properties, in fact we had some improvements, with increases from 3 to 5.5% in the yield stress, reductions in specific deformation 5-23%, increases the Young modules from 5.5 to 10.5% and were also evaluated their ductilities. The non-functionalized and functionalized nanocomposites showed stable thermal behavior and reductions in thermal expansion coefficients were of the order 7 to 46.3%, values which have consolidated our goals.

Keywords:

*Nanocomposite,
nanofillers,
HDPE,
 $Al_2Mo_3O_{12}$,
vinyltrimethoxysilane
(VTMS).*

1. Introdução

Materiais com coeficientes de expansão térmica negativos ou baixos, perto de zero, estão sendo estudados ao longo de nossa história recente, contudo o fenômeno e estudo da expansão térmica negativa e/ou baixa já é conhecida e documentada há muito tempo, segundo Liu, Wang e Shang [1] Guillaume descreveu tal fenômeno para o composto $Fe_{65}Ni_{35}$ há mais de um século. Lind demonstrou que entre as décadas de 60 e 90 tais materiais tiveram pesquisas pontuais, como nos trabalhos de Graham et al. [2,3] sobre ZrW_2O_8 e Martinek e Hummel [2,4] sobre expansão térmica linear de tungstos. A partir da década de 90 o número de trabalhos começou a crescer vultuosamente. Atualmente tais materiais estão sendo testados onde existem exigências para aplicações especiais ou incomuns, em aplicações altamente funcionais que podem apresentar incompatibilidades de expansão térmica entre constituintes, causando dano mecânico e desvios de posicionamento de peças, como em dispositivos eletrônicos, ópticos e para altas temperaturas [5],

Este estudo aborda um dos compostos estudado por Evans, Mary e Sleight [6] $Al_2Mo_3O_{12}$. Esse composto cerâmico na ocasião não foi esmiuçado sob o aspecto térmi-

co pelos autores, também não foi registrado sua obtenção na forma nanométrica e nem foram utilizados como reforços de compósitos. O presente estudo tem por premissa que esses materiais sejam produzidos em escala nanométrica e sejam testados em laboratórios visando sobretudo a sua aplicação como nanocargas em compósitos, formando nanocompósitos com a intenção de que haja uma maior interação e integração matrizes-reforços.

Para os propósitos e fundamentos elencados mostra-se importante os estudos realizados por Tyagi, Achary e Mathews [7], onde o coeficiente de expansão térmica negativo do composto $Al_2Mo_3O_{12}$ ($\alpha_t = -2,83 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) foi medido para uma amostra maciça. Prisco et al. [8] testaram o mesmo composto na forma nanométrica e micrométrica, obtendo coeficientes de expansão térmica positivos muito baixos para amostras maciças obtidas a partir do pó nanométrico ($\alpha_t = 0,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e coeficientes de expansão térmica negativos para a forma micrométrica maciça com o valor de ($\alpha_t = -2,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) para temperaturas de ensaio entre 200°C e 620°C e um valor ainda mais negativo ($\alpha_t = -35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) para temperaturas de 620°C a 700°C. Miller [9] reportou os coeficientes de expansão térmica do $Al_2Mo_3O_{12}$ igual a ($\alpha_t = 9,51 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) para o intervalo de temperaturas de -123 °C a 177°C para o siste-

ma cristalino monoclinico e ($\alpha_t=2,39 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) para o intervalo de temperaturas de 250 °C a 650 °C e a estrutura ortorrômbica. Na concepção de compósitos e nanocompósitos existem poucos trabalhos com esse tipo de aplicação, como o de Tani et al. [10] onde foram observados os coeficientes de expansão térmica do compósito resina fenólica/ZrW₂O₈ que foram reduzidos de ($46 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) para ($14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 34% de redução (0 a 52% de ZrW₂O₈). Chu et al. [11] observaram o nanocompósito Epóxi/ZrW₂O₈ (ZrW₂O₈ com 100nm-20µm), que apresentou redução de ($45,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (epóxi puro) para ($17,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ou seja, 38,68% de redução dos coeficientes de expansão térmica (40% de ZrW₂O₈).

No presente estudo e análises experimentais a intenção é a aplicação de nanomateriais com coeficientes de expansão térmica negativos ou baixos do composto Al₂Mo₃O₁₂ em uma matriz termoplástica de polietileno de alta densidade para formar nanocompósitos especiais sob o aspecto térmico prioritariamente, formando nanocompósitos com os coeficientes de expansão térmica positivos reduzidos como na filosofia dos trabalhos acima. Os nanopós de Al₂Mo₃O₁₂ foram também funcionalizados com Viniltrimetoxisilano - VTMS (C₅H₁₂O₃Si) para comparação da melhoria ou não das propriedades de adesão em relação aos nanomateriais não funcionalizados. Assim nossa investigação com os nanocompósitos primará exatamente por alcançar

uma melhoria da propriedade de expansão térmica (redução de expansão térmica) sem que haja degradação das outras propriedades térmicas e mecânicas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Nanocargas de Al₂Mo₃O₁₂

As nanocargas de Al₂Mo₃O₁₂ funcionalizadas com C₅H₁₂O₃Si e não funcionalizadas foram produzidos utilizando-se o pó nanométrico obtido pelo método de co-precipitação conforme procedimento adotado por Prisco et al. [8], uma vez que nossas atividades foram realizadas em sistema de cooperação acadêmica. A quantidade de nanocargas de Al₂Mo₃O₁₂ utilizadas durante a fabricação do nanocompósito (5,25 gramas) foi definida pelo seu percentual (0,5%,1%,2%,3% e 4%) efetivo em cada nanocompósito, com nanocompósitos não funcionalizados (totalizando 2,100g de Al₂Mo₃O₁₂ e 117,90g de PEAD) e os nanocompósitos funcionalizados (totalizando 3,150g de Al₂Mo₃O₁₂ e 176,85g de PEAD).

2.2. Funcionalização das nanocargas

As nanocargas foram submetidas a 13 operações dentro do processo de funcionalização, os processos são vistos na Figura 1.

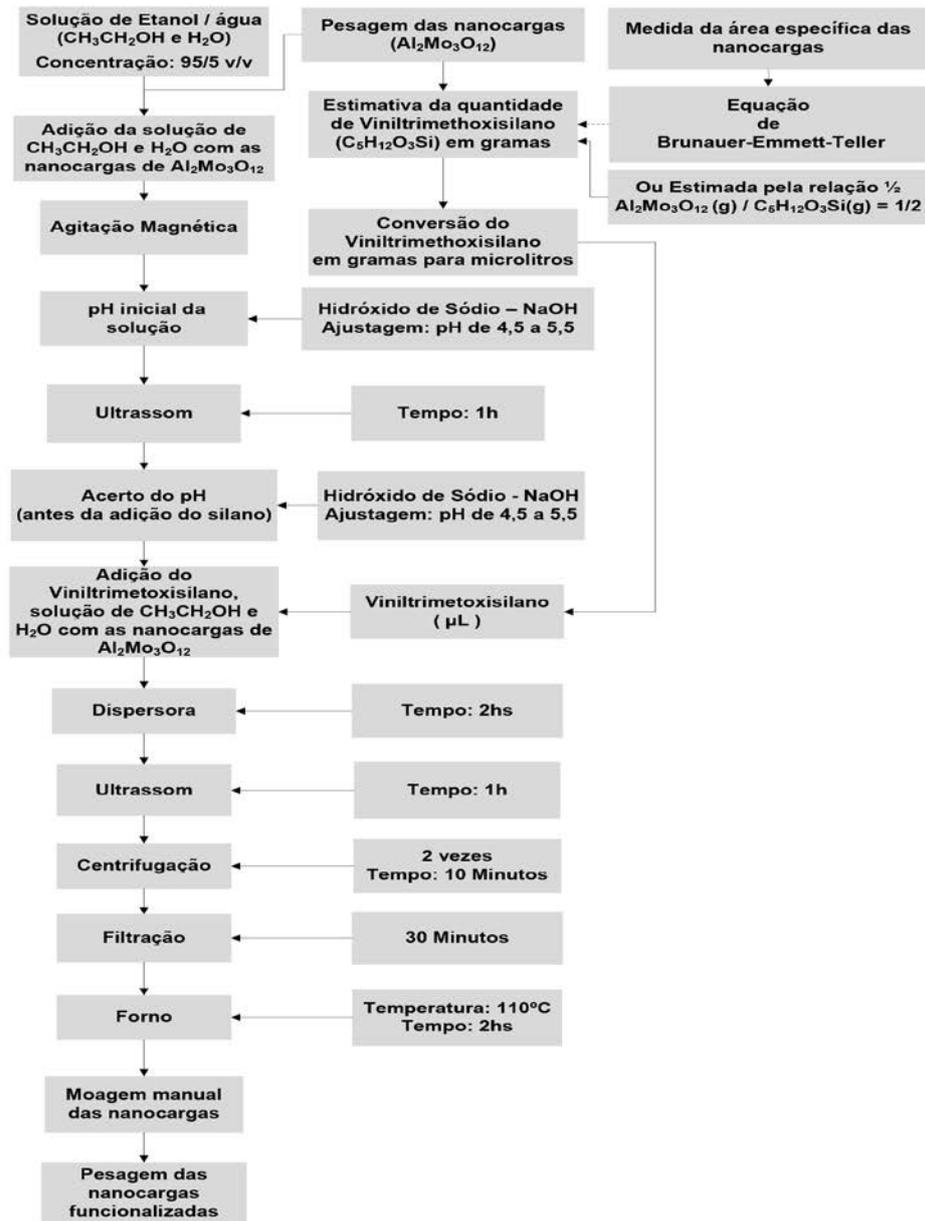


Figura 1 – Processo de funcionalização das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

2.3. Polietileno de Alta Densidade - PEAD

O polietileno de alta densidade - PEAD, resina IA59U3 [12], usado no processamento dos nanocompósitos foi adquirido da empresa Braskem. Trata-se de um homopolímero de distribuição de massa molecular estreita que foi produzido por processo em solução contendo aditivos antioxidantes e estabilizantes à luz, destina-se principalmente a moldagem por injeção. Sua especificação técnica comercial prescreve algumas propriedades termomecânicas importantes e seus limites, como a temperatura máxima de processamento, 160° e 230°C, o índice de fluidez de 7,3 g/10min, densidade de 0,960 g/cm³, tensão de escoamento máxima de 28 MPa e de ruptura de 25 MPa.

2.4. Viniltrimetoxissilano

O silano para a funcionalização das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, viniltrimetoxissilano (VTMS) - 100ML 98%, é um silano desenvolvido para utilização em oleofinas especificamente, foi adquirido da Evonik Industries filial Brasil que representa a Aldrich Chemistry, código CAS 2768-02-7, também chamado de trimetoxivinilsilano ou eteniltrimetoxissilano, possui a fórmula química $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ e massa molecular de 148,23 g/l. Seu estado físico é líquido, possui cor amarelo claro, ponto de ebulição inicial em 123°C, temperatura de ignição em 28°C e temperatura de autoignição em 235°C. Sua densidade é de 0,968 g/cm³ a 25°C, e é bom notar que sua densidade é praticamente idêntica a do PEAD (0,96 g/cm³) e viscosidade é de 0,6 cSt [13].

2.5. Condições operacionais da extrusão/injeção

Os nanocompósitos foram fabricados através da adição de 0,025g, 0,050g, 0,100g, 0,150g e 0,200g de nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas em 4,975g, 4,950g, 4,900g, 4,850g e 4,800g de PEAD, segundo o procedimento de primeiro realizar a mistura entre as nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ e o PEAD. Tais nanocompósitos foram elaborados por processo de extrusão numa máquina microextrusora de dupla rosca co-rotante DSC Xplore, modelo 5-08-20, de capacidade máxima 5 cm³, seguido do processo de injeção numa microinjetora DSC Xplore, modelo 4-11-10, com capacidade máxima de 5.5 cm³ e equipada com um molde de aço inoxidável no formato de corpos de prova típicos de ensaios de tração.

As condições operacionais da microextrusora foram dadas pelas temperaturas das três zonas de aquecimento do barril, que foram definidas como 170, 175 e 180°C para que houvesse um gradiente de temperaturas. A velocidade de rotação das roscas foi definida em 100 RPM, a força de ejeção do material é variável, pois depende da quantidade de material passando pelo barril e da pressão exercida durante a alimentação e na saída e gira em torno de 900 -1000N. O tempo de residência do material alimentado no barril foi definido em 5 minutos para homogeneização e distribuição das nanocargas na matriz polimérica. Para o caso da microinjetora as condições de processamento foram dadas pelas temperaturas do material fundido necessárias na saída da haste de transferência de material, pela temperatura do molde, pelo tempo de injeção, pela pressão de injeção e pelo tempo de residência no molde após a injeção, que foram definidos em 175°C e 80°C, respectivamente. O tempo de injeção de 1 segundo e a pressão de injeção de 7 Bar enquanto o tempo de residência no molde após a injeção foi de 30 s.

2.6. Métodos de Análises Aplicados

2.6.1. Microscopia eletrônica, difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho, análises térmicas e mecânicas

O estudo das amostras de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas foram realizados com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM-2010, equipado com uma câmera CCD da Gatan, operando numa voltagem de 200 kV, as imagens das amostras de $Al_2Mo_3O_{12}$ não funcionalizadas foram obtidas após terem sido dispersas em isopropanol com auxílio de ultrassom para reduzir o tamanho dos aglomerados e com uma gota da dispersão depositada num suporte de Cu, além disso as regiões e superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração, amostras de nanocompósitos funcionalizados, foram realizados com um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6510L, operando no modo de elétrons secundários e com uma voltagem de aceleração de 20 kV.

As caracterizações por difração de raios-x foram realizadas nas nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ e nos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados para 1% em massa de nanocargas. Na caracterização das nanocargas foi utilizado um difratômetro Siemens, modelo D5000 Kristalloflex, operando com radiação $CuK\alpha$ a 40kV e 35mA, varrendo 2 θ na faixa de 5 a 80° a uma taxa de 0.1°/min, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 12s, os difratogramas foram ajustados pelo método de refinamento Le Bail [14] utilizando o TOPAS [15], já as análises dos nanocompósitos foram realizadas pelo método do pó com o difratômetro Bruker D8 Advantage, operando com a radiação $CuK\alpha$ a 40kV e 40mA, passo de 0.02° e tempo de aquisição de 2s.

A análise por Espectroscopia de Infravermelho com a Transformada de Fourier - FTIR foi realizada num equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, com resolução

de 4 cm^{-1} e 16 scans e a análise foi realizada na faixa do espectro de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, que corresponde à região do infravermelho médio.

As análises térmicas foram realizadas por Termogravimetria - TGA e Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC em um equipamento analisador térmico simultâneo, modelo STA-6000 da Perkim Elmer, na faixa de temperatura de 25 a 650°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de nitrogênio com vazão do gás igual a $50\text{ mL}/\text{min}$ e as amostras dos materiais ensaiados pesavam em torno de 5 mg. A análise por Termodilatometria foi realizada em um dilatômetro da NETZSCH modelo DIL 402C. Os ensaios foram realizados na faixa de 25 a 100°C para 4 séries de 6 amostras, totalizando 24 corpos de prova. Os corpos de prova para os ensaios dilatométricos foram extraído dos corpos de prova preparados para os ensaios mecânicos e não ensaiados, essas amostras foram cortadas em formato de sólidos prismático com as dimensões médias de ($11\text{ mm} \times 3,3\text{ mm} \times 3,2\text{ mm}$).

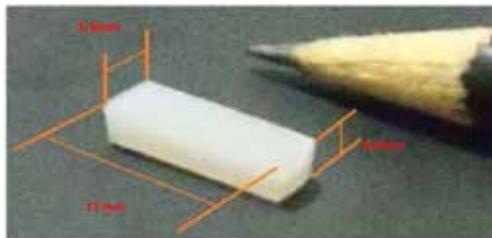


Figura 2- Corpo de prova para os ensaios termodilatométricos

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal da EMIC, modelo DL 1000, com célula de carga de 1000 kgf e velocidade de ensaio definida em $30\text{ mm}/\text{min}$. As caracterizações dimensionais dos corpos de prova foram realizadas por três medições das seções úteis, largura e espessura com um paquímetro, ver Figura 3.

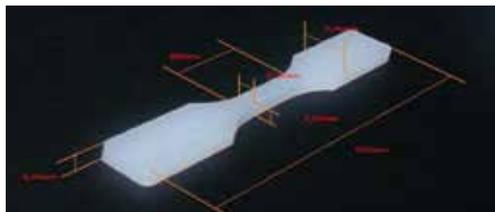


Figura 3 – Corpo de prova para os ensaios mecânicos

3. Resultados

3.1. Caracterizações das nanocargas por microscopia eletrônica de transmissão

Os pós de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ nanométricos obtidos pelo método de co-precipitação foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Esta caracterização foi aplicada tanto ao $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que não passou pelo processo de funcionalização quanto àqueles que foram processados por esta técnica, e foram obtidas as imagens reunidas nas Figuras abaixo.

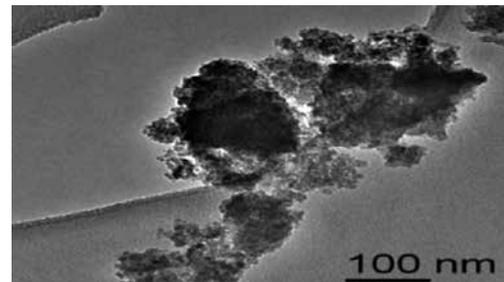


Figura 4 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizados

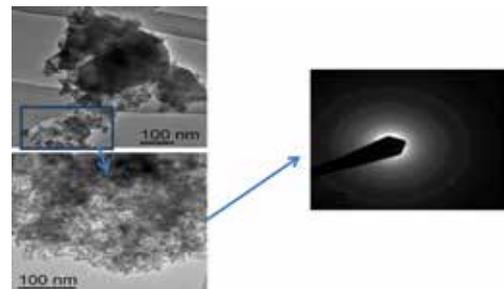


Figura 5 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizados e padrão de difração de elétrons de uma região.

As amostras do pó não funcionalizado apresentaram um aspecto mais aglomerado com estruturas da ordem de 100 nm ou menores e o padrão de difração de elétrons desta região indica uma região de pouca ordenação com cristais pequenos, já as amostras do pó que passaram pela funcionalização apresentaram as seguintes estruturas nanométricas.

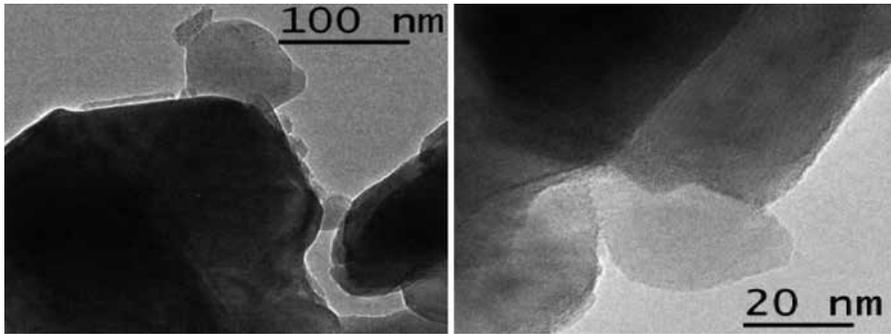
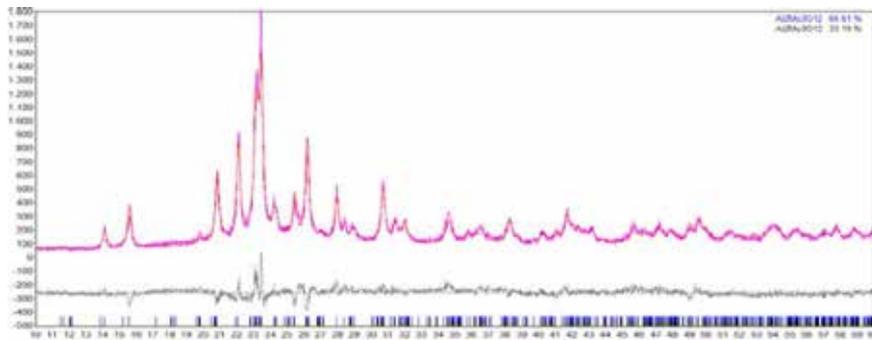


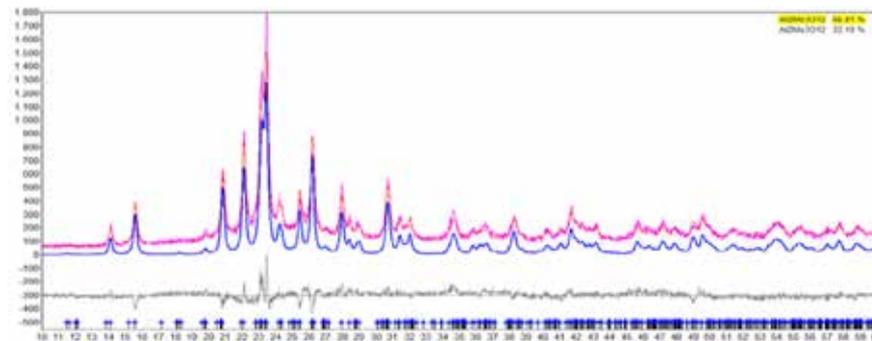
Figura 6 – Caracterização dimensional do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizados

3.2. Caracterizações por difração de Raios-X

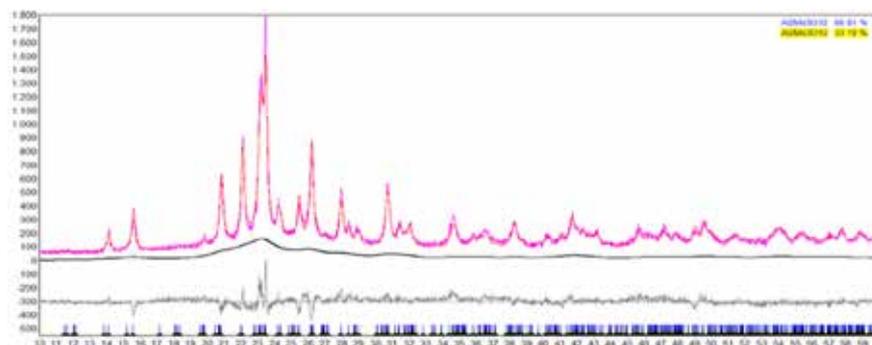
Na Figura 7 é apresentado o difratograma experimental das nanocargas não funcionalizadas que revelaram uma distribuição bimodal tendo dimensões médias de cristais de 52nm e 5nm, respectivamente.



a) Experimental e refinado



b) Refinado para a fase com cristais com dimensões de 52nm



c) refinado para a fase com cristais com dimensões de 5nm

Figura 7– DRX - Caracterização do pó de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizados

Nanocompósito não funcionalizados e funcionalizados.

Para essa análise aplicou-se o método de Rietveld através de análise quantitativa do conteúdo amorfo com padrão interno (TiO_2 cristalino na forma de Anatásio da Milenium), cuja análise foi realizada com o auxílio do software TOPAS 4.2. O TiO_2 como padrão interno foi adicionado em 30% em peso e suas linhas de difração mais intensas aparecem em 2 theta igual a $25,35^\circ$ (índice de Miller: 101), Figura 8, depois em $37,02^\circ$ (103), $37,85^\circ$ (004) e $38,6^\circ$ (112), o que está de acordo com a ficha pdf (powder diffraction file 39-4921). Como podemos

observar na Figura 8, as linhas estreitas do padrão interno de TiO_2 são facilmente distinguidas das linhas de difração relacionadas com o PEAD cristalino PDF (Powder Diffraction Files) 53-1859 apresentando linhas largas em $21,65$ (110) e $24,6$ (200) e sobrepostas sobre uma corcova referente ao PEAD amorfo. A estrutura cristalina utilizada no refinamento do Anatásio TiO_2 provém da ficha 076173 do banco de dados ICSD (International Crystal Structure Database) e a estrutura cristalina utilizada para o PEAD foi extraída da referência [16]. Nas Figuras 8, 9, 10 são apresentados os difratogramas das amostras do PEAD e dos nanocompósitos respectivamente.

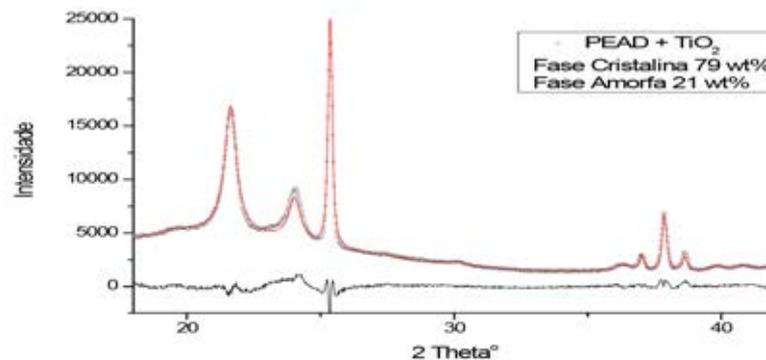


Figura 8 – DRX - Caracterização do PEAD puro

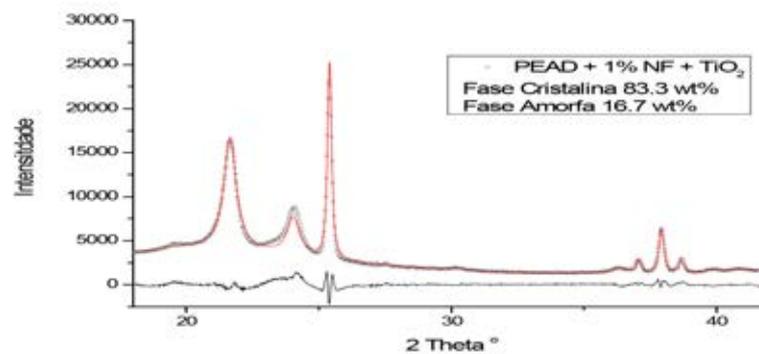


Figura 9– DRX - Caracterização do nanocompósito não funcionalizado

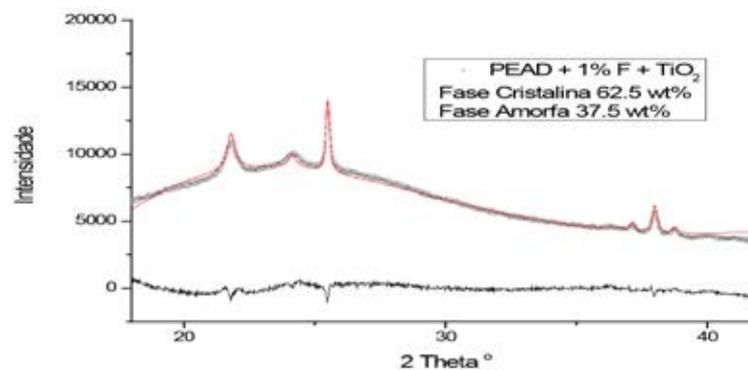


Figura 10– DRX - Caracterização do nanocompósito funcionalizado

3.3. Espectroscopia de Infravermelho

Esta caracterização permite identificar a formação de ligações covalentes que devem aparecer na região do espectro do infravermelho após a funcionalização com o VTMS das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, bem como outras

bandas relacionadas ao VTMS. Observando a banda de absorção a 1154 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento de Si-O-Si, é possível demonstrar que o processo de condensação dos silanos ocorreu e que eles estão presentes na amostra que havia passado pelo processo de funcionalização, ver Figura 11.

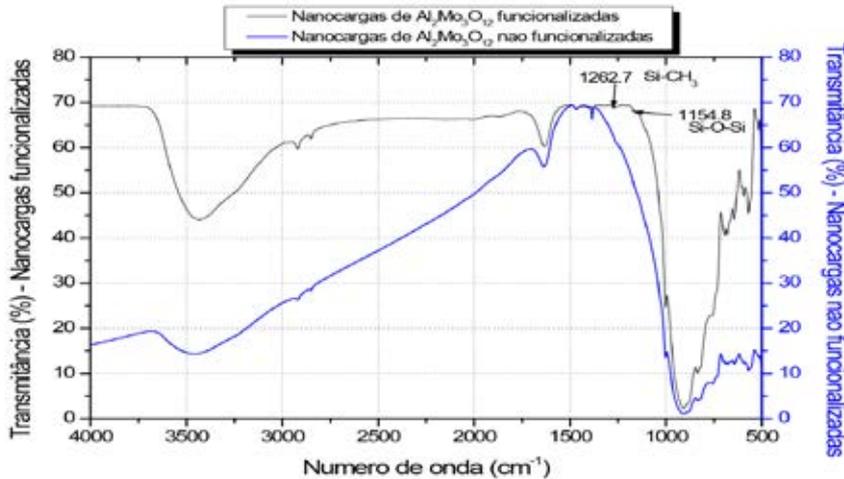


Figura 11 – FTIR - Nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas

3.4. Resultados e Avaliações das Análises Térmicas

Análise termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varredura Nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas

As nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas com VTMS foram ensaiadas por TGA para verificar a quantidade de massa perdida durante o processo de degradação térmica e conseqüentemente tentar comprovar a segunda fase adicionada ao material.

Pelo gráfico do ensaio, as amostras funcionalizadas perderam 0,5% de massa a mais do que as amostras não funcionalizadas, a tem-

peratura de ensaio chegou a 580°C . Esse comportamento térmico degradativo é um possível indício de que uma pequena parte do VTMS efetivamente estava presente na amostra, envolvendo as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e foram degradadas, perdidas durante a solicitação térmica do material, salientando que esses resultados não comprovam que tenha ocorrido ligações covalentes entre o VTMS e as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, mas comprovam sua presença nas amostras. Na Figura 12, a curva em azul representa as nanocargas funcionalizadas e a pontilhada em verde representa as nanocargas não funcionalizadas, pelo gráfico existem evidências que a perda de massa se deu de forma mais ampla nos nanocompósitos funcionalizados devido à presença de material adicional, VTMS.

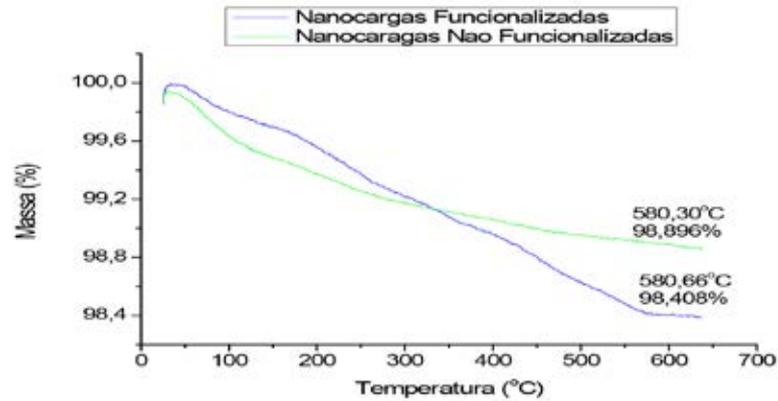


Figura 12 – TGA - Nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas

Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Nas tabelas 1 e 2 abaixo estão resumidos os valores encontrados para as temperaturas de degradação térmica das amostras ensaiadas por TGA.

Tabela 1 – TGA - Propriedades dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Nanocompósito não funcionalizado	Temperatura “onset” de degradação			
	% $Al_2Mo_3O_{12}$	Máxima	Relativa - PEAD	Aumento %
0%	460,11	1,000	0,000	
0,5%	464,83	1,010	1,026	
1%	462,49	1,005	0,517	
2%	456,39	0,992	-0,809	
3%	464,83	1,010	1,026	
4%	464,10	1,009	0,867	

Tabela 2 – TGA - Propriedades dos Nanocompósitos funcionalizados.

Nanocompósito funcionalizado	Temperatura “onset” de degradação			
	% $Al_2Mo_3O_{12}$	Máxima	Relativa - PEAD	Aumento %
0%	460,11	1,000	0,000	
0,5%	462,74	1,006	0,572	
1%	461,82	1,004	0,372	
2%	463,03	1,006	0,635	
3%	460,72	1,001	0,133	
4%	462,83	1,006	0,591	

Nas tabelas 3 e 4 abaixo estão resumidos os valores encontrados para as temperaturas de fusão das amostras ensaiadas por DSC.

Tabela 3 – DSC - Propriedades dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)		
	Tfusão (°C)	Tfusão (°C) relativas PEAD	Aumento %
0%	140,89	1,0000	0,0000
0,5%	143,20	0,9839	1,6396
1%	140,43	1,0033	-0,3265
2%	139,68	1,0087	-0,8588
3%	142,80	0,9866	1,3557
4%	140,20	1,0049	-0,4897

Tabela 4 – DSC - Propriedades dos Nanocompósitos funcionalizados.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)		
	Tfusão (°C)	Tfusão (°C) relativas PEAD	Aumento %
0%	140,89	1,0000	0,0000
0,5%	142,23	0,9906	0,9511
1%	141,29	0,9972	0,2839
2%	142,07	0,9917	0,8375
3%	139,24	1,0119	-1,1711
4%	140,21	1,0048	-0,4826

Outra avaliação possível com a análise de DSC é o cálculo do grau de cristalinidade dos nanocompósitos. Para isso utiliza-se uma equação que relaciona as variações entálpicas das amostras e a variação entálpica de uma amostra padrão com teoricamente 100% de cristalinidade [17]. Essa equação pode ser expressa com uma pequena correção através de regra de 3 para o % de PEAD que efetivamente está contido em cada corpo de prova e que participa dos ensaios, como:

$$\left. \begin{array}{l} 100\% \Delta H_o \text{ -----} \rightarrow 100\% \\ y\% \Delta H \text{ -----} \rightarrow x\% \end{array} \right\} x(\%) = \frac{y\% \Delta H}{100\% \Delta H_o} \times 100 \quad (1)$$

Nas tabelas 5 e 6 estão resumidos os valores encontrados dos graus de cristalinidade das amostras ensaiadas e relativas ao PEAD dos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados.

Tabela 5 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos não funcionalizados.

Amostra	Variação de entalpia ΔH (J/g)			Grau de cristalinidade X (%)	G. Crist. Relativo - $\Delta H_o=290$ J/g	
	ΔH (J/g)	ΔH (J/g) relativo - PEAD	Aumento %	Para $\Delta H_o=290$ J/g	Crist. relativa - $\Delta H_o=290$ J/g	Aumento % - $\Delta H_o=290$ J/g
0%	206,9016	1	0,000	71,345	1,000	0
0,5%	210,2120	0,984	1,600	72,124	0,989	1,092
1%	201,6491	1,026	-4,073	68,491	1,042	-4,001
2%	200,2958	1,033	-0,671	66,650	1,070	-6,581
3%	194,4703	1,064	-2,908	62,700	1,138	-12,118
4%	181,3532	1,141	-6,745	55,969	1,275	-21,552

Tabela 6 – DSC - Cristalinidade dos Nanocompósitos funcionalizados.

Amostra	Variação de entalpia ΔH (J/g)			Grau de cristalinidade X (%)	G. Crist. Relativo - $\Delta H_o=290$ J/g	
	ΔH (J/g)	ΔH (J/g) relativo - PEAD	Aumento %	Para $\Delta H_o=290$ J/g	Crist. relativa - $\Delta H_o=290$ J/g	Aumento % - $\Delta H_o=290$ J/g
0%	206,9016	1	0,000	71,345	1,000	0
0,5%	198,9925	1,040	-3,823	68,275	1,045	-4,304
1%	189,9633	1,089	-4,537	64,522	1,106	-9,564
2%	196,5228	1,053	3,453	65,395	1,091	-8,341
3%	197,1214	1,050	0,305	63,555	1,123	-10,920
4%	195,6522	1,057	-0,745	60,382	1,182	-15,366

Análise Termodilatométrica (TD)

Os registros dos ensaios termodilatométricos estão descritos e construídos abaixo para cada um dos corpos de prova das 4 séries, Figura 13.

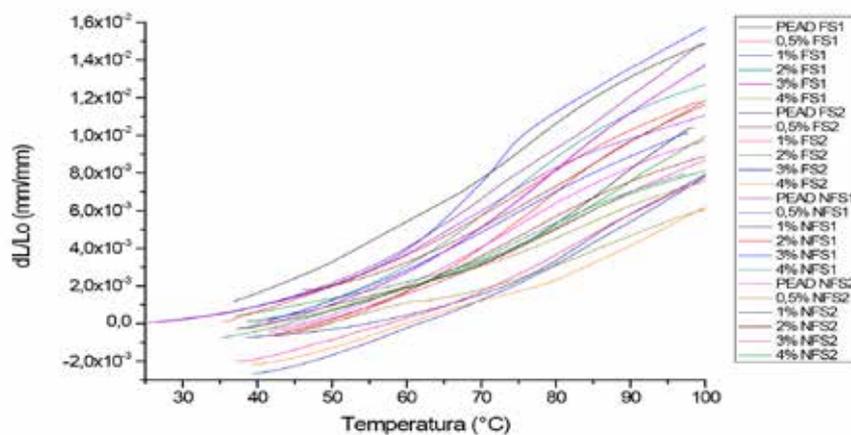


Figura 13 – TD - PEAD e Nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados

Na Tabela 7 abaixo está resumido os valores médios encontrados para amostras ensaiadas assim como foram descritos nos gráficos acima para os nanocompósitos de nanocargas funcionalizadas e não funcionalizadas.

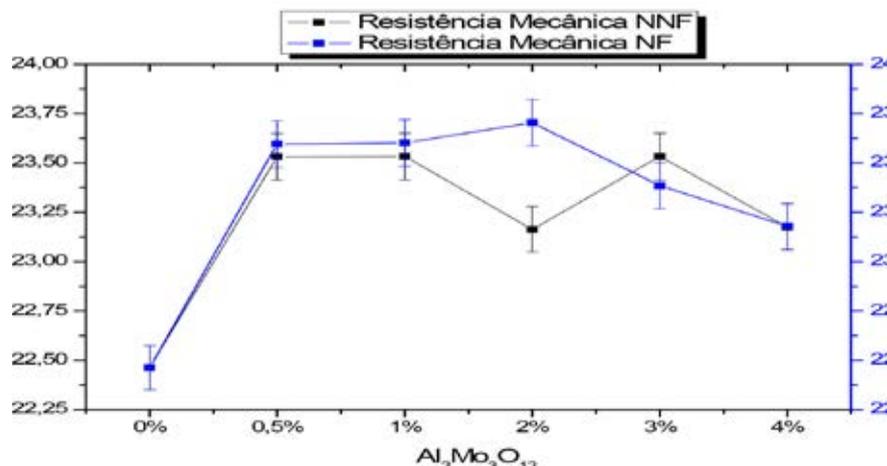
Tabela 7 – TD - Nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Material	CET médio ($\times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)		CET Relativo - PEAD		Redução % do CET	
	PEAD	2,291	2,291	1	1	
	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF
0,5%	1,476	1,983	1,552	1,155	-35,560	-13,425
1,0%	1,545	2,124	1,483	1,079	-32,569	-7,291
2,0%	1,950	1,801	1,175	1,272	-14,888	-21,371
3,0%	1,718	1,781	1,333	1,286	-24,995	-22,238
4,0%	1,588	1,230	1,442	1,862	-30,670	-46,289

3.5. Resultados e Avaliações das Propriedades Mecânicas

As análises desses resultados e suas consequentes propriedades mecânicas foram realizadas com base nos valores médios dos ensaios das 5 séries das amostras, conforme procedimento também adotado no trabalho de Chu et al. [14]. Algumas propriedades foram analisadas com base em valores relati-

vos ao PEAD puro. Na Figura 14 é mostrado o gráfico das tensões de escoamento médias para os nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados em função do percentual de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas comparações ao PEAD puro que está representado por 0% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, no gráfico a abreviação NNF significa “Nanocompósitos Não Funcionalizados” e NF significa “Nanocompósitos Funcionalizados”.

Figura 14 – Tensão de Escoamento Médio por % de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Para quantificar esses comportamentos devemos realizar uma análise dos aumentos e reduções percentuais das propriedades, assim abaixo está descrita a tabela 8 com os valores percentuais relativos ao PEAD puro e as com-

parações com os nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados para as tensões de escoamento, as deformações específicas e os módulos de Young médios.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos funcionalizados e não funcionalizados.

Material	Tensão de Escoamento (Mpa)		Aumento %		Deformação (mm/mm)		Redução %		Módulo de Young (Mpa)		Aumento %	
	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF	NNF	NF
PEAD	22,46	22,46	-	-	4,76	4,76	-	-	265,664	265,664	-	-
0,5%	23,5317	23,5954	4,7570	5,0405	4,3555	4,1676	-8,5250	-12,4711	291,8250	285,8233	9,8474	7,5883
1%	23,5332	23,6017	4,7635	5,0685	4,5052	3,8333	-5,3817	-19,4916	293,7700	280,5300	10,5795	5,5958
2%	23,1632	23,7036	3,1166	5,5221	4,4102	3,8215	-7,3762	-19,7397	291,6350	291,3433	9,7759	9,6661
3%	23,5328	23,3846	4,7621	4,1023	4,2406	3,6589	-10,9388	-23,1549	293,6050	286,5467	10,5174	7,8606
4%	23,1758	23,1803	3,1726	3,1925	4,3318	3,9708	-9,0220	-16,6050	263,1000	290,0667	-0,9651	9,1855

Abaixo nas Figuras 15 e 16 são mostrados os comportamentos médios dos módulos de Young e das deformações de acordo com o percentual das nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$.

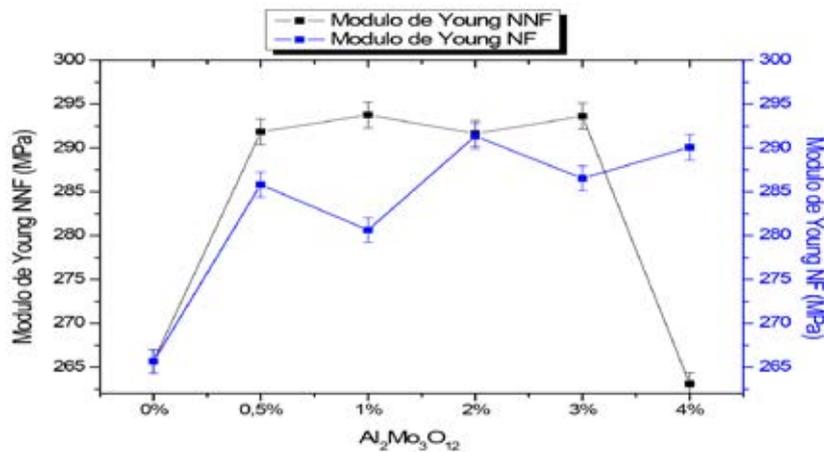


Figura 15 – Módulos de Young Médios por % de nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$

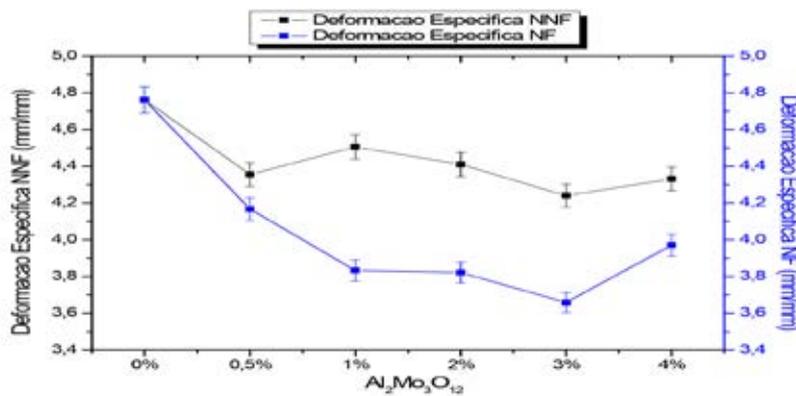


Figura 16 – Deformações Médias por % de nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$

A ductilidade dos nanocompósitos, ou seja, o grau de deformação que os nanocompósitos suportam sob carregamento até sua ruptura, pode ser avaliada pela razão entre as ducti-

lidades dos nanocompósitos e do PEAD puro. Na Figura 17 é apresentado o comportamento de ductilidade dos nanocompósitos em relação ao PEAD puro.

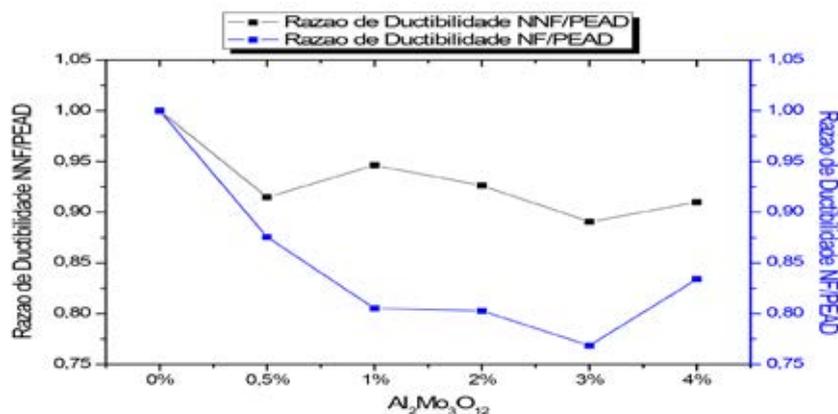


Figura 17 – Razão da Ductibilidade entre PEAD e nanocompósitos

3.5.1. Avaliações das superfícies de fratura

Por fim as análises das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados foram realizadas através do MEV e revelaram importantes comportamentos quando das solicitações mecânicas tratativas. Essas análises concentraram-se nos nanocompósitos funcionalizados para as amostras

com 1% e 4% de nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$. Na Figura 18 foi demonstrada a análise por EDS do PEAD puro e da inclusão encontrada na região de rompimento do nanocompósito funcionalizado com 1% de $Al_2Mo_3O_{12}$. O EDS confirmou tratar-se do composto $Al_2Mo_3O_{12}$ com dimensões por volta de $20\mu m$, caracterizando uma inclusão de material de forma aglomerada.

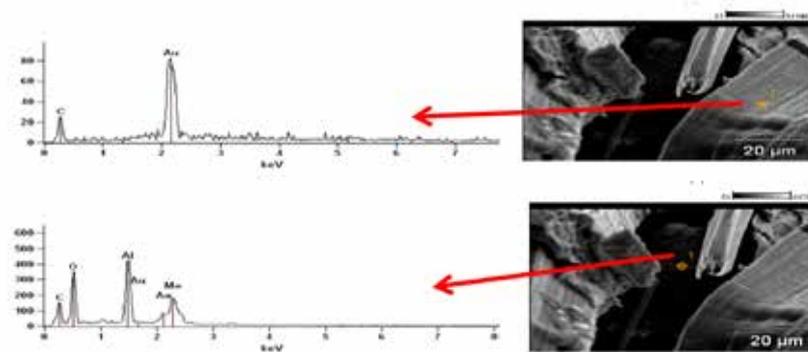


Figura 18 – EDS do PEAD puro e da inclusão de $Al_2Mo_3O_{12}$ no nanocompósito com 1% de nanocarga

Na Figura 19 é mostrada uma parte da superfície de fratura do nanocompósito com 4% de nanocargas funcionalizadas de $Al_2Mo_3O_{12}$. Nesta superfície é possível observar um aumento gradual dos níveis de dobramentos das extremidades da ruptura e também um aumento acentuado da “asperidade” ou rugosidade do material.

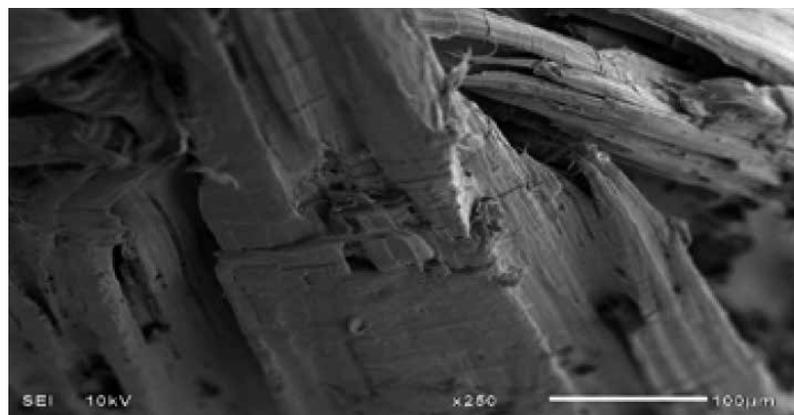


Figura 19 – Superfície de fratura do nanocompósito com 4% de $Al_2Mo_3O_{12}$

São notáveis as inclusões das nanocargas nas superfícies fraturadas do PEAD. Na Figura 20 podemos observar essas inclusões de forma mais abrangente.

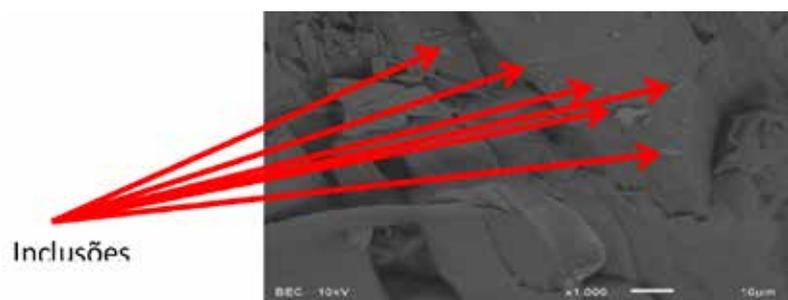


Figura 20 – Inclusões de $Al_2Mo_3O_{12}$ e suas interações com a matriz no nanocompósito com 4%.

Na Figura 21 foi realizada a análise por EDS para 1% de nanocargas do nanocompósito funcionalizado confirmando a presença do Silício do VTMS.

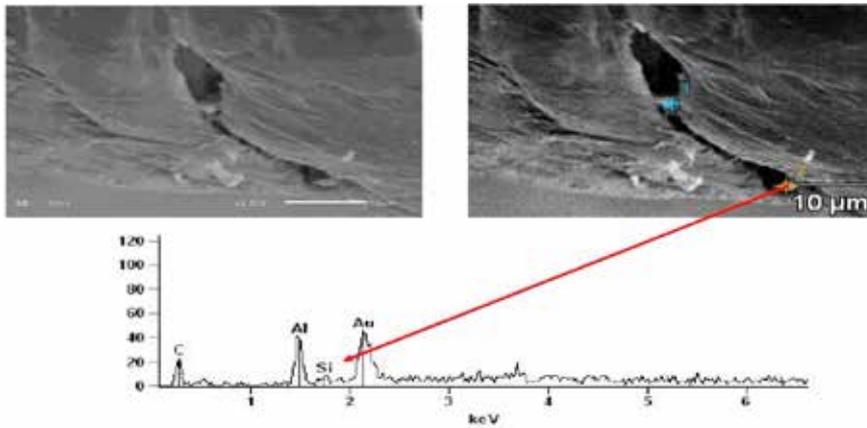


Figura 21 - Inclusões menores no nanocompósito com 1% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Na Figura 22 também foi realizada a análise de EDS de dois pontos dessas inclusões confirmando a presença do Silício do VTMS ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$).

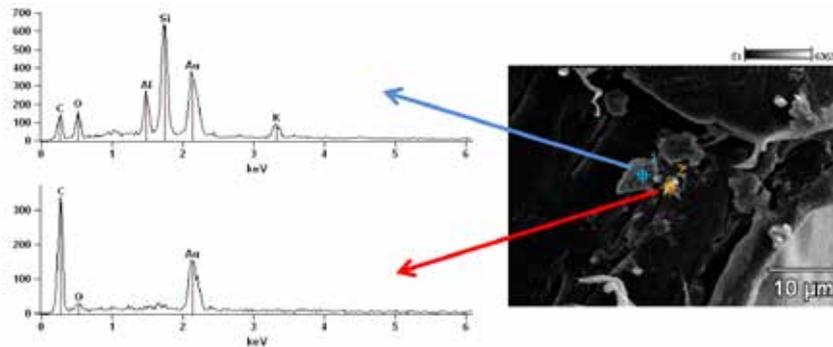


Figura 22 – EDS de duas inclusões no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Por fim na Figura 23 encontramos uma região onde houve uma grande interação entre a matriz de PEAD e as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ funcionalizadas no nanocompósito com 4% de

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Na figura é notável a distribuição das nanocargas numa região com aparência até mesmo de certa forma homogênea, as dimensões observadas foram bem inferiores a 10µm.

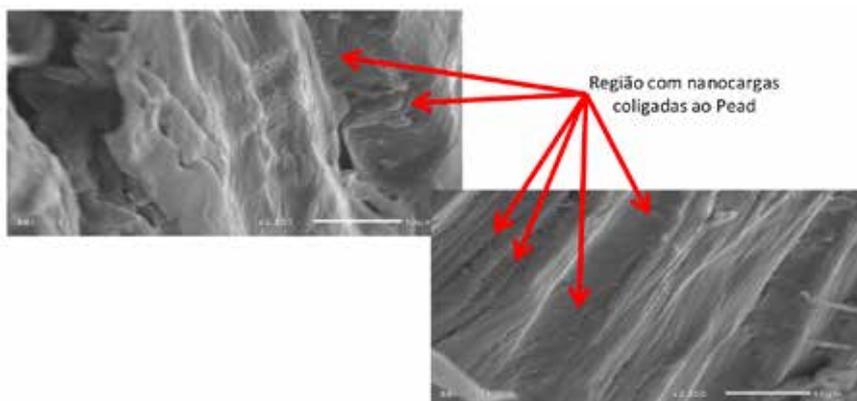


Figura 23 – Distribuição de nanocargas no nanocompósito com 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

4. DISCUSSÃO

Uma primeira avaliação que foi realizada diz respeito às caracterizações dimensionais das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas por MET e as caracterizações por difração de raios-x, onde as nanocargas não funcionalizadas apresentaram uma distribuição bimodal. No MET as nanocargas não funcionalizadas foram observadas da ordem de 100nm ou com cristais ainda menores aglomerados e as difrações de raios-x revelaram nanocargas com dimensões médias de 52 a 5 nm. As nanocargas funcionalizadas com VTMS foram observadas no MET e apresentaram dimensões da ordem de 100nm a 20nm, demonstrando também que as nanocargas ainda mantinham seu comportamento bimodal depois da funcionalização, contudo não foram observadas monocamadas de VTMS nas nanocargas.

A segunda avaliação que realizamos foi através da espectroscopia de infravermelho para demonstrar as possíveis ligações nanocargas-silanos. Com essa análise foi possível ter indicações da ocorrência do processo de condensação do VTMS, uma vez que foi observada a banda de absorção a 1154 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento de Si-O-Si. Outro indício da presença de VTMS nas nanocargas funcionalizadas advém da análise realizada por TGA das nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ não funcionalizadas e funcionalizadas. As amostras funcionalizadas perderam 0,5% de massa a mais do que as amostras não funcionalizadas durante o ensaio, esse comportamento é um possível indício de que uma pequena parte do VTMS estava presente na amostra, envolvendo as nanopartículas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Nas análises por MEV e através da técnica de EDS das superfícies de fratura das amostras ensaiadas por tração foi encontrados o elemento Si para 1% e 4% de nanocargas, este elemento é originário das moléculas do silano $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$.

A terceira avaliação diz respeito às análises térmicas por TGA, DSC e TD dos nanocompósitos. A análise por TGA revelou que os nanocompósitos não funcionalizados não pioraram significativamente a estabilidade térmica em praticamente todos os percentuais de nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, pois a variação das temperaturas de degradação dos nanocompó-

sitos foram muito pequenas. Houve uma pequena degradação para 2% de nanocargas, em torno de 0,8% comparativamente ao PEAD puro. Na verdade até tivemos uma melhoria da temperatura de degradação, em torno de 1% atingindo o valor de $464,83^\circ\text{C}$, ou seja, $4,7^\circ\text{C}$ maior que a do PEAD puro para 0,5% e 3% de nanocargas. Os nanocompósitos funcionalizados não apresentaram temperaturas de degradações térmicas menores que a do PEAD, houve na verdade uma melhoria de até 0,6% para o nanocompósito com 2% em massa de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e que atingiu a temperatura de $463,03^\circ\text{C}$, ou seja, por volta de 3°C maior que o PEAD puro.

Esses resultados apresentando uma condição térmica estável para o PEAD nos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados não é uma novidade em termos de avaliações no campo dos nanocompósitos com PEAD. A novidade é a estabilidade térmica alcançada com as nanocargas de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ especificamente e a demonstração experimental de que as nanocargas não afetam negativamente a estabilidade térmica dos nanocompósitos e da matriz.

Chrissafis e Bikiaris [18] demonstraram que o PEAD é um material estável termicamente em aplicações de nanocompósitos, com variações da perda de massa $<0,5\%$ até a temperatura de 300°C , neste trabalho os autores investigaram a estabilidade térmica de nanocompósitos de PEAD com nanopartículas de Montmorilonita (PEAD/MMT), PEAD com Sílica (PEAD/ SiO_2) e PEAD com nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados quimicamente (PEAD/MWCNTs), tais nanocompósitos também apresentaram melhorias da estabilidade térmica em 0,64% ($478,1^\circ\text{C}/481,2^\circ\text{C}$), 0,60% ($478,1^\circ\text{C}/481^\circ\text{C}$) e 0,89% ($478,1^\circ\text{C}/481,4^\circ\text{C}$), respectivamente, valores inclusive com a mesma ordem de grandeza encontrados no presente estudo para alguns percentuais de nanocargas, como 2 e 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com 0,63%, 0,59% para os nanocompósitos funcionalizados e 4% de $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com 0,89% para o nanocompósito não funcionalizado.

A análise por DSC revelou que a temperatura de fusão dos nanocompósitos não funcionalizados ficou no intervalo de $139,68^\circ\text{C}$ a $143,20^\circ\text{C}$, valores extremos para 2 e 0,5% de

nanocargas respectivamente, ao passo que o PEAD puro apresentou a temperatura de fusão de 140,89 °C, ou seja, com 0,5% de nanocargas atingimos outra melhoria de propriedade, a temperatura de fusão aumentou em torno de 1,6% em relação ao PEAD puro. Ainda dentro das análises por DSC, as cristalinidades dos nanocompósitos não funcionalizados relativas ao PEAD foram calculadas com base nas entalpias de fusão, através dos picos entálpicos de fusão e revelaram que os nanocompósitos não funcionalizados tiveram uma redução da cristalinidade de até 21,5% para a amostra de 4% de nanocargas. A temperatura de fusão dos nanocompósitos funcionalizados ficou no intervalo de 139,68 °C a 142,23°C, valores extremos para 3 e 0,5% de nanocargas respectivamente, sendo que com 0,5% de nanocargas funcionalizadas atingimos 0,95% de melhoria na temperatura de fusão. A redução de cristalinidade mais expressiva dos nanocompósitos funcionalizados ocorreu para 4% de nanocargas e atingiu 15,36%.

Pelo método de DRX o PEAD apresentou o grau de cristalinidade de 79% e pelo método de DSC foi de 71,34%, valores dentro da mesma faixa de grandeza. Os nanocompósitos não funcionalizados com 1% de nanocargas apresentaram o grau de cristalinidade de 83,3% por DRX e 68,49% por DSC, valores que diferem por volta de 14%, essa diferença pode ser explicada hipoteticamente pelas condições específicas de processamento da amostra ensaiada em cada caso e/ou pela distribuição de nanocargas na amostra específica. Os nanocompósitos funcionalizados com 1% de nanocargas apresentaram o grau de cristalinidade de 62,5% por DRX e 64,52% por DSC, praticamente idênticos visto que ainda pode haver erros instrumentais que interferiram nos cálculos por DSC e nas medidas por DRX.

A análise termodilatométrica é sem dúvida a mais importante dentre as análises térmicas, pois é através dessas análises que demonstraremos as reduções das expansões térmicas positivas dos nanocompósitos, como foi descrito na 3.4. Tanto os nanocompósitos não funcionalizados quanto os funcionalizados apresentaram reduções das expansões térmicas muito significativas, as reduções foram de até 35,6% para os nanocompósitos não funcionalizados e de 46,3% para os nanocompósitos fun-

cionalizados, considerando as reduções médias de todas as amostras, alcançamos de 7 a 46,3% de redução comparativamente ao PEAD.

Alguns autores já atingiram reduções dessa magnitude com outros materiais que apresentam coeficientes de expansão térmica negativa ou baixa e matrizes poliméricas, tal como Tani et al. [10] com resina fenólica/ZrW₂O₈ (~34% de redução em fração volumétrica de 0 a 52% de ZrW₂O₈), Chu et al. [11] com epóxi/ZrW₂O₈ (~38,68% de redução em 40% em volume de ZrW₂O₈) Como os nanocompósitos de PEAD/Al₂Mo₃O₁₂/C₃H₁₂O₃Si não possuem equivalentes conhecidos na literatura, não temos meios de comparar diretamente os resultados obtidos, contudo podemos comparar indiretamente através dos estudos citados e avaliá-los de forma qualitativa, por exemplo, é notável que os valores alcançados pelos autores se deram quando da aplicação de uma concentração elevada de nanocargas (40%, 52% em massa), ao passo que em nosso estudo utilizamos no máximo 4% de Al₂Mo₃O₁₂, ou seja, com uma baixa concentração de nanocargas conseguimos reduções das expansões térmicas de forma significativa e possivelmente ainda não registrada. Se pensarmos em termos de desempenho e volume (relação desempenho/volume), o material desenvolvido apresenta uma superioridade que merece atenção e mais investigação científica para posteriores aplicações.

De uma forma geral a redução das expansões térmicas positivas dos nanocompósitos não funcionalizados e funcionalizados foram bastante similares, mas chama a atenção o fato da maior redução ter ocorrido para os nanocompósitos funcionalizados, sugerindo uma efetiva atuação dos mecanismos de funcionalização nesta propriedade.

Por fim a análise mecânica comparativa entre os nanocompósitos de PEAD com nanocargas de Al₂Mo₃O₁₂ não funcionalizadas e funcionalizadas mostrou que os efeitos da adição dos silanos foram sentidos nas propriedades mecânicas. As tensões de escoamento médias foram maiores até 5,5% para os nanocompósitos funcionalizados em relação ao PEAD puro. As deformações foram menores nos nanocompósitos funcionalizados que atingiram a redução com o valor de até 23,15%, enquanto os módulos de Young encontrados

foram maiores que os do PEAD puro, exibindo um aumento da ordem de 5 a 10% para ambos os nanocompósitos, funcionalizados e não funcionalizados, sendo que o valor máximo de aumento foi de até 10,6% para os nanocompósitos não funcionalizados. As ductilidades de ambos nanocompósitos foram reduzidas para todos os percentuais de nanocargas, tendo maiores valores de redução os nanocompósitos funcionalizados. A análise das fraturas por MEV / EDS dos corpos de prova ensaiados por tração dos nanocompósitos funcionalizados contendo 1% e 4% de nanocargas evidenciaram a distribuição das nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ na região de ruptura. A Figura 18, demonstrou que se trata das nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$, já a análise do corpo de prova com 4% de nanocargas funcionalizadas apresentou um aspecto mais dobrado ainda nas extremidades das superfícies das fraturas e certa aspereza ou rugosidade superficial que não era nítida para o corpo de prova com 1%. Nas Figuras 19 e 20 é possível observar que as nanocargas apresentaram uma maior distribuição e foram encontradas aglomerações, inclusões dispersas nas superfícies de fratura com dimensões menores que $10\mu m$. Outra região com nanocargas distribuídas foi examinada visualmente e por EDS, Figuras 21 e 22. Nessa região foram encontrados indícios do Silício com um alto teor, um dos elementos formadores do VTMS. Na Figura 23 é possível observar uma região onde existem nanocargas com aglomerações menores que $5\mu m$ que apresentaram uma grande interação com o PEAD. O nanocompósito nessa região realmente apresentou um comportamento de alta coligação.

5. Conclusão

Das análises, podemos concluir que as propriedades e parâmetros definidos como desejáveis para os nanocompósitos na introdução deste trabalho foram atendidas, ou seja, obtivemos uma redução da expansão térmica positiva dos nanocompósitos de forma extremamente significativa, não houve ocorrências de degradações térmicas de forma abrupta e anômala, na verdade até conseguimos melho-

rias dessas temperaturas para alguns percentuais das nanocargas, não houve modificações descomuns de algumas propriedades térmicas como o ponto de fusão e entalpias, além disso, não houve ocorrências de reduções descomuns e desproporcionais das propriedades mecânicas, na verdade houve melhorias de algumas dessas propriedades.

Em suma o desenvolvimento dos nanocompósitos de PEAD com nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$ virgem e funcionalizadas com $C_5H_{12}O_3Si$ foi bem sucedido e os materiais foram bem caracterizados. Tais nanocompósitos demonstraram boa capacidade de processamento e um bom rendimento termomecânico, apresentaram algumas propriedades bastante superiores ao esperado, tal fato potencializa e imprime a necessidade de um maior aprofundamento dos nanocompósitos de matrizes termoplásticas com as nanocargas de $Al_2Mo_3O_{12}$.

6. Referências Bibliográficas

- Zi-Kui Liu, Yi Wang, Shun-Li Shang, Origin of Negative Thermal Expansion Phenomenon in solids, *Scripta Materialia*, v. 65, p. 664-667, 2011.
- Cora Lind, Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we Stand?, *Materials*, v. 5, p. 1125-1154, 2012.
- Graham, J., Wadsley, A. D., Weymouth, J. H., Williams, L.S., A new ternary oxide, ZrW_2O_8 , *J. Am. Ceram. Soc.*, v.42, p.570, 1959.
- Martinek, C., Hummel, F. A., Linear thermal expansion of three tungstates, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 51, p. 227-228, 1968.
- Hongfei Liu , Wei Zhang, Zhiping Zhang e Xiaobing Chen, Synthesis and negative thermal expansion properties of solid solutions $Yb_{2-x}La_xW_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$), *Ceramic International*, v.38, p. 2951-2956, 2012.
- J. S. O. Evans, T. A. Mary, e A. W. Sleight, Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family, Article NO SC977605, *Journal of Solid State Chemistry*, V 133, p. 580-583, 1997.

A.K.Tyagi, S.N.Achary, M.D.Mathews, Phase Transition and Negative Thermal Expansion in $A_2(\text{MoO}_4)_3$ System ($A=\text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} and Al^{3+}), *Journal of Alloys and Compounds*, v. 339, p. 207-210, 2002.

Luciana Prates Prisco, Carl P. Romao, Fernando Rizzo, Mary Anne White e Bojan A. Marinkovic, The Effect of Microstructure on Thermal Expansion Coefficients in Powder-Processed $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Springer, *Journal of Materials Science*, Volume 48, Issue 7, pp. 2986-2996, 2012

Kimberly J. Miller, Towards Near-Zero Coefficients of Thermal Expansion in $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Materials, Dalhousie University, December 2012.

Jun-ichi Tani, Hajime kimura, Ken Hirota, Hiroyasu Kido, Thermal Expansion and Mechanical Properties of Phenolic Resin/ ZrW_2O_8 Composites, Willey Interscience, Published online 17, August 2007.

Xinxin Chu, Rongjin Huang, Zhixiong wu, Junfeng Lu, Yuan Zhou, Laifeng Li, The Cryogenic Thermal Expansion and Mechanical properties of Plasma modified ZrW_2O_8 reinforced epoxy, *Materials Science and Engineering A*, v. 528, p. 3367-3374, 2011.

Folha de dados do polietileno de alta de densidade, resina IA59U3, Brasken, Revisão 6, Agosto de 2012.

Ficha de informações de segurança de produtos químicos, Viniltrimetoxisilano, Sigma Aldrich, versão 5, revisão 22-02-2011.

A. Le Bail, Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting. In: Prince, E., Taliek, J.K. (Eds), *Accuracy in Powder Diffraction II*, Gaithersburg, MD.: Special Publication 846, 213, National Institute of Standard and Technology, 1992.

B.A. GmbH, Topas - General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, version 2.1, Technical Reference, user's Manual, 2003.

JHA, P. K. Structure Calculations of polyethylene crystals: A DFT approach, *Chemical and Biological Engineering*, Northwestern University, Evanston IL 60201,

Sebastião V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Editora Artliber, 2007.

CHRISSAFIS, K.; BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermochemica Acta*, V. 523, p. 1-24, 2011.