CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ADESIVOS SEMICONDUTORES: PROPRIEDADES MECÂNICA, TERMOMECÂNICA E ELÉTRICA.

Mbela Mabaya

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Juliana Primo Basílio de Souza

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

ADESIVOS SEMICONDUTORES: PROPRIEDADES MECÂNICA, TERMOMECÂNICA E ELÉTRICA.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Mbela Mabaya

Banca Examinadora:

Presidente, Professora. Dra. Juliana Primo Basílio de Souza.
(CEFET/RJ) (orientadora)

Professor Dr. Ricardo Alexandre Amar de Aguiar.
(CEFET/ RJ)

Professor Dr. Hector Reynaldo Meneses Costa.
(CEFET/ RJ)

Professor Dr. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva.
(UFF)

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

CEFET/RJ – Sistema de Bibliotecas / Biblioteca Central

M112 Mabaya, Mbela
Adesivos semicondutores : propriedades mecânica, termomecânica e elétrica / Mbela Mabaya.—2018.
51f. + apêndice : il. color. , grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnològica Celso Suckow da Fonseca , 2018.
Bibliografia : f. 49-51
Orientador : Juliana Primo Basílio de Souza

1. Materiais - Propriedades mecânicas. 2. Resinas epóxi. 3. Adesivos. 4. Semicondutores. 5. Tecnologia de materiais. I. Souza, Juliana Primo Basílio de (Orient.). II. Título.

CDD 620.11292

Elaborada pela bibliotecária Mariana Oliveira CRB-7/5929

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus pela força interior me ajudando a superar todas as dificuldades.

Agradeço a minha esposa, companheira e amiga, Patrícia Figueiredo S. Mabaya pela sua infinita paciência e pelo seu incentivo que foi fundamental para que eu dêsse o primeiro passo para a realização do mestrado.

Agradeço ao professor Álvaro nogueira por ter me ajudado na decisão de realizar o mestrado.

Agradeço a professora Juliana Basílio, pois sem sua contribuição, dedicação e orientação este trabalho não seria possível.

Agradeço aos professores Antônio Henrique Monteiro, Silvio Romero de Barros, Jorge Carlos Ferreira Jorge, Gilberto Castelo Branco e a todos os docentes por dividirem seus conhecimentos e sabedoria.

Por último e não menos importante, agradeço aos meus pais, Jean Philibert Mabaya Gizi Amine e Elise Kulenduka Kikembi, especialmente a minha mãe por sempre me fazer acreditar que nada é impossível. E ainda a meu amigo e irmão Célio Marques pela força, amizade e carinho.

RESUMO

ADESIVOS SEMICONDUTORES: PROPRIEDADES MECÂNICA, TERMO-MECÂNICA E ELÉTRICA

Neste trabalho, foi investigado as propriedades mecânicas e elétricas de compósitos adesivos compostos por nanopartículas de CuO, nanotubos de carbono e resina epóxi. Além disso, com os adesivos modernos é possível obter propriedades de ligação elevadas para juntas híbridas. Inicialmente, utilizou-se as análises térmicas e espectroscopia de impedância para realizar uma ampla caracterização dos materiais de partida, visando avaliar as propriedades da resina epóxi e, consequentemente, a dos sistemas compósitos. O comportamento termomecânico e as propriedades mecânicas deste tipo de nanocompósitos têm sido estudados de forma mais abrangente na década passada com foco na caracterização deste material, no entanto, o estudo da condutividade elétrica se restringia apenas ao setor de eletrônica. Adicionalmente, nessa pesquisa, os compósitos foram submetidas ao cislhamento simples, apesar de não haver uma melhoria na sua estrutura, foram observadas melhorias nas suas propriedades termomecânicas através de análises térmicas (DSC, DMA e TGA).

Palavras-chaves: Epóxi; Nanopartículas; Nanotubos de carbono; Compósitos

Rio de Janeiro

Dezembro de 2018

ABSTRACT

SEMICONDUCTOR ADHESIVES: MECHANICAL, THERMOMECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

In this work, the mechanical and electrical properties of adhesive composites composed of CuO nanoparticles, carbon nanotubes and epoxy resin were investigated. In addition, with the modern adhesives it is possible to obtain high bonding properties for hybrid joints. Initially, thermal analyzes and impedance spectroscopy were used to carry out a broad characterization of the starting materials, in order to evaluate the properties of the epoxy resin and, consequently, the composite systems. The thermomechanical behavior and the mechanical properties of this type of nanocomposites have been studied more comprehensively in the last decade with a focus on the characterization of this material, however, the study of electrical conductivity was restricted to the electronics sector only. In addition, in this research, composites were submitted to tensile shear test, although there was no improvement in their structure, improvements in their thermomechanical properties were observed through thermal analysis (DSC, DMA and TGA).

Keywords: Epoxy; Nanoparticles; Carbon nanotubes; Composites

Rio de Janeiro

Dezembro de 2018

Sumário

Introdução		**8**
1	**Revisão Bibliográfica**	**12**
1.1	Adesivos Epóxis	13
1.2	NanoPartícula CuO	15
1.3	Nanotubos de Carbono (CNT)	16
1.4	Propriedades mecânicas dos adesivos	18
1.5	Propriedades termomecânicas dos adesivos epóxis	20
1.6	Propriedades elétricas dos adesivos epóxis	23
2	**Materiais Utilizados**	**26**
2.1	Adesivos Epóxis	26
2.2	Nanopartículas CuO	27
2.3	Nanotubos de carbono CNT	27
2.4	Fabricação das amostras	29
3	**Caracterização Mecânica**	**30**
3.1	Ensaio mecânico	30
4	**Caracterização Térmica e Termomecânica**	**31**
4.1	Ensaios térmicos	31
4.2	Ensaios Termomecânicos	33
5	**Ensaio de condutividade elétrica**	**34**
6	**Resultados e Discussão**	**35**
6.1	Resultado dos ensaios mecânicos	36
6.2	Resultados dos ensaios térmicos e termomecânicos	40
6.3	Resultado de ensaio de condutividade elétrica	46
Considerações Finais		**48**
Referências		**49**
Apêndices – Respostas dos ensaios termomecânicos		**52**

Introdução

Desde o início dos anos noventa, os nanotubos de carbono despertaram grande interesse na produção de nanocompósitos, por ter propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas elevadas [1]. Existem muitos exemplos de aplicações de nanotubos de carbono: por exemplo, a adição de nanotubos de carbono a resinas, mesmo em pequenas quantidades, resulta em uma melhoria dramática da condutividade elétrica.

Por outro lado, é muito difícil dispersar uniformemente o nanotubo de carbono em uma resina, e a criação de tecnologias de dispersão é uma questão importante no desenvolvimento de novos nanocompósitos. Muitos pesquisadores concentraram-se na melhoria das propriedades mecânicas [1-2] de polímeros usando nanopartículas de nanotubo de carbono. Estas moléculas de carbono cilíndricas têm propriedades incomuns, que são valiosas para a nanotecnologia, eletrônica, óptica e outros campos de ciência e tecnologia de materiais.

O óxido de cobre (CuO) é um dos materiais considerados semicondutores e é cada vez mais estudado devido a suas excelentes propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. Esse material é sintetizado em diversos formatos como nanotubos, nanofibras e nanofios. Nas últimas décadas foram propostos vários métodos para sintetizar esse material como a oxidação térmica e a combustão [3]. Um outro método bastante utilizado na indústria é o da precipitação, pois há um baixo consumo energético, além de ser um processo de baixo custo. O CuO também tem uma grande importância na produção de supercondutores de alta temperatura crítica Tc, e é usado como matriz na produção dos supercondutores, sendo misturado a outros materiais e depois sinterizado.

A morfologia, estrutura cristalográfica, propriedades de superfície e tamanho das partículas de CuO são caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que fornecerá informações valiosas sobre esses materiais. As nanopartículas de óxido de cobre têm sido de [3-4] considerável interesse devido ao papel do CuO na catálise, nos supercondutores de alta temperatura crítica Tc e nos sensores de gás.

O óxido de cobre (II) é um material industrial importante com muitas propriedades, como elétrica, óptica e assim por diante. CuO tem sido amplamente utilizado, como cerâmicas magnéticas, sensores de gás, materiais de eletrodos, células solares, materiais de armazenamento de hidrogênio e fotocatálise.

Uma classe dos materiais magnéticos nanoestruturados que vem sendo há muito tempo estudado são os sistemas compostos por nanopartículas de óxidos de metais de

transição. Estes vêm sendo investigados devido à presença [4] de anomalias magnéticas quando os tamanhos das partículas são da ordem de algumas unidades de nanômetros. Alguns pesquisadores têm sugerido que estas anomalias podem estar relacionadas com possíveis frustrações magnéticas que acontecem na superfície dessas partículas.

Os compósitos epóxi são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações, desde a indústria aeroespacial até automóveis e utensílios esportivos que demandam materiais com boas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Devido a essas propriedades, eles são aplicados [2] em diversos segmentos da indústria como por exemplo a indústria aeronáutica e a construção civil, na colagem de estruturas.

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) em uma ampla gama de temperaturas e frequências permite a determinação do comportamento viscoelástico de materiais poliméricos. As características de rigidez e amortecimento dos compósitos podem ser analisadas usando DMA, que pode estar relacionado à morfologia. A análise dinâmica de propriedades mecânicas é um método conveniente para estimar as temperaturas de transição do polímero que podem influenciar as propriedades de fadiga e impacto do compósito.

A resina epóxi é especialmente adequada para colagem e laminação de grandes áreas. A resina epóxi tem [2-3] bastante estabilidade em elevadas temperaturas, alta resistência térmica e química, grande força mecânica e também é de fácil processamento. Essas características tornam interessante seu uso em compósitos. Os compósitos são materiais muito procurados por causa da sua facilidade em se adaptar, diferenciando de materiais estruturais.

Motivação e justificativa

O presente trabalho visa, portanto, caracterizar as propriedades mecânicas e termomecânicas desses tipos de materiais a fim de exercer, dentro da realidade atual, uma contribuição a uma demanda no mercado: compósitos com boas propriedades mecânicas e capacidade de transmissão de calor e eletricidade. Progressivamente, essa demanda aponta no sentido de materiais de bom desempenho mecânico. Dentro deste contexto, a motivação para este estudo provém da possibilidade de se conseguirem melhorias pronunciadas nas propriedades térmicas e mecânicas da resina epóxi com a adição de nanopartículas de CuO e nanotubos de carbono (CNT) com propriedades semicondutoras. Com o propósito de averiguar a aplicabilidade dessas nanopartículas dentro das

necessidades desse projeto, foram realizadas as caracterizações necessárias para avaliação das propriedades elétricas, mecânicas, da estabilidade térmica e propriedades adesivas do compósito, na intenção de certificar as proporções corretas a serem utilizadas de nanopartículas no compósito semicondutor.

Objetivo

O objetivo deste projeto é conseguir melhorar as propriedades mecânicas, termomecânicas e elétricas da resina epóxi, quando essa foi adicionada das nanopartículas de nanotubo de carbono e CuO usando juntas híbridas para que o adesivo apresente comportamento semicondutor no qual pode ser muito útil para melhoria desse material no processo de soldagem. O adesivo foi submetido a ensaios de tração e termomecânicos tais como DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), DMA (Análise Dinâmico Mecânica), TGA (Análise Termo gravimétrica). Neste contexto, espera-se contribuir de forma relevante tanto no âmbito acadêmico/científico quanto no tecnológico.

Organização da Dissertação

O trabalho será organizado em oito capítulos, conforme descrito abaixo.

- **Introdução**: São apresentados os principais objetivos, motivação e justificativa esclarecendo assim, os propósitos deste trabalho. Como se pode observar nos capítulos seguintes, relatam-se os elementos introdutórios, que colocam de maneira objetiva todos os processos almejados a serem efetuados e comprovados por experimentos, para a obtenção das propriedades adesivas semicondutoras;
- **Capítulo 1**–Revisão Bibliográfica: É aborda concisamente uma revisão, trazendo assim um embasamento para as afirmações e conclusões que serão apresentadas no decorrer do trabalho. Neste capítulo, também será exposta a teoria de condutividade elétrica para este tipo de material, no objetivo de agregar informações para o entendimento do comportamento do compósito a ser desenvolvido. Os materiais e as técnicas a serem utilizados;
- **Capítulo 2**-Materiais e Métodos: São apresentados os materiais a serem utilizados para síntese de resina, preparação do compósito e confecção dos corpos de prova, bem como todos os processos e técnicas para caracterização da resina e do compósito. Os

métodos adotados e os equipamentos que possibilitaram a execução dos experimentos também serão especificados e esclarecidos.

- **Capítulo 3**-Caracterização mecânica: Apresentação dos ensaios e discussão dos resultados obtidos;
- **Capítulo 4**–Caracterização termomecânica: Contém os ensaios realizados e resultados obtidos;
- **Capítulo 5**–Resultados e discussão: traz todos os resultados obtidos com as sínteses e experimentos efetuados ao decorrer do trabalho, bem como as discussões de todas as informações colhidas nas análises comparadas com as referências bibliográficas. Após uma análise detalhada de todos os resultados, poderemos então concluir se os objetivos previamente almejados foram alcançados.
- **Considerações Finais -** contém os avanços alcançados, bem como a contribuição que o desenvolvimento deste material traz para o meio científico;
- **Referências -** Apresenta as referências utilizadas, contém a lista de todos os artigos, livros e materiais citados nesta dissertação.
- **Apêndices -** Apresenta os gráficos de cada ensaio realizado.

1- Revisão Bibliográfica

Os adesivos semicondutores formam uma nova classe de materiais que combinam com flexibilidade e facilidade de processamento típico de adesivos, com propriedades ópticas e eletrônicas de metais e semicondutores. Eles tornam realidades várias aplicações que [4-5] seriam impossíveis com outros materiais, ou reduzem os custos de produtos já existentes. Enchimentos inorgânicos nanométricos resultaram muitas vezes em melhorias em propriedades específicas para uma variedade de polímeros.

Essas cargas nanométricas podem oferecer excelentes propriedades devido a características interfaciais, uniformidade de tamanho ou inibição da aglomeração. As melhorias de propriedade podem ser de natureza elétrica, mecânica ou térmica. A adição de cargas no adesivo à base de epóxi [5] tem como principal intenção melhorar a tenacidade e as propriedades mecânicas. No entanto, a presença dos enchimentos afetará as características de cura do adesivo, o que pode levar a um aumento ou diminuição das propriedades mecânicas do adesivo. Incorporação de nanorreforços em termofixos como epóxi tem atraído considerável interesse indicado pelo recente aumento no número de publicações.

A existência de duplas ligações unidas intermitentes com ligações simples é comum a todos os polímeros condutores, sendo que por dentro dessas ligações ocorre a mobilidade dos condutores de carga. Porém para que essa condução ocorra é necessária a presença de portadores [5-6] de cargas livres, capazes de se mover com a influência de campo elétrico. Desta maneira, a condução elétrica ocorre quando os defeitos são introduzidos na estrutura do material provocando desbalanceamento nas cargas ao longo da cadeia principal do polímero. Dessa forma, as duplas conjugadas podem se mudar para um lado e para o outro na cadeia polimérica, sendo esses saltos eletrônicos muito rápidos [6].

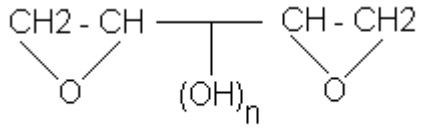
1.1- Adesivos Epóxis

O adesivo à base da resina epóxi apresenta usos diversificados. A resina epóxi devido ao seu baixo custo e alta resistência mecânica, é aplicada em diversas áreas

técnicas e linhas domésticas: indústria militar (aeronave), ortodontia (próteses), linha doméstica (durepox), acessórios (bijuterias). Na indústria, os adesivos que curam termicamente à temperatura ambiente ou alta, [6-7] são usados principalmente para substratos que não são sensíveis ao calor ou não transparentes e, portanto, não podem ser curados com luz UV.

A cura do epóxi pode ser feita de diferentes maneiras e deve ser realizada às altas temperaturas para ter melhor eficácia. Ela pode ser feita com agentes de cura, como os catalíticos, endurecedores ou ativadores [7]. A variação das propriedades mecânicas dos adesivos com a temperatura e a taxa de deformação é um dos fatores mais importantes a considerar ao projetar uma junta híbrida devido à natureza polimérica dos adesivos. É bem conhecido que a força adesiva geralmente mostra dependência de temperatura. Além disso, em muitas aplicações estruturais, as cargas aplicadas podem ser dinâmicas e o projeto da junta requer o conhecimento do comportamento mecânico de alta taxa de carga do adesivo.

Os melhores coeficientes de condução térmica podem ser alcançados com cargas metálicas, como prata ou outros metais. No entanto, estes também tornam o adesivo eletricamente condutor, o que é indesejável em muitas aplicações. Para alcançar a condutividade térmica e isolamento elétrico ao mesmo tempo, devem ser utilizados adesivos com cargas cerâmicas ou à base de minerais [7-8]. Resina epóxi é uma nomeação genérica para os compostos que possuem dois ou mais grupos epóxi em uma molécula. O grupamento epóxi é um anel formado constituído por dois átomos de carbono e um de oxigênio numa molécula. A figura 1 a seguir mostra uma fórmula da estrutura molecular de uma Resina Epóxi.



Fórmula Estrutural de uma Resina Epóxi

Figura 1: Fórmula da estrutura molecular básica de Epóxi [5].

Do grego: "EP" (sobre ou entre) + do inglês: “OXI” (oxigênio) = “oxigênio entre Carbonos. Em um sentido geral, o termo refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. O grupo epóxi mais simples é aquele formado por um anel de 3 elementos, o qual o termo α-epóxi ou 1,2-epóxi é aplicado. O óxido de etileno é um exemplo desse tipo [8].

Uma das resinas epóxis mais utilizadas na engenharia é conhecida como DGEBA, tendo como base o diglicidil éter do bisfenol A e sua estrutura molecular é mostrada na figura 2.

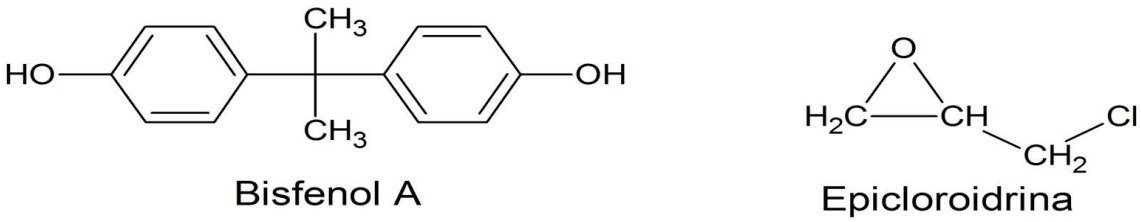


Figura 2: Estrutura química do DGEBA [6].

O grupo glicidil é usado como referência do grupo epóxi terminal, sendo o nome completado por éster, éter, amina etc., de acordo com a natureza do grupo ligado ao terceiro carbono [8-9]. A primeira resina comercial foi o produto da reação de EPICLORIDRINA e BISFENOL A dando assim a resina mais comum conhecida como DIGLICIDIL ÉTER DE BISFENOL A (DGEBA). A tabela 1 a seguir ilustra alguns tipos de resina epóxi e suas propriedades.

Tabela 1: Tipos e propriedades de algumas resinas epóxis [6].

Tipos	Propriedades
Resinas epóxis à base de Bisfenol A	São as mais utilizadas, pois são versáteis de menor custo, proveniente da reação de Epicloridrina e Bisfenol A. Podem ser líquidas, semissólidas ou sólidas dependendo da massa molar.
Resinas epóxis à base de Bisfenol F e/ou Novo laca.	A troca do Bisfenol A pelo Bisfenol F propiciam as resinas epóxis maior Cross link e melhor desempenho mecânico, químico e térmico, principalmente quando curado com aminas aromáticas ou anidridos.
Resinas epóxis Bromadas	A presença de bromo na molécula confere às resinas a característica de retardança a chama, como laminados elétricos. Limite de temperatura: em torno de 140ºC
Resinas epóxis Flexíveis	São resinas que possuem longas cadeias lineares, de baixa reatividade, normalmente utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas, melhorando a resistência a impacto com acréscimo da flexibilidade.

1.2- Nanopartículas de CuO

Nas últimas décadas a nanociência tem surgido como uma nova área geral de pesquisa que tem despertado grande interesse em diversos setores de abrangência multidisciplinar, em campos da física, química, biologia, ciência dos materiais e bioquímica [9]. As nanopartículas de óxido de cobre aparecem como um pó preto acastanhado.

Elas podem ser reduzidas a cobre metálico quando expostas a hidrogênio ou monóxido de carbono sob alta temperatura. Elas são classificadas nocivas para os seres humanos e como perigoso para [8-9] o ambiente com efeitos adversos sobre a vida aquática. As nanopartículas de óxido de cobre apresentam elevada toxicidade aquática e são utilizadas na composição de tintas anti-incrustantes para revestimentos de embarcações e plataforma petrolíferas offshore.

Para a sintetização de óxido de cobre nanoesférico costumava-se usar processos de desidratação ou decomposição em altas temperaturas, eletrodeposição, reação gás sólido. A principal desvantagem desse processo é que ele só poderia ser aplicado em alta produção devido à alta temperatura necessária para o processo, a duração das reações, [9-10] o alto custo dos equipamentos e os procedimentos de alta complexidade. Esse material possui propriedades interessantes, como fases magnéticas complexas, é aplicado em processos de catálise, sensoriamento de gases, dispositivos de emissão de campo e transistores de efeito de campo.

O CuO também tem uma grande importância na produção de supercondutores de alta temperatura crítica. Ele é usado como matriz na produção dos supercondutores, sendo misturado a [10] outros materiais e depois sinterizado.

O óxido de cobre pode ser encontrado na natureza sob duas formas distintas: o óxido de cobre (I) (Cu_2O) e o óxido de cobre (II) (CuO). O óxido de cobre II é encontrado na natureza no mineral tenorita. Sua estrutura cristalina apresenta dois átomos de cobre rodeados por quatro [10-11] átomos de oxigênio, numa geometria quadrada planar.

1.3- Nanotubos de carbono (CNTs)

Um dos elementos químicos mais abundantes na natureza e mais estudados nos mais diversos segmentos de pesquisa é o carbono. Além disso, polímeros e revestimentos de polímeros com alta condutividade elétrica e térmica e, portanto, altas cargas de nanotubo de carbono são de particular importância nessas indústrias. A carga e descarga elétrica, [11] assim como o arrefecimento ou aquecimento dos componentes, assegurada sem aumentar o peso de um componente ou utilizando conjuntos complexos de componentes múltiplas, e. proteção contra raios ou degelo de componentes de aeronaves.

As estruturas formadas por essas uniões formam geometrias complexas e com diversas características variadas, como por exemplo o diamante e o grafite.

O nanotubo de carbono é considerado um dos materiais mais resistentes disponíveis atualmente. Com o arranjo melhor otimizado dos átomos de carbono é possível obter um material com resistência até 100 vezes [11-12] superior ao aço, porém com um sexto de sua massa. Por isso, diversos estudos são feitos para obter materiais leves com nanoreforço de nanotubo de carbono. Em comparação com outras formas alotrópicas de carbono, os nanotubos de carbono oferecem ao compósito uma relação área / volume mais elevada, menor resistividade e maior estabilidade mecânica e química [12]. Desde a sua descoberta, esse material passou a ser intensamente estudado pela comunidade científica, pois possui excelentes propriedades mecânicas e elétricas. Adicionalmente, a condutividade térmica e elétrica dos nanotubos de carbono tem como vantagem adicional permitir um maior monitoramento e inspeção de materiais não metálicos a partir de técnicas não destrutivas. Esse material possui uma ampla variedade de formatos, sendo dois dos mais utilizados exemplificados na figura 3.

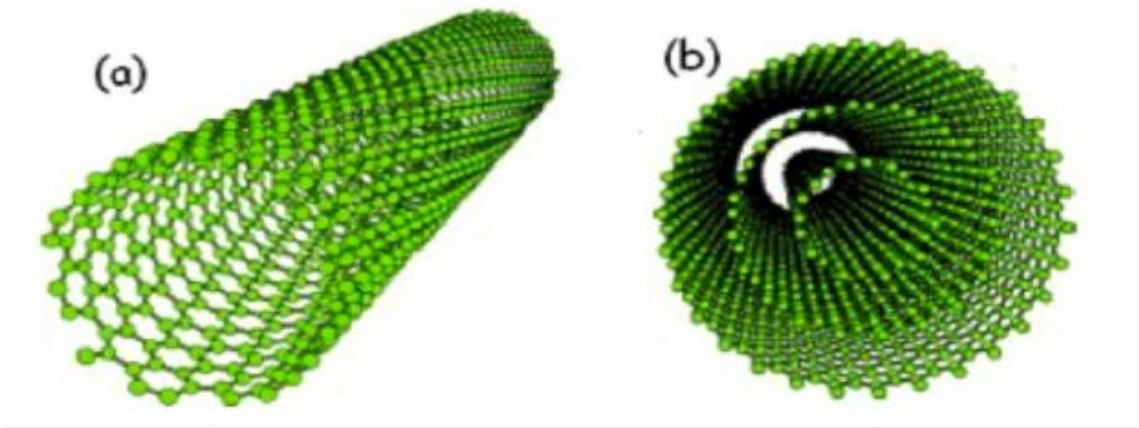


Figura 3: Nanotubos de carbono nos formatos: a) parede simples (SWCNT) e b) parede múltipla (MWCNT) respectivamente [11].

Existem três métodos principais para obtenção desse material, que são a descarga por arco elétrico, a ablação [12-13] por laser e a deposição química a vapor. Cada um desses processos possui suas vantagens e desvantagens e geram o produto final a partir de origens diferentes. A tabela 2 compara algumas propriedades de SWCNT com MWCNT.

Tabela 2: Propriedades físicas dos nanotubos de carbono [11]

PROPRIEDADES	SWCNT	MWCNT
Massa específica (g/cm³)	0.8	1.8
Módulo de elasticidade (GPa)	Aproximadamente 1	De 0,3 a 1
Resistência à tração (GPa)	50 a 500	10 a 60
Expansão térmica (1/K)	Desprezível	Desprezível
Estabilidade térmica no Ar (°C)	>700	>700
Estabilidade térmica no Vácuo (°C)	2800	2800
Área superficial Específica (m²/g)	10 a 20	10 a 20

Devido a essas excelentes características físicas, os nanotubos de carbono não são só utilizados como reforços em compósitos e adesivos, mas também como sensores de gases e sensores biológicos, emissores de elétrons para mostradores e pontas para microscópios de força atômica (MFA) [13].

1.4- Propriedades mecânicas dos adesivos epóxis

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são especificadas por muitos dos mesmos parâmetros utilizados para metais: Módulo de elasticidade, limites de escoamento e resistência à tração. As características mecânicas de polímeros são em sua maioria muito sensíveis a [13-14] diversos fatores como taxa de deformação, temperatura e natureza química do ambiente. De maneira geral são encontrados três tipos de comportamento tensão deformação para materiais poliméricos como mostrado na figura 4. Esta resina foi polimerizada pela adição de um endurecedor numa porção de 25 % em peso.

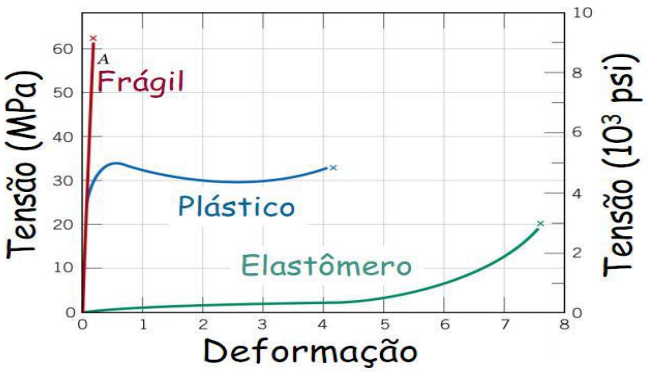


Figura 4: Comportamento tensão deformação para polímeros frágeis, plásticos e elastômeros [12].

São encontrados 3 tipos de comportamento tensão x deformação:

– Polímero frágil: sofre fratura enquanto se deforma elasticamente.

– Polímero plástico: a deformação inicial é elástica, seguida de escoamento e por uma região de deformação plástica (semelhante aos metais).

– Polímero elástico: deformação totalmente elástica; essa elasticidade, típica da borracha, grandes deformações recuperáveis são produzidas, mesmo sob pequenos níveis de tensão (apresentada pelos elastômeros).

Para polímeros plásticos o limite de escoamento é tomado como o ponto máximo da curva imediatamente após o final da fase elástica no diagrama tensão deformação, enquanto o limite de resistência à tração é considerado a tensão onde ocorre a fratura [14]. Como epóxis são polímeros termorrígidos espera-se que eles apresentem características de rigidez e fragilidade. Portanto epóxis têm a tendência de não suportar grandes deformações e fraturar [14-15] de forma frágil. Isso significa que a zona elástica e plástica deste tipo de material é pequena e, portanto, ele apresenta pouca tolerância às deformações elásticas e plásticas. Os epóxis possuem, portanto, elevado valor de seu módulo de armazenamento e módulo de perda relativamente reduzido se comparado a outros polímeros.

1.5- Propriedades termomecânicas dos adesivos epóxis

É importante conhecer o comportamento termomecânico do material a ser utilizado, pois desta forma, pode-se aperfeiçoar o modo de armazenamento, moldagem, processamento, transporte, conservação e aplicação do material, evitando efeitos indesejáveis como a decomposição ou utilização do material no limite da sua resistência destrutiva.

Análise Dinâmico – Mecânica (DMA) em uma ampla gama de temperaturas e frequências permite a determinação do comportamento visco elástico de materiais poliméricos. As características de rigidez e [15] amortecimento dos adesivos epóxis podem ser analisadas usando DMA que pode estar relacionado à morfologia. O deslocamento e a amplitude resultante desta força aplicada são medidos para que se possa calcular os módulos elástico e viscoso do material.

O módulo de armazenamento é calculado em cada ciclo a partir da tensão necessária para resultar no deslocamento requerido. Já a região viscosa é caracterizada pelo módulo de perda, o qual é calculado a partir das diferenças de fase entre tensão e deformação resultante. [15-16] Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados visco elásticos. A contribuição elástica e a viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento. A figura 5 mostra um exemplo de gráfico obtido através dessa análise.

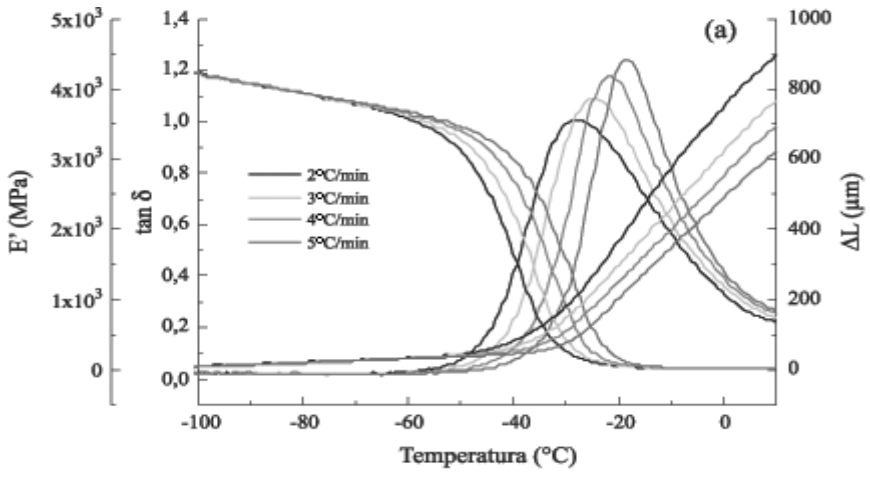


Figura 5. Comportamento visco elástico de uma amostra de um polímero em função da temperatura, obtida com os resultados da técnica de DMA [14].

A transição vítrea é uma transformação gradual de um líquido em um material borrachoso e depois em um sólido rígido. A temperatura onde ocorre a transição do estado sólido ou rígido para o estado borrachoso é denominada temperatura de transição vítrea. O processo inverso desta sequência também é válido. A transição vítrea também é acompanhada de [16] mudanças drásticas nas propriedades como rigidez, capacidade calorífica e coeficiente de expansão térmica, sendo uma propriedade associada à mobilidade da fase amorfa de polímeros amorfos e semicristalinos. Um material acima de sua temperatura de transição ainda pode apresentar um comportamento vítreo; quanto mais rápida for a aplicação da carga, maior é a tendência do material de apresentar este tipo de comportamento pelo fato de que quanto mais rápida for a mudança de condição, menos tempo as moléculas que compõem a estrutura terão para se reorganizar.

Acima de T_g o coeficiente de expansão térmica do material tende a subir segundo um múltiplo entre 3 e 5. Como consequência o material irá se expandir e contrair com mais intensidade ocasionando tensões térmicas maiores.

Acima de T_g as cadeias poliméricas ganham mais mobilidade, a consequência desta condição é uma perda na capacidade de resistir ao cisalhamento (e por consequência na qualidade de uma possível junta adesiva).

Acima de T_g o material também tende a experimentar deterioração nas características de resistência à tração [17].

O ensaio DSC quando utilizado para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) pode apresentar resultados diferentes em relação ao ensaio DMA quando este é utilizado para a determinação da mesma propriedade. Essa diferença decorre do fato de o ensaio DSC determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) em função da capacidade calorífica do material (C_p) [18]. Esse método é bastante utilizado, porém ele possui baixa sensibilidade, em especial a para materiais híbridos como compósitos. A figura 6 mostra um termograma típico de ensaio feito pela técnica de DSC.

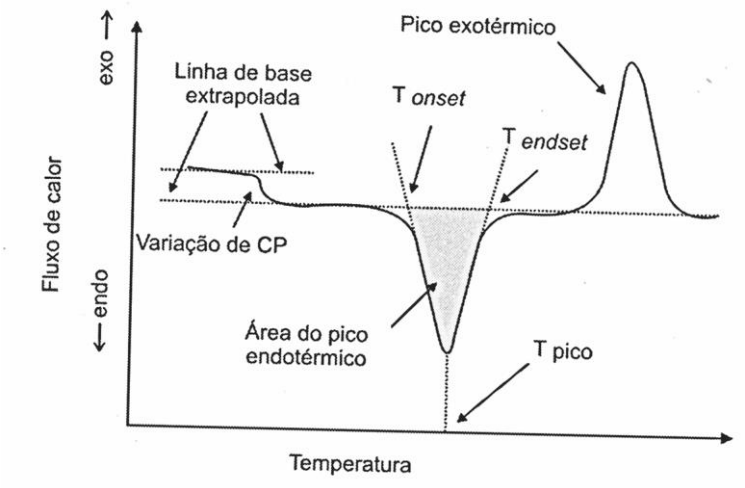


Figura 6: A Curva típica de um experimento DSC [15].

Esta técnica pode ser utilizada ainda para a determinação de diversas propriedades de um material polimérico como temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c), a variação de entalpia envolvida em tais eventos térmicos [17-18].

Os materiais epóxis apresentam boa estabilidade térmica e podem ser utilizados em temperaturas relativamente elevadas se comparados a outros polímeros de mesma natureza (termofixos) visto que o processo de degradação térmica de epóxis tende a iniciar-se às altas temperaturas quando comparado a esses [18-19]. O processo de degradação térmica de materiais poliméricos pode ser estudado pela termogravimetria ou análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* – TGA).

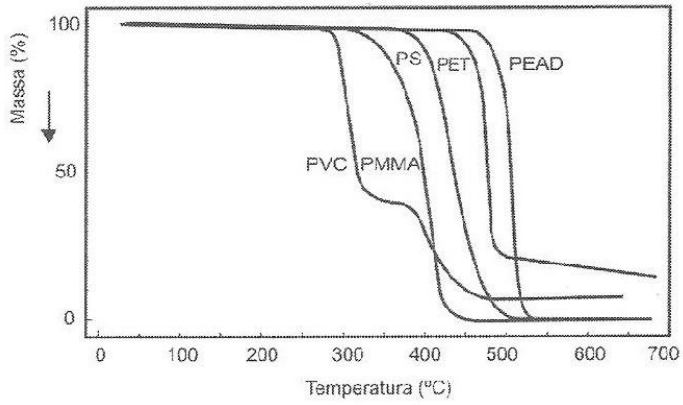
Esta técnica possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, a temperatura em que se decompõe e o andamento das reações de desidratação, [19] oxidação, combustão, decomposição. Durante o processo a atmosfera é mantida sob condições controladas e é registrada a variação de massa ao longo do aquecimento – temperatura e tempo.

A degradação pode ocorrer com a formação de voláteis (mais frequentes), o que provocaria uma perda de massa, ou pela formação de produtos ligados à cadeia polimérica (menos frequentes), o que provocaria um aumento da massa. Fazendo a medição da massa em função do aquecimento é possível inferir a temperatura onde ocorre o início do processo de degradação [19-20].

A partir da TGA pode-se comparar facilmente a estabilidade térmica relativa de um grupo de polímeros. A figura 7 mostra as curvas TGs dos polímeros, policloreto de vinila (PVC), poli (metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS), poli (tereftalato de

etileno) (PET) e polietileno de alta densidade (PEAD), obtidas sob condições experimentais idênticas e empregando a mesmo termo balança. Cada polímero apresentou um perfil termo gravimétrico característico, ou seja, uma curva de perda de massa em uma faixa de temperatura específica [20].

Figura 7: As curvas termo gravimétricas de alguns polímeros [15].



1.6- **Propriedades elétricas dos adesivos epóxi**.

As resinas epóxis são amplamente utilizadas para revestir e encapsular componentes de circuitos elétricos e dispositivos eletrônicos, onde servem para isolar um dispositivo de efeitos ambientais adversos de gases atmosféricos, umidade, vazamento de corrente, solventes, microrganismos, choques mecânicos e vibrações. Em uma aplicação mais recente, [20-21] conhecida como embalagem de microeletrônica, elas fornecem o isolamento necessário entre elementos elétricos frágeis bem compactados e com boa aderência ao substrato e aos elementos.

É esta aplicação que agora exige que as mudanças nas propriedades elétricas dos epóxis durante a cura e pós-cura [21] sejam entendidas em um nível fundamental e que quaisquer efeitos do envelhecimento sobre essas propriedades sejam estudados em detalhes suficientes para que os procedimentos para eliminar esses efeitos podem ser desenvolvidos.

Os polímeros diversamente carregados (partículas de prata, cobre, nanotubo de carbono, grafite, negro de fumo dentre outros) se desenvolveram com o crescimento do setor eletrônico. A condutividade (que pode chegar à ordem de 10 S.cm-1) e [21-22] o baixo custo de produção viabilizaram sua utilização em blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. O progresso do estudo de

compósitos proporcionou o crescimento e avanço na tecnologia de materiais que possuam [22] propriedades mais específicas de acordo com cada aplicação. Partindo deste ponto, podemos perceber que a obtenção de corrente elétrica utilizando um isolante e um metal condutor de eletricidade necessita de um tratamento experimental mais complexo para a determinação de suas propriedades.

1.6.1- Caracterização elétrica

Nesta seção, falarmos das teorias pertinentes à caracterização elétrica, de maneira a esclarecer à forma com que os experimentos podem nos apresentar as informações necessárias para detectarmos as propriedades elétricas do compósito polimérico condutor de eletricidade. Existem vários métodos para a caracterização de semicondutores. Os exemplos incluem microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de massa de íon secundário (SIMS), corrente induzida por feixe de elétrons (EBIC) e tensão de capacitância unidimensional (C-V), entre outros [22-23].

No entanto, alguns desses métodos são destrutivos, outros têm uma exigência laboriosa de preparação de amostras, e outros ainda não determinam efetivamente quantidades bidimensionais de escala de dispositivos-alvos. As ligações químicas são responsáveis pelas propriedades de condução ou não dos materiais, sendo que um polímero só se torna [23] um condutor quando são removidos elétrons (oxidação) ou quando são adicionados elétrons (redução). Esse processo é denominado de dopagem. Assim, a característica principal dos polímeros semicondutores é a mudança de suas propriedades (óptica e elétrica) em função do seu estado de oxidação.

1.6.2- Adesivos semicondutores

Semicondutores orgânicos têm atraído gradativamente atenção da comunidade científica e de indústrias. O grande interesse se divide entre a riqueza de fenômenos físicos e químicos a serem analisados e o seu grande potencial de aplicação tecnológica nas mais diversas áreas [23-24]. Tais dispositivos orgânicos se destacam por agregar a

característica semicondutora com a flexibilidade dos plásticos, por exemplo, permitindo a criação de produtos mais recentes, além de acarretar transformações relevantes nos processos de fabricação.

Semicondutores formam um corpo de materiais orgânicos que contém valor de condutividade intermediário. Estão entre os materiais isolantes (como a borracha,) e os condutores (como os metais). Tal característica [24-25] permite que lhe sejam feitos tratamentos químicos com o objetivo de monitorar, por exemplo, a direção de passagem da corrente elétrica (bloqueia-se a passagem da corrente elétrica em determinada direção).

A condutividade dos semicondutores pode ser alterada variando-se a temperatura, o que faz com que alcance uma condutividade semelhante à dos metais. Em geral, os semicondutores orgânicos são [25] constituídos de moléculas orgânicas ligadas e feitas principalmente de cadeias de carbono e suas propriedades elétricas são diferentes das propriedades dos semicondutores inorgânicos.

Os semicondutores são materiais quimicamente vulneráveis que exibem propriedades elétricas e ópticas excelentes do ponto de vista científico e tecnológico. Os semicondutores possuem um grande número de defeitos em sua estrutura química proveniente do processo [25-26] de síntese do material, ou em virtude de processos de degradação térmica (que podem provocar ruptura das ligações químicas, por exemplo) e até mesmo em razão de efeitos de fonte mecânica, como por exemplo, torção ou compressão (estiramento) das cadeias orgânicas.

Na presente pesquisa, os efeitos da adição de diferentes frações de MWCNTs e de nano partículas de CuO sobre propriedades mecânicas e elétricas de Syntho-Subsea™LV , uma material epóxi como uma matriz polimérica são estudados e as propriedades de tração, flexão e condutividade elétrica dos nanocompósitos fabricados são levadas em consideração simultaneamente para encontrar a condição de equilíbrio entre a fração mássica de nanopartícula adicionada e as melhores propriedades mecânicas e elétricas do compósito.

2- Materiais Utilizados

Neste capítulo serão abordados os materiais utilizados para fabricação do adesivo epóxi e os equipamentos usados para os ensaios, para determinar as propriedades mecânicas, termomecânicas e elétricas do adesivo semicondutor.

2.1- Adesivo Epóxi: Syntho-Subsea™LV Epoxy

Esse adesivo é fabricado pela Neptune Research Inc. e consiste de uma mistura entre epóxi líquida e polímeros como agente de cura. A presença de nanotubos de carbono na sua composição faz com que esse material tenha excelentes propriedades mecânicas, que aliado com os outros elementos presentes, garantem também uma excelente adesão, resistência a altas pressões e uma ampla faixa de temperatura de serviço. A tabela 3 mostra as características principais desse adesivo.

Tabela 3: Propriedades do adesivo (Syntho-Subsea™LV Epoxy). Fonte: Neptune

Propriedades	(Syntho-Subsea™LV Epoxy).
Resistência à tração (MPa)	41,4
Resistência à compressão (MPa)	50,9
Resistência à flexão (MPa)	31,4
Módulo de elasticidade (MPa)	980
Resistência ao cisalhamento (MPa)	12,3
Resistência à abrasão (mg/ciclo)	34 mg/1000ciclo

2.2- Nanopartículas de CuO.

Cada nanoesfera de cobre ou tenorita possui um diâmetro médio de 40 nm e suas propriedades estão na tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Propriedades mecânicas de Nanopartículas CuO.

Propriedades	CuO
Módulo de elasticidade E (GPa)	30
Densidade ρ(kg/m³)	6300 – 6490
Tamanho médio de partícula (nm)	30 – 50
Área superficial específica (10^3 m²/kg)	13,1
Pureza	99%
Morfologia	Esférica

2.3- Nanotubos de carbono CNT.

O nanotubo de carbono utilizado neste experimento é do tipo MWCNT, ou seja, é composto de múltiplas paredes de grafeno e suas propriedades são descritas na tabela 5.

Tabela 5: Propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono múltipla parede

Propriedades	MWCNT
Diâmetro externo (nm)	50-100
Diâmetro interno (nm)	5-10
Tamanho médio de partícula (uṃ)	5-10
Pureza	95%
Módulo de elasticidade E (GPa)	300 – 1000
Morfologia	Nanotubos de paredes múltiplas
Densidade ρ(kg/m³)	1800

O adesivo foi reforçado com dois elementos diferentes, o nanotubo de carbono (CNT) e a nanoesfera de óxido de cobre (CuO). Foram feitas amostras reforçadas com cada um desses elementos em separado, além do adesivo sem nenhum tipo de reforço. Essas diferentes composições foram feitas para que fosse possível uma análise confiável da influência dos reforços.

Ao todo cinco tipos de materiais de composições diferentes foram submetidos ao ensaio, esses materiais seguiram as seguintes composições especificadas pela tabela 6. O motivo da escolha dos percentuais foi estabelecido pelo fato de que cada tipo de material apresenta um limite considerável para evitar as anomalias no comportamento final do material. Foram feitas 3 amostras diferentes para cada material visando executar a análise da forma mais abrangente possível evitando discrepâncias e aumentando portanto a confiabilidade dos resultados obtidos. Todas essas análises e os gráficos referentes a cada amostra ensaiada são presentadas respectivamente.

Tabela 6: Composição dos materiais ensaiados.

1	**100% Syntho – Subsea LV**
2	**0.75% MWCNT + LV**
3	**1.5% MWCNT + LV**
4	**0.75% CuO + LV**
5	**1.5% CuO + LV**

2.4- Fabricação das amostras.

Para a fabricação das amostras foram misturados o adesivo e diferentes frações mássicas de nanopartículas. O molde utilizado é constituído de uma estrutura metálica entre dois pratos de vidro. A cera desmoldante foi aplicada nas superfícies internas do mesmo. Antes de serem adicionadas ao adesivo, as nanopartículas passaram por um processo de secagem a 120 ºC durante 24 horas.

Depois de ocorrer a mistura, o agente endurecedor foi adicionado e o material resultante foi homogeneizado manualmente, mecanicamente e por processo de sonicação antes de ser derramado sobre o molde. Após sonicação, o endurecedor foi adicionado à mistura a uma proporção de endurecedor / epoxi de 15:100 e a mistura resultante foi agitada suavemente durante 5 min a 100 mm / min.

A baixa velocidade de agitação é muito importante para evitar a formação de bolhas. Então, foi bombeado a vácuo por 10 min para remover qualquer ar aprisionado e vazios. O endurecedor foi adicionado posteriormente e a moldagem foi empregada. Após 24 horas as amostras foram retiradas desse molde e passaram por um processo de pós cura a temperatura ambiente durante 7 dias. Depois desse período as amostras foram preparadas para os testes. Os capítulos seguintes descrevem cada ensaio executado.

3- Caracterização mecânica

Existe uma correlação estrita entre a estrutura química, estrutura física e a mobilidade molecular de polímeros com as componentes do módulo de elasticidade complexo. A amplitude e a natureza [26] das mudanças no módulo de elasticidade dinâmico com a temperatura são determinadas pela energia de ligação dos átomos que formam a cadeia principal do polímero e pela energia de interação entre os elementos de cadeias poliméricas adjacentes.

3.1- Ensaio mecânico.

3.1.1- Ensaio de tração

Ensaio foi utilizado para testar a resistência de adesivos com objetivo de determinar o comportamento tensão / deformação dos adesivos. Para realizar esse ensaio, foi usada uma máquina de ensaios mecânicos INSTRON com velocidade de 1,3 mm /min e célula de carga de 250 KN, até ocorrer as fraturas, distância entre garras de 10 mm, à temperatura ambiente, em corpos de prova tipo C, na forma de Halteres, conforme a norma ASTM D 638. Os corpos de prova foram fixados nas garras da máquina, medindo-se a carga aplicada e a deformação feita pelo extensômetro. Disponibilizado no Laboratório LAMAT (CEFET-RJ).

4- Caracterização térmica e termomecânica.

São utilizadas três técnicas para a caracterização, sendo elas a calorimetria diferencial de varredura (DSC), termo gravimetria (TG) e análise dinâmico – mecânica para a otimização do sistema epóxi DGEBA/nanopartículas e a determinação da estabilidade térmica [26-27] do adesivo polimérico semicondutor respectivamente.

4.1- Ensaios térmicos

Os ensaios de TGA e DSC foram adotados com a mesma amostragem, usando três amostras para cada tipo de compósitos do material adesivo realizado nessa presente pesquisa, exatamente com o mesmo conceito e finalidade de ampliar a confiabilidade dos resultados experimentais.

4.1.1- Ensaio de DSC.

Para fazer esse ensaio foi utilizada uma máquina da NETZSCH modelo DSC 200 F3 Maia disponibilizado no Laboratório de Mecânica dos Fluidos-CEFET RJ, com temperaturas entre 30 ºC e 150 ºC e uma taxa de aquecimento de 10 ºC por minuto sob uma atmosfera nitrogenada, segundo as normas da ASTM D 3418. Esse intervalo de temperatura foi escolhido após uma análise prévia a 500 ºC para observar a estabilidade térmica e a decomposição de cada nanocompósito. Três amostras foram preparadas e testadas para cada reforço diferente e foram preenchidas com aproximadamente 12 mg do material, cortadas em pequenas partes homogêneas. A máquina utilizada é a que consta na figura 8.



Figura 8:NETZSCH DSC 200 F3 Maia. Fonte: Laboratório de Mecânica dos Fluidos-CEFET- RJ.

4.1.2- Ensaio TGA.

Os experimentos nessa análise foram feitos utilizando um equipamento da empresa NETZSCH (Alemanha) modelo TGA–209 F3, Tarsus, disponibilizado no Laboratório de Mecânica dos Fluidos-CEFET-RJ, apresentada na figura 10 em uma atmosfera controlada com nitrogênio, a uma taxa de 50 ml/min de fluxo desse gás. O intervalo de temperatura utilizado foi de 30 ºC a 500 ºC a uma taxa de aquecimento de 5 ºC por minuto. Para essa análise, foram preparadas três amostras da mesma forma que no ensaio DSC, porém com massa de aproximadamente 20 mg. Por meio da análise termogravimétrica foi determinada a temperatura de estabilidade térmica (Tsb) (que é definida como a temperatura onde se inicia a perda de massa) das amostras assim como verificar qual é a influência dos diferentes tipos e concentração dos reforços nesta característica.



Figura 10: Equipamento TGA– 209 F3. Fonte: Laboratório de Mecânica dos Fluidos-CEFET-RJ

4.2- Ensaios termomecânicos

4.2.1- Ensaio de DMA.

Neste ensaio foi utilizado o equipamento também da NETZSCH (Alemanha), modelo DMA 242 D disponibilizado no Laboratório de Mecânica Teórica e Aplicada da UFF para estudar a relação entre a temperatura e os módulos de elasticidade de todas as formulações de nanocompósitos utilizados. Três amostras com dimensões de 45 x 10x 4 mm (figura 9) foram testadas em flexão em três pontos com distância entre apoios de 40mm e três amostras foram testadas em tração com distância entre garras de 20 mm, respeitando a norma ASTM D 7028. A análise da temperatura foi feita numa taxa de aquecimento de 10 ºC por minuto, com essa temperatura variando entre 30 ºC e 180ºC, numa frequência de vibração de 1 Hz.

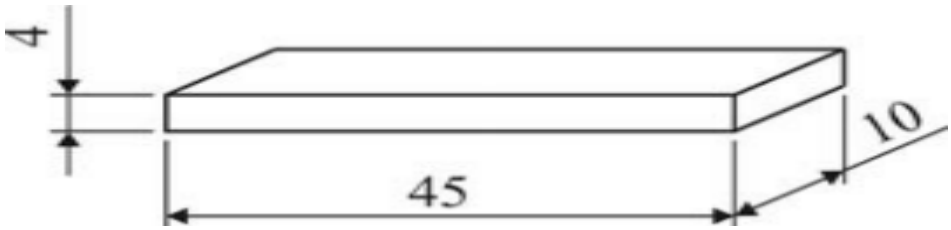


Figura 9: Dimensões aproximadas (em mm) das amostras utilizadas para flexão de três pontos. Fonte: Laboratório de Mecânica Teórica e Aplicada da UFF.

5- Ensaio de condutividade elétrica

O eletrodo de cobre foi acoplado ao lado superior do revestimento usando uma fina camada de graxa condutora de prata (MG Chemicals 8463). Com eletrodos na parte superior e inferior da camada de revestimento, a impedância através dessa camada pode ser medida.

A corrente foi fornecida para a ponta do dedo através de um eletrodo Ag / AgCl com eletrólito sólido preenchido com gel (0.1M kCl + 5mM K3[Fe (CN)6]). A condutividade elétrica de um compósito polimérico é normalmente distinguida pela sua dependência em relação à fração de volume de [27] compósito adicionado.

Em poucas adições de reforços, a condutividade de material ainda é muito perto daquele do polímero puro, portanto a matriz polimérica é eletricamente isolante. Além disso, o eletrólito de gel sólido limita o umedecimento e a penetração do eletrólito na pele do dedo e permite que a área de contato seja aproximadamente constante e bem definida [27-28]. Uma medição isolada de dois eletrodos consecutivos confirmou que a polaridade combinada do eletrodo e a impedância do gel eletrolítico estavam muito abaixo de outras impedâncias medidas.

6- Resultados e discussão

As propriedades mecânicas dos polímeros geralmente devem ser melhoradas pela adição de nanotubo de carbono (MWCNT) para determinar a quantidade adequada de conteúdo de enchimento. Foram preparadas várias amostras baseadas em diferentes frações de peso de nanotubo de carbono (MWCNT), nomeadamente 0,75% e 1,5%. As curvas de tensão x deformação experimentais para diferentes frações de nanopartículas de nanotubo de carbono e nanoesfera de CuO são mostradas nas figuras 10, 11e 12. Na Tabelas 7 são apresentados os resultados médios do limite de força à tração e deformação média na ruptura.

Comparando-se os resultados dos ensaios de tração, pode-se observar que houve uma variação de desempenho com as adições de nanopartículas em resina, mas houve um pequeno aumento no módulo de elasticidade. Pode-se observar que entre 0.75 e 1.5% de fração de nanotubo de carbono (MWCNT), a variação das propriedades mecânicas é menor, ou seja, os resultados do ensaio mecânico demonstraram que a adição de nanotubo de carbono diminui o limite de força à tração, mas a diferença entre o comportamento mecânico dos compósitos e as menores frações de nanopartículas são menores.

Neste capítulo, os resultados experimentais obtidos foram comparados com os feitos e comprovados por Sandler et al. [21] que usou 1.5 % dos nanotubos de carbono como nanorreforço em matriz epóxi para melhorar a propriedade elétrica e descobriu que um material mais condutor pode ser alcançado do que com o negro de fumo na mesma matriz epóxi. Yaping e outros [14] prepararam algumas amostras à base de resina epóxi com diferentes porcentagens de (MWCNTs) nanotubo de carbono múltipla parede de grafeno (funcionalizados e não funcionalizados) como reforços e mostraram uma forte influência do MWCNT nas propriedades mecânicas dos compósitos resultantes. Quando o teor de MWCNT foi de 0,75%, as propriedades mecânicas foram as melhores, e a força de flexão e o módulo foram aumentados até 100 e 58%, respectivamente. Martone et al. [7] analisou o efeito da adição de MWCNT em epóxi no módulo de flexão.

6.1- Resultados dos Ensaios Mecânicos

Na Tabela 7 são apresentados os resultados médios do limite de força à tração e deformação média na ruptura. Em cada subseção são discutidos, por formulação adesiva estudada, o resultado dos ensaios mecânicos.

Tabela 7: Resultados experimentais dos ensaios de tração

Adesivo	Limite de força à tração (N)	Deformação média na ruptura (%)
100% Syntho – Subsea LV	2083 ± 144,3	1,92 ± 0.26
0.75% MWCNT + LV	1598 ± 200,5	3,06 ± 0,31
1.5% MWCNT + LV	1698 ± 264,6	1,85 ± 0,15
0.75% CuO + LV	1465 ± 58,0	1,59 ± 0,30
1.5% CuO + LV	1599 ± 172,6	2,00 ± 0,25

6.1.1- Resultados de ensaios de tração (100% Syntho-Subsea LV)

A figura 10 mostra o gráfico de força em função do deslocamento para os ensaios de tração dos três corpos de prova do adesivo epóxi puro sem adição das nanopartículas. Nota-se que os corpos de prova apresentam um comportamento elástico plástico.

Observa-se também que a região de comportamento elástico até uma faixa de valores de 259 N e 0,24 mm de deslocamento. A média das cargas de ruptura foi de 2.249,99 N e o deslocamento médio até este ponto foi em torno de 2,23 mm. As curvas desta configuração apresentaram um modo de falha por esmagamento.

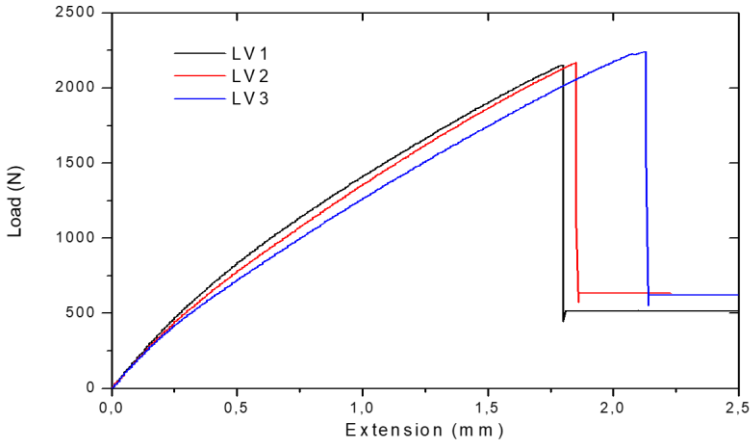


Figura 10: Comportamento das amostras de adesivo epóxi puro nos ensaios de tração.

6.1.2- Resultados de ensaio de tração de adesivo epóxi com adição de 0.75%MWCNT

Nota-se que com a adição de nanotubo de carbono (MWCNT), o material apresentou um extremo aumento das propriedades mecânicas, tais como o módulo de elasticidade, alongamento, rigidez e resistência à tração comparando com os resultados obtidos por Yaping e outros, [14] observa-se que os experimentais foram realizados com sucesso.

A figura 11 mostra o gráfico de força em função do deslocamento para os ensaios de tração dos três corpos de prova da configuração adicionada. Ou seja, com adição de 0.75%MWCNT, observa-se que há uma região de comportamento elástico. A média das cargas de ruptura foi de 1.799,9 N, com um deslocamento médio até a ruptura de 3,3 mm. O limite de elasticidade não é bem definido no presente material, não mostrando uma transição manifesta entre a zona elástica e plástica, como mostrou a tabela 4.

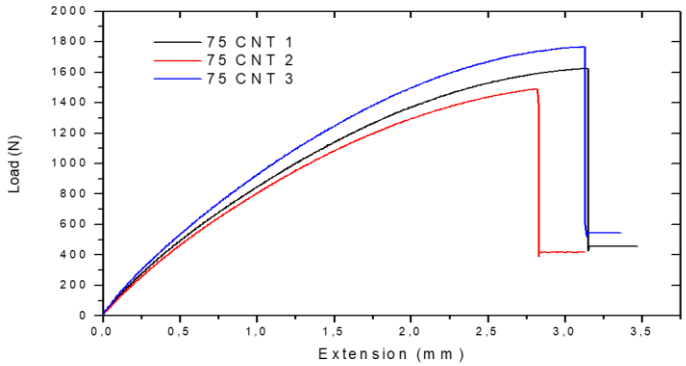


Figura 11: Comportamento das amostras de adesivo epóxi com adição de 0.75%MWCNT no ensaio de tração.

6.1.3- Resultados de ensaio de tração de adesivo epóxi com adição de 1.5%MWCNT

Observa-se que as curvas dessas amostras apresentaram também um comportamento elástico. A média das cargas de ruptura foi de 1.899,2 N. O deslocamento médio até a ruptura do material foi de 2.3 mm. As curvas também apresentaram modo de falha adesiva. A figura 12 mostra o gráfico de força em função do deslocamento para o ensaio de tração dos três corpos de prova do adesivo epóxi com adição de 1.5%MWCNT.

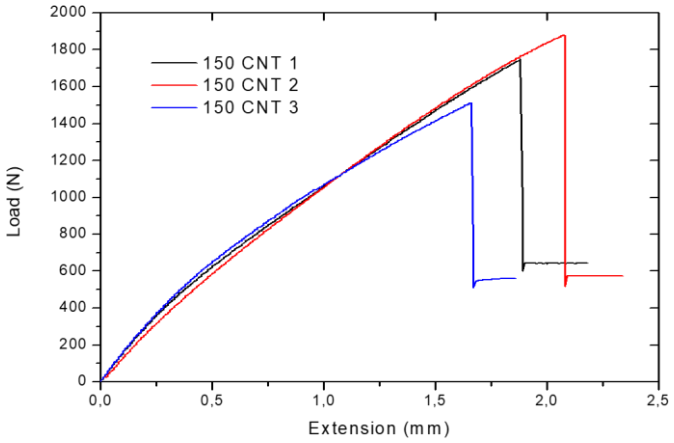


Figura 12: Comportamento das amostras de adesivo com adição de 1.5%MWCNT no ensaio de tração.

6.1.4- Resultados de ensaio de tração de adesivo epóxi com adição de 0.75%CuO

Observa-se, na Figura 13, os resultados do ensaio de tração para o adesivo com 0,75%CuO e pode-se constatar que teve uma variação de desempenho com as adições de CuO no material, a resistência à fratura foi reduzida e a ductilidade também foi muito reduzida; porém houve um pequeno acréscimo no módulo de elasticidade.

No entanto, há um pequeno aumento da rigidez, até 1,55% da deformação do material. Observa-se que a região de comportamento elástico até uma faixa de valores de 300 N e 0,03 mm de deslocamento. Nota-se, também que os gráficos apresentam um comportamento elástico plástico.

A média das cargas de ruptura foi de 1465 N com um deslocamento médio até a ruptura de 1,76 mm. A figura 13 mostra a curva de força em função do deslocamento para o ensaio de tração dos três corpos de prova.

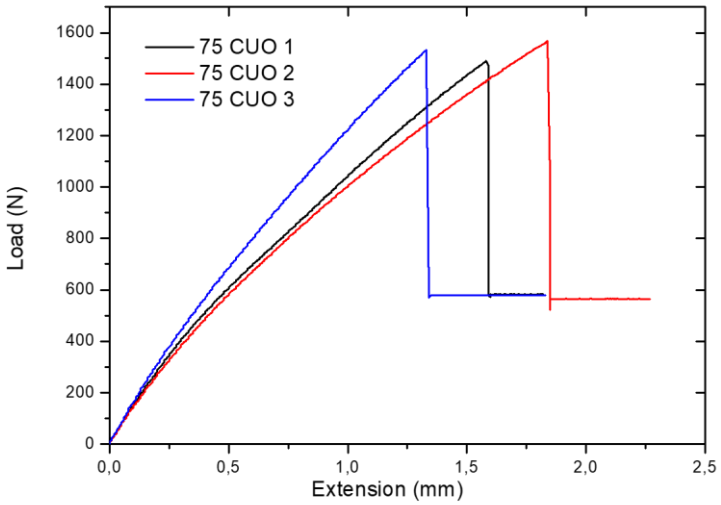


Figura 14: Comportamento das amostras de adesivo epóxi com adição de 0.75%CuO no ensaio de tração.

6.1.5- Resultados de ensaio de tração de adesivo epóxi com adição de 1.5%CuO

Observa-se, pela tabela 7 e figura 14 os resultados experimentais do ensaio de tração; pode-se constatar que teve uma variação de desempenho mecânico com a adição de 1.5%CuO nos compósitos.

A figura 14 mostra o gráfico de força em função do deslocamento para o ensaio de tração dos três corpos de prova. Nota-se que as curvas apresentam um comportamento elástico plástico. Observa-se a região de comportamento elástico até uma faixa de valores de 398,99 N e 0,25 mm de deslocamento.

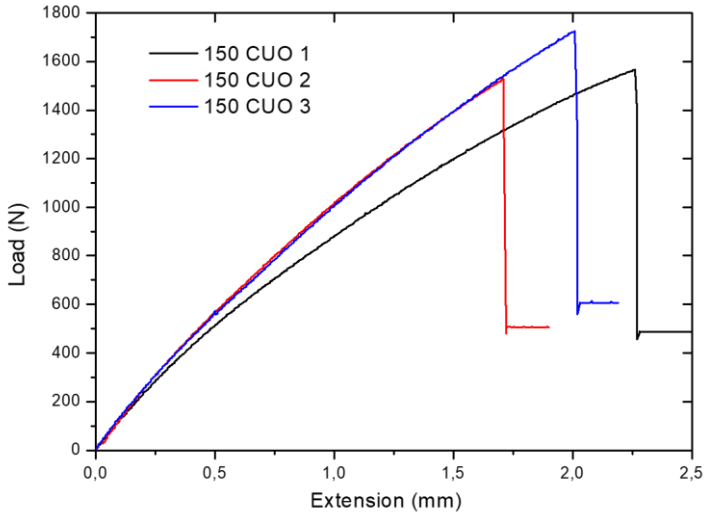


Figura 14: Comportamento das amostras de adesivo epóxi com adição de 1.5%CuO no ensaio de tração

6.2- Resultados de ensaios térmicos e termomecânicos

6.2.1 Resultados de ensaio de DSC

As curvas referentes aos ensaios de DSC geradas pelos equipamentos estão disponíveis no Apêndice. Com a ideia de facilitar à análise e interpretação das

informações geradas, alguns dados foram removidos das curvas das figuras e foram inseridos na tabela 8.

De acordo com a tabela 8, pode-se registrar uma influência da nanopartícula de CuO, aumentando a T_g. No entanto, esse comportamento não é idêntico para as amostras reforçadas pela partícula de nanotubo de carbono (CNT). Tal comportamento para as amostras dos compósitos 4 e 5 apresentam uma energia maior necessária para a separação do adesivo e do reforço.

O material preservou suas características até as temperaturas mais elevadas, ampliando, portanto, sua temperatura de serviço. Constata-se que também foi útil durante a análise, perceber que o quinto compósito apresentou uma interessante redução na sua temperatura de transição vítrea comparando ao quarto. Esta característica demonstra que existe um processo de saturação do reforço onde a partir de certo ponto de saturação, o reforço atua como defeito na estrutura.

Tabela 8: Temperatura de transição vítrea das amostras ensaiadas.

Compósitos	T_g [1](ºC)	T_g[2](ºC)	T_g[3](ºC)	$T_{g\,\text{Média}}$	Desvio padrão (%)
1	59	60	60	60	0,92
2	63	60	60	61	2,73
3	56	60	61	59	3,88
4	116	108	118	114	4,55
5	103	105	93	100	6,79

Analisando as informações da Tabela 8, observou-se que a amostra que contém Syntho-Subsea LV+1,5%CuO de compósitos do material, ou seja, o compósito 5, apresentou a maior taxa de desvio padrão (6.79%) em comparação com as demais amostras.

6.2.2- Resultados de ensaio de DMA

Neste ensaio, também se utilizou três as amostras como nos ensaios anteriores pelo mesmo motivo de determinar as melhorias nas suas propriedades estruturais e bom desempenho mecânico no material. Os resultados gráficos dos testes, por fim, são todos apresentados no apêndice.

Analisando os cálculos feitos por amostra, constatou-se que ambos os reforços adicionados ao adesivo fizeram com que apresentasse um aumento na temperatura onset, (ou seja, a temperatura ao qual o material deixa de conter características apenas vítreas para tornar-se viscoelástico, diminuindo assim seu módulo de armazenamento e apresentando um aumento em seu módulo de perda.) mantendo assim o comportamento totalmente vítreo em uma faixa maior de temperatura. Na tabela 9 abaixo apresenta as temperaturas de Onset obtidas no experimento.

Tabela 9: Temperatura de Onset E* (ºC) média.

Compósitos	Onset E* (ºC) médio	Desvio padrão (%)
1	46,6	1,83
2	56,0	9,77
3	52,8	9,78
4	47,0	5,42
5	52,1	13,09

De acordo com a tabela 9 acima, alguns resultados obtidos neste ensaio apresentaram níveis de desvio padrão abaixo do nível ideal de confiabilidade de até 20% e se encontram, portanto sob um excelente grau de confiabilidade. Porém, assim como no ensaio DSC, houve uma saturação de nanotubo de carbono (CNT) e por isso a temperatura de Onset quando o compósito foi adicionado com 0,75% de CNT é superior (56 ºC), porém quando foi o dobro desse reforço, ou seja, 1.5% de CNT é menor (52,77 ºC). Ou seja, a composição 2 apresentou o maior valor da temperatura *onset* médio se comparando ao seu dobro.

A tabela 10 abaixo apresenta os resultados experimentais de ensaio DMA que mostraram que os reforços concederam os benefícios ao módulo de armazenamento trativo e flexivo do material, comparando com os resultados obtidos por Martone *et al*. [7]. Os compósitos 2, 3 e 4 ofereceram melhorias se comparando ao compósito 1. A componente 5 gerou uma redução em relação a 4 e ligeira redução em relação a 1 salientando também nesta característica, existe uma condição de saturação atuando de modo prejudicial à estrutura do material.

Na comparação com Martone et al. [7], o módulo de flexão de três pontos também exibe um máximo em um conteúdo de 100% adesivo, ou seja, a resina epóxi pura sem adição de nanocompósitos. O módulo de flexão de três pontos médio obtido nesta pesquisa é de (2,64GPa), maior que o de tração disponível na tabela 10. Deste modo, o efeito da fração em volume de nanopartículas parece ser uma consequência da nanopartícula da aglomeração.

As interações físico-químicas diminuíram do sistema nanorreforço / polímero. Os compósitos 2 e 5 apresentaram o mesmo valor de módulo de flexão de três pontos, porém, cada componente contém sua estrutura da adição de nanopartículas, portanto, são os dois reforços. Os compósitos 1, 2, 3 e 5 ofereceram melhorias se comparando ao compósito 4 que possui o menor valor de módulo de flexão de três pontos. Que poderia estar sujeito ao fenômeno de aglomeração das nanopartículas.

Tabela 10 Módulo de armazenamento E'(Gpa) médio.

Compósitos	E'(GPa) médio - trativo	E'(GPa) médio - flexivo
1	2,28 ± 0,37	2,64 ± 0,54
2	2,34 ± 0,41	2,43 ± 0,29
3	2,55 ± 0,38	2,57 ± 0,35
4	2,41 ± 0,20	2,28 ± 0,39
5	2,27 ± 0,28	2,43 ± 0,31

Entretanto, a composição 3 apresentou o maior valor (2,55GPa) de módulo de elasticidade de armazenamento trativo médio. O baixo desempenho, no caso (Tabela 11) de temperatura de transição vítrea média (84,97 ºC) pode estar associado ao fato do

adesivo ter um defeito na sua propriedade estrutural nesta proporção enfraquecer as interações entre as cadeias poliméricas de forma a ocasionar uma falha na adesão.

Já para o módulo de armazenamento trativo médio (2,27GPa) o resultado obtido estaria relacionado ao fenômeno da aglomeração dos nanocompósitos. Vale ressaltar que para confirmar essas hipóteses seria necessário utilizar um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O ensaio DMA demonstrou mais uma vez que os reforços são benéficos à temperatura de transição vítrea já que todas as amostras apresentaram aumento na temperatura de transição à medida que a concentração dos reforços aumentava. Não se alcançou, até os níveis de concentrações testados, a condição de saturação que seria prejudicial à estrutura do material. A tabela 15 a seguir mostra os resultados experimentais obtidos na temperatura de transição vítrea média de ensaio DMA.

De acordo com a tabela 11 abaixo, observou-se que um valor máximo de T_g(Tan delta/ ºC) médio é 92.83ºC ocorreu na amostra contendo 1.5% de nanotubo de carbono, ou seja, a resina epóxi com adição de nanopartícula de nanotubo de carbono múltiplas paredes (MWCNT). Também, Tabela 10 demonstra que a composição 3 de nanopartícula de nanotubo de carbono, ou seja, 1.5% de MWCNT apresentou o maior valor de módulo de elasticidade de armazenamento trativo médio com fator de amortecimento (2.55GPa).

Tabela 11: Temperatura de transição vítrea - T_g (Tan delta/ ºC) médio

Compósitos	T_g(Tan delta/ ºC) médio	Desvio padrão (%)
1	84,97	0,99
2	84,23	0,94
3	92,83	7,62
4	87,70	0,00
5	89,30	1,83

Os resultados experimentais de ensaios DMA apresentaram valores diferentes para a temperatura de transição vítrea das amostras de DSC que estão expostos na tabela 8. Esses valores de temperaturas se diferem daqueles valores encontrados no ensaio DSC, a causa das diferenças no processo de medição. Enquanto o DMA utiliza a variação das

propriedades macroscópicas do material para a medição da temperatura de transição vítrea e o DSC usa como parâmetro a energia de ativação das interações moleculares, propriedades microscópicas e, portanto mais precisas ao mesmo tempo, também são afetadas por falhas de envolvimento entre o adesivo e o reforço.

6.2.3- Resultados de ensaio de TGA

Através da análise termo gravimétrica foi determinada a temperatura de estabilidade térmica (Tsb) da amostra, visando uma garantia na confiabilidade dos dados obtidos eliminando assim possíveis perturbações do meio ambiente que possam ter ocorrido durante o ensaio ou até mesmo para identificar se a parte da amostra não sofreu alguma falha durante o processo de cura no momento da fabricação dos moldes.

De acordo com a tabela 12, os resultados do ensaio mais uma vez apresentaram um perfeito grau de confiabilidade visto que o maior desvio padrão encontrado é (11,84%) abaixo do nível de 20%. Os reforços apresentaram um aumento na temperatura de estabilidade térmica. Enquanto os compósitos 1 e 3 apresentaram aumento de 16.03 °C, quando comparados com o adesivo sem reforço, os compósitos 4 e 5 apresentaram variação de 21,70°C e 14,63°C comparando ao 1.

Tabela 12: A temperatura de estabilidade térmica (Tsb) (ºC) média.

Compósitos	Tsb (ºC)média	Desvio padrão (%)
1	348,07	10,84
2	343,30	11,84
3	364,10	5,53
4	369,77	1,87
5	362,70	5,50

De forma geral, pode-se esperar, portanto, um efeito de ampliação da estabilidade térmica do adesivo com a adição de ambas nanopartículas. Nota-se que houve uma redução significativa na temperatura de estabilidade média do compósito 2 em relação ao

adesivo puro. De fato que houve a grande variação entre as temperaturas de estabilidade das amostras, principalmente dos compósitos reforçados com 0,75%MWCNT segundo resultado comparado a **Yaping** e outros [14]. Essa variação fez que o valor médio da temperatura de estabilidade fosse reduzido, porém sem apresentar uma real diferença no comportamento do material.

6.3- Resultados de ensaios da condutividade elétrica.

A condutividade eléctrica de nanorreforço / compósitos epóxi está ilustrando na tabela 18 para nanopartículas em resina epóxi. Principalmente nanotubo de carbono de múltiplas paredes de grafeno (MWCNT) em percentagem de fração de volume de 0.75 a 1.5%. Isso mostrou que a percentagem de fração de volume de nanotubo de carbono múltiplas paredes de grafeno (MWCNT) menos que 1.5% não tem efeito sobre a condutividade eléctrica de MWCNT / compósitos epóxi.

De acordo a tabela 13 abaixo, constatou-se o maior valor da condutividade elétrica média é ($8{,}025.10^{-3}$ Ω/cm) na componente 3 em que a amostra contém a maior percentagem de fração de volume de nanopartícula de nanotubo de carbono com 1.5%MWCNT segundo Sandler et al. [21]. O alto valor de condutividade eléctrica pode que ser atingido em nanotubo de carbono / compósito epóxi mesmo com muito baixa percentagem de fração de volume, quando eles são alinhados através compósitos por uma voltagem de campo eléctrico externo durante a cura. A adição de nanopartícula de nanotubos de carbono de múltiplas paredes de grafeno, aumenta a resistência ao desgaste de compósitos, porém diminui sua dureza.

Tabela 13: Condutividade elétrica média (Ω/cm)

Compósitos	Condutividade elétrica média (Ω/cm)
1	$3{,}513.10^{-3}$
2	$4{,}224.10^{-3}$
3	$8{,}025.10^{-3}$
4	$3{,}829.10^{-3}$
5	$3{,}117.10^{-3}$

Considerações finais

Os resultados de ensaio DMA mostraram que o módulo de armazenamento de flexão de três pontos aumentou enquanto não houve variação no módulo de armazenamento de tração. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica apontou que a adição de MWCNT forneceu um aprimoramento na condutividade elétrica que mostrou que o uso de MWCNT como reforço elétrico para desvios pode ser aplicado, segundo Sandler et al [21].

Os resultados de ensaio de TGA mostraram uma pequena melhoria quanto à estabilidade térmica da resina em torno de 343.3°C, onde foi necessário menos calor para manter a temperatura. A adição dos nanotubos de carbono acarretou numa pequena melhoria nas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas do epóxi devido às suas ligações carbono e a estabilidade térmica, inclusão do ar na estrutura de compósito causado pela produção no processo que elas agregam na resina.

Os resultados de ensaios de tração apresentam que a melhor força à tração foi atingida no adesivo epóxi puro sem adição de nanopartículas. A deformação média na ruptura de todas amostras diminui com a quantidade de reforços, indicando que o compósito tornar-se mais e mais frágil com aumento da quantidade de nanotubo de carbono múltiplas paredes (MWCNT).

Por fim, para uma aplicação estrutural que necessite de boas propriedades mecânicas e elétricas, o presente trabalho conclui que, dentre as misturas estudadas, a que apresenta uma tendência de uso com sucesso é a formulação com 1,5% de nanotubos de carbono adicionados ao adesivo estudado.

Referências

[1] Al-Saleh M H, Sundararaj U. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer Composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 42: 2126-2142.

[2] Gullapalli S, Wong M S. Nanotechnology: A guide to nano-objects [J]. Chemical Engineering Progress, 2018, 107 (5): 28-32.

[3] JI Tian-hao, SUN Mei, HAN Peng. A review of the preparation and applications of graphene/semiconductor composites [J]. New Carbon Materials, 2018, 28(6): 401-407.

[4] Yaping Z, Aibo Z, Qinghua C, et al. Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nano-composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 435-436: 145-149.

[5] Bauhofer W, Kovacs J. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 2017, 69: 1486-1498.

[6] Hadavand B S, Javid K M, Gharagozlou M. Mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy polysulfide nanocomposite [J]. Materials & Design, 2018, 50: 62-67.

[7] Martone A, Formicola C, Giordano M, et al. Reinforcement efficiency of multi-walled carbon nanotube/epoxy nano composites [J]. Composites Science and Technology, 2017, 70: 1154-1160.

[8] Arun S, Maharana M, Kanagaraj S. Optimizing the processing conditions for the reinforcement of epoxy resin by multiwalled carbon nanotubes [J]. Journal of Nanotechnology, 2018, 2013: 1-10.

[9] Chen Z, Dai X J, Magniez K, et al. Improving the mechanical properties of epoxy using multi-walled carbon nanotubes functionalized by a novel plasma treatment [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 45: 145-152.

[10] Russ M, Rahatekar S S, Koziol K, et al. Length-dependent electrical and thermal properties of carbon nanotube-loaded epoxy nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2017, 81: 42-47.

[11] Rafiee M A, Rafiee J, Wang Z, et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content [J]. ACS NANO, 2018, 3: 3884-3890.

[12] Yang S Y, Lin W N, Huang Y L, et al. Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites [J]. Carbon, 2018, 49: 793-803.

[13] Li W, Dichiara A, Bai J. Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2017, 74: 221-227.

[14] Yaping Z, Aibo Z, Qinghua C, et al. Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nano-composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 435-436: 145-149.

[15] Martin-Gallego M, Bernal M M, Hernandez M, et al. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2018, 49: 1347-1353.

[16] Allaoui A, Baia S, Cheng HM, Baia JB. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. Compos Sci Technol 2018; 62:1993–1998.

[17] Sandler J, ShafferMSP, Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. Polymer 2018;40(21):5967– 5971.

[18] Hadavand B S, Javid K M, Gharagozlou M. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy oxyde of copper nanocomposite [J]. Materials & Design, 2018, 50: 62-67.

[19] Hollaway, L. (Ed.) (2018) Handbook of polymer composites for engineers. Cambridge, Woodhead.

[20] S. Lee, U. S. Choi, S. Li and J. A. Eastman, Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles, J. Heat Transfer, 121, 280 (2017).

[21] Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. Polymer, 2018, 40: 5967-5971.

[22] Ling Du, Sadhan C. Jana.,2018 “Highly Conductive Epoxy/Graphite Polymer Composite Bipolar Plates In Proton Exchange Membrane (Pem) Fuel Cells”. Department of Polymer Engineering, University of Akron, OH 44325- 0301, USA. Journal of Power Sources, Volume 172, Issue 2, 25 October 2018, Pages 734 741.

[23] Garcia-Fernández C, Gómez-Barreiro S, López- Beceiro J, Tarrío Saavedra J, Naya S, Artiaga R (2018) Comparative Study of the Dynamic Glass Transition Temperature by dma and dsc. Polym. Test. 29:1002–1006.

[24] ASTM D7028-07. (2015) Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA).

[25] Narongdet W, Piyanut C, Naratip V, Wisanu P. Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles. Energy Procedia 2018; 29:404-409.

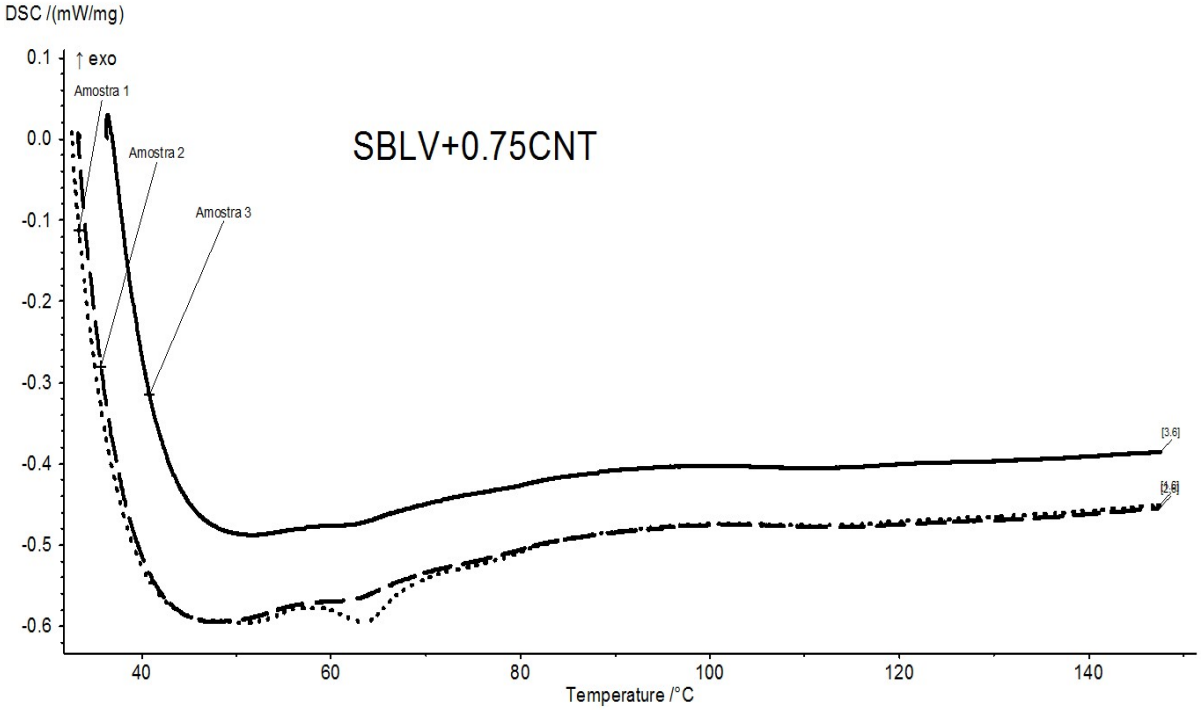
[26] Aparna, Y., et al., Preparation and Characterization of CuO Nanoparticles by Novel Sol-Gel Technique, Journal of Nano and Electronic Physics, 4 (2018), 3, pp. 3005-3008.

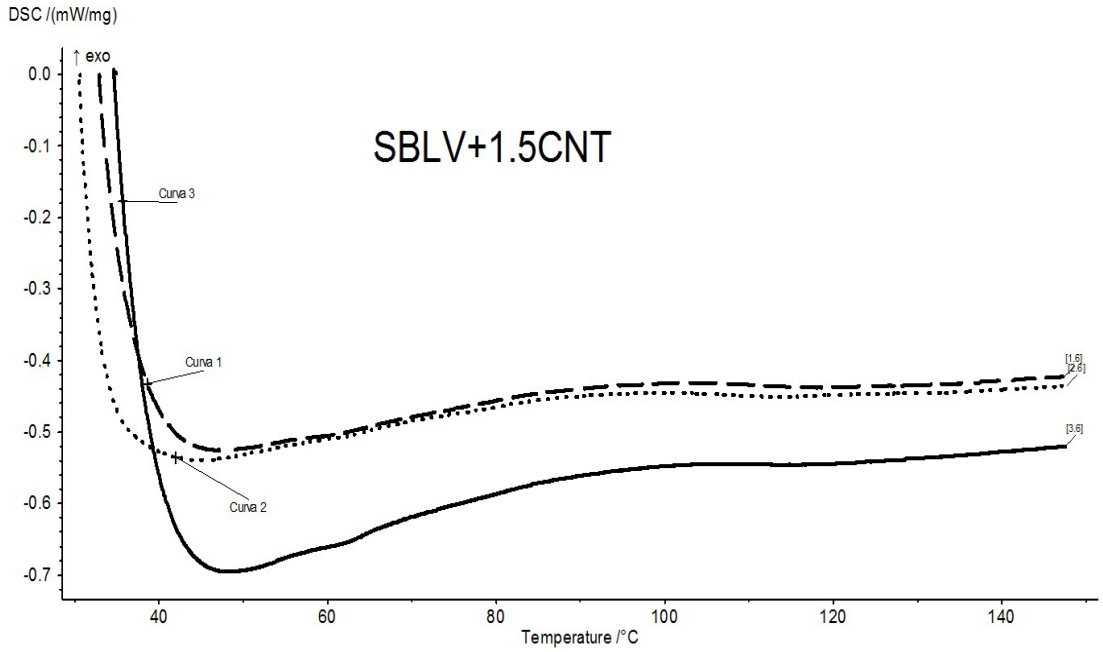
[27] Y. Cao, P. Irwin and K. Younsi, "The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry," Trans. DEI, Vol. 11, No. 5, Oct. 2017, pp. 797-807.

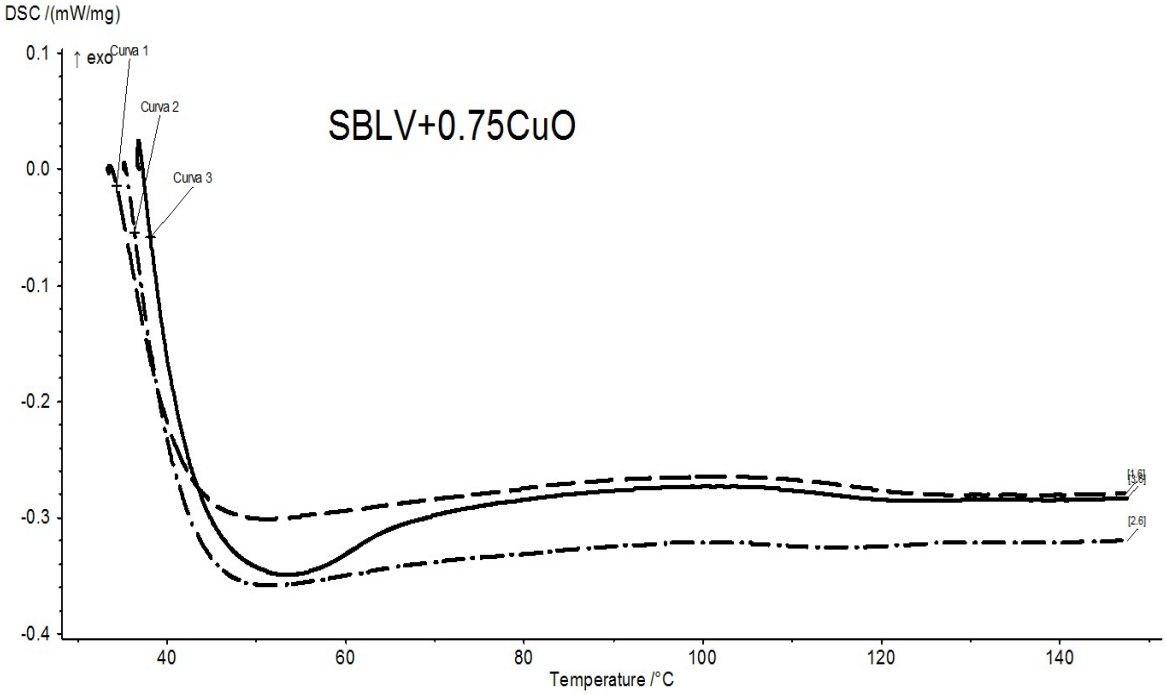
[28] Yu, Z. B.; Niu, X. F.; Liu, Z.; Pei, Q. B. Intrinsically Stretchable Polymer Light-Emitting Devices Using Carbon Nanotube-Polymer Composite Electrodes. Adv. Mater. 2018, 23, 3989−3994.

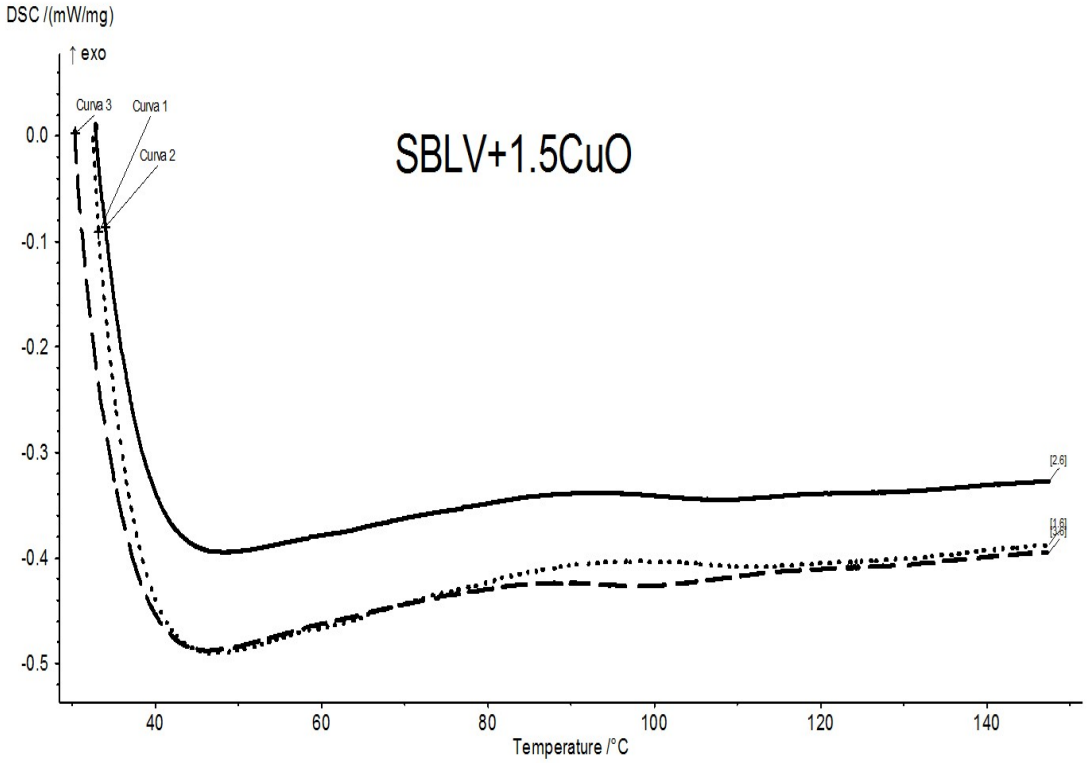
Apêndice

A.1- Gráficos das amostras de ensaios DSC



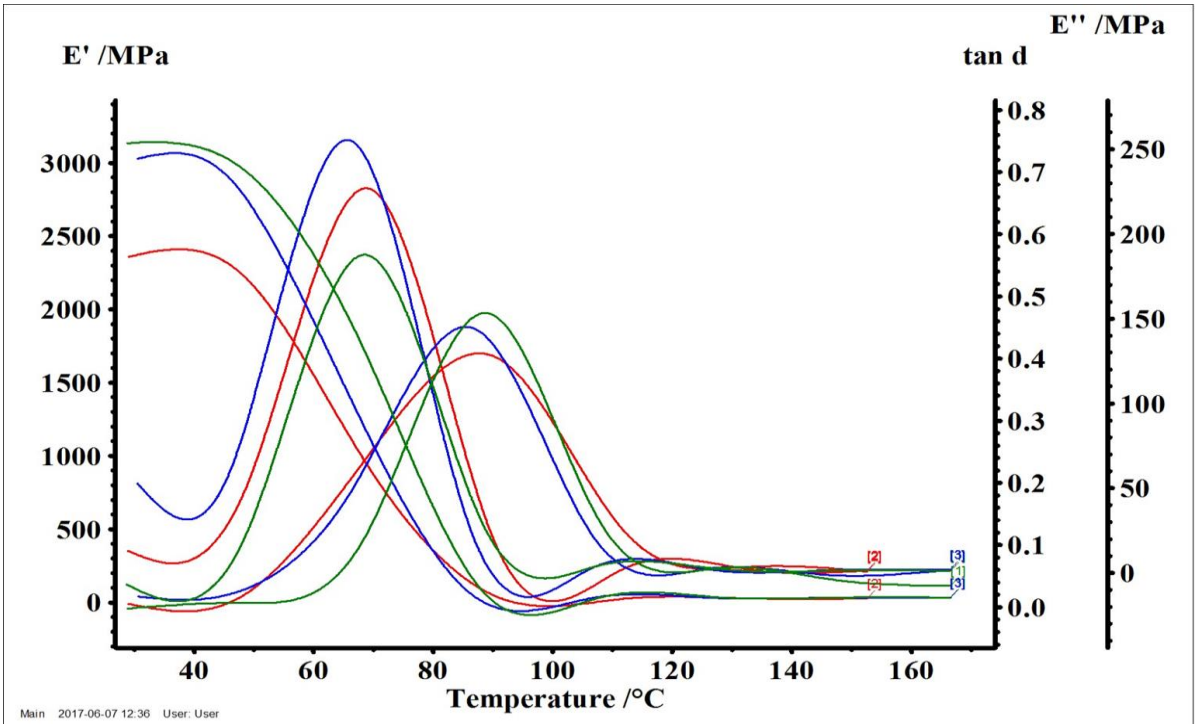



DSC /(mW/mg)
↑ exo
Curva 1
Curva 2
Curva 3
SBLV+0.75CuO
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
40
60
80
100
120
140
Temperature /°C
[2.6]


DSC /(mW/mg)
↑ exo
Curva 3
Curva 1
Curva 2
SBLV+1.5CuO
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
40
60
80
100
120
140
Temperature /°C
[2.6]
[1.6]

A.2- Gráficos das amostras de ensaios DMA.

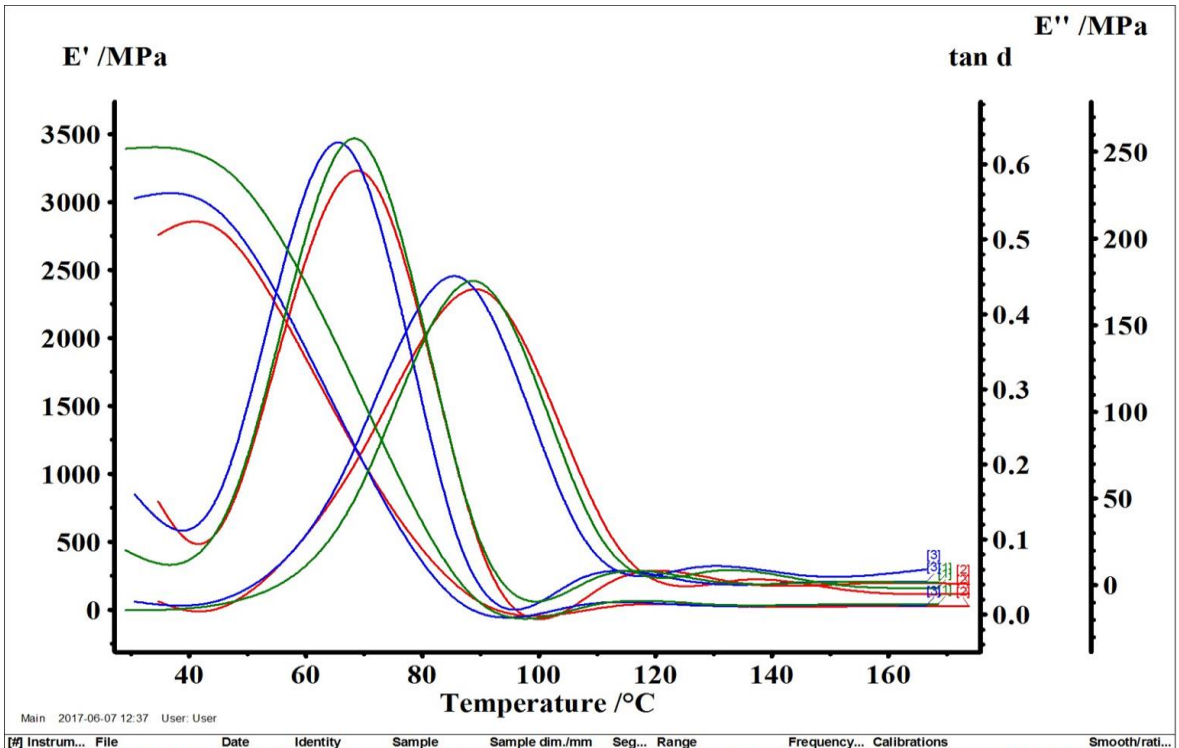
SBLV + 0.75CNT



[#] Instru...	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Se...	Range	Frequenc...	Calibrations	Smooth/ra...
[1] DMA 242	LV+CNT_0.75_3.dm2	2017-03-17	LV+CNT_0.75_3	LV+CNT_0.75_3	13.450x3.200x4.800	1/1	30.0/2.0(K/min)/180.0	0.01;0.5;1;5	0037-G_empt... .em2+INITIAL7.cm7	3e-005, 0.1
[2] DMA 242	LV+CuO_0.75_1.dm2	2017-03-01	LV+CuO_0.75_1	LV+CuO_0.75_1	14.150x3.700x4.800	1/1	30.0/2.0(K/min)/180.0	0.01;0.5;1;5	0037-G_empt... .em2+INITIAL7.cm7	3e-005, 0.1
[3] DMA 242	LV3.dm2	2017-03-03	LV3	LV3	13.600x3.450x4.250	1/1	30.0/2.0(K/min)/180.0	0.01;0.5;1;5	0037-G_empt... .em2+INITIAL7.cm7	3e-005, 0.1

Created with NETZSCH Proteus software

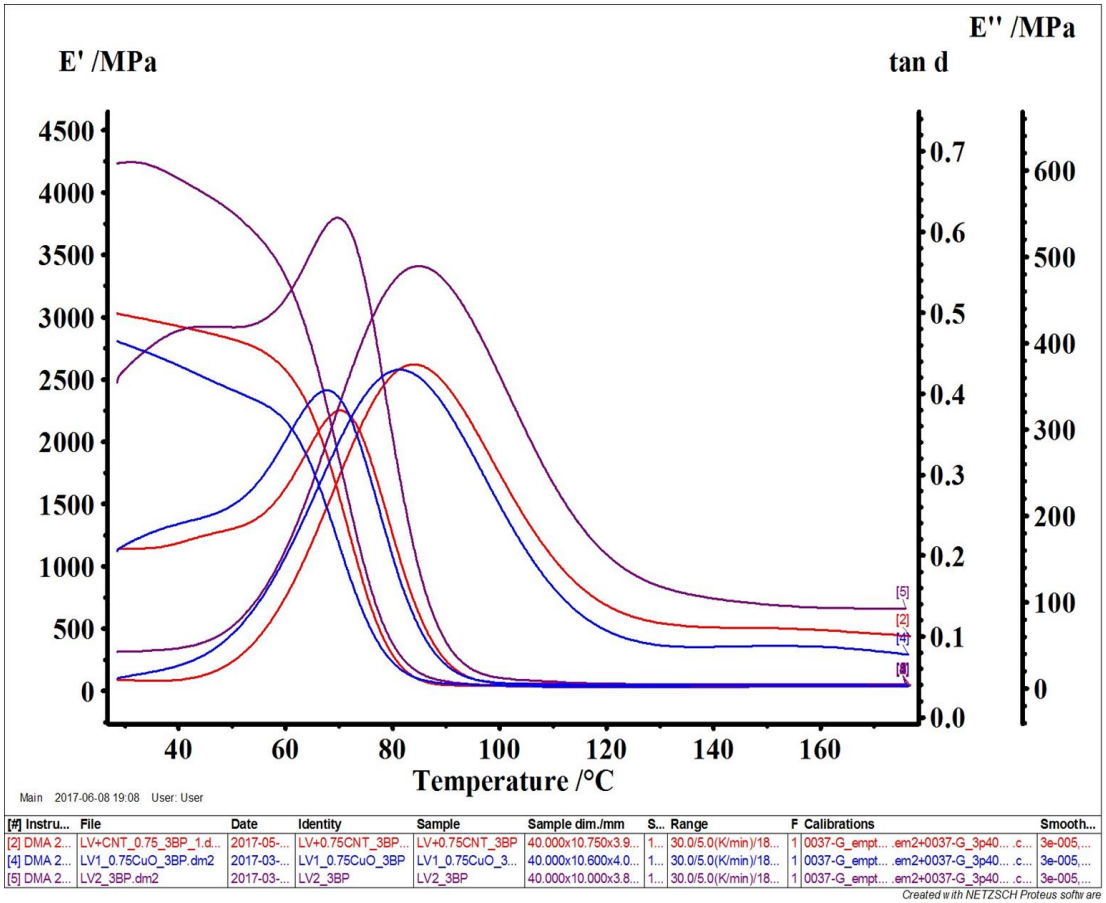
SBLV + 1.5CNT



[#] Instrum...	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	Seg...	Range	Frequency...	Calibrations	Smooth/rati...
[1] DMA 242	LV+CNT_1.5_3.dm2	2017-03-17	LV+CNT_1.5_3	LV+CNT_1.5_3	14.000x3.150x4.850	1/1	30.0/2.0(K/min)/180.0	0.01;0.5;1;5	0037-G_empt... .em2+INITIAL7.cm7	3e-005, 0.1
[2] DMA 242	LV+CuO_1.5_3.dm2	2017-03-17	LV+CuO_1.5_3	LV+CuO_1.5_3	13.850x3.400x5.000	1/1	30.0/2.0(K/min)/180.0	0.01;0.5;1;5	0037-G_empt... .em2+INITIAL7.cm7	3e-005, 0.1
[3] DMA 242	LV3.dm2	2017-03-03	LV3	LV3	13.600x3.450x4.250	1/1	30.0/2.0(K/min)/180.0	0.01;0.5;1;5	0037-G_empt... .em2+INITIAL7.cm7	3e-005, 0.1

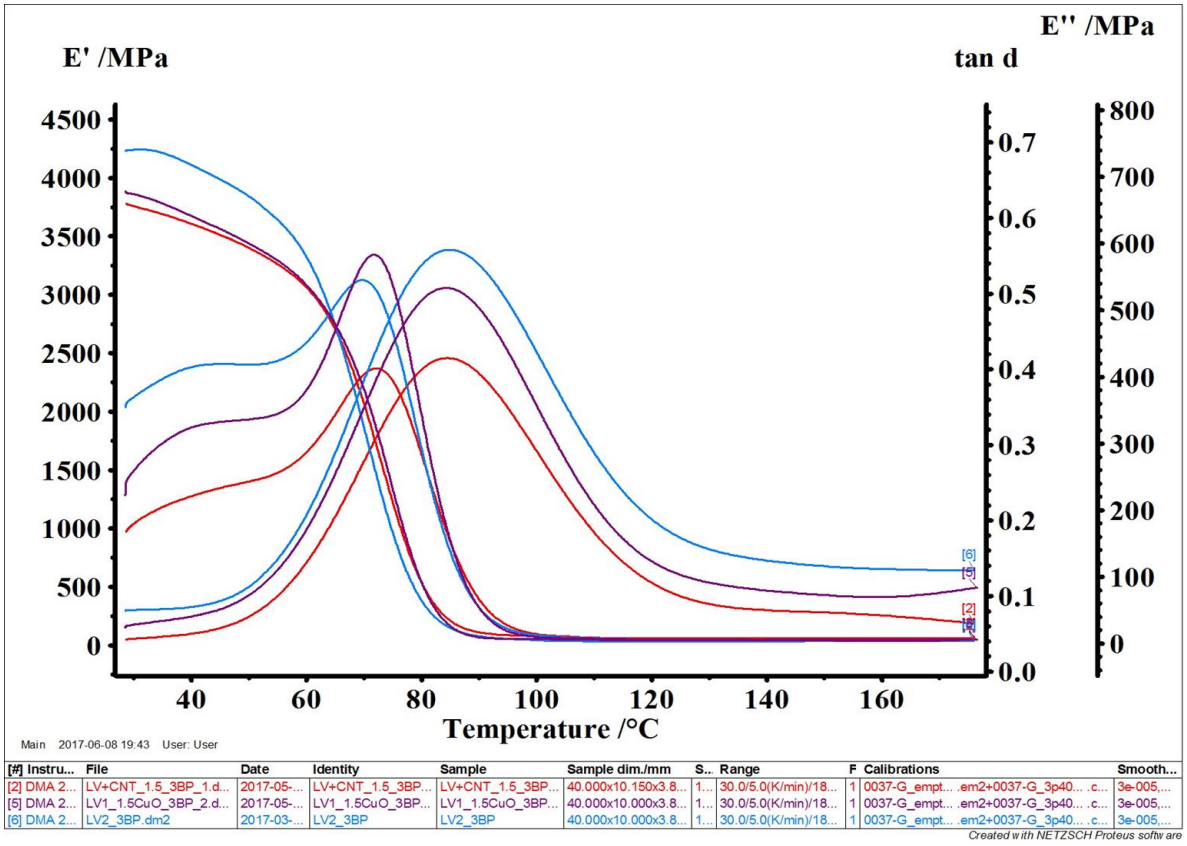
Created with NETZSCH Proteus software

SBLV + 0.75CuO



[#] Instru...	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	S...	Range	F	Calibrations	Smooth...
[2] DMA 2...	LV+CNT_0.75_3BP_1.d...	2017-05-...	LV+0.75CNT_3BP...	LV+0.75CNT_3BP	40.000x10.750x3.9...	1...	30.0/5.0(K/min)/18...	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .c...	3e-005,...
[4] DMA 2...	LV1_0.75CuO_3BP.dm2	2017-03-...	LV1_0.75CuO_3BP	LV1_0.75CuO_3...	40.000x10.600x4.0...	1...	30.0/5.0(K/min)/18...	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .c...	3e-005,...
[5] DMA 2...	LV2_3BP.dm2	2017-03-...	LV2_3BP	LV2_3BP	40.000x10.000x3.8...	1...	30.0/5.0(K/min)/18...	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .c...	3e-005,...

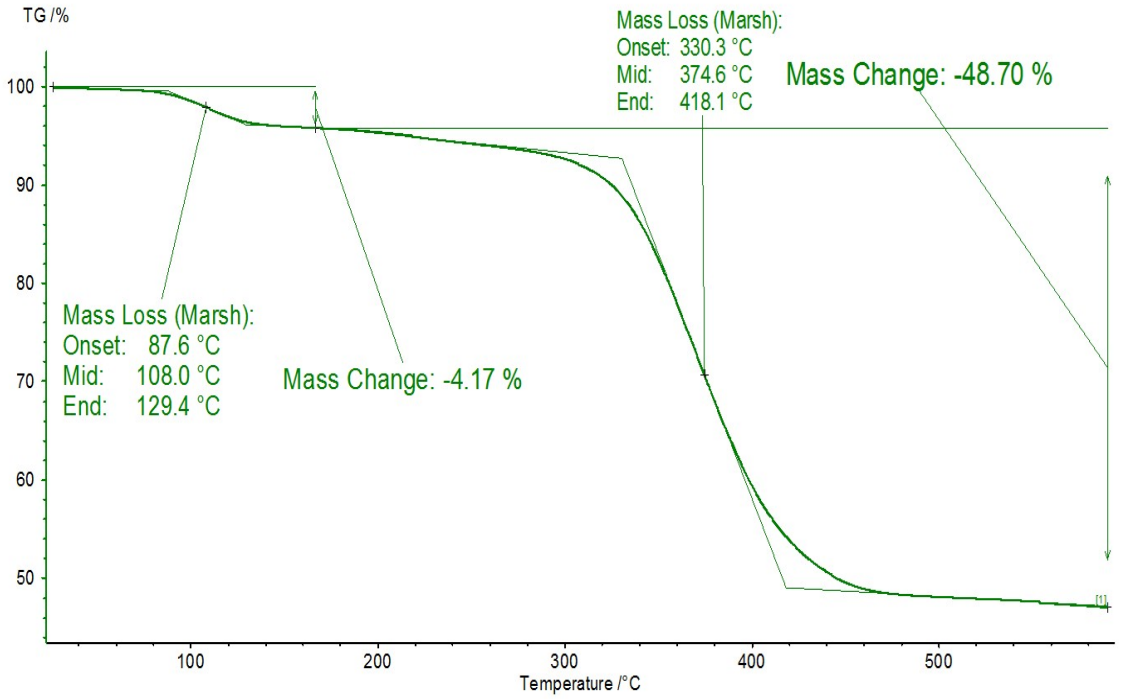
SBLV + 1.5CuO



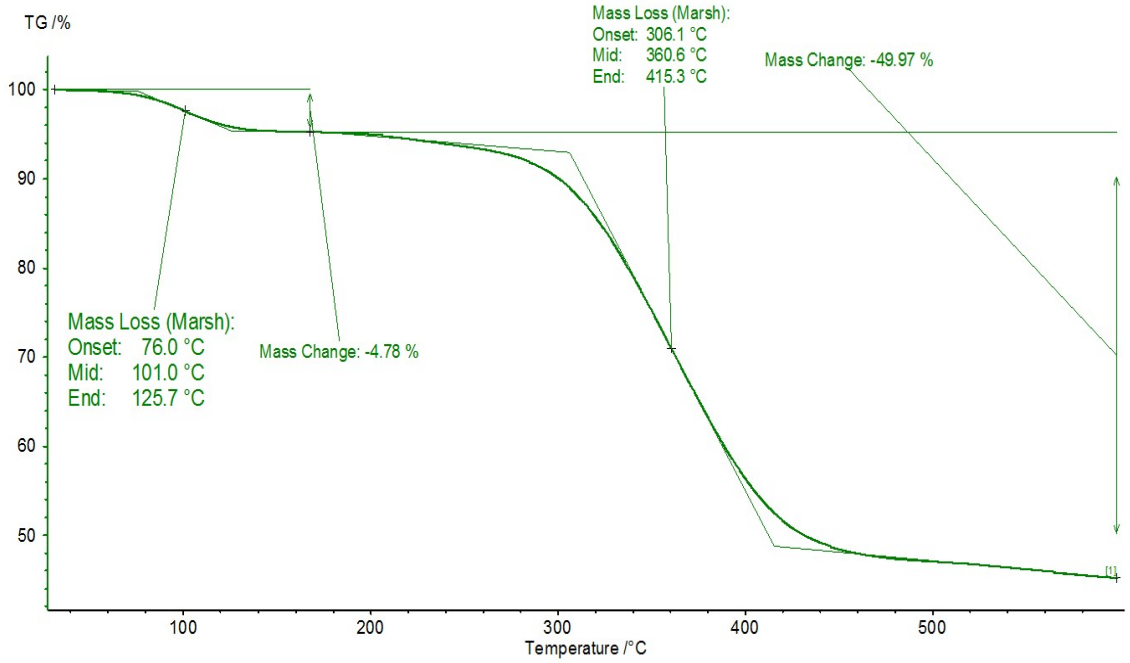
[#] Instru...	File	Date	Identity	Sample	Sample dim./mm	S...	Range	F	Calibrations	Smooth...
[2] DMA 2...	LV+CNT_1.5_3BP_1.d...	2017-05-...	LV+CNT_1.5_3BP...	LV+CNT_1.5_3BP...	40.000x10.150x3.8...	1...	30.0/5.0(K/min)/18...	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .c...	3e-005,...
[5] DMA 2...	LV1_1.5CuO_3BP_2.d...	2017-05-...	LV1_1.5CuO_3BP...	LV1_1.5CuO_3BP...	40.000x10.000x3.8...	1...	30.0/5.0(K/min)/18...	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .c...	3e-005,...
[6] DMA 2...	LV2_3BP.dm2	2017-03-...	LV2_3BP	LV2_3BP	40.000x10.000x3.8...	1...	30.0/5.0(K/min)/18...	1	0037-G_empt... .em2+0037-G_3p40... .c...	3e-005,...

A.3- Gráficos das amostras de ensaios TGA.

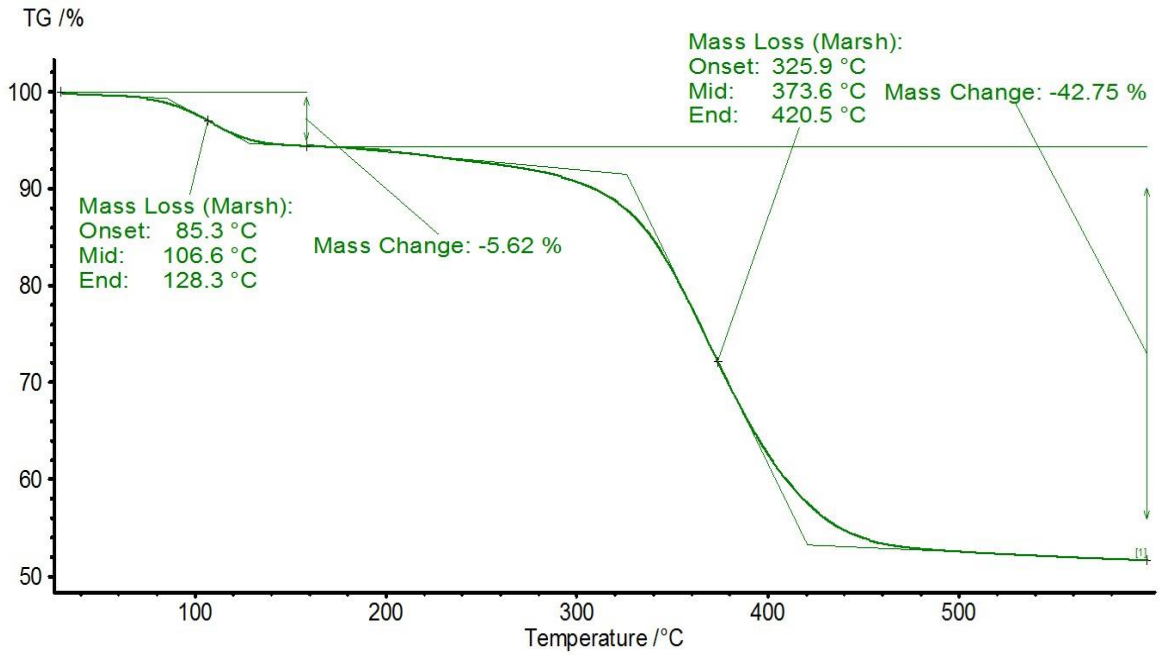
SBLV + 0.75CNT



SBLV + 1.5CNT



SBLV + 0.75CuO



SBLV + 1.5CuO

