

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

**LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS COMO TENACIFICANTES DA
RESINA EPOXÍDICA**

EDUARDO FONSECA

Tese para obtenção do título de doutor em engenharia

Porto Alegre
Outubro/2020

EDUARDO FONSECA

Engenheiro de Materiais

LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS COMO TENACIFICANTES DA
RESINA EPOXÍDICA

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos
Materiais

Porto Alegre
Outubro/2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões

Vice-Reitora: Patrícia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
MATERIAIS – PPGE3M

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-Coordenadora: Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

Fonseca, Eduardo
LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS COMO TENACIFICANTES
DA RESINA EPOXÍDICA / Eduardo Fonseca. -- 2020.
114 f.
Orientador: Sandro Campos Amico.

Coorientador: Henri Stephan Schrekker.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Resina epoxídica. 2. Tenacidade à fratura. 3.
Líquidos iônicos. 4. Propriedades tempo-dependentes.
5. fluência. I. Campos Amico, Sandro, orient. II.
Stephan Schrekker, Henri, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico
PPGE3M - UFRGS

Coorientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker
Instituto de Química - UFRGS

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Bluma Guenther Soares – IMA/UFRJ

Profa. Dra. Rita de Cássia Mendonça Sales – FATEC/SJC-SP

Profa. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland – IQ/UFRGS

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

*Faça o teu melhor,
na condição que você tem,
enquanto você não tem
condições melhores,
para fazer melhor ainda.*

Mario Sergio Cortella

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Sandro C. Amico, e ao meu coorientador, Prof. Henri S. Schrekker, pelo constante e importante acompanhamento neste projeto, pela oportunidade recebida de realizar parte deste projeto no exterior, pela amizade, e pela disponibilização dos equipamentos e insumos necessários para este trabalho.

À minha mãe, dona Hieda, por todo o apoio que sempre recebi. Em memória ao meu pai, Dalton, que sempre esteve por perto no início da minha trajetória. Meu grande agradecimento também aos meus irmãos, Jacqueline, Jackson e Alexandre; meus cunhados Milton, Rachel e Sílvia, minha afilhada Manoela e meus sobrinhos, Felipe e Carolina, que formam esta família de que tenho tanto orgulho.

A todos os colegas e amigos que fiz no GComp/LAPOL - UFRGS, em especial à Stephanie Nunes, Vinícius Demétrio, Eduardo Kerche, Amanda Albertin, Joziel Cruz, Bilal Ghafoor, Vinícius Drago, André Flores, Roberta Neves, Cristiano Baierle, Artur Pollet, Nicholas Sallesin e Dyones Bock.

Aos professores do LAPOL e do PPGE3M - UFRGS pelo conhecimento compartilhado. Também aos colegas do LAPOL, em especial ao Mauro Silveira, à Nicolle Tocchetto pelo auxílio técnico. Ao Prof. Eduardo Schneider e ao Wilbur Trajano do LACAR/UFRGS, e aos colegas do TECNOCAT/IQ-UFRGS.

Aos professores, amigos e colegas com quem trabalhei na Luleå Tekniska Universitet - Luleå/Suécia pela grande ajuda recebida e conhecimento compartilhado: Prof. Roberts Joffe, Profa. Liva Pupure, Prof. Patrik Fernberg, Prof. Janis Varna, Prof. Andrejs Pupurs, Zainab Al-Maqdasi, Rodrigo Freire, Valeri Petkov, Nawres Al-Ramahi, Vivek Gabriel e Luca di Stasio.

Aos colegas, alunos e amigos da Universidade de Caxias do Sul.

À CAPES pelo financiamento desta pesquisa no projeto de cooperação CAPES/STINT entre Brasil e Suécia, e pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por toda a estrutura disponibilizada.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

Artigos completos publicados em periódicos

FONSECA, E; SILVA, V. D.; KLITZKE, J. S.; SCHREKKER, H. S.; AMICO, S. C. Imidazolium ionic liquids as fracture toughening agents in DGEBA-TETA epoxy resin, **POLYMER TESTING**, 87, 2020.

FONSECA, E; SILVA, V. D.; PUPURE, L; JOFFE, P.; SCHREKKER, H. S.; AMICO, S. C. Time-dependent properties of epoxy resin with imidazolium ionic liquid, **em submissão**.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

FONSECA, E; SILVA, V. D.; COSTA, B. S.; KLITZKE, J. S.; SCHREKKER, H. S.; AMICO, S. Influência da adição de líquido iônico nas propriedades da epóxi, in: **15° Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol**, 2019.

FONSECA, E; SILVA, V. D.; PUPURE, L; JOFFE, P.; SCHREKKER, H. S.; AMICO, S. C. Stepped isostress method in tensile and flexural mode for creep analysis of dgeba containing imidazolium ionic liquid, **5° Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM**, 2021.

RESUMO

A resina epoxídica é conhecida por possuir ótimas propriedades mecânicas e boa processabilidade devido à viscosidade moderada do seu pré polímero. Entretanto, esta resina possui baixa tenacidade à fratura, exibindo comportamento frágil. Ao longo dos anos, alguns aditivos foram identificados como agentes tenacificantes para a resina epoxídica, como borrachas e termoplásticos particulados, nanotubos de carbono e nanoargilas. Estes aditivos melhoram as propriedades de impacto, mas em geral ocasionam dificuldades no processamento de compósitos poliméricos devido ao aumento da viscosidade da resina e à dispersão não-homogênea dos particulados sólidos utilizados. Ainda, nos processos de moldagem líquida, o aditivo sólido pode ser segregado durante o processo de infiltração da pré-forma fibrosa. Desta forma, este trabalho investigou líquidos iônicos imidazólicos como aditivos tenacificantes para um sistema de resina epoxídica do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com um agente de cura alifático tradicional, a trietilenotetramina (TETA), para o aumento da tenacidade à fratura sem prejuízo significativo para outras propriedades mecânicas. Foram analisados líquidos iônicos imidazólicos de cátions com radicais *N*-alquila de diferentes tamanhos de cadeia e de radical contendo carboxilas, assim como ânions cloreto, brometo, metanossulfonato e bis(trifluorometilsulfonil)imida. Os resultados indicam que os líquidos iônicos podem ser utilizados como aditivos para o controle da densidade de ligações cruzadas da resina epoxídica e assim promover ganhos de tenacidade. Um aumento de 25% no fator de intensidade de tensão (K_{IC}), de 1,10 para 1,38 MPa.m^{-1/2} e de 38% na taxa crítica de liberação de energia de deformação (G_{IC}), de 0,532 para 0,732 kJ/m², em relação à resina pura foi obtido para a adição de 1,0 phr de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio - **C₄MImCl**, indicando que os líquidos iônicos imidazólicos de cadeia *N*-alquila curta e ânion cloreto podem ser utilizados como tenacificantes, sem causar perdas consideráveis em outras propriedades mecânicas avaliadas, como módulo e resistência à tração e flexão. As propriedades termomecânicas da epóxi foram investigadas pela análise das propriedades viscoelásticas e do comportamento em fluência pelo *stepped isostress method* (SSM), e notou-se que a adição de até 1,0 phr de líquidos iônicos não oferece efeitos prejudiciais para o material em cargas aplicadas em tempos longos.

Palavras-chave: Epóxi; DGEBA; líquidos iônicos; aditivo; tenacidade à fratura.

ABSTRACT

The epoxy resin is known to have good mechanical properties and processability due to the moderate viscosity of its prepolymer. However, it has low fracture toughness, exhibiting brittle behavior. Over the years, some additives have been identified as toughening agents for epoxy, such as particulate rubbers and thermoplastics, carbon nanotubes and nanoparticulated clays. These additives improve the impact properties, but generally bring difficulties in the processing of polymer composites due to an increase in resin viscosity and the non-homogeneous dispersion of the solid particles used. Also, in liquid molding processes, solid additives may be segregated in the infiltration of the fibrous preform. Thus, this work investigated the use of imidazolium ionic liquids as toughening agent additives in the epoxy system formed by diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and a traditional aliphatic curing agent, triethylenetetramine (TETA), to increase fracture toughness without compromising other mechanical properties. Imidazolium ionic liquids with *N*-alkyl radicals of different chain sizes and with carboxyl acid groups were analyzed, as well as with chloride, bromide, methanesulfonate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anions. The results show that these ionic liquids can be used as additives to control the epoxy crosslink density and thus promote toughness. Compared to the neat resin, 25% increase in the stress intensity factor (K_{IC}), from 1.10 to 1.38 MPa.m^{-1/2}, and 38% in critical strain energy release rate (G_{IC}), from 0.532 to 0.732 kJ/m², was achieved with the addition of 1.0 phr of **C₄MImCl**. This indicates that imidazolium based ionic liquids with short *N*-alkyl chains and chloride anion can be used as tougheners, without significant loss in other mechanical properties evaluated, such as Young modulus, tensile and flexural strength. The thermomechanical properties of the material were investigated based on viscoelastic properties and creep behavior by the stepped isostress method (SSM), and it was noticed that the addition of up to 1.0 phr ionic liquids does not cause detrimental effects to the material in loads applied for long times.

Keywords: Epoxy; DGEBA; ionic liquids; additive; fracture toughness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Polimerização da resina epoxídica com agente de cura alifático na presença de um líquido iônico (área cinza).....	18
Figura 2 - Processo de polimerização por adição de uma resina termorrígida: (a) moléculas de pré-polímero e agente de cura; (b) formação de oligômeros; (c) transição sol-gel; (d) rede tridimensional formada.....	24
Figura 3 - Estrutura química da DGEBA.....	25
Figura 4 - Agentes de cura de base amina mais comuns para as resinas epoxídicas.....	26
Figura 5 - Reações amina-epóxi e hidroxila-epóxi.....	27
Figura 6 - Representação da formação de uma estrutura tridimensional entre DGEBA e trietilenotetramina (TETA).....	28
Figura 7 - Tenacidade à fratura (K_{IC}) da resina epoxídica de acordo com o método de produção da pré-trinca.....	29
Figura 8 - Aparência de fratura de uma resina epoxídica. (a) Ilustração; (b) Fratura a diferentes temperaturas, 23 °C (b-a), 50 °C (b-b), 85 °C (b-c), 105 °C (b-d).....	30
Figura 9 - Módulo de elasticidade e limite de resistência em tração (a) e resistência ao impacto (b) das formulações com 0-3,5 phr de aditivo.....	35
Figura 10 - Desenho esquemático da estrutura hiper-ramificada distribuída na rede epoxídica.....	35
Figura 11 - G_{IC} por ensaio de impacto e resistência ao impacto da resina epoxídica em função do teor de CTBN.....	36
Figura 12 - Estrutura do cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio.....	37
Figura 13 - Domínio nano estruturado de reticulação éter.....	40
Figura 14 - Tenacidade à fratura com dois imidazóis diferentes (DM-1MI e DM-2MI), em um comparativo com composições com CTBN (DM-CN8 e DM-CN13).....	40
Figura 15 - Propriedades dinâmico-mecânicas das redes DGEBA/LI/MCDEA em função do teor de LI: (a) 0; (b) 1; (c) 2,5; (d) 5,0 phr.....	41
Figura 16 - Síntese do LI polimérico hiper-ramificado.....	43
Figura 17 - Reações possíveis do LI imidazólico que precedem o ataque ao anel oxirano: (a) ataque nucleofílico do ânion; (b) rota carbeno; e (c) rota imidazólio.....	44
Figura 18 - Distribuição de tensões em um corpo com trinca mostrando regiões descarregadas.....	45
Figura 19 - Energia total associada à propagação de uma trinca em um material rígido.....	46
Figura 20 - Modos primários de carregamento e abertura de trinca.....	48
Figura 21 - CP de tenacidade à fratura tipo SENB.....	48

Figura 22 - Modelo de Maxwell para deformação viscoelástica (a) e modelo de Kelvin-Voigt (b).....	51
Figura 23 - Esquema do método de fluência/recuperação para avaliação do comportamento viscoelástico e viscoplástico.	53
Figura 24 - Esquema do princípio da superposição tempo-temperatura aplicado a ensaios realizados em quatro temperaturas diferentes para a construção de uma curva mestre.....	54
Figura 25 - Procedimento de preparação dos corpos-de-prova de resinas epoxídicas com e sem LI.....	59
Figura 26 - (a) CP de tenacidade à fratura (método SENB) mostrando o entalhe produzido e a pré-trinca; (b) Micrografia da região do entalhe após o ensaio; (c) Fotomicrografia da ponta da pré-trinca produzida em amostra representativa.	64
Figura 27 - Ensaio 4PB com medida de deformação com uso de <i>strain gauge</i> (a); e comparação das curvas de deformação x tempo calculadas pelo deslocamento da máquina ou com os dados obtidos do <i>strain gauge</i>	66
Figura 28 - Tempos de carregamento e recuperação para análise de viscoelasticidade e viscoplasticidade pelo método de fluência/recuperação.....	67
Figura 29 - Níveis de tensão aplicados no ensaio SSM em tração.....	68
Figura 30 - Deslocamento vertical do gráfico de deformação x tempo: (a) Deslocamento, (b) Curva deslocada e em escala ampliada.....	69
Figura 31 - Curva de ajuste (em vermelho) construída sobre o segundo patamar de tensão do ensaio.....	69
Figura 32 - Etapa de reescalonamento do método de fluência acelerada SSM.	70
Figura 33 - Gráfico de $\log(a_s) \times (\sigma - \sigma_R)$, para verificação da otimização de n.....	70
Figura 34 - Curva mestre obtida por SSM para a resina epoxídica pura.	71
Figura 35 - FTIR da resina DGEBA/TETA: (a) recém preparada; (b) após a pós-cura; e (c) contendo 4,0 phr de C ₄ MImCl após a pós-cura.....	72
Figura 36 - DSC de composições sem LI, com 1,0 phr de C ₄ MImCl e 1,0 phr de C ₄ MImNTf ₂ , com pós-cura a 100 °C e a 130 °C.	73
Figura 37 - Curvas de DSC da resina DGEBA/TETA pura; e contendo diferentes teores de C ₄ MImCl; 1,0 phr de C ₄ MImNTf ₂ ; e DGEBA/4,0 phr C ₄ MImCl sem TETA.	74
Figura 38 - Ligação de hidrogênio entre TETA e LI, e formação de carbeno.	76
Figura 39 - Módulo de armazenamento (a) e Tan δ (b) da resina DGEBA/TETA; contendo diferentes teores de C ₄ MImCl; contendo 1,0 phr de C ₄ MImNTf ₂	77
Figura 40 - TGA dos LI C ₄ MImCl e C ₄ MImNTf ₂	79
Figura 41 - Espectro de RMN de ¹ H do C ₄ MImCl (verde) e da mistura C ₄ MImCl + TETA (vermelho).	80

Figura 42 - Curvas representativas de tensão x deformação para ensaios de tração de composições de DGEBA/TETA sem ou com LI.	82
Figura 43 - Resultados de K_{IC} e G_{IC} e de densidade de ligações cruzadas para diferentes teores de C_4MImCl	83
Figura 44 - (a) K_{IC} e (b) G_{IC} para epóxi com os diferentes LI a um teor de 1,0 phr.	84
Figura 45 - Microscopia ótica da região de fratura de um CP SENB de uma resina pura.....	85
Figura 46 - MEV da região de início de fratura para a resina sem LI; com 1,0 e 4,0 phr de C_4MImCl ; e com 1,0 phr de HO_2CC_1MImCl , com destaque para a zona plasticamente deformada (ZPD).	86
Figura 47 - Micro porosidades ao redor da região de início de fratura para a composição DGEBA/TETA com 1,0 phr de C_4MImCl	87
Figura 48 - Módulo de armazenamento (a) e Tan delta (b) das composições epoxídicas com e sem LI, curadas em diferentes temperaturas.	89
Figura 49 - Curvas de fluência/recuperação de composições de resina epoxídica pura ou contendo LI, curadas a 30 °C (a), 40 °C (b) e 60 °C (c).	91
Figura 50 - Últimas horas dos ensaios de fluência para LI60 e N60 curadas a 60 °C.	92
Figura 51 - Deformação viscoplástica na etapa de maior carga (30 MPa) do ensaio de fluência.	93
Figura 52 - Deformação viscoplástica ao longo de duas horas de carregamento em fluência.	93
Figura 53 - Curvas de fluência SSM em tração, a 22 °C (a) e a 60 °C (b), para uma tensão de referência de 25% LR.	96
Figura 54 - Ensaio de fluência SSM em flexão 3PB (a) e flexão 4PB (b) para composições de resina epoxídica pura, com 1,0 phr de C_4MImCl e 4,0 phr de C_4MImCl	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ânion e cátions de LI usados neste estudo.....	18
Tabela 2 - Lista dos LI utilizados - As concentrações de 0,2; 1,0 e 4,0 para o C ₄ MImCl e 1,0 phr (<i>parts per hundred resin</i>) para os demais LI, são apresentadas em termos de fração molar.	58
Tabela 3 - Relação de ensaios de fluência realizados nas composições de resina epoxídica com C ₄ MImCl, com teores utilizados, e temperatura de cura e de teste.	65
Tabela 4 - Energia total de reação, e temperatura de <i>onset</i> e de máxima taxa de cura para composições contendo C ₄ MImCl e C ₄ MImNTf ₂ , obtidas de análises de DSC.	75
Tabela 5 - T _g , módulo de armazenamento e densidade de ligações cruzadas obtidos por DMA.	78
Tabela 6 - Propriedades em tração, flexão, e de impacto das resinas DGEBA/TETA com diferentes teores de C ₄ MImCl e 1,0 phr de C ₄ MImNTf ₂	81
Tabela 7 - Resultados dos ensaios quase-estáticos da composição de resina epoxídica sem LI.	88
Tabela 8 - Módulo de armazenamento (E'), T _g e modulo de armazenamento no estado borrachoso (E _{R'}), e densidade de ligações cruzadas (ν) calculada.	90
Tabela 9 - Deformações viscoelástica e viscoplástica ao final dos ensaios de fluência/recuperação.....	94

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

3PB	Flexão em três pontos (<i>three-point bending</i>)
4PB	Flexão em quatro pontos (<i>four-point bending</i>)
a	Comprimento de trinca (ou entalhe + trinca no caso do CP SENB)
a _c	Tamanho crítico de trinca
A	Área da seção transversal
B	Espessura do CP SENB
CP	Corpo de prova
CSR	Borracha de morfologia núcleo-casca (<i>core-shell rubber</i>)
CTBN	Copolímero de butadieno-acrilonitrila com terminação carboxila (carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer)
d	Espessura do CP
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DES	Solvente eutético profundo (<i>deep eutectic solvent</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo elástico em tração (módulo de Young)
E'	Módulo de armazenamento
E _R '	Módulo de armazenamento no estado borrachoso
F	Força aplicada a um material
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
G _c	Taxa crítica de liberação de energia de deformação
G _{IC}	Taxa crítica de liberação de energia de deformação sob esforço no Modo I
G _{IIc}	Taxa crítica de liberação de energia de deformação sob esforço no Modo II
G _Q	Taxa crítica de liberação de energia de deformação condicional
h	Deflexão máxima do centro sólido em viga
k	Constante de Boltzmann
K _C	Fator de intensidade de tensões crítico
K _{IC}	Fator de intensidade de tensões crítico sob esforço no Modo I
K _Q	Fator de intensidade de tensões crítico condicional
L	Distância entre apoios no ensaio de flexão
LI	Líquido iônico
LR	Limite de resistência
MCDEA	4,4'-metileno-bis (3-cloro-2,6-dietilanilina)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	Nanotubos de carbono de múltiplas paredes
n	Coeficiente exponencial da função potência utilizada para descrever a fluência
NECD	Domínios nano estruturados de reticulação éter (<i>nanostuctured ether crosslink domains</i>)
p	Fator p de diferença estatisticamente significativa entre grupos
P _Q	Carga extraída do gráfico Força x ε para o cálculo da tenacidade à fratura
phr	Partes por cem gramas de resina (<i>parts per hundred resin</i>)
PSTT	Princípio da superposição tempo-temperatura
PSTS	Princípio da superposição tempo-tensão

r	Deformação máxima nas fibras externas inferiores no ensaio de flexão
R	Constante universal dos gases
R ₀	Razão das áreas sobre as bandas de 915 cm ⁻¹ e 1185 cm ⁻¹ na análise de FTIR
R _t	R ₀ para a resina em um tempo t de reação
RMN	Ressonância magnética nuclear
RTM	Moldagem por transferência de resina
S	Energia superficial total
SENB	Flexão com entalhe único (<i>single-edge-notch bend</i>)
SIM	Método isotérmico escalonado (<i>stepped isothermal method</i>)
SSM	Método iso-tensão escalonado (<i>stepped isostress method</i>)
TETA	Trietilenotetramina
TGA	Análise termogravimétrica
T _R	Temperatura absoluta 50 K acima da T _g
T _g	Temperatura de transição vítrea
u	Unidade repetitiva em uma molécula de DGEBA
U	Energia de deformação total
U*	Energia de deformação por unidade de volume de material tensionado
V	Volume
V*	Volume de ativação
W	Largura do corpo de prova SENB
X	Percentual de conversão da resina epoxídica
ZPD	Zona plasticamente deformada

Símbolos Gregos

α	Polinômio do fator de calibração para o cálculo de G _{IC} , definido pela ASTM D5045-14
β	Fator de correção da equação de Griffith
γ	Energia superficial por unidade de volume
ΔH _T	Calor total de reação
ε	Deformação
ε _T	Deformação total
ε _{VE}	Deformação viscoelástica
ε _{VP}	Deformação viscoplástica
η	Viscosidade
σ	Tensão aplicada
σ _f	Tensão de fratura
ν	Coefficiente de Poisson
υ	Densidade de ligações cruzadas
φ	Fator de calibração para o cálculo de G _{IC}

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	20
3.2	RESINAS TERMORRÍGIDAS.....	21
3.3	RESINAS EPOXÍDICAS E SEU COMPORTAMENTO EM FRATURA	23
3.4	TENACIFICANTES PARA RESINAS TERMORRÍGIDAS.....	30
3.4.1	Aditivos Micro- e Nanoparticulados	31
3.4.2	Tenacificantes Líquidos.....	35
3.5	LÍQUIDOS IÔNICOS	37
3.5.1	Líquido Iônico como Agente de Cura da Resina Epoxídica	38
3.5.2	Líquidos Iônicos como Tenacificantes para Resina Epoxídica	41
3.6	TENACIDADE À FRATURA	44
3.7	PROPRIEDADES TEMPO-DEPENDENTES.....	50
3.7.1	Ensaio de Fluência/recuperação	52
3.7.2	Análise de Fluência pelo Método Iso-tensão Escalonado	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	MATERIAIS	57
4.2	PREPARO DAS COMPOSIÇÕES.....	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS EPOXÍDICAS	60
4.3.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.3.2	Ensaio Térmico e Dinâmico-Mecânico	61
4.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA) de Líquidos Iônicos.....	62
4.3.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	62
4.3.5	Ensaio Mecânico Quase-estático das Composições com C ₄ MImCl e C ₄ MImNTf ₂	62
4.3.6	Microscopia.....	64
4.3.7	Análises de Propriedades Tempo-dependentes	65

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	GRAU DE CURA.....	72
5.2	PROPRIEDADES TÉRMICAS E DINÂMICO MECÂNICAS.....	72
5.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	79
5.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	80
5.5	MORFOLOGIA DA FRATURA	84
5.6	ANÁLISES DE PROPRIEDADES TEMPO-DEPENDENTES.....	87
6	CONCLUSÕES	99
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
8	REFERÊNCIAS.....	102
	ANEXOS	111

1 INTRODUÇÃO

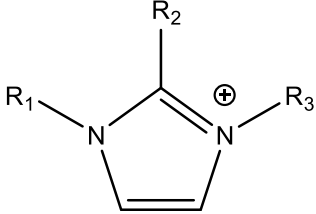
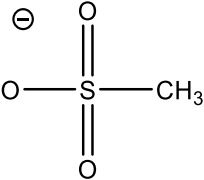
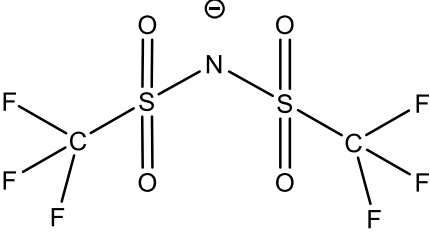
Um grande desenvolvimento tecnológico foi observado nas últimas décadas na área de materiais compósitos para substituição de materiais, principalmente metálicos, na indústria automobilística, aeronáutica, marítima, e diversos outros setores industriais, com ganhos principalmente na diminuição de peso, além de favorecer a produção de peças customizadas, de grandes dimensões e de formas complexas. A redução do número de peças em um componente compensa com vantagens os maiores custos com matérias-primas (BARBERO, 2018).

Os materiais compósitos poliméricos, de matriz termorrígida principalmente, vêm sendo utilizados em aplicações estruturais, suportando elevadas cargas quando projetados corretamente. Para estas aplicações, a resina epoxídica se destaca por suas boas propriedades mecânicas, sendo utilizada na produção de laminados de alto desempenho. Entretanto, estas resinas apresentam comportamento frágil em fratura, exibindo baixa resistência ao impacto. Por este motivo, diversos aditivos vêm sendo estudados para sua tenacificação, sendo a grande maioria partículas elastoméricas, polímeros termoplásticos e nanotubos de carbono, que são sólidos micro- ou nano-particulados e, portanto, de difícil dispersão na resina. Um aditivo tenacificante solúvel permitiria seu uso em processos produtivos por moldagem líquida para produção de compósitos, tais como a moldagem por transferência de resina (RTM), onde a baixa viscosidade é um fator determinante (BARBERO, 2018).

Nas últimas décadas, pesquisadores começaram a investigar líquidos iônicos (LI) como agente de cura e aditivo na formação das redes epoxídicas com o objetivo de modificar propriedades finais e processos de moldagem desta resina (SILVA *et al.*, 2013). Participando efetivamente das reações de reticulação que ocorrem durante o processo de cura, os líquidos iônicos, com sua grande variedade de composições, tamanhos de molécula e número de ramificações, podem representar um promissor caminho para a tenacificação da resina epoxídica através, por exemplo, do controle da densidade de ligações cruzadas, com a consequente melhoria no desempenho em fratura por impacto dos materiais compósitos produzidos a partir dela.

Alguns dos LI de interesse atual incluem aqueles de cátion imidazólico com radicais R_1 , R_2 e R_3 formados por cadeias *N*-alquilas de diferentes comprimentos (1, 4, 10, 16 e 18 carbonos), ou ainda radicais ácidos carboxílicos, e com diferentes ânions (cloreto, brometo, *N*-triflato e metanosulfonato). Estes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Ânion e cátions de LI usados neste estudo.

Cátion	Ânions
	Cl^{\ominus}
	Br^{\ominus}
	
	

A hipótese inicial a ser investigada neste trabalho é a de que os LI participam das reações de cura da resina epoxídica de diferentes modos, mais especificamente reagindo com alguns anéis oxiranos do pré-polímero. Desta forma, a adição de LI, dependendo de sua estrutura e reatividade, poderia promover uma redução da densidade de ligações cruzadas (Figura 1) e produzir cadeias moleculares mais maleáveis na estrutura, assim resultando em um aumento na tenacidade à fratura do material.

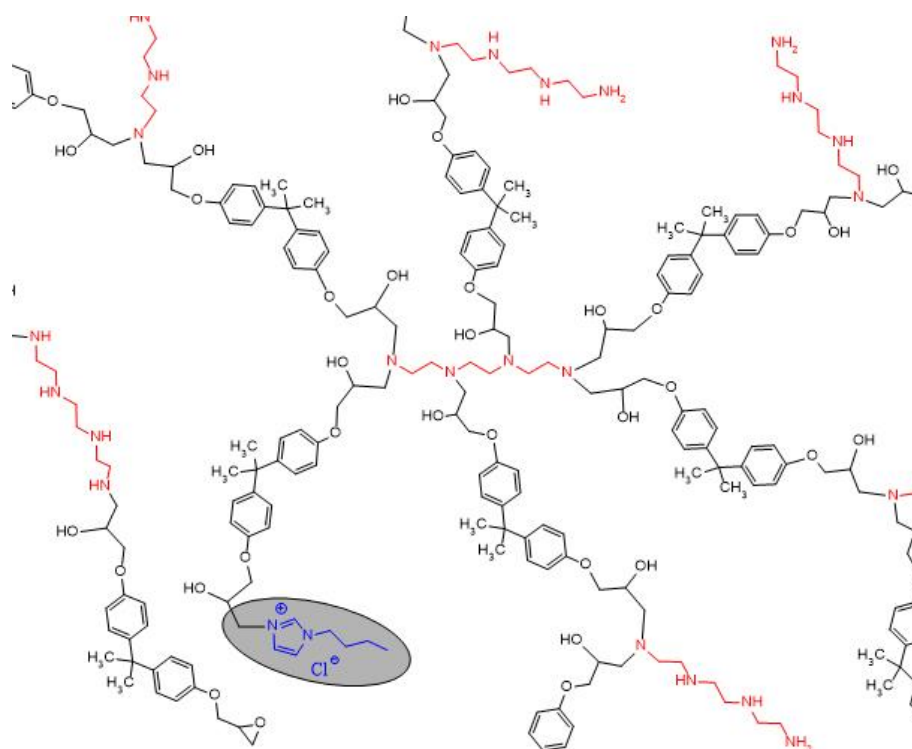


Figura 1 - Polimerização da resina epoxídica com agente de cura alifático na presença de um líquido iônico (área cinza).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a ação de líquidos iônicos como aditivos tenacificantes líquidos e solúveis para a resina epoxídica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o uso de diferentes líquidos iônicos de cátion imidazólio como potenciais aditivos tenacificantes da resina epoxídica composta por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) na presença de um agente de cura de base amina tradicional;
- Avaliar a relação entre a tenacidade à fratura e a densidade de ligações cruzadas da DGEBA na presença de líquidos iônicos;
- Estudar possíveis mecanismos reacionais envolvidos na cura da resina na presença de um líquido iônico;
- Verificar o efeito dos líquidos iônicos em outras propriedades de interesse das composições, como propriedades mecânicas estáticas e tempo-dependentes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Materiais compósitos são caracterizados pela presença de uma matriz contínua e um reforço, podendo ambos serem poliméricos, metálicos ou cerâmicos. O reforço pode ser particulado, na forma de fibras curtas, fibras longas aleatoriamente dispersas ou ainda na forma de tecidos. Matriz e reforço possuem propriedades mecânicas diferentes, e um compósito produzido a partir deles deve possuir desempenho superior ao das partes individuais na aplicação a que se destina. Os materiais compósitos poliméricos foram desenvolvidos e são utilizados para aplicações diversas, mas principalmente quando se necessita de boa resistência mecânica aliada ao baixo peso. Partes estruturais de aviões, pás de geradores eólicos, carenagens automotivas e de máquinas agrícolas são alguns exemplos (WANG; 2011).

A função do reforço no compósito, em geral, é suportar os maiores esforços. No caso de compósitos com reforço em forma de fibras, essas possuem maior resistência e módulo elástico que a matriz, que por sua vez atua transferindo de forma homogênea a carga para as fibras, além de separá-las. A matriz precisa possuir resistência mecânica suficiente para suportar as cargas transversais, além de cargas de cisalhamento interlaminar. A matriz atua também protegendo o reforço da ação de ambientes agressivos (HOLLAWAY, 1994). Para que a matriz consiga transferir ao reforço a maior parte das forças externas aplicadas, é importante que haja boa adesão à superfície das fibras. Deste modo, o desempenho final de um compósito submetido a diferentes tipos de cargas depende do desempenho do reforço, da matriz, e também da interface fibra-matriz (WANG; 2011).

São considerados compósitos poliméricos aqueles que possuem uma matriz deste tipo, podendo o reforço ser de outras classes de materiais. Existem materiais compósitos de matriz termoplástica ou termorrígida. Entretanto, os compósitos de matriz polimérica mais utilizados são os termorrígidos, não só pelas excelentes propriedades mecânicas aliadas ao baixo peso, mas também pelo menor custo médio de ferramental. Peças de formato complexo podem ser produzidos a um baixo investimento inicial com resinas termorrígidas, em processos de moldagem líquida (BARBERO, 2018).

Entre as etapas da produção de um compósito por moldagem líquida estão a mistura da resina com seu agente de cura, a inserção desta resina em um molde com o reforço por métodos que dependem do tipo de processo, como moldagem por transferência de resina (*resin transfer molding*, RTM), RTM *light*, e finalmente a cura. Para a maioria destes processos, o uso de aditivos sólidos na resina deve ser evitado ou minimizado, pois a

viscosidade da resina é fator importante para a processabilidade (WANG; ZHENG; ZHENG, 2011).

A heterogeneidade, intrínseca aos compósitos, influencia no desempenho em impacto e na tenacidade à fratura. Para que um material compósito possua boas propriedades mecânicas, é necessário que a matriz seja rígida, com alto módulo de elasticidade, e resistente, mas também com elevada tenacidade. Se considerarmos a clássica definição que defeitos são intrínsecos aos materiais e aos processos produtivos, fica evidente a necessidade de se estudar os tipos de defeitos que ocorrem em moldagens de materiais compósitos poliméricos, minimizá-los e buscar maneiras de aumentar a resistência dos materiais na presença de defeitos admissíveis. Defeitos como vazios na matriz, má distribuição de fibras, delaminação e geometrias complexas servem como concentradores de tensão, tornando-se pontos de início de falhas. Por isso, é de grande importância o estudo da tenacidade à fratura das resinas termorrígidas poliméricas para aplicação em materiais compósitos.

3.2 RESINAS TERMORRÍGIDAS

Para sua utilização no compósito, a resina termorrígida é curada, i.e., ocorrem reações de reticulação pelo uso de agentes de cura, que podem ser adicionados à resina no momento do uso, ou previamente misturados para posterior ativação pelo aumento de temperatura, por exemplo. Este é um processo complexo, envolvendo reações químicas irreversíveis, geralmente acompanhada por aplicação de calor, ocorrendo assim os fenômenos conhecidos por gelificação e vitrificação. De acordo com Costa *et al.* (1999), a gelificação corresponde à formação incipiente de uma rede de massa molecular infinita, na qual o sistema passa de um líquido viscoso a um gel elástico. Após a gelificação, o processo de cura continua mais lentamente, uma vez que a mobilidade do sistema fica mais restrita devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas. Esse aumento de ligações cruzadas provoca acréscimo na temperatura de transição vítrea (T_g) e nas propriedades mecânicas do material.

A temperatura máxima de uso de um polímero é determinada principalmente pela sua temperatura de transição vítrea. T_g é a temperatura abaixo do qual um polímero se apresenta num estado vítreo, onde apenas alguma movimentação vibracional está presente. Acima da T_g , alguns segmentos de cadeias poliméricas conseguem se movimentar através de uma movimentação rotacional e translacional interatômica, e a isso chama-se de estado borrachoso. O módulo elástico de um material acima de sua T_g é várias ordens de magnitude menor do que abaixo da T_g (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

Entre os vários fatores que influenciam as propriedades termomecânicas finais de uma resina termorrígida está o tipo e estrutura do agente de cura. Existem agentes de cura de maior ou menor reatividade, dependendo do tipo de natureza química dos seus centros reativos, ou ainda com diferente número de centros reativos, capazes de criar estruturas de diferentes densidades de ligações cruzadas (JEYRANPOUR; ALAHYARIZADEH; ARAB, 2015)(PARK *et al.*, 2018). Alguns agentes de cura tornam-se suficientemente reativos apenas a temperaturas mais elevadas. Estes agentes podem ser previamente adicionados à resina, formando as composições conhecidas como *one-pot*, como a dicianoamida como agente de cura para a resina epoxídica (RUSSO; AGGARWAL; ALLEN, 1996).

Uma resina sintética, para ser utilizada como matriz de um material compósito, deve possuir propriedades finais adequadas, como boas propriedades mecânicas; boa resistência à degradação por intempérie e por raios UV; baixa absorção d'água e resistência química. É possível variar significativamente as propriedades finais de uma resina através da variação da proporção resina/agente de cura ou pelo uso de aditivos. O teor de agente de cura ideal teórico é proporcional ao número médio de grupos reativos por grama de resina, levando-se em conta o número de prótons reativos do agente de cura.

Além das propriedades físicas, químicas e mecânicas, conferidas ao compósito pela resina, algumas características são importantes com referência ao processamento. A viscosidade influencia diretamente na capacidade do líquido permear por entre as fibras de reforço e recobrir todas as superfícies, eliminando os vazios existentes entre os feixes, no caso do uso de fibras na forma de tecido, e entre os filamentos das fibras. A viscosidade da resina determina o tempo necessário de processamento para a produção de peças, influenciando a produtividade. É fundamental, portanto, que a viscosidade da resina se mantenha baixa durante toda a moldagem e só comece a aumentar ao final desta etapa, que no caso de um processo de moldagem líquida, como o RTM, é o momento em que se considera que a resina já preencheu os poros existentes entre as fibras e entre os feixes de fibras.

A viscosidade depende também da proporção entre a resina e o agente de cura, este último sempre bem menos viscoso. A partir do momento do total preenchimento do molde, é importante que a cura ocorra rapidamente a fim de se agilizar o processo produtivo, ou seja, que o tempo de gel seja adequado. Tempo de gel é o tempo entre a mistura da resina com o agente de cura até que a viscosidade aumente a ponto de impedir o processo de moldagem (BARBERO, 2018).

Entre as resinas termorrígidas comercialmente mais utilizadas em materiais compósitos, cabe citar a resina poliéster, a resina éster-vinílica e, para aplicações de alto

desempenho, a resina epoxídica. Também são utilizadas a resina fenólica e a melamina, e outras recentemente desenvolvidas com propriedades superiores, como benzoxazina, dialil ftalato e poli-imida (MIRACLE; DONALDSON, 2001). Resinas epoxídicas com uma ampla faixa de viscosidades, de 0,5 a 17,0 Pa.s (HUNTSMAN, 2020), são encontradas para aplicações em processos de infusão à vácuo.

Partindo de um estado líquido de baixa viscosidade, à medida em que as reações de cura da resina se processam, a T_g aumenta. No momento em que a T_g alcança um valor igual ou maior que a temperatura de reação, haverá a vitrificação da resina. A gelificação, associada à conversão dos grupamentos reativos da resina, é um fenômeno independente da vitrificação. No momento em que ocorre a solidificação da resina, as reações de cura são severamente retardadas, e parte dos grupos reativos pode simplesmente não reagir por estar aprisionado na estrutura reticular (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

As propriedades mecânicas do compósito produzido podem ser melhoradas com o alcance de uma maior taxa de conversão através de um tratamento de pós-cura, onde se eleva a temperatura acima da T_g da resina para aumentar a mobilidade das cadeias moleculares e facilitar as reações de conversão.

3.3 RESINAS EPOXÍDICAS E SEU COMPORTAMENTO EM FRATURA

Inicialmente desenvolvida para aplicação em tintas e adesivos e para produção de alguns compósitos simples para fins estéticos, a resina epoxídica ganhou destaque com o desenvolvimento dos materiais compósitos devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas. As resinas epoxídicas são consideradas versáteis pois é possível desenvolver materiais numa larga faixa de propriedades mecânicas, desde resinas flexíveis, até materiais rígidos, com baixa retração na cura e com boas propriedades térmicas (MAY, 1988). A possibilidade de cura da resina pelo aumento da temperatura permitiu a produção de compósitos partindo de fibras pré-impregnadas (*prepregs*), largamente utilizadas na indústria aeronáutica (HOLLAWAY, 1994).

O surgimento da resina epoxídica se deu em 1909, quando o químico russo Prileschajew descobriu que as olefinas reagiam com ácido peróxi-benzóico para formar epóxidos. Mas foi alguns anos depois que Pierre Castan e Sylvan Greenlee, independentemente e simultaneamente, publicaram patentes descrevendo a preparação de diglicidil éter de bisfenol A a partir de epícloridrina e bisfenol A. Castan a desenvolveu visando aplicações dentárias, enquanto Greenlee, descreve a obtenção de resinas de maior peso molecular, para aplicação em revestimentos orgânicos (MAY, 1988).

A resina epoxídica, ou simplesmente *resina epóxi*, é o pré-polímero, de baixo peso molecular e viscosidade relativamente baixa, formado por cadeias moleculares de diferentes estruturas possíveis, contendo dois ou mais grupos oxiranos para que possam ocorrer as reações de reticulação (JIN; LI; PARK, 2015). Oxirano é o grupamento químico formado por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono também ligados entre si.

A capacidade das resinas formadas por moléculas contendo grupamentos epóxi de participar em uma variedade de reações proporcionou seu uso para a síntese de polímeros termorrígidos e até mesmo termoplásticos. Os grupamentos epoxídicos podem reagir com aminas, anidridos, isocianatos, fenol e outros (TCHARKHTCHI *et al.*, 2015), por poliadição, como mostra esquematicamente a Figura 2. Moléculas do pré-polímero (Figura 2(a)) reagem com moléculas do agente de cura, formando inicialmente oligômeros (Figura 2(b)). As reações prosseguem aumentando assim o peso molecular com a formação de cadeias mais alongadas (Figura 2(c)). Ocorre então o aumento da viscosidade e a transição sol-gel. Com a quase totalidade das reações entre os grupamentos funcionais, ao final do processo de cura, a resina original de baixa massa molecular se transforma em uma rede polimérica tridimensional de massa molecular infinita (Figura 2(d)).

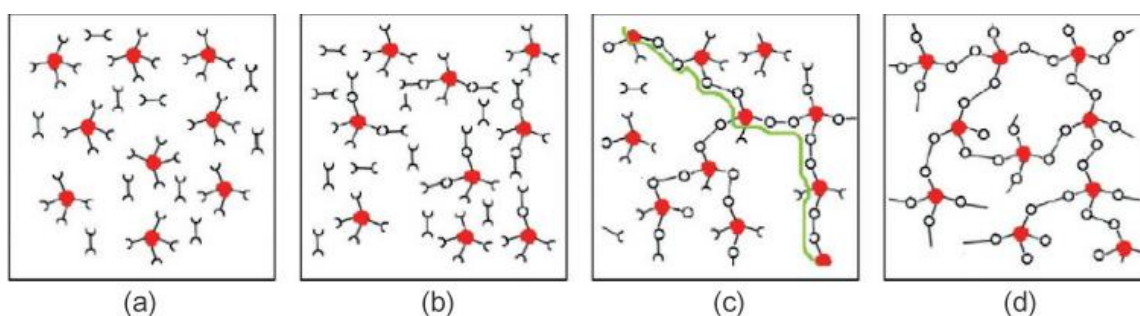


Figura 2 - Processo de polimerização por adição de uma resina termorrígida: (a) moléculas de pré-polímero e agente de cura; (b) formação de oligômeros; (c) transição sol-gel; (d) rede tridimensional formada. Fonte: (TCHARKHTCHI *et al.*, 2015)

A formação de uma rede densamente reticulada durante a cura eleva muito sua rigidez comparada a outros polímeros, principalmente os termoplásticos, apresentando também excelente resposta para outras propriedades termomecânicas. Além disso, suas propriedades podem ser de certo modo projetadas, dependendo da aplicação, pela modificação da morfologia da rede formada, variando a estrutura química do pré-polímero, do agente de cura, modificando as condições de cura para modificar sua cinética, ou inserindo ramificações à rede (PARK *et al.*, 2018).

A rigidez desta resina pode ser elevada pela incorporação de grupos aromáticos, seja no pré-polímero ou no agente de cura, pelo aumento do número de grupos oxiranos reativos

por molécula, ou ainda pela redução da distância entre estes grupos. Yang *et al.* (2016) estudaram a influência do número de grupos reativos oxiranos das resinas epoxídicas nas propriedades termomecânicas ligadas à densidade de ligações cruzadas, além do uso de monômeros diluentes bifuncionais. Para resinas puras, sem diluentes, o aumento da funcionalidade da resina aumentou a densidade de ligações cruzadas, aumentando também a T_g . O módulo de armazenamento na região vítrea, entretanto, se apresentou maior para uma resina bifuncional que para uma trifuncional. Os diluentes bifuncionais reduziram a densidade de ligações cruzadas das resinas tri- e tetra-funcionais, mas não apresentaram efeito significativo na resina bifuncional.

Para aplicação como matriz de materiais compósitos, os principais tipos de resinas epoxídicas utilizadas são éteres fenólicos de glicidil, aminas aromáticas de glicidil e cicloalifáticos. A mais utilizada é composta por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), formada pela reação de condensação entre epicloporhidrina e bisfenol A, na presença de catalisador básico, cuja estrutura química é mostrada na Figura 3. Dependendo do número de unidades repetitivas, u , esta pode se apresentar como um líquido de baixa viscosidade ($u < 1$, em geral em torno de 0,2) ou até um sólido ($u > 1,5$). Resinas DGEBA para aplicação em materiais compósitos costumam possuir um $u \approx 0$ (TCHARKHTCHI *et al.*, 2015). A estrutura molecular do pré-polímero e o tipo de agente de cura são os fatores mais determinantes para suas propriedades finais.

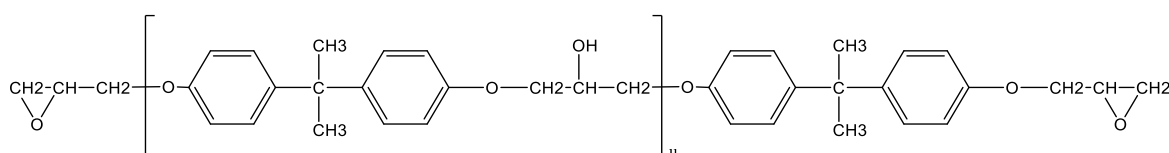


Figura 3 - Estrutura química da DGEBA.

Os agentes de cura mais utilizados para resinas epoxídicas de cura à baixa temperatura, ideais para aplicações em tintas, adesivos e compósitos, são as aminas alifáticas, que possuem maior reatividade. A reatividade da amina aumenta com seu caráter nucleofílico, sendo maior para estruturas alifáticas, menor para aromáticas e intermediária para cicloalifáticas (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). A Figura 4 apresenta alguns dos agentes alifáticos e aromáticos mais comuns.

As misturas resina/agente de cura são feitas em quantidades estequiométricas, de acordo com o número de prótons reativos do agente de cura (prótons ligados ao nitrogênio) e o número de anéis oxiranos no pré-polímero. Em agentes de cura de base amina, os prótons reativos são aqueles ligados a um átomo de nitrogênio, formando a amina. A amina primária é aquela ligada a um carbono e dois hidrogênios, portanto possuindo dois centros reativos. A

amina secundária é ligada a dois carbonos e possui apenas um hidrogênio reativo (Figura 4). Cada um desses átomos de hidrogênio é capaz, em maior ou menor reatividade, de atacar grupamentos epoxídicos por uma reação de adição (Figura 5(a) e Figura 5(b)). Com a formação de uma hidroxila na molécula epoxídica, reações de eterificação podem ocorrer, como mostrado na Figura 5(c), assim como reações com aminas terciárias através do par não-compartilhado de elétrons do nitrogênio.

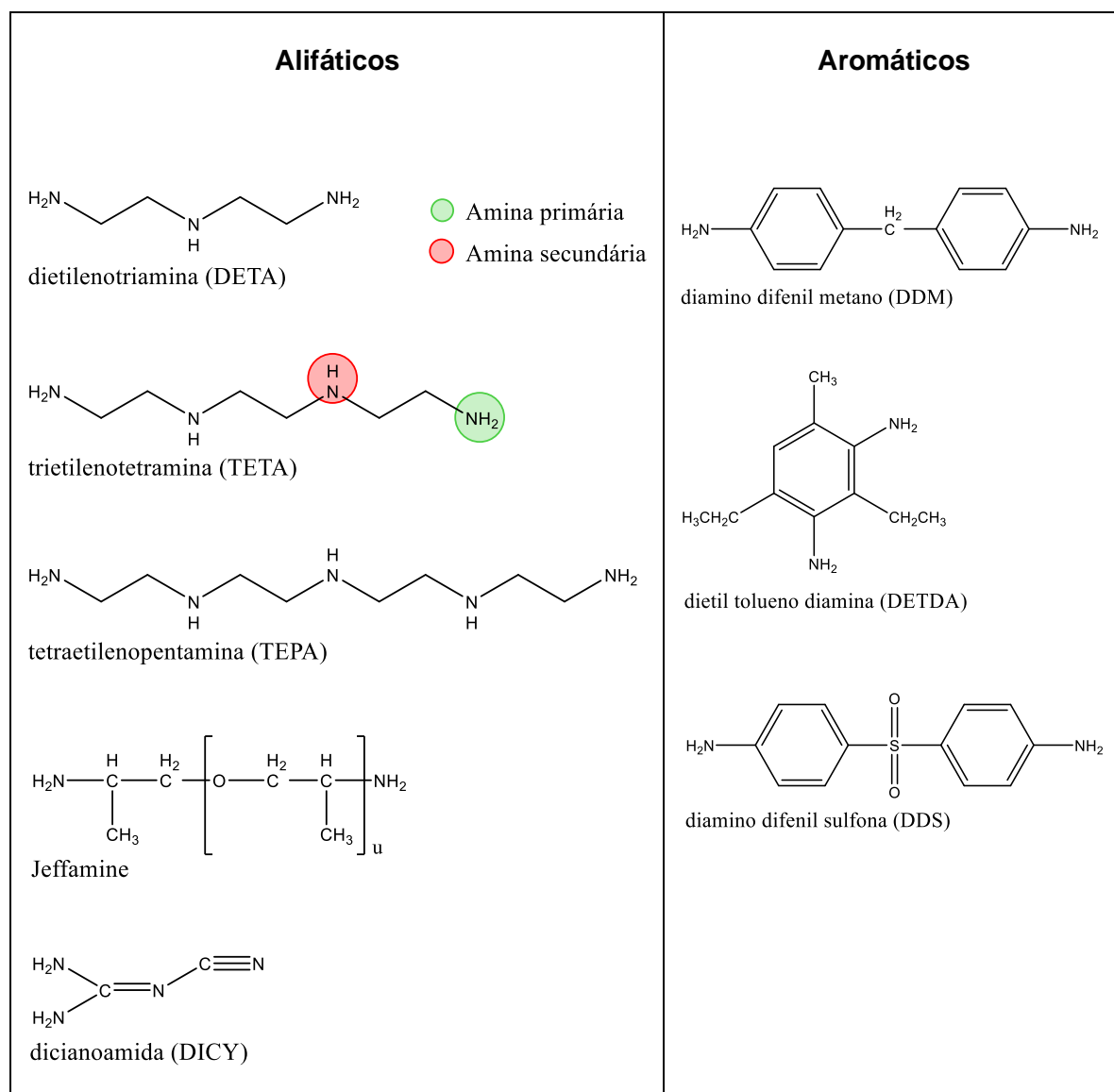


Figura 4 - Agentes de cura de base amina mais comuns para as resinas epoxídicas.

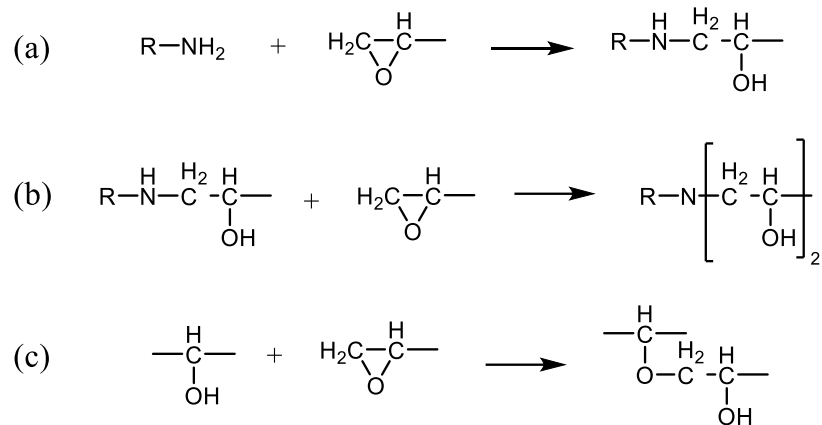


Figura 5 - Reações amina-epóxi e hidroxila-epóxi. Fonte: (JIN; LI; PARK, 2015).

Agentes de cura como a dietilenotriamina (DETA), a trietilenotetramina (TETA), e a tetraetilenopentamina (TEPA), possuem reatividade suficiente para promover a cura à temperatura ambiente. Com a cura, e o conseqüente aumento da T_g da mistura, as taxas de conversão são reduzidas e uma pós-cura a maiores temperaturas é necessária para aumentar o grau de conversão. A Figura 6 mostra uma estrutura reticulada das reações entre DGEBA e TETA. A hidroxila mostrada em vermelho, resultante da reação de abertura de um dos anéis oxirano da DGEBA, é responsável pela reação de eterificação, anteriormente citada, ocorrendo assim uma reação de homopolimerização DGEBA-DGEBA.

Os modos de propagação de falha em polímeros em geral são complexos, pois há quebra das ligações primárias e quebra de ligações fracas de van der Waals, com escorregamento entre moléculas. Em polímeros termorrígidos, a quebra de ligações covalentes é preponderante para a propagação de uma trinca, mas diversos outros fatores, como tipo de resina, agente de cura e teor utilizado, temperatura e tempo de cura, podem influenciar a tenacidade à fratura do material, ou seja, a resistência do material em presença de um defeito (KINLOCH; YOUNG, 1995).

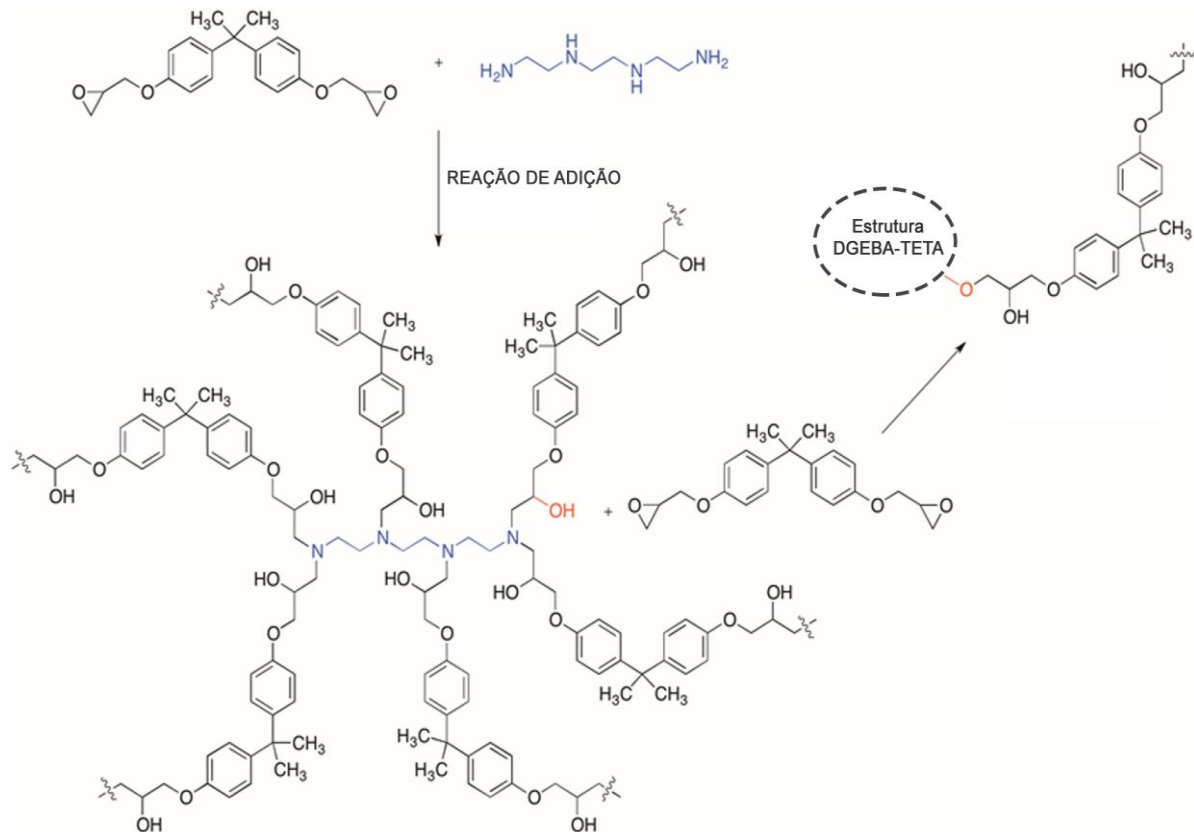


Figura 6 - Representação da formação de uma estrutura tridimensional entre DGEBA e trietilenotetramina (TETA).

Salazar *et al.* (2013) estudaram a influência do método de produção da trinca na tenacidade à fratura das resinas epoxídicas, variando o raio da ponta da trinca. Trincas foram produzidas por diferentes métodos: um método sem contato; com o uso de ablação por femtolaser; batendo com um martelo macio sobre uma lâmina de barbear posicionada sobre o entalhe; deslizando a referida lâmina pelo entalhe; produzindo uma pré-trinca por usinagem (ponta de raio maior, 0,4-3 mm); e ainda por fresagem (raio da ponta entre 4-7 mm). Como mostrado na Figura 7, notou-se a influência do raio da ponta da trinca na tenacidade à fratura medida, e isto também justifica a dificuldade em se comparar trabalhos onde a pré-trinca pode ter características diversas.

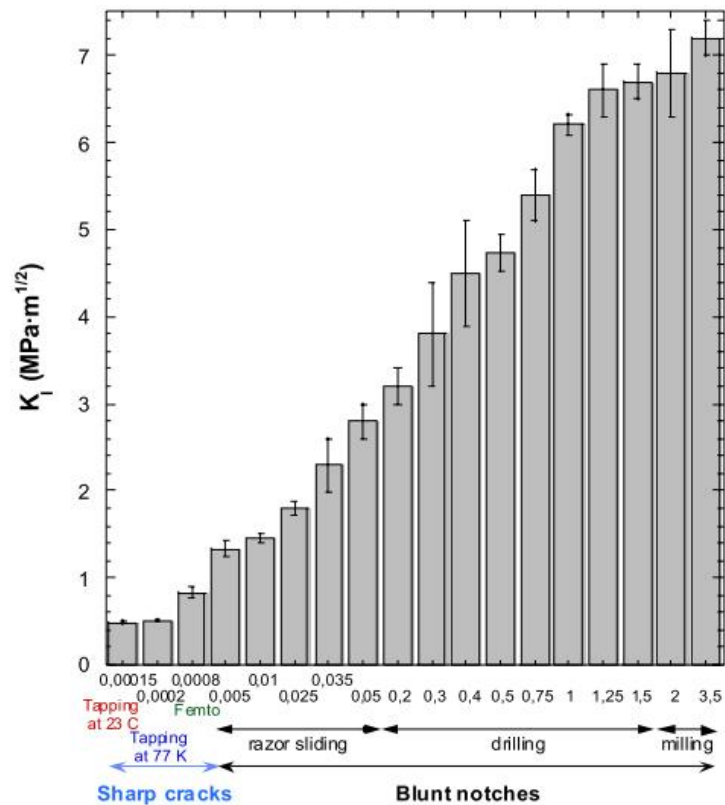


Figura 7 - Tenacidade à fratura (K_{IC}) da resina epoxídica de acordo com o método de produção da pré-trinca. Fonte: (SALAZAR; PATEL; WILLIAMS, 2013).

O aspecto da fratura de uma resina epoxídica é mostrado na ilustração da Figura 8(a), onde pode-se identificar a região de início. Na região do defeito que gera a falha, pode haver uma região plasticamente deformada, dependendo da natureza do material e do nível de concentração de tensões aplicado. Ao redor do defeito, há formação de uma região lisa, espelhada, com aparência vítrea. Após esta região, aparecem marcas alongadas, no formato de parábolas, referentes ao surgimento de microtrincas. Por último, há a formação de uma superfície rugosa. O tamanho destas zonas é dependente da velocidade de carregamento e da temperatura. A Figura 8(b) mostra a fratura de uma resina epoxídica para as temperaturas de 23, 50, 85 e 105 °C. Em temperaturas mais baixas, a trinca principal produz ramificações, formando trincas secundárias menores. Em temperaturas maiores, a região lisa, espelhada, é maior. Segundo Cantwell *et al.* (1988), isto é explicado pelo crescimento mais lento de trinca, que ocorre a tensões subcríticas.

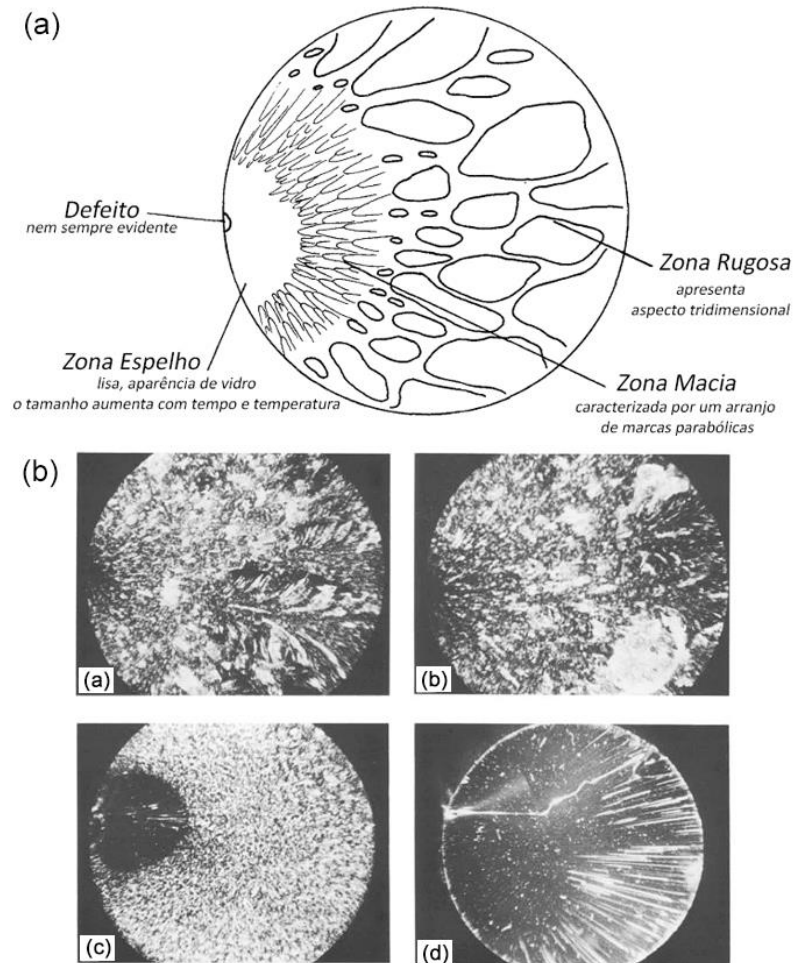


Figura 8 - Aparência de fratura de uma resina epoxídica. (a) Ilustração; (b) Fratura a diferentes temperaturas, 23 °C (b-a), 50 °C (b-b), 85 °C (b-c), 105 °C (b-d). Fonte: (CANTWELL; ROULIN-MOLONEY; KAISER, 1988).

3.4 TENACIFICANTES PARA RESINAS TERMORRÍGIDAS

O aumento da tenacidade à fratura de um material é pesquisado também pelo efeito no aumento da resistência ao impacto, deformação na ruptura e resistência à propagação de trincas. Entretanto, a busca pela tenacificação dos materiais poliméricos, mais especificamente termorrígidos, deve-se cuidar para que não ocorram grandes perdas no limite de resistência e no módulo, propriedades importantes para polímeros de engenharia (UNNIKRISHNAN; THACHIL, 2006). Apesar das excelentes propriedades, a resina epoxídica tem o inconveniente de ser um material frágil, de baixa tenacidade à fratura, o que limita seu uso (LOU; LIU, 2018). Sendo assim, metodologias diversas de tenacificação vêm sendo propostas para melhorar a resistência ao impacto deste material. Para apresentar alguns estudos na área, esta seção será subdividida em aditivos particulados e aditivos líquidos.

3.4.1 Aditivos Micro- e Nanoparticulados

Recentemente, Andreas Klingler (2018) classificou os aditivos particulados tenacificantes de acordo com sua natureza e compatibilidade química com a matriz, conforme apresentado a seguir:

a) Partículas rígidas de carbono: Incluem formas alotrópicas do carbono, como grafeno, fulereno, nanotubos de carbono e nanofibras de carbono. Existem muitos estudos com a adição destes materiais, de excelentes propriedades mecânicas, em resina epoxídica, para melhorias mecânicas, de tenacidade, resistência ao impacto ou ainda para adicionar propriedades elétricas ou magnéticas às matrizes termorrígidas.

Laurenzi *et al.* (2013), usando nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) com o objetivo de tenacificar a matriz epoxídica, realizou ensaios de impacto Charpy e produziu painéis epóxi/Kevlar 29 pelo processo de *lay-up* de moldagem de compósitos laminados com o objetivo de investigar o comportamento do material em ensaios balísticos. Os ensaios Charpy mostraram melhoria de tenacidade com a presença de MWCNT, com um teor ótimo de 0,5% em peso, e os resultados de balística também mostraram melhores resultados para o material aditivado. E em um estudo de tenacidade ao impacto em baixas velocidades de laminados de tecido de Kevlar com resina epoxídica, Taraghi *et al.* (2014) também encontraram um teor ideal de 0,5% em peso de MWCNT. Neste estudo foram realizados também testes de impacto a baixas temperaturas (-40 °C), encontrando um teor ideal de 0,3% em peso de MWCNT para um aumento de 34% de energia de absorção de impacto.

Trabalhando com laminados de fibra de carbono e matriz epoxídica com até 1,0% em peso de MWCNT, Quan *et al.* (2018) realizaram testes de tenacidade à fratura com solicitação no Modo I pelo método *double cantilever beam* e no Modo II pelo método *end loaded split*, obtendo um aumento mais significativo na tenacidade à fratura, pelo cálculo da G_{IC} e G_{IIC} , para a tenacidade à fratura no Modo II, com tensões cisalhantes, pela participação dos nanotubos de carbono no desvio das trincas formadas.

Em um trabalho envolvendo o alinhamento de fibras curtas e nanofibras de carbono dispersas em resina epoxídica com o uso de campo elétrico, Ravindran *et al.* (2018) conseguiram um aumento substancial (14 vezes) na G_{IC} em ensaios de DCB com um teor ótimo de 1,5% de fibras curtas + 1,0% de nanofibras de carbono, comparado à resina pura, atribuindo este ganho a diversos mecanismos de tenacificação, como descolamento da interface fibra/matriz, crescimento de vazios por deformação plástica ao redor das fibras, efeito de *fiber-bridging*, *pull-out* de fibras e ruptura de fibras.

Wei *et al.* (2018), utilizando apenas 0,2% em peso de óxido de grafeno (GO), conseguiram elevar o K_{IC} da resina epoxídica em 56%, e a G_{IC} em 128%. A incorporação do particulado, de acordo com os autores, diminui a densidade de ligações cruzadas da resina e sua T_g . Adak *et al.* (2018), utilizando o mesmo teor de GO mas com um processo de redução com hidrazina, e aplicando esta resina em um laminado de fibra de carbono, obtiveram aumento de resistência ao cisalhamento interlaminar, resistência ao impacto e K_{IC} de aproximadamente 84%, 100% e 33%, respectivamente, em relação aos laminados sem o aditivo.

b) Partículas inorgânicas e rígidas: São partículas não formadas por carbono, como por exemplo alumina (Al_2O_3), óxido de titânio (TiO_2), sílica (SiO_2), sulfureto de tungstênio (WS_2) e as argilas. Chatterjee e Islam (2008) realizaram a caracterização mecânica e termomecânica de uma resina epoxídica contendo 0,5 a 2,0% em peso de nanopartículas de TiO_2 . A adição trouxe ganhos no módulo de armazenamento e na T_g com 1,0% em peso do óxido. Jiang *et al.* (2012) estudaram o comportamento termomecânico da resina epoxídica contendo nanopartículas de Al_2O_3 , relatando um aumento na T_g (ca. 11 °C) e uma queda no módulo de armazenamento à temperatura ambiente.

Estudos de incorporação de micropartículas de Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 na resina epoxídica para produção de compósitos por laminação manual realizados por Nayak *et al.* (2014) mostraram bons resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar com SiO_2 , atribuído à menor granulometria do silicato. A adição de micropartículas de Al_2O_3 , entretanto, apresentou melhores resultados em impacto e dureza do compósito. Em geral, estes estudos mostram que a adição de um material rígido particulado de baixa granulometria aumenta a tenacidade à fratura do material pelo aumento de fenômenos de desvio de trincas, descolamento de interfaces, com deformação plástica ou não, e surgimento de vazios.

Diversos estudos foram realizados com nanoargilas para a tenacificação da resina epoxídica. Ahmed *et al.* (2015) testaram nanopartículas de argila montmorilonita modificada, bem como nanopartículas de borracha, separados e em conjunto, como aditivos à resina, em teores de até 10% em peso. A incorporação de borracha particulada resultou em um material mais macio (menos rígido), mas de melhor tenacidade comparado ao material sem aditivo. Entretanto, a adição de argila aumentou o módulo elástico e diminuiu a tenacidade, ao contrário do esperado. Os autores sugerem que há um efeito de escorregamento das placas de argila, aumentando a mobilidade molecular. Rafiq *et al.* (2017) adicionaram 1,5 a 3,0% de nanoargila à resina epoxídica em laminados de fibra de vidro e relataram aumento do limite de resistência e da rigidez do compósito, simultaneamente a um aumento de tenacidade em impactos de baixa velocidade, atribuindo este ganho às mudanças de mecanismos de fratura com o aumento da rigidez.

Singh *et al.* (2017) obtiveram um aumento de 141% na G_{IC} , medida em ensaios de flexão sobre corpos de prova do tipo SENB, da resina epoxídica com a incorporação de 6% em peso de nanopartículas de TiO_2 . Obtiveram também bom resultado com microparticulado do mesmo óxido. Este resultado foi atribuído a vários mecanismos, tais como deflexão ou abertura de ponta de trincas, deformação plástica na ponta da trinca e coalescimento de vazios. Landowski *et al.* (2017) obtiveram uma diminuição de $\approx 28\%$ na área de dano em impacto de baixa velocidade de compósitos epóxi/fibra de carbono com a adição de 8,0% em peso de nanopartículas de SiO_2 à resina epoxídica, justificando com um aumento adesão fibra/matriz para a resina contendo o nanoparticulado.

c) Modificadores compatíveis: Modificadores compatíveis são partículas poliméricas e, portanto, de boa compatibilidade química com a matriz epoxídica. Nesta categoria, inclui-se borrachas, partículas *core-shell*, termoplásticos, copolímeros em bloco e polímeros hiper-ramificados (*hyperbranched polymers*).

Segundo Wang *et al.* (2019), o uso de aditivos borrachosos é capaz de aumentar significativamente a tenacidade ao impacto de polímeros termorrígidos, e estes podem ser classificados como: (i) micropartículas de borracha homogênea, (ii) micropartículas de borracha heterogênea, como do tipo *core-shell*, (iii) micropartículas de borracha anisotrópica, com aspecto não-esférica, (iv) nanopartículas de borracha, e (v) borrachas com distribuição bimodal de granulometria. Segundo os autores, as partículas de borracha atuam como concentradores de tensão e, sob carga, cavitam para formar vazios em seu interior, absorvem energia ao deformar-se plasticamente e dispersam frentes de trincas.

Estruturas do tipo núcleo-casca (*core-shell rubber - CSR*) são nanoparticulados de núcleo borrachoso com uma casca polimérica, geralmente de polimetacrilato de metila. Esta estrutura quando dispersa na matriz termorrígida seria capaz de se romper no momento da fratura, liberando as propriedades elasto-plásticas da borracha, com deformação plástica na ponta da trinca e formação de vazios, dificultando assim a propagação do defeito. Nanopartículas núcleo-casca podem ser encontradas comercialmente, inclusive para aplicação específica como tenacificante de resina epoxídica. Keller *et al.* (2017) estudaram a influência de partículas de CSR de 100-300 nm de diâmetro nas propriedades de impacto de compósitos de epóxi de cura rápida, e registraram um aumento de 14,5 vezes na energia de impacto com 15% de CSR de 300 nm, sem interferência na T_g da resina, mas com aumento na viscosidade do pré-polímero. Quan e Ivankovic (2015) obtiveram um aumento na temperatura de transição vítrea com CSR dispersa (até 38% em volume) em epóxi curado com dicianoamida devido à interação entre a matriz e as partículas. Além disso, a adição de CSR aumentou a ductilidade e o coeficiente de Poisson da resina, mas reduziu o módulo de

Young e o limite de resistência. Um teor ótimo de CSR de 30% em volume aumentou a energia na fratura de 343 J/m², da matriz pura, para 2671 J/m².

Estudos recentes foram desenvolvidos com o uso de polímeros hiper-ramificados como aditivos à resina epoxídica com objetivo de tenacificação. Estes polímeros são partículas sólidas formadas por centros moleculares orgânicos contendo diversas ramificações alongadas ao seu redor, formando uma estrutura similar a uma esfera. Estas moléculas volumosas possuem diâmetros de 2 a 15 nm, relativamente alta solubilidade e grupos altamente reativos (ZHENG *et al.*, 2015). Nanopartículas de poliéteres hiper-ramificados foram utilizados por Liu *et al.* (2015) para aumento de tenacidade de resina epoxídica. Segundo os autores, não houve separação de fase, o que mostra a solubilidade dessas estruturas na resina. Um teor de 5% em peso aumentou a resistência ao impacto, a resistência à tração e a T_g simultaneamente. Para adições acima de 15%, houve perda nas propriedades devido à cura incompleta da resina.

Misasi *et al.* (2017) estudaram uma resina epoxídica hiper-ramificada reagida com sílica molecular, o silsesquioxano oligomérico poliedral, para aumentar sua tenacidade. A incorporação do tenacificante híbrido possibilitou um aumento de 220% na tenacidade à fratura e de 20% no módulo de elasticidade, mostrando boas perspectivas. Um outro polímero de estrutura hiper-ramificada, o poli(aminometilfosfina óxido-amina), foi estudado por Ma *et al.* (2017) como co-agente de cura econômica e ambientalmente adequado. Ensaio de tração, flexão e impacto da resina curada mostraram a melhoria das propriedades mecânicas com a adição de 2,0 phr de aditivo, mas com maior resistência ao impacto para maiores teores do aditivo, como se pode observar na Figura 9. A hipótese sugerida pelos autores é que as cadeias alifáticas das estruturas hiper-ramificadas promovem flexibilidade entre as ligações cruzadas e uma liberdade maior de rearranjo conformacional durante a fratura, além de maior dissipação de energia.

A Figura 10 mostra um desenho esquemático de como a estrutura hiper-ramificada se distribui na rede epoxídica, funcionando como centro absorvedor de impacto. As cavidades intra- e intermoleculares das cadeias alifáticas permitiriam maior movimentação das cadeias, aumentando a tenacidade. Além disso, no resfriamento após a cura, um maior número de espaços livres nas regiões hiper-ramificadas induziria as regiões próximas a um estado de tensões compressivas na rede, que podem promover a tenacidade.

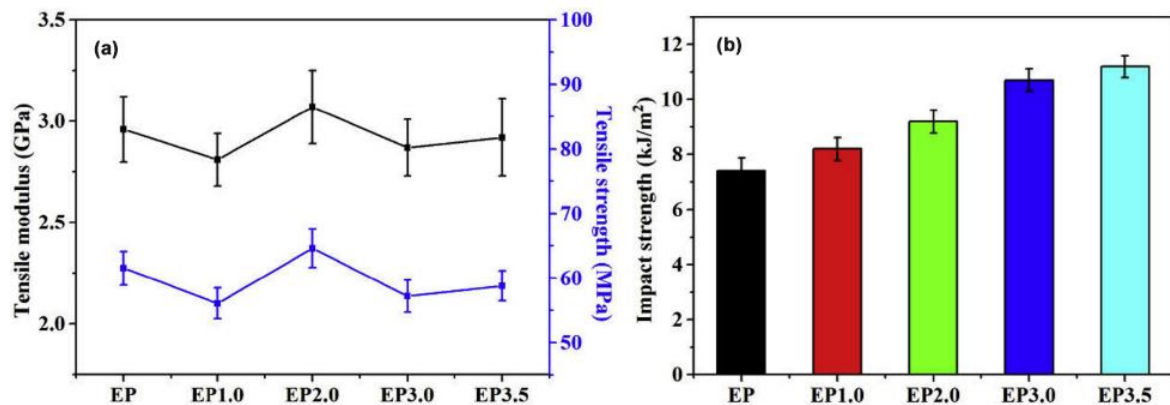


Figura 9 - Módulo de elasticidade e limite de resistência em tração (a) e resistência ao impacto (b) das formulações com 0-3,5 phr de aditivo. Fonte: (MA *et al.*, 2017).

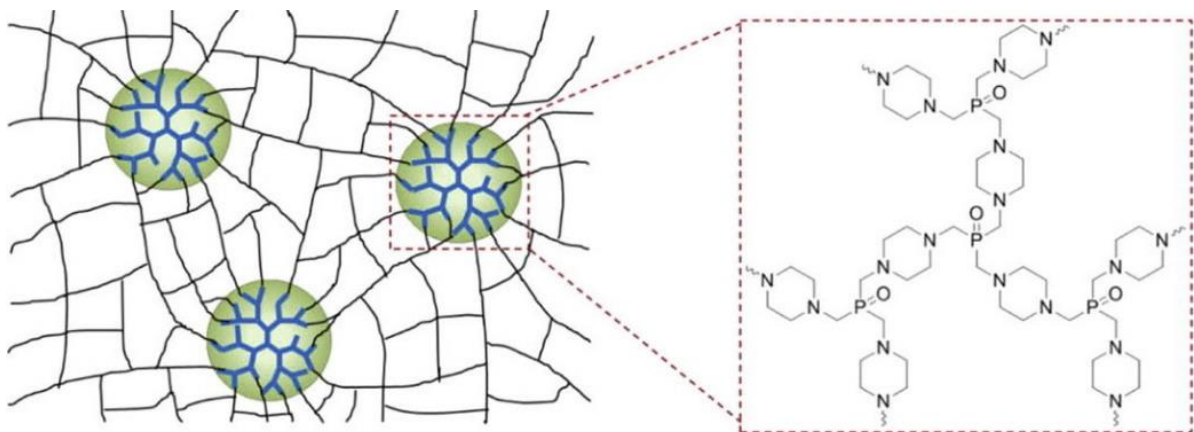


Figura 10 - Desenho esquemático da estrutura hiper-ramificada distribuída na rede epoxídica. Fonte: (MA *et al.*, 2017).

3.4.2 Tenacificantes Líquidos

Processos de produção de compósitos que dependem da permeabilidade da resina entre as fibras, onde a viscosidade é um fator extremamente importante, são prejudicados pela adição de tenacificantes sólidos. Neste caso, tenacificantes líquidos ou solúveis são mais adequados. Um exemplo é a borracha líquida, ou borracha líquida reativa, que é um particulado de dimensões 1-10 μm , que solubiliza na resina pré-polímero, possui boa dispersão, e se apresenta na forma de uma segunda fase na resina curada, formando centros borrachosos de alta absorção de impacto. Tang *et al.* (2013) avaliaram a borracha líquida e particulados na forma de pó de borracha (PR), de dimensões 100-300 nm, relatando melhores resultados quando os dois foram utilizados em conjunto. Com 9,2% em peso de cada, os autores obtiveram absorção de energia em impacto Charpy 112% melhores do que com aditivos isolados. O PR, em menores dimensões, tendeu a se aglomerar em algumas regiões

e, com a adição dos particulados, houve perda de módulo de elasticidade e uma leve queda na T_g do material. Utilizando borracha líquida proveniente da recuperação de resíduos de borracha por pirólise, Gunwant *et al.* (2018) obtiveram também aumento na resistência ao impacto, mas com perda em módulo de Young e resistência à tração. Dai *et al.* (2009) avaliaram o uso da poliuréia, solúvel na resina não-curada, como tenacificante, formando assim uma mistura homogênea. O polímero se apresentou na forma de partículas de segunda fase com diâmetro de 3-10 μm após a cura. Neste estudo, a adição de 5% em peso de poliuréia aumentou a G_{IC} de 0,26 para 0,95 kJ/m^2 .

Um dos aditivos de maior sucesso como tenacificante é a CTBN, borracha butadieno-acrilonitrila com terminação carboxila. Kinloch *et al.* (1983) estudaram a tenacidade à fratura da resina epoxídica com 15 phr deste aditivo, sob diferentes temperaturas e taxas de deformação, obtendo valores maiores de K_{IC} para a resina com o aditivo. Um estudo sobre a tenacidade da resina epoxídica DGEBA não-modificada e modificada com CTBN também foi realizado por Bandyopadhyay (1990), com o cálculo de G_{IC} a partir de ensaios de impacto Charpy de acordo com o método desenvolvido por Plati e Williams (1975). A adição de partículas de borracha aumentou o G_{IC} deste material e também a resistência ao impacto (Figura 11).

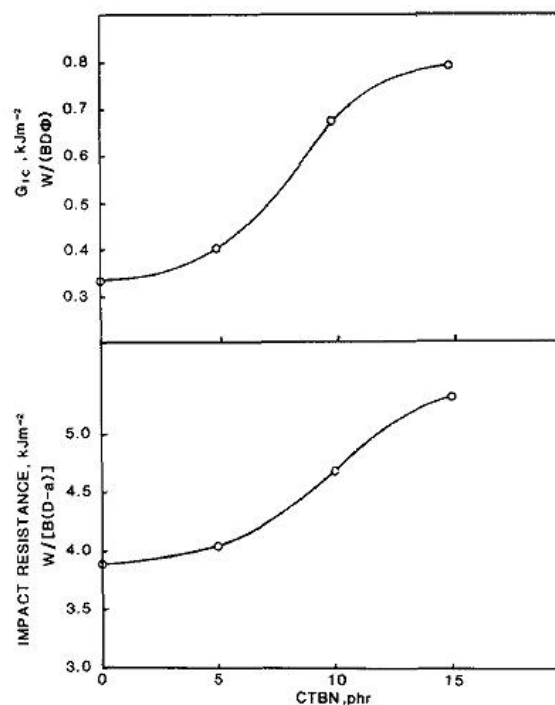


Figura 11 - G_{IC} por ensaio de impacto e resistência ao impacto da resina epoxídica em função do teor de CTBN. Fonte: (BANDYOPADHYAY, 1990).

Nos últimos anos, os líquidos iônicos (LI) vêm sendo estudados para diversas aplicações, dentre elas como agentes de cura e de tenacificação da resina epoxídica, pura ou acompanhada de outros aditivos, com resultados promissores. Deste modo, e por serem objeto desta tese, serão abordados em detalhes a seguir.

3.5 LÍQUIDOS IÔNICOS

O estudo dos líquidos iônicos (LI) teve início na primeira metade do século XX, quando Paul Walden, na busca por sais líquidos em temperatura ambiente, descobriu o nitrato de etilamina, $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$, cujo ponto de fusão é de $12\text{ }^\circ\text{C}$ (WELTON, 2018). A mesma substância reapareceu na literatura em 1981 em um estudo de D. Fennell Evans, que destacou a potencial aplicação destas substâncias como solventes orgânicos ambientalmente amigáveis (EVANS *et al.*, 1981). Por serem bons solventes para uma gama de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, os LI encontraram espaço em aplicações como eletrólitos, surfactantes de nanopartículas, plastificantes; além de aplicação nas áreas de eletrodeposição de metais; catalisadores na síntese de polímeros; processamento de biomassa pela dissolução da celulose; captura de CO_2 e outros gases; compatibilizantes e dispersantes de reforços nanoparticulados para polímeros termorrígidos; e, mais recentemente, como agentes de cura para a resina epoxídica.

Líquidos iônicos são definidos como sais orgânicos, compostos de cátions e ânions como os sais inorgânicos, que apresentam ponto de fusão de $100\text{ }^\circ\text{C}$ ou inferior, muitos deles sendo líquidos à temperatura ambiente (PLECHKOVA; SEDDON, 2008). Os LI possuem características tanto orgânicas como inorgânicas. O cátion geralmente é uma estrutura heterocíclica, como o 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, que por serem volumosos determinam seu baixo ponto de fusão (FREEMANTLE, 1998). A Figura 12 mostra a estrutura do cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio - C_2MImCl , um dos LI mais utilizados.

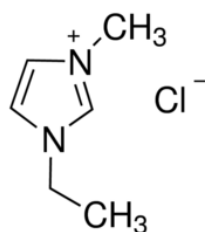


Figura 12 - Estrutura do cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio.

3.5.1 Líquido Iônico como Agente de Cura da Resina Epoxídica

O uso de LI como agentes de cura para a resina epoxídica iniciou com o trabalho de Kowalczyk e Spychaj (2003). No estudo foi analisado o uso de tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio - **C₄MImBF₄**, em teores entre 0,5 e 5 phr, como agente de cura para resina epoxídica, sem a presença de outros agentes de cura. Foi constatado que o LI pode ser utilizado como agente de cura latente, ou seja, só ativa as reações de crescimento de cadeia e reticulação acima de 190 °C, possibilitando o desenvolvimento de resinas monocomponentes ativadas por temperatura. Foi observado ainda que a adição do LI à resina não interferiu na sua viscosidade à temperatura ambiente, podendo ser armazenada por até 6 meses.

Rahmathullah *et al.* (2009) analisaram o uso de LI como agente de cura único para a resina epoxídica, demonstrando que o dicianoamida de 1-etil-3-metilimidazólio - **C₂MImN(CN)₂** - pode ser usado como iniciador de polimerização de resinas epoxídicas e que possui alta miscibilidade e longa latência à temperatura ambiente, além de produzir uma estrutura reticulada de boas propriedades termomecânicas. Nas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), o uso de líquidos iônicos como agentes de cura geram curvas com dois picos exotérmicos tipicamente, e à medida em que se aumenta o teor de **C₂MImN(CN)₂**, mais acentuado torna-se o pico da reação exotérmica que aparece em menores temperaturas, havendo uma redução do pico subsequente. O autor atribui o primeiro pico às reações entre o ânion dicianoamida e a resina epoxídica, e o pico em maiores temperaturas à homopolimerização do pré-polímero.

Mąka *et al.* (2012) estudaram diferentes composições de resina epoxídica com LI, diferenciando o comprimento da cadeia *N*-alquila do cátion imidazólio (quatro e dez carbonos), o tipo de ânion [dicianoamida - N(CN)₂⁻, tetrafluoroborato - BF₄⁻ e cloreto - Cl⁻], e a concentração do LI (1, 3 e 9 phr). Os LI com menor cadeia alquila no cátion apresentaram uma temperatura de *onset* de cura levemente menor, com uma variação de 10 °C. As formulações contendo LI com o ânion N(CN)₂⁻ resultaram numa maior T_g, avaliada por análise dinâmico-mecânica (DMA), e menor intensidade do pico de tan δ, o que significa que foram obtidas resinas mais rígidas à temperatura ambiente, num teor ideal próximo a 3,0 phr. Uma cadeia mais longa da *N*-alquila do cátion imidazólio causou uma pequena queda da T_g. O tempo de armazenamento das formulações monocomponentes desenvolvidas foi fortemente dependente do tipo de ânion e da concentração utilizados, ficando entre 20 e 70 dias, sendo que as misturas que obtiveram melhores resultados mecânicos apresentaram aumento de viscosidade em menos dias de armazenamento. O trabalho de Mąka *et al.* com resultados de análise termogravimétrica (TGA) dos LI puros indica que a decomposição térmica dos LI é determinante para a temperatura inicial de cura da resina epoxídica. Os LI que se decompõem

em temperaturas inferiores são mais reativos, propensos a catalisar as reações em menores temperaturas. King *et al.* (2012) publicaram um estudo sobre a reatividade dos LI também através de análises de TGA, mas focado no processamento de lignocelulose. Teores baixos (2,0 phr) do LI bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato de trihexil(tetradecil)fosfônio não conseguiram ativar reações de cura mesmo a altas temperaturas. Já concentrações maiores do LI (10 phr) podem proporcionar a cura mesmo em baixas temperaturas (SILVA *et al.*, 2013). Apesar de teores menores de LI não desencadearem reações de polimerização à temperatura ambiente, conseguem baixar a temperatura de início de cura na presença de um agente de cura, agindo assim como catalisadores de reação, como será visto posteriormente.

Sistemas resina epóxi/LI baseados em 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foram estudados por Mąka *et al.* (2014), bem como a combinação deste com *deep eutectic solvent* (DES). DES é uma mistura de compostos iônicos com temperatura de fusão inferior a cada um dos sais separados que o formam. Os DES possuem muitas das características e aplicações dos LI, porém com baixo custo e fácil preparação. Neste estudo foi utilizada uma mistura de cloreto de colina e tris(hidroximetil)propano. O LI de base imidazol mostrou maior atividade catalítica sobre a polimerização da resina epoxídica comparado aos LI usados em trabalhos anteriores do mesmo autor. Um teor de 3 phr de LI mostrou melhores propriedades térmicas após a cura (maior T_g). A DGEBA com o LI tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio num teor de 3,0 phr apresentou tempo de armazenamento de 50 a 60 dias, que baixou para 30 dias com o uso do contra-ânion dicianoamida ou LI do tipo fosfônio.

As propriedades mecânicas de resistência à flexão e tenacidade à fratura de resinas epoxídicas curadas com líquidos iônicos foram estudadas por Nguyen *et al.* (2016) utilizando líquidos iônicos de cátion fosfônio e diferentes tipos de ânions, em concentrações de 10 e 30 phr. Os LI utilizados demonstraram uma alta reatividade com a resina DGEBA, obtendo-se graus de conversão superiores a 90%. Um aumento na tenacidade à fratura com o uso de LI foi verificado, havendo uma correlação inversa entre a densidade de ligações cruzadas e a tenacidade à fratura das resinas epoxídicas.

Independentemente de estar presente na forma de um LI, a estrutura imidazol é capaz de inicializar a polimerização da resina epoxídica, por reação de eterificação, e formar uma nanoestrutura maleável. Hsu *et al.* (2012) investigaram reações de polimerização da DGEBA com o agente de cura 4,4'-metilenodianilina (MDA) na presença de dois imidazóis, o 1-metilimidazol e o 2-metilimidazol. Os imidazóis foram capazes de reagir abrindo o anel oxirano e ainda promover a homopolimerização por eterificação entre moléculas DGEBA, formando o que foi denominado de domínio nano estruturado de reticulação éter (*nanostuctured ether crosslinked domain* - NECD), apresentado na Figura 13. Obteve-se efeito tenacificante com os imidazóis superior ao obtido pela adição de CTBN, como se vê na

Figura 14, onde DM-1MI se refere à composição de DGEBA/MDA contendo 1-metilimidazol, DM-2MI se refere à composição contendo 2-metilimidazol, e DM-CN8 e DM-CN13 são composições de DGEBA/MDA contendo dois CTBN de diferentes *grades*.

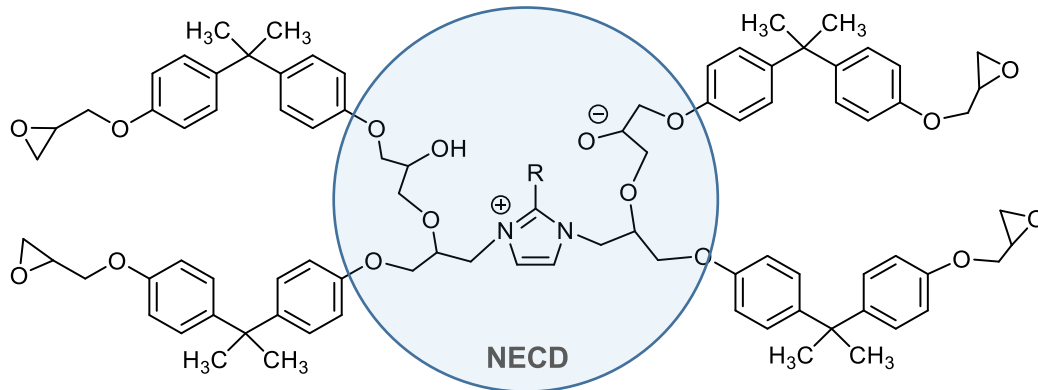


Figura 13 - Domínio nano estruturado de reticulação éter. Fonte (HSU *et al.*, 2012).

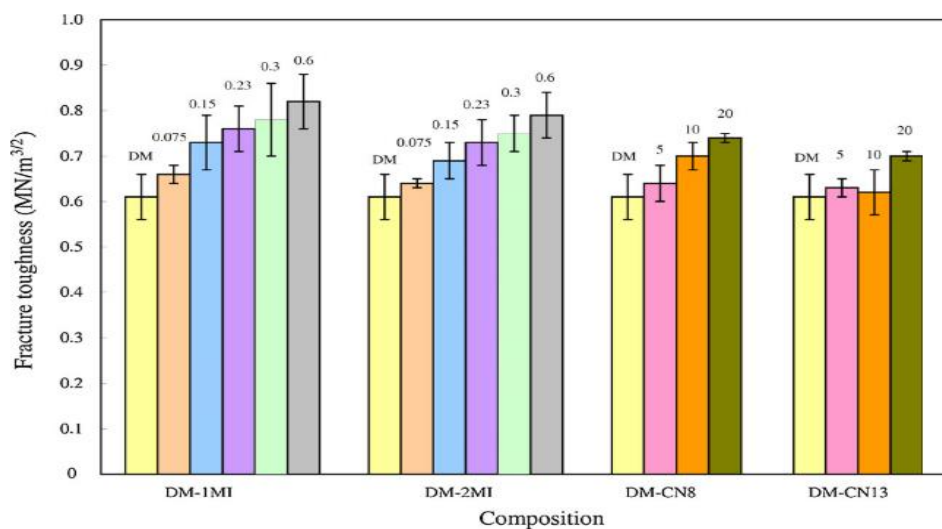


Figura 14 - Tenacidade à fratura com dois imidazóis diferentes (DM-1MI e DM-2MI), em um comparativo com composições com CTBN (DM-CN8 e DM-CN13). Fonte: (HSU *et al.*, 2012).

Os LI podem participar das reações de cura da resina epoxídica de forma ainda mais complexa quando em presença de um agente de cura tradicional. O uso de um LI como aditivo (agente lubrificante interno) para a resina epóxi em presença de um agente de cura foi descrito pela primeira vez por Sanes *et al.* (2007), conseguindo reduzir a fricção e aumentar a resistência ao desgaste da resina em contato com o aço AISI 316L. Posteriormente, Matsumoto e Endo (2008) obtiveram um grau de confinamento de até 40% em peso de LI nas redes epoxídicas curadas com uma amina sob extração com metanol e acetona. Em outro estudo, Guo *et al.* (2009) observaram um aumento na energia de ativação, E_a , para maiores

teores de conversão do sistema DGEBA/Jeffamine[®] contendo hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, que foi atribuído a uma redução da reatividade do agente de cura pela formação de ligações de hidrogênio com o LI.

3.5.2 Líquidos Iônicos como Tenacificantes para Resina Epoxídica

O primeiro estudo do uso de um LI em presença de um agente de cura tradicional foi publicado por Soares *et al.* (2011), usando o LI iodeto de *N,N*-dioctadecilimidazólio em adição ao endurecedor 4,4'-metileno-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), para estudo do efeito na cura e nas propriedades finais da resina epóxi. A presença do LI causou aumento no módulo de armazenamento, E' , abaixo da T_g , indicando uma boa interação entre os componentes, e também uma queda na T_g (Figura 15), sugerindo um efeito plastificante devido à presença de duas cadeias alquílicas longas na estrutura. Além disso, o aumento do teor de LI causou diminuição na temperatura de início de cura.

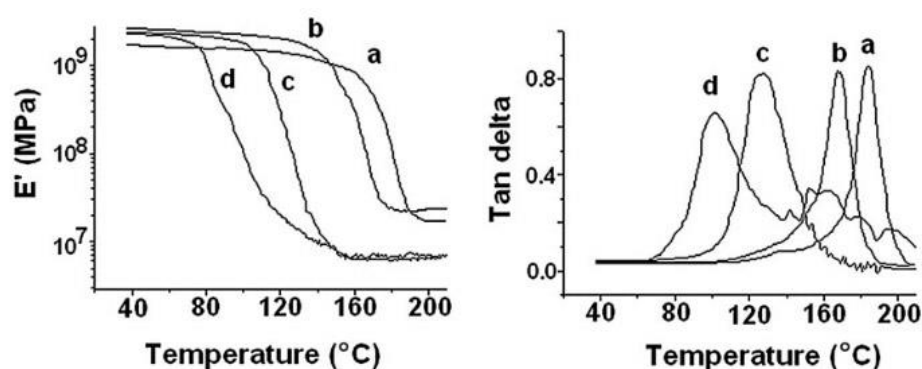


Figura 15 - Propriedades dinâmico-mecânicas das redes DGEBA/LI/MCDEA em função do teor de LI: (a) 0; (b) 1; (c) 2,5; (d) 5,0 phr. Fonte: (SOARES *et al.*, 2011).

Em outro estudo foram utilizadas combinações de diferentes cátions e ânions de LI e verificou-se que as diferentes combinações exibem efeitos catalíticos diferentes no processo de cura da resina DGEBA/MCDEA, e que este efeito é muito influenciado pela natureza das combinações: compostos de cátions de base fosfônio x amônio, e ânions fluoretos x iodetos (SOARES *et al.*, 2012). Utilizando agentes de cura aromáticos, Soares *et al.* (2012) e Shi *et al.* (2018) observaram um aumento no módulo de armazenamento, E' , para temperaturas abaixo da T_g com o uso de um LI imidazólico, bem como uma queda na T_g , sugerindo um efeito plastificante devido à presença de cadeias longas na estrutura catiônica ou ao excesso de LI utilizado. LI de base imidazol e piridínio baixaram a temperatura inicial de cura sugerindo um efeito acelerador, enquanto aqueles baseados em sais de fosfônio exerceram um efeito aleatório na cura. Temperaturas mais elevadas na cura da resina contribuíram para a

decomposição do LI e sua maior participação nas reações de cura, resultando em um polímero mais densamente reticulado.

Resultados diferentes foram obtidos com o uso de um agente de cura alifático, i.e. diminuição do módulo de armazenamento abaixo da T_g , tornando o material mais dúctil com a adição de LI (SOARES *et al.*, 2014). Foi ainda identificada uma separação de fase em escala nano devido à imiscibilidade do LI na matriz epoxídica. Ambos LI, de base imidazol e fosfônio, baixaram a temperatura de início de cura da resina. O módulo de armazenamento abaixo da T_g aumentou com a adição de LI, sugerindo aumento da rigidez devido às interações entre os LI e a matriz epoxídica.

Analisando o uso de LI suportados por nanopartículas de sílica, Zhang *et al.* (2017) conseguiu aumentar o módulo de armazenamento e a T_g da resina pura, e melhorou o limite de resistência, a tenacidade e a estabilidade térmica dos compósitos. Recentemente, Chen *et al.* (2018), em um trabalho com uma mistura de resinas benzoxazina e epoxídica (proporção 1:1) avaliou o uso de um LI polimérico hiper-ramificado (LIPHR) sintetizado usando um poliéster hiper-ramificado de terminação tiol e um LI de base alil-imidazol, o hexafluorofosfato de 1-alil-3-metilimidazólio (Figura 16). A adição do LIPHR baixou significativamente a temperatura de cura das resinas benzoxazina/epóxi, além de aumentar significativamente a resistência, a tenacidade e as propriedades térmicas com a adição de 3% em peso do LIPHR.

As reações de reticulação da resina com um agente de cura, a forma com que os LI participam destas reações, e como isto interfere nos mecanismos de propagação de trinca durante um impacto são fenômenos complexos, não ainda esclarecidos. Estudos sugerem que a presença do LI aumenta a tenacidade à fratura do material porque baixa a densidade de ligações cruzadas e, ao mesmo tempo, insere cadeias alongadas e mais flexíveis (BINKS *et al.*, 2018a). Binks *et al.* (2018a) obtiveram redução da T_g e da viscosidade da resina com o aumento do teor de LI à base de 1-etil-3-metilimidazólio em resina epóxi termocurável, em proporções de 5 a 45% em peso. Ainda, o teor de ligações cruzadas foi menor para a cura a menores temperaturas, contribuindo para o aumento da tenacidade.

Em trabalhos onde LI foram utilizados em proporções acima de 10% em peso, alguma exudação foi observada, sendo a concentração limite dependente do tipo de LI. Silva *et al.* (2013) não observaram exudação na cura da DGEBA para 20 phr de um LI de cátion fosfônio. Nguyen *et al.* (2014), também utilizando um líquido iônico de cátion fosfônio, observou exudação com concentrações acima de 20 phr, indicando que há um limite no volume de LI capaz de participar das reações de reticulação.

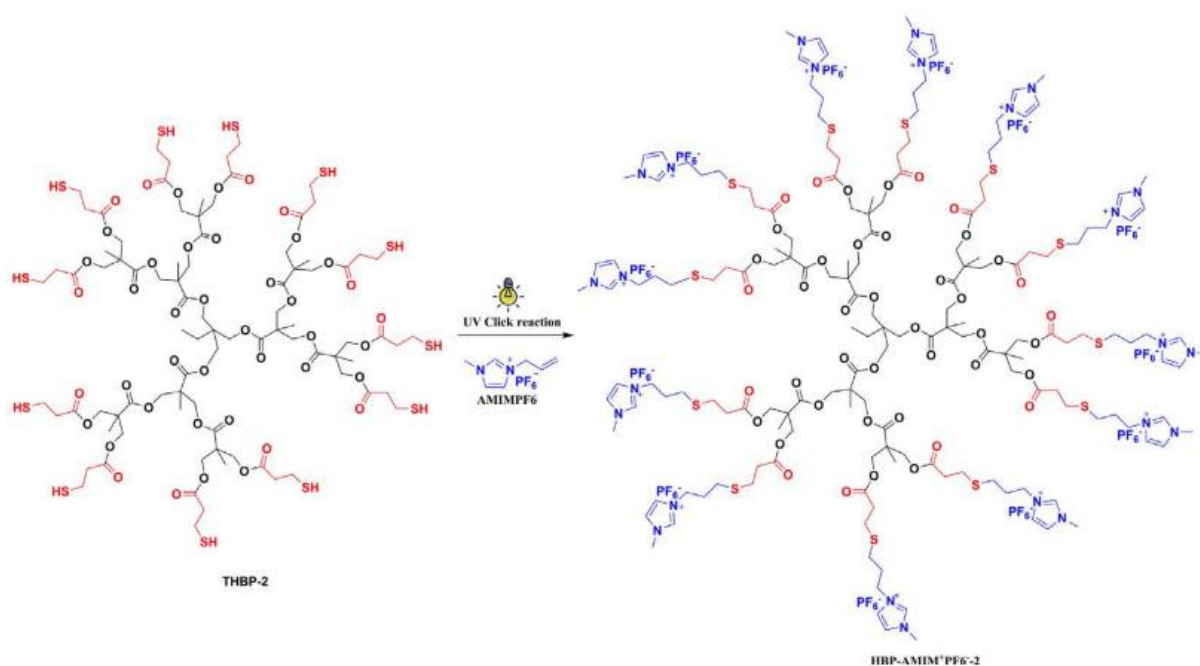


Figura 16 - Síntese do LI polimérico hiper-ramificado. Fonte: (CHEN *et al.*, 2018).

Diferentes reações podem ocorrer entre os LI e a resina epoxídica, podendo o LI atuar como catalisador ou como agente de terminação. Em um importante estudo dos mecanismos pelos quais os LI agem como catalisadores da resina epoxídica, Binks *et al.* (2018b) propuseram três possíveis reações envolvendo um LI imidazólico que precedem o ataque ao anel oxirano (Figura 17). O estudo sugere que em temperaturas nas quais o LI é estável, à temperatura ambiente, as reações ocorrem majoritariamente pelo ataque do ânion, reação esta que depende do seu caráter base de Lewis. A temperaturas maiores, as seguintes reações ganham importância, sendo que nenhuma destas ocorre isoladamente:

- i. Ataque do ânion do LI ao anel oxirano numa ampla faixa de temperatura, dependendo da reatividade deste. Neste caso, o cátion imidazólico pode ativar o anel oxirano para o ataque através da formação de ligações de hidrogênio;
- ii. Desprotonação do anel imidazol, e subsequente reação do carbeno com um carbono do grupamento epóxi, a temperaturas inferiores, ao redor de 60 °C;
- iii. Dealquilação do anel imidazol em torno de 90 °C. Esta reação se tornaria mais proeminente para composições com maior teor de LI.

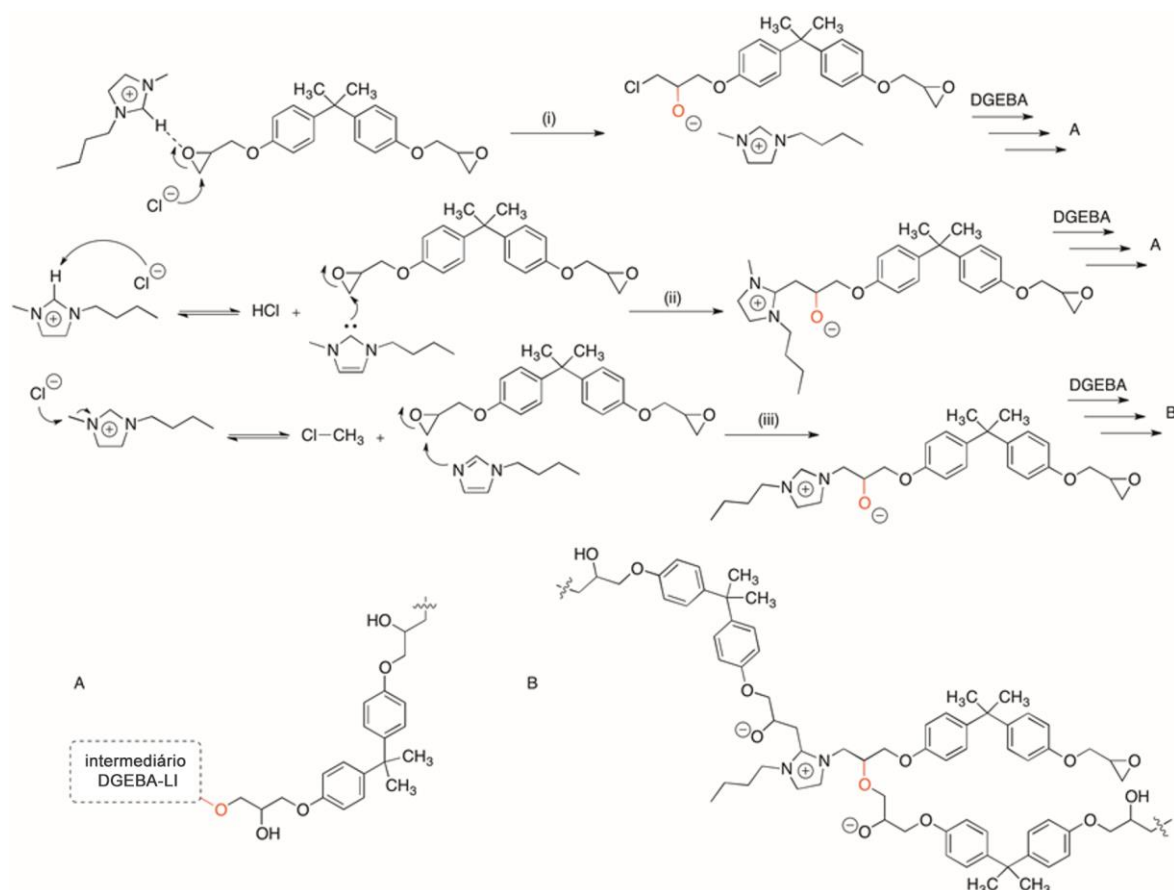


Figura 17 - Reações possíveis do LI imidazólico que precedem o ataque ao anel oxirano: (a) ataque nucleofílico do ânion; (b) rota carbeno; e (c) rota imidazólico. Adaptado de Binks *et al.* (2018b).

Através das reações (i) e (ii) o resultado será a formação de ramificações, e apenas através do mecanismo (iii) o LI estará diretamente envolvido com a formação de ligações cruzadas. Pode ocorrer ainda uma reação de eliminação de Hofmann em menor extensão mas numa faixa larga de temperaturas (RICCIARDI *et al.*, 1982), com formação de um grupo carbonila a partir do anel oxirano. De fato, todas essas reações podem ocorrer concomitantemente, e a importância de cada uma delas depende do tratamento térmico ao qual a resina é exposta.

3.6 TENACIDADE À FRATURA

Teoricamente, o limite de resistência à tração de um material de elevada rigidez é considerado da ordem de 1/10 da magnitude de seu módulo de Young. Entretanto, ao se medir a resistência à tração de materiais deste tipo, é comum encontrar valores muito inferiores ao teórico, o que dificulta uma previsão adequada, necessária para projetos estruturais (ASKELAND; WRIGHT, 2016). A presença de falhas no corpo sólido, como trincas,

porosidades e arranhões, são concentradores de tensões capazes de gerar uma falha repentina, catastrófica, em materiais deste tipo.

Para prever situações como esta, a mecânica da fratura tem por objetivo estudar a resistência dos materiais na presença de um defeito. Neste sentido, a tenacidade à fratura é uma medida desta resistência e pode ser estabelecida a partir de duas abordagens: através da taxa crítica de liberação de energia de deformação, G_{IC} , segundo a teoria de Griffith, ou através do cálculo do fator crítico de intensidade de tensões, K_{IC} (ROYLANCE, 1995).

Pelo cálculo do balanço energético de Griffith, a energia de deformação por unidade de volume de material tensionado, U^* , é dada por:

$$U^* = \frac{1}{V} \int F dx = \int \frac{F}{A} \frac{dx}{C} = \int \sigma d\varepsilon \quad (3.1)$$

onde: V é o volume do material submetido a uma força F ; A é a área da seção transversal; C é um dado comprimento do material; σ é a tensão aplicada ($\sigma = F/A$); dx é a deformação no sentido da carga aplicada, e ε é a deformação (ROYLANCE, 1995).

Sendo E o módulo de Young do material, tem-se que $\sigma = E\varepsilon$ para um material no regime elástico linear. Então:

$$U^* = \frac{E\varepsilon^2}{2} = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (3.2)$$

Na Figura 18, “ a ” representa o comprimento da trinca e o parâmetro β é um fator de correção. Para um estado plano de tensões, $\beta = \pi$.

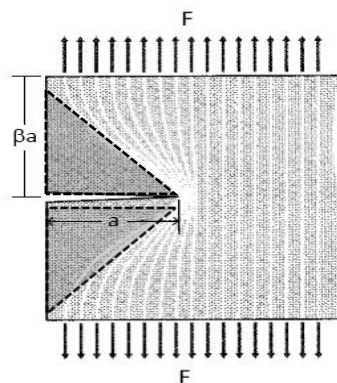


Figura 18 - Distribuição de tensões em um corpo com trinca mostrando regiões descarregadas.

Adaptado de (ROYLANCE, 1995).

A energia de deformação liberada total, U , é a energia de deformação por unidade de volume, U^* , multiplicada pela área dos dois triângulos:

$$U = \frac{\sigma^2}{2E} \cdot \pi a^2 \quad (3.3)$$

A energia liberada durante o crescimento da trinca é a energia de deformação liberada por unidade de espessura. Existe também uma energia que é absorvida durante a propagação de uma trinca referente à ruptura de ligações atômicas fortes e à formação de superfícies livres. A energia superficial total S associada a um comprimento de trinca “ a ”, com profundidade unitária, é definida por:

$$S = 2\gamma a \quad (3.4)$$

onde: γ é a energia superficial por unidade de volume (J/m^2) e o fator 2 se refere às duas superfícies formadas. A energia total associada com a abertura de uma trinca é então um balanço entre U e S como mostrado na Figura 19.

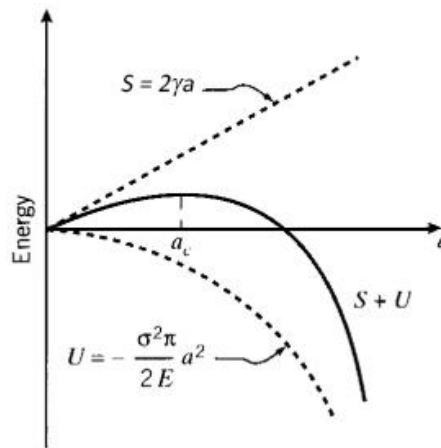


Figura 19 - Energia total associada à propagação de uma trinca em um material rígido. Fonte: (ROYLANCE, 1995).

Pode-se observar que a partir de um determinado tamanho crítico de trinca a_c , o fator quadrático de a na energia de deformação liberada faz com que este efeito seja preponderante em relação à energia absorvida na quebra de ligações interatômicas. A partir de a_c , o crescimento da trinca se torna espontâneo. Para encontrar o tamanho crítico de trinca, então, deve-se igualar a derivada da energia total, $S + U$, a zero (ROYLANCE, 1995):

$$\frac{\partial(S + U)}{\partial a} = 2\gamma - \frac{\sigma_f^2}{E} \pi a = 0 \quad (3.5)$$

onde σ_f é a tensão no momento da fratura do material. A relação entre a tensão de propagação da trinca e o tamanho da trinca é representada então por:

$$\sigma_f = \left(\frac{2\gamma E}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

O trabalho de Griffith é bem preciso para materiais frágeis, sendo desenvolvido a partir de estudos sobre barras de vidro. Quando a propagação da trinca é acompanhada por deformação plástica na sua ponta, esta abordagem não é totalmente válida. Porém, se a deformação plástica não for excessiva, pode-se considerar que a fratura ocorra quando a taxa de liberação de energia é igual ou maior que a força contrária de resistência de abertura, definida como 2γ . Considerando a taxa crítica de liberação de energia de deformação $G_c = 2\gamma$, pode-se reescrever a equação de Griffith como (COURTNEY, 2005):

$$G_c = \frac{\sigma_f^2}{E} \pi a \quad (3.7)$$

Assim pode-se encontrar a taxa crítica de liberação de energia de deformação, uma propriedade intrínseca do material, a partir da carga a que este material consegue suportar na presença de uma trinca de comprimento “a” previamente conhecido. A medida desta propriedade pode ser utilizada na Equação (3.6) para determinar um nível de carga admissível com a presença de uma trinca de tamanho detectável.

Considerando o Modo I, Modo II e o Modo III primários de carregamento com propagação de trinca mostrados na Figura 20, pode-se medir G_c para cada um dos modos. Pode se verificar a partir da Equação (3.7) que G_c é dependente do quadrado da tensão aplicada ao material e do tamanho da trinca. Então, uma nova constante, dependente apenas do material, foi introduzida levando em consideração somente estes dois fatores e representando o nível de tensões na ponta de uma trinca: o fator de intensidade de tensões crítico (K_c), onde:

$$K_c = \sigma_f a^{1/2} \quad (3.8)$$

Então, para o Modo I de carregamento, K_c e G_c são relacionados por:

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{EG_{IC}}{(1 - \nu^2)}} \quad (3.9)$$

O fator de intensidade de tensões crítico, ou simplesmente tenacidade à fratura, é a resistência que um material impõe ao crescimento de uma trinca, e é proporcional à energia absorvida durante a propagação desta. De forma geral, comparando-se dois materiais com rigidez semelhante, o mais tenaz será aquele que apresentar maior capacidade de se deformar antes de ruptura, *i.e.*, que é capaz de absorver mais energia antes da falha.

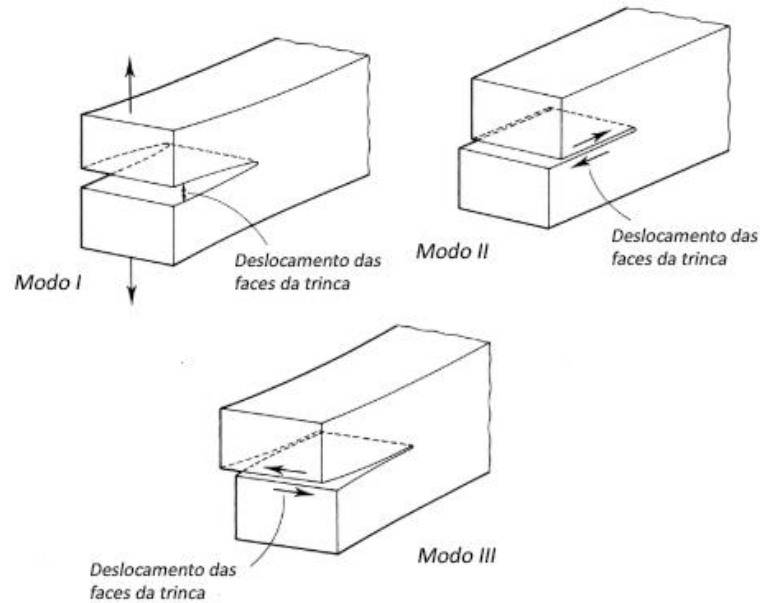


Figura 20 - Modos primários de carregamento e abertura de trinca. Fonte: (COURTNEY, 2005).

Ensaio quantitativo de tenacidade à fratura podem ser realizados por tração em um corpo de prova (CP) do tipo *compact tension* (CT) entalhado, ou por flexão em três pontos de um CP entalhado (*single-edge-notch bend* – SENB), como mostrado na Figura 21, onde B , W e “ a ” são parâmetros dimensionais importantes para garantir o estado plano de deformações na ponta da trinca, indicados pela norma ASTM D5045-14.

Esta norma indica também como produzir o entalhe e a pré-trinca no fundo do entalhe, ou seja, preferencialmente batendo-se com uma lâmina de barbear. Se houver dificuldades pelo excesso de fragilidade do material, pode-se produzir a trinca deslizando a lâmina pelo entalhe. Este procedimento é crítico para a produção de uma trinca de pequeno raio na ponta, para que se possa obter uma medida correta da tenacidade à fratura, com pouca deformação plástica durante a propagação da trinca.

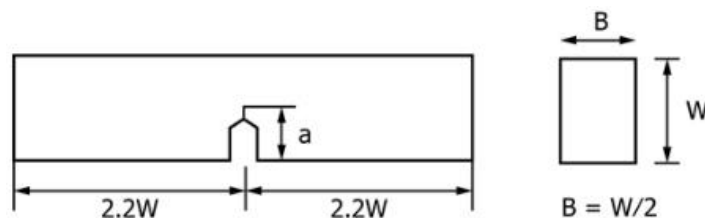


Figura 21 - CP de tenacidade à fratura tipo SENB. Fonte: (ASTM D5045-14, 2014).

O apêndice A1 da norma ASTM D5045-14 apresenta uma equação derivada da Equação (3.6) para o cálculo do K_Q , i.e., um valor de tenacidade à fratura condicional, sendo

dependente ainda de validação através de um teste com critérios que garantem um estado plano de deformações na ponta da trinca:

$$K_Q = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) \quad (3.10)$$

A Equação (3.10) é válida para ensaios em flexão do tipo SENB, onde P_Q é uma carga cujo valor depende do formato do gráfico de carga pela deformação (para a resina epoxídica e outros materiais que não apresentam deformação plástica, pode-se simplesmente considerar como a carga máxima suportada). B e W são fatores dimensionais, mostrados na Figura 21, e $f(x)$ é um fator dependente da geometria da trinca e das condições de carregamento. A norma define $f(x)$, com $x = a/W$ e ($0 < x < 1$), como:

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1 + 2x)(1 - x)^{3/2}} \quad (3.11)$$

Para se considerar $K_Q = K_{IC}$, a seguinte inequação deve ser verificada:

$$2,5 \left(\frac{K_Q}{\sigma_f} \right)^2 < B; a; (W - a) \quad (3.12)$$

Assim, G_{IC} pode ser determinado pela Equação (3.9) a partir do K_{IC} , mas um método mais preciso para se obter a taxa crítica de liberação de energia de deformação é a partir da integração da curva carga \times deformação, de onde se obtém a energia de deformação U :

$$G_Q = \frac{U}{(BW\phi)} \quad (3.13)$$

sendo ϕ um fator de calibração definido por:

$$\phi = \frac{\alpha + 18,64}{\partial\alpha/\partial x} \quad (3.14)$$

com

$$\alpha = [16x^2/(1-x)^2][8,9 - 33,717x + 79,616x^2 - 112,952x^3 + 84,815x^4 - 25,672x^5] \quad (3.15)$$

e, se os critérios da Inequação (3.12) forem atendidos para K_{IC} , pode-se considerar $G_Q = G_{IC}$.

3.7 PROPRIEDADES TEMPO-DEPENDENTES

Os polímeros, quando submetidos a uma carga, apresentam uma deformação com característica elástica e plástica tempo-dependente. A relação entre a tensão aplicada e a deformação é dependente do tempo nestes materiais. A viscoelasticidade é o conceito que define esta combinação de comportamento elástico e viscoso, apresentando ao mesmo tempo os fenômenos de fluência, relaxação de tensões e recuperação após o alívio de tensões (VAN KREVELEN; NIJENHUIS, 2009), tornando seu estudo relativamente complexo.

Nos diversos modelamentos mecânicos para estes efeitos sobre os materiais, faz-se uso de uma analogia com um conjunto de molas (representando a porção elástica, recuperável, da deformação) e amortecedores (representando a porção viscosa, permanente), ligados em paralelo ou em série. A porção puramente elástica da deformação segue a lei de Hooke (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2019):

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.16)$$

A porção viscosa linear, apresentando deformação constante com o tempo, é definida pela equação

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (3.17)$$

onde η é o coeficiente de viscosidade.

A partir deste princípio, o modelo de Maxwell constitui de uma simples soma destas duas relações de tensão x deformação, colocando a mola e o amortecedor em série, como mostra a Figura 22(a), onde ε_1 representa a deformação dependente do tempo e ε_2 representa a deformação elástica. A partir do modelo de Maxwell, uma expressão que descreve o comportamento em fluência sob uma carga aplicada é determinada:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t \quad (3.18)$$

sendo válida para uma tensão constante σ_0 aplicada a partir do tempo zero, t_0 . Se a carga σ_0 é retirada após um tempo t_1 , a deformação elástica é removida e, neste caso, a deformação permanente se resume a:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{\eta} t \quad (3.19)$$

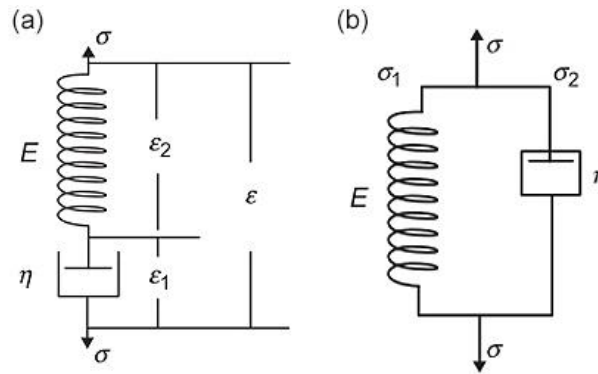


Figura 22 - Modelo de Maxwell para deformação viscoelástica (a) e modelo de Kelvin-Voigt (b). Fonte: (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2019)

Um segundo modelo, o modelo de Kelvin-Voigt (Figura 22(b)), descreve o comportamento viscoelástico colocando os componentes elástico e viscoso em paralelo. Enquanto no modelo de Maxwell a deformação total é obtida a partir da soma das deformações elástica e viscosa, no modelo de Kelvin-Voigt determinamos a deformação total a partir da soma das tensões aplicadas:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (3.20)$$

A partir do modelo de Kelvin-Voigt, uma equação para a deformação de um material submetido a uma carga constante σ_0 a partir do tempo t_0 é expressa na forma da Equação (3.21). Através do modelo de Kelvin-Voigt, ao se aplicar a tensão no tempo t_0 , ela é suportada inteiramente pelo elemento viscoso, e aos poucos é transferida para a mola.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} [1 - \exp(-Et/\eta)] \quad (3.21)$$

A taxa de deformação, $d\varepsilon/dt$, é obtida derivando a Equação (3.21):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \exp(-Et/\eta) \quad (3.22)$$

Outros modelos mais complexos, utilizando uma maior número de elementos mola e amortecedor, em série e paralelo, foram desenvolvidos para descrever de forma mais real o comportamento viscoelástico, chegando a um modelo de Maxwell generalizado ou a um modelo de Kelvin-Voigt generalizado (NAVARRO, 2017)(PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2019).

O regime de deformações linear elástico segue o princípio da superposição de Boltzmann, que diz que a deformação em um dado tempo é linearmente proporcional à tensão

aplicada. Entretanto, para materiais poliméricos, estes modelos são válidos apenas quando o nível de tensões aplicado é suficientemente baixo, dentro do regime linear. Esta faixa de tensões é bem abaixo do limite de resistência ou mesmo de um nível de carga de trabalho para estes materiais (LOU; SCHAPERLY, 1971). Para uma faixa de deformações com um comportamento viscoelástico não-linear, uma série de modelos foram apresentados na literatura, geralmente através do uso de equações integrais.

Smart e Williams (1972) compararam três diferentes modelos de integrais para descrever o comportamento não-linear de polímeros, obtendo melhores resultados pelo método de Schapery, proposto a partir das leis da termodinâmica. Estes modelos são aplicáveis a materiais poliméricos termoplásticos, termorrígidos e para compósitos (PUPURE, 2015). Zapas e Crissman (1984) desenvolveram um modelo para representar a evolução da deformação viscoplástica, ε_{VP} , durante o carregamento (Equação (3.23)), onde C_{VP} , M e m são constantes dependentes do material que podem ser definidas experimentalmente, e σ^* é um nível de carga previamente definido, próximo de zero. Nesta tese usou-se um $\sigma^* = 1$. A razão t/t^* representa um período de tempo normalizado onde t^* é um tempo constante arbitrário. Aqui, foi utilizado um t^* de 7200 s.

$$\varepsilon_{VP}(\sigma, t) = C_{VP} \left\{ \int_0^{t/t^*} \left(\frac{\sigma(\tau)}{\sigma^*} \right)^M d\tau \right\}^m \quad (3.23)$$

3.7.1 Ensaios de Fluência/recuperação

Um método para avaliar o comportamento viscoelástico e viscoplástico dos materiais poliméricos que envolve carregamentos e descarregamentos subsequentes, tem sido chamado de fluência/recuperação. Neste método, descrito por Pupure (2015), submete-se um único CP a diferentes níveis de tensão, baseando-se no princípio da superposição de Boltzmann, que diz que cada tensão aplicada contribui independentemente para a deformação final, e estas podem ser somadas (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2019). Assim a dispersão de resultados é menor e os coeficientes de viscoplasticidade, definidos por ajuste de curva, são de fácil determinação.

Neste método, aplicam-se cargas para se avaliar a deformação no carregamento e a recuperação viscoelástica após o descarregamento, como mostrado esquematicamente no gráfico da Figura 23. Três ou quatro ciclos de fluência são aplicados, com tempos diferentes de carregamento e descarregamento, para uma mesma tensão aplicada. Para que haja uma recuperação viscoelástica completa após cada etapa de carregamento, deve-se aguardar um tempo de recuperação suficientemente longo. Na Figura 23, uma tensão é aplicada

instantaneamente no tempo t_k , e mantida constante por um tempo $t_{k+1}-t_k$. Após os ciclos de carregamento e descarregamento aplicados, o mesmo procedimento é realizado com outras duas cargas, selecionadas conhecendo a resistência à tração do material.

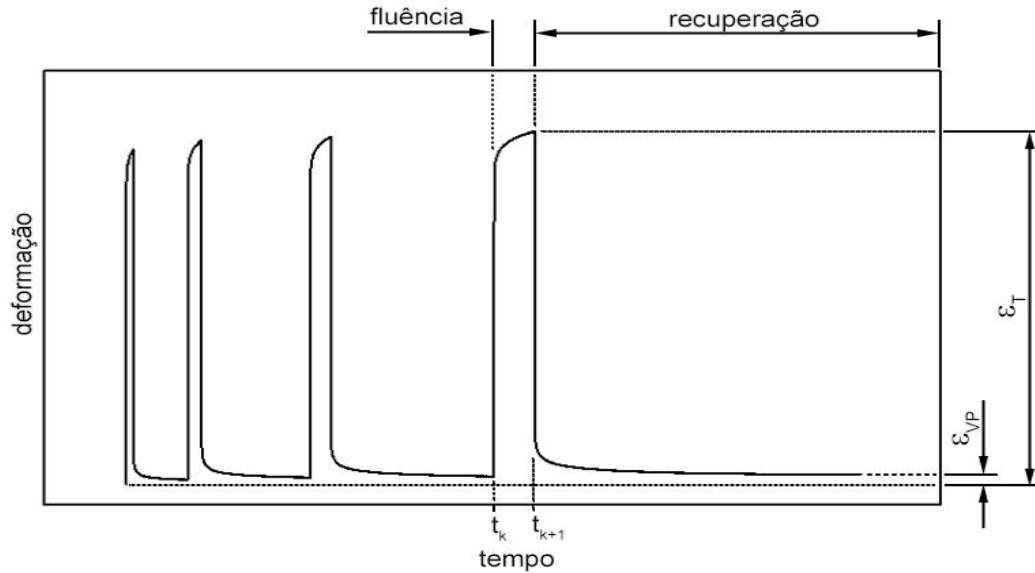


Figura 23 - Esquema do método de fluência/recuperação para avaliação do comportamento viscoelástico e viscoplástico. Adaptado de (ROZITE *et al.*, 2013)

Quando cargas constantes são aplicadas, o modelo de Zapas para o cálculo de ε_{VP} se torna uma função de potência simples (BASSO *et al.*, 2019):

$$\varepsilon_{VP}(t_1) = C_{VP} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma^*} \right)^{Mm} \left(\frac{\Delta t_1}{t^*} \right)^m = A \left(\frac{\Delta t_1}{t^*} \right)^m \quad (3.24)$$

onde: σ_0 é a tensão aplicada e Δt_1 é o tempo de ensaio de fluência. O parâmetro A é expresso por:

$$A = C_{VP} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma^*} \right)^{Mm} \quad (3.25)$$

Porém, quando um único CP é utilizado em diferentes níveis de tensão, a deformação viscoplástica total toma a forma:

$$\varepsilon_{VP}(n_k, t) = C_{VP} \cdot \sigma_0^{Mm} \left(\frac{\Delta t_0}{t^*} + n_2^M \frac{\Delta t_0}{t^*} + n_3^M \frac{\Delta t_0}{t^*} + \dots + n_k^M \frac{t - (k-1)\Delta t_0}{t^*} \right)^m \quad (3.26)$$

onde para cada etapa k , temos uma tensão aplicada $n\sigma_0$. E como t^* é um valor arbitrário, fazendo $t^* = \Delta t_0$ reduz a Equação (3.26) a:

$$\varepsilon_{VP}(n_k, t) = C_{VP} \cdot \sigma_0^{Mm} \left(1 + n_2^M + n_3^M + \dots + n_k^M \frac{t - (k-1)\Delta t_0}{t^*} \right)^m \quad (3.27)$$

3.7.2 Análise de Fluência pelo Método Iso-tensão Escalonado

O método iso-tensão escalonado (*stepped isostress method*, SSM) é um método de ensaio acelerado para a estimativa do comportamento em fluência de um material, sendo uma variação do mais conhecido *stepped isothermal method* (SIM), baseado no princípio da superposição tempo-temperatura (PSTT). Segundo este princípio, é possível prever o comportamento de uma dada propriedade de um material ao final de tempos longos construindo curvas em ensaios a diferentes temperaturas, e realizando deslocamentos nas curvas produzidas com relação a uma curva obtida na temperatura de referência.

A Figura 24 apresenta o uso do método PSTT para a construção de curvas de compliância, D , i.e., variação da deformação versus tempo para uma dada tensão aplicada. Nela, quatro curvas são construídas em ensaios a temperaturas diferentes e, posteriormente, as curvas das temperaturas T_2 , T_3 e T_4 são deslocadas no tempo para representarem maiores tempos sob a tensão aplicada na temperatura T_1 (KRAUKLIS *et al.*, 2019).

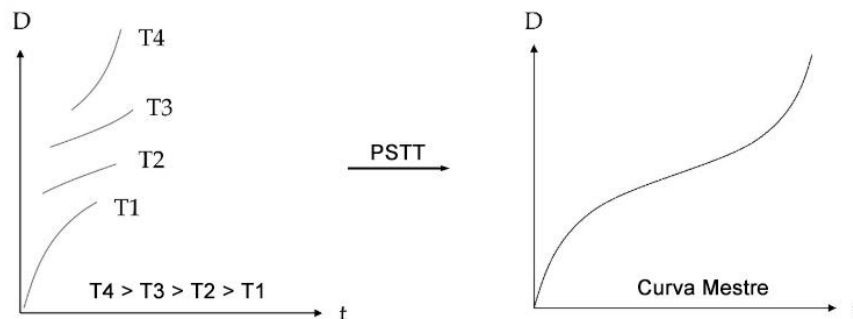


Figura 24 - Esquema do princípio da superposição tempo-temperatura aplicado a ensaios realizados em quatro temperaturas diferentes para a construção de uma curva mestre. Adaptado de (KRAUKLIS *et al.*, 2019).

No método SIM, ao invés de realizar vários ensaios, com vários corpos-de-prova e em diferentes temperaturas, para acelerar o comportamento em fluência do material e estimar o resultado da aplicação de uma carga por anos ou até décadas, o ensaio é realizado com aumentos bruscos de temperatura de tempos em tempos, dentro de um mesmo ensaio, formando patamares de temperatura constante. Uma desvantagem desse método é que o aumento de temperatura entre cada patamar deve ser feito de forma rápida, quase instantânea, o que é difícil conseguir. Por isso, Giannopoulos (2011) desenvolveu o SSM,

baseado no princípio da superposição tempo-tensão (PSTS), onde ao invés de realizar ensaios com variação de temperatura, utilizam-se patamares com tensões diferentes, o que é de mais fácil controle.

Para a construção da curva mestre de fluência pelo método SSM, três deslocamentos devem ser feitos a partir dos resultados de deformação \times tempo (MIRANDA GUEDES, 2018):

- a. um deslocamento vertical, onde a deformação causada pelas mudanças instantâneas de tensão é descartada. Esta deformação é considerada independente do tempo. Para realizar este deslocamento, as etapas com variação de tensão aplicadas ao corpo-de-prova são inteiramente descartadas.
- b. Após o deslocamento vertical, uma curva de *fitting* é construída sobre a curva obtida em cada um dos patamares de tensão com o uso da função potência mostrada na Equação (3.28). O coeficiente t_{0i} , ponto onde a curva de *fitting* cruza com a abscissa, é usado para o segundo deslocamento, chamado de reescalonamento. O reescalonamento é feito descontando-se o valor de t_{0i} dos tempos de cada ponto naquele patamar de tensão. Após este procedimento, a curva construída para cada tensão aplicada pode ser considerada como um ensaio de fluência separado, carregado a partir de zero de deformação. Os coeficientes C_i e n encontrados na mesma curva de *fitting* serão utilizados para calcular o fator de deslocamento a_s , utilizado no terceiro deslocamento.

$$\varepsilon(t) = C_i * (t - t_{0i})^n \quad (3.28)$$

- c. Para fazer o terceiro deslocamento, chamado de deslocamento horizontal, um fator de deslocamento a_s é calculado de acordo com a Equação (3.29), onde C_0 é o coeficiente C_i para a curva da primeira tensão aplicada, a tensão de referência. Então, os pontos de dados de cada patamar são deslocados no tempo dividindo-se o tempo pelo fator de deslocamento do patamar correspondente, sendo que o primeiro patamar, de referência, não é deslocado.

$$a_s = \left(\frac{C_0}{C_i} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3.29)$$

Na Equação (3.29), o expoente n e o coeficiente C_i são adimensionais, e são considerados constantes do material. Assim, um expoente global ótimo deve ser encontrado entre os expoentes de cada patamar para construir a curva mestre, e cada trecho de curva sofrerá uma leve rotação para se alinhar às outras.

Um gráfico de $\log(a_S) \times (\sigma - \sigma_R)$, baseado na equação de Eyring (3.30), representa o volume de ativação, V^* , uma constante do material. Este gráfico idealmente deve produzir uma linha reta, então pode-se utilizar este gráfico para avaliar os coeficientes encontrados para os deslocamentos de cada uma das curvas dos patamares.

O volume de ativação é equivalente ao volume disponível entre duas cadeias moleculares, que permite movimentação. À medida em que a deformação por fluência ocorre, os espaços diminuem, reduzindo-se a zero idealmente (FAIRHURST; THOMMEN; RYTKA, 2019). Na Equação (3.30), k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta.

$$\log(a_S) = -\frac{V^*}{2.303kT}(\sigma - \sigma_R) \quad (3.30)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho teve início com o estudo da adição de diferentes teores do LI cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (**C₄MImCl**) em misturas DGEBA/TETA com análises termomecânicas e produção de corpos de prova para ensaios de tenacidade à fratura, de tração, flexão em três pontos (3PB) e impacto Izod. Após selecionado o teor de LI baseado nos resultados de tenacidade à fratura, foram preparadas composições com outros nove LI (Tabela 2) a fim de estudar a influência do tamanho do radical *N*-alquila, número de radicais e grupos reativos presentes no cátion do LI, bem como estudar diferentes tipos de ânions. Os procedimentos estão descritos a seguir.

4.1 MATERIAIS

Neste estudo, a resina epoxídica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e o agente de cura, trietilenetetramina (TETA), foram fornecidos pela Huntsman® Corp. Dos LI utilizados, o **C₄MImCl**, o cloreto de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (**C₁₀MImCl**) e o bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (**C₄MImNTf₂**) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich®. O cloreto de 1-metil-3-*n*-octadecilimidazólio (**C₁₈MImCl**) foi adquirido da CJC China JIE Chemical.

Os demais líquidos iônicos apresentados na Tabela 2 foram sintetizados no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise do Instituto de Química da UFRGS de acordo com as referências listadas abaixo. Suas estruturas foram confirmadas pelas análises de RMN ¹H, cujos espectros estão apresentados no anexo. Todas análises de RMN foram realizadas à temperatura ambiente em um equipamento Bruker (400 MHz). Os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm) e referenciados de acordo com o sinal do solvente (Clorofórmio deuterado, CDCl₃ = 7,26 (¹H), 77,16 (¹³C); dimetilsulfóxido deuterado, DMSO-d₆ = 2,50 (¹H); água deuterada, D₂O = 4,79 (¹H)).

- Brometo de 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazólio - **C₁₆MImBr** (ZIEMBOWICZ *et al.*, 2017) - ANEXO A.1.
- Cloreto de 1,3-di-*n*-hexadecilimidazólio - (**C₁₆)₂ImCl** (ROHINI *et al.*, 2013) - ANEXO A.2.
- Cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio - **HO₂CC₁MImCl** (HUANG *et al.*, 2018) - ANEXO A.3.
- Cloreto de 1,3-dicarboximetilimidazólio - (**HO₂CC₁)₂ImCl** (HUANG *et al.*, 2018) - ANEXO A.4.

Tabela 2 - Lista dos LI utilizados - As concentrações de 0,2; 1,0 e 4,0 para o C₄MImCl e 1,0 phr (*parts per hundred resin*) para os demais LI, são apresentadas em termos de fração molar.

n.º	Estrutura	Nomenclatura	Acrônimo	Fração molar DGEBA:LI
1		cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio	C₄MImCl	1:0,0043 1:0,0214 1:0,0856
2		cloreto de 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio	C₁₀MImCl	1:0,0131
3		cloreto de 1-metil-3- <i>n</i> -octadecilimidazólio	C₁₈MImCl	1:0,0092
4		cloreto de 1- <i>n</i> -hexadecil-2,3-dimetilimidazólio	C₁₆M₂ImCl	1:0,0095
5		cloreto de 1,3-di- <i>n</i> -hexadecilimidazólio	(C₁₆)₂ImCl	1:0,0061
6		cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio	HO₂CC₁MImCl	1:0,0193
7		cloreto de 1,3-dicarboximetilimidazólio	(HO₂CC₁)₂ImCl	1:0,0154
8		bis(trifluorometilsulfonyl)-imida de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio	C₄MImNTf₂	1:0,0081
9		brometo de 1- <i>n</i> -hexadecil-3-metilimidazólio	C₁₆MImBr	1:0,0088
10		metanossulfonato de 1,3-di- <i>n</i> -hexadecilimidazólio	(C₁₆)₂ImMeS	1:0,0056

- Cloreto de 1-*n*-hexadecil-2,3-dimetilimidazólio - **C₁₆M₂ImCl** - Um método modificado a partir da literatura (SCHREKKER *et al.*, 2008) foi utilizado para sua síntese. Foi realizada a mistura de cloreto de *n*-hexadecil (21 mmol), 1,2-dimetilimidazol (20 mmol) e acetonitrila (3 ml) a 78 °C por 42 h. O produto foi lavado cinco vezes com uma mistura de acetonitrila e éter dietílico

na proporção de 1:1. Após a remoção do solvente com pressão reduzida, obteve-se o **C₁₆M₂ImCl**. Ver análise RMN ¹H no ANEXO A.5.

- Metanossulfonato de 1,3-di-*n*-hexadecilimidazólio - **(C₁₆)₂ImMeS** - Foi sintetizado por um método modificado baseado em (SCHREKKER *et al.*, 2008). Neste, 3,42 mmol de *n*-hexadecil metanosulfonato - **C₁₆MeS**, sintetizado como descrito em (TOPPINO *et al.*, 2013) - ANEXO A.6, foi misturado com 3,42 mmol de 1-*n*-hexadecilimidazol - **C₁₆Im**, sintetizado como em (CHAKRABORTY *et al.*, 2018) - ANEXO A.7, a 90 °C por 24 h. Então, a mistura foi recristalizada com uso de acetato de etila, obtendo-se **(C₁₆)₂ImMeS** - ANEXO A.8.

4.2 PREPARO DAS COMPOSIÇÕES

Para avaliar o efeito do uso de LI como aditivos tenacificantes em conjunto com o uso de um agente de cura de base amina na resina epoxídica, foram utilizados teores de 0,2; 1,0 e 4,0 phr para o LI **C₄MImCl** e 1,0 phr para os demais LI analisados, medidos em peso. Na Tabela 2 estes percentuais estão representados em termos de fração molar DGEBA:LI em composições de DGEBA contendo TETA. O agente de cura foi adicionado num teor estequiométrico de 13,0 phr. Os teores do LI e do agente de cura foram medidos sempre sobre o pré-polímero epóxi. O procedimento para a produção das composições seguiu os passos ilustrados na Figura 25.

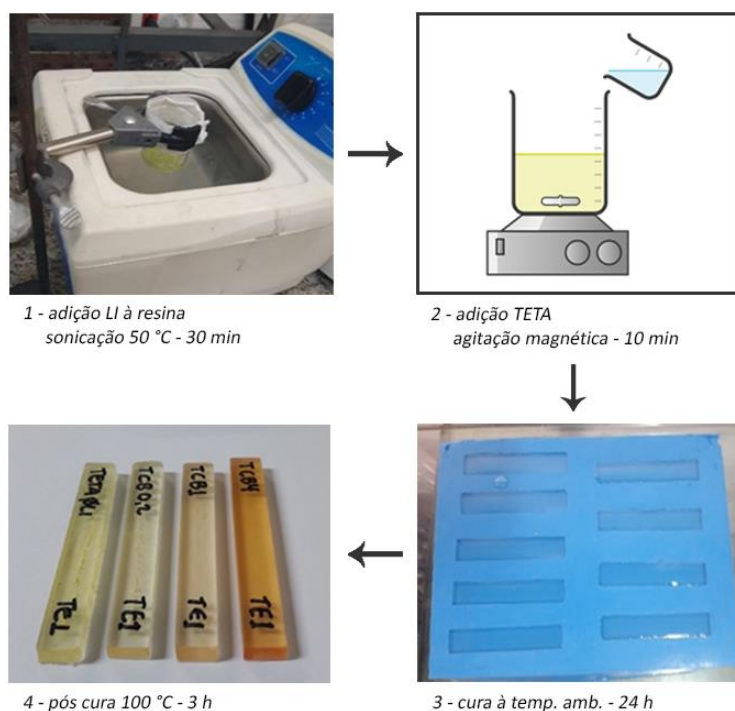


Figura 25 - Procedimento de preparação dos corpos-de-prova de resinas epoxídicas com e sem LI.

- a) Para todas as composições contendo LI, este foi pesado em balança analítica e adicionado à resina epóxi. A mistura foi feita por sonicação em banho-maria a uma frequência de 40 kHz, com aquecimento a 50 °C por 30 min;
- b) Após a solubilização do LI, foi adicionado lentamente o agente de cura, TETA, com uso de agitador magnético por 5 min;
- c) A resina foi curada em molde de silicone por 24 h à temperatura ambiente;
- d) Após o desmolde, as amostras foram submetidas a uma pós-cura a 100 °C por 3 h, para alcançar uma maior taxa de conversão dos grupos reativos.

Finalmente, os corpos de prova, com dimensões próximas às medidas necessárias para cada ensaio, foram lixados com uso de lixas d'água de granulometria 80, 220, 320 e 400, nesta ordem, para ajuste de medidas e melhoria do acabamento superficial. Para os corpos de prova de tenacidade à fratura, foram feitos ainda entalhe e pré-trinca como descritos posteriormente.

Com o mesmo teor da composição de resina epoxídica contendo **C₄MImCl** que obteve melhores resultados em tenacidade à fratura (1,0 phr), foi feita uma composição com o LI **C₄MImNTf₂** (Tabela 2). Ensaio térmicos e mecânicos foram realizados com esta composição (DSC, DMA, tração, flexão, impacto Izod sem entalhe e tenacidade à fratura), que serão descritos a seguir.

Posteriormente, a fim de avaliar o efeito de diferentes tamanhos de cadeia, de arranjos ou grupos reativos dos cátions dos LI, bem como do tipo de ânion na tenacidade à fratura da resina DGEBA curada com amina TETA, foram produzidas composições contendo 1,0 phr dos outros oito LI mostrados na Tabela 2, totalizando dez LI diferentes.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS EPOXÍDICAS

As composições de resina epoxídica produzidas foram submetidas a análises de espectroscopia de infravermelho, análises térmicas de TGA, DSC, análises de DMA, bem como ensaios mecânicos e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Escola de Engenharia da UFRGS. Análises de microscopia ótica foram desenvolvidas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAR) da UFRGS. Ensaio de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizados no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise (TECNOCAT) do Instituto de Química da UFRGS. Ensaio tempo-dependentes de fluência e de fluência/recuperação foram desenvolvidos no Laboratório de Materiais Compósitos da Universidade Tecnológica de Luleå (LTU), Suécia.

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR da mistura recém preparada de DGEBA com TETA, e após a pós-cura foram realizadas em um espectrômetro *PerkinElmer Spectrum 1000*, a fim verificar o grau de conversão da resina. Análise de FTIR da composição contendo 4,0 phr de **C₄MImCl** após a pós-cura a 100 °C também foi executada. Para a resina recém preparada, uma gota foi colocada na superfície de uma pastilha de KBr para realizar a análise. Para as amostras já sólidas, uma pequena parte foi moída e misturada ao KBr para produzir a pastilha.

No espectro de FTIR, a banda em 915 cm⁻¹, relacionada ao grupamento epóxi, é de fácil identificação e reduz de intensidade à medida em que as reações se processam e pode, portanto, ser utilizada para verificar o grau de conversão da resina. Esta banda pode ser comparada à banda em 1185 cm⁻¹, relacionada à ligação C-O do grupamento éter presente na DGEBA, que permanece inalterada ao longo do processo (SILVA *et al.*, 2013). Assim, pode-se encontrar o percentual de conversão do grupo oxirano presente na resina pela Equação (4.1):

$$X(\%) = \frac{R_0 - R_t}{R_0} \times 100 \quad (4.1)$$

onde: R_0 é a razão da área sobre a banda de 915 cm⁻¹ pela área sobre a banda de 1185 cm⁻¹, A_{915}/A_{1185} , para a composição recém misturada; e R_t é a mesma razão para a resina em um tempo t de reação.

4.3.2 Ensaios Térmicos e Dinâmico-Mecânicos

Composições recém preparadas (não-curadas) de resina epoxídica pura e de diferentes teores de LI foram analisadas por DSC na faixa de temperatura de 25 °C a 250 °C, com um equipamento *DSC Q20 da TA Instruments*, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em duas corridas, a fim de avaliar as temperaturas de início de cura e de máxima taxa de cura, além do calor total de reação (ΔH_T).

Também foram realizadas análises de DSC sobre composições de resina sem LI; com 1,0 phr de **C₄MImCl** e com 1,0 phr de **C₄MImNTf₂**, curadas à temperatura ambiente, e com pós-cura a 100 °C e a 130 °C por 3 h, para verificar se a pós-cura a temperatura de 100 °C era suficiente para um adequado grau de cura ou se era necessário usar uma temperatura maior.

Análises Dinâmico-Mecânicas (DMA) foram realizadas com um equipamento DMA 2980 da *TA Instruments* por flexão em três pontos sobre corpos de prova prismáticos de 40,0 × 12,7 × 3,0 mm a uma frequência de 1,0 Hz, numa faixa de temperatura entre 30 e 200 °C.

Além da obtenção da T_g da resina a partir do topo da curva de $\tan \delta$, também calculou-se a densidade de ligações cruzadas, de acordo com a teoria das borrachas, pela medida do módulo de armazenamento no estado borrachoso, E'_R , a uma temperatura de 50 K acima da T_g , utilizando-se a Equação (4.2):

$$\nu = \frac{E'_R}{3RT_R} \quad (4.2)$$

onde: ν é a densidade de ligações cruzadas (mol/cm^3), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$) e T_R é a temperatura absoluta 50 K acima da T_g . Embora os resultados de ν não sejam precisos, pois este cálculo é recomendado para polímeros de menor densidade de ligações cruzadas, utilizou-se o resultado para comparação qualitativa (JIN *et al.*, 2015) (ALLEN; ISHIDA, 2006).

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) de Líquidos Iônicos

Análises termogravimétricas foram realizadas utilizando amostras de 10 mg dos LI **C₄MImCl** e **C₄MImNTf₂** em um equipamento *TGA Q50 da TA Instruments* a fim de se avaliar suas temperaturas de degradação. As análises foram operadas em uma faixa de temperatura de 25-940 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para verificar a possível formação de ligações de hidrogênio entre o agente de cura (TETA) e o LI durante o processo de cura da resina, foram feitas análises de RMN de ¹H do **C₄MImCl** e da mistura **C₄MImCl** + TETA em dimetilsulfóxido em um equipamento *Bruker* (400 MHz) à temperatura ambiente.

4.3.5 Ensaios Mecânicos Quase-estáticos das Composições com **C₄MImCl** e **C₄MImNTf₂**

Os ensaios de impacto Izod sem entalhe; de flexão em três pontos e de tração foram realizados com as composições contendo **C₄MImCl** e **C₄MImNTf₂**. Para todos estes ensaios mecânicos, foram utilizados entre cinco e seis corpos de prova.

Para avaliar a resistência ao impacto, foi utilizado o ensaio de impacto Izod sem entalhe de acordo com a Norma ASTM D4812-11 (2011) ideal para polímeros frágeis, com baixa absorção de energia de impacto, em um equipamento *CEAST Impactor II* com um

pêndulo de 2,75 J de energia. Corpos de prova de formato prismático de medidas de 40,0 × 12,7 × 3,0 mm foram utilizados.

Ensaio de flexão em três pontos de acordo com a norma ASTM D790-17 (2017) foram realizados nas amostras de dimensões 70,0 × 12,7 × 3,0 mm, utilizando uma distância entre apoios de 48 mm e uma taxa de deslocamento do apoio central de 1,35 mm/min, até a ruptura. Devido à quantidade limitada de LI disponível, os ensaios de tração foram realizados com corpos de prova adaptados da norma ASTM D638-14 (2014), com medidas de 80,0 × 10,0 × 4,0 mm. Os testes foram realizados com seis corpos de prova em uma *Instron Universal Tester Machine* modelo 3382 com uma célula de carga de 5,0 kN, a uma taxa de deslocamento de 2 mm/min até a ruptura.

Para o cálculo de K_{IC} e G_{IC} foram utilizados corpos de prova de dimensões de 75,0 × 10,0 × 5,0 mm em ensaio denominado de *single-edge-notch bending* (SENB), respeitando a relação $B=W/2$ da Figura 21, de acordo com a norma ASTM D5045-14. Para este ensaio, os corpos de prova foram entalhados a uma profundidade de 3 mm a partir do centro de uma das laterais com uma entalhadeira *Ceast NotchVis (V-machined notch)* e na ponta do entalhe foi produzida uma pré-trinca com uma lâmina de barbear afiada por deslizamento da lâmina, até uma profundidade de aproximadamente 2,0 mm, alcançando o meio da largura do corpo-de-prova. Um CP pode ser observado na Figura 26(a).

Os resultados dos ensaios mecânicos foram submetidos a um teste de normalidade e homogeneidade de variâncias e, posteriormente, a uma análise de variância de um fator (ANOVA) pelo método de diferença mínima significativa (LSD) de Fisher, utilizando um nível de 95% de confiança (ANOVA $p < 0,05$). A análise ANOVA permite que se avalie a existência ou não de diferença estatisticamente significativa entre dados com a variação de uma característica (fator). Assim, cada fator é classificado em um grupo, dividindo-os com uso de letras de acordo com a magnitude dos resultados obtidos. Nesta tese, foram usadas as letras A, B e C na Tabela 6, no capítulo de resultados. Dois resultados com letras diferentes indicam que são estatisticamente diferentes, e um grupo com letras AB não é estatisticamente diferente nem de A nem de B.

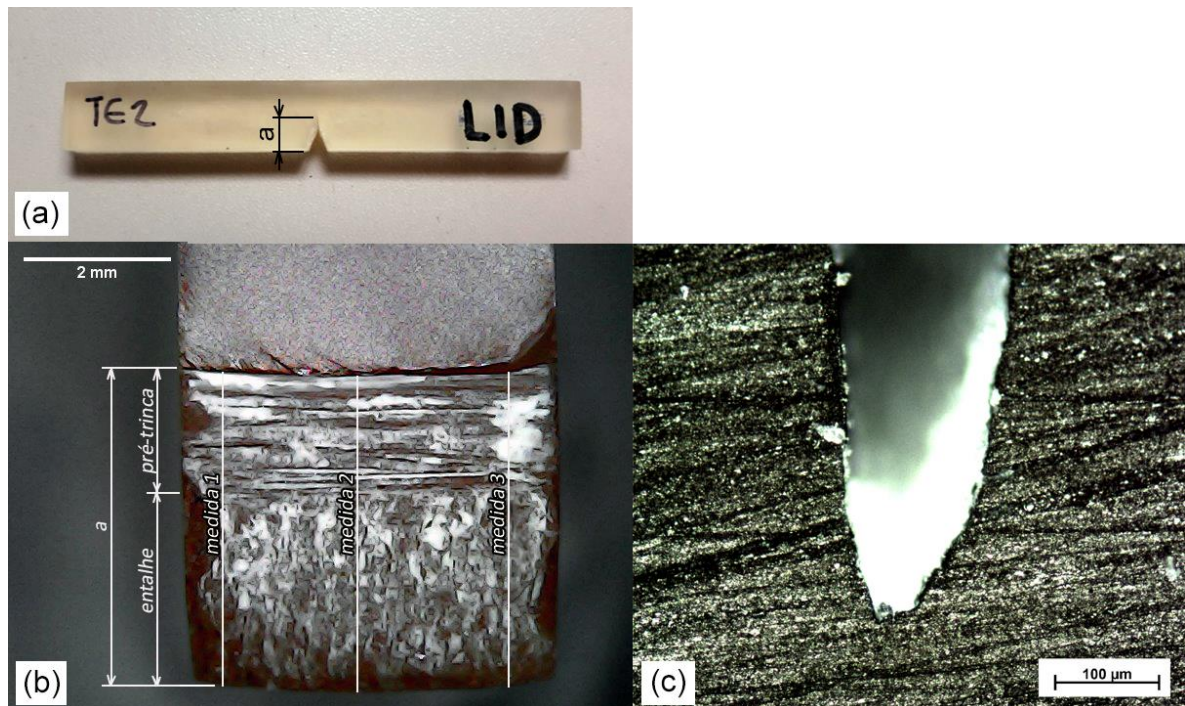


Figura 26 - (a) CP de tenacidade à fratura (método SENB) mostrando o entalhe produzido e a pré-trinca; (b) Micrografia da região do entalhe após o ensaio; (c) Fotomicrografia da ponta da pré-trinca produzida em amostra representativa.

4.3.6 Microscopia

Foi utilizada microscopia ótica para avaliar a ponta da trinca produzida, como exemplificado na Figura 26(c), onde se pode verificar um raio de ponta de trinca de $\approx 20 \mu\text{m}$. Os corpos de prova foram ensaiados em flexão com uma distância de 40,0 mm entre os apoios, a uma taxa de deslocamento de 1 mm/min, observando todos critérios estabelecidos na norma para garantir um estado plano de deformações na ponta da trinca. Para o cálculo de K_{IC} e G_{IC} , o valor de “a” foi obtido pela média da medida em três pontos diferentes da distância do início do entalhe até a ponta da pré-trinca, como mostrado na Figura 26(b), medida essa realizada após os ensaios, por microscopia ótica e uso do software *ImageJ*.

Além da microscopia ótica para medida do tamanho de trinca, análises de MEV foram realizadas sobre as superfícies de fratura de corpos de prova, metalizados com uma fina camada de ouro. As amostras para estas análises são provenientes dos ensaios já realizados de tenacidade à fratura. As análises foram executadas com o uso de um microscópio de bancada Phenom ProX com uma tensão de aceleração de 5 kV.

4.3.7 Análises de Propriedades Tempo-dependentes

Os resultados dos ensaios mecânicos quase-estáticos e dinâmico-mecânicos realizados na primeira parte desta tese inspirou o estudo das propriedades tempo-dependentes da resina epoxídica contendo LI. Esse estudo, apresentado a seguir, compreendeu dois estudos distintos de fluência. O método de fluência/recuperação (*creep/recovery*) para a análise analisar as propriedades de viscoelasticidade e viscoplasticidade do material, e o teste acelerado de fluência pelo método SSM para se estimar a deformação sofrida por composições de resinas epoxídicas contendo LI ao longo de décadas sob carregamento. Este estudo foi realizado em Luleå - Suécia, na *Luleå Tekniska Universitet* (LTU), por meio de uma bolsa de doutorado-sanduiche, dentro do projeto de cooperação entre a CAPES e o STINT, fundação sueca de cooperação internacional em pesquisa e educação superior.

A Tabela 3 apresenta as análises realizadas para as diferentes composições e condições de cura. Os estudos de fluência foram realizados com as composições de resina epoxídica contendo LI **C₄MImCl** em diferentes teores, curados em temperatura ambiente; ou com diferentes temperaturas de cura para a composição com 1,0 phr de **C₄MImCl**.

Para as composições curadas à temperatura ambiente, o mesmo método de manufatura dos CP anteriormente descrita foi utilizado, com corpos-de-prova do tipo I da norma ASTM D638-14 (2014) para os ensaios em tração, obtidos com uso de moldagem em silicone. Para os ensaios de fluência pelo método SSM em flexão, as mesmas dimensões dos CP para os ensaios de flexão tradicionais foram utilizadas (70,0 × 12,7 × 3,0 mm). Para os ensaios em tração curados em temperaturas superiores envolvendo composições com 1,0 phr de LI, foi adotada uma cura em estufa por 24 h, nas temperaturas de 30, 40 e 60 °C. A mesma pós-cura de 100 °C por 3 h foi utilizada para todas as composições.

Tabela 3 - Relação de ensaios de fluência realizados nas composições de resina epoxídica com C₄MImCl, com teores utilizados, e temperatura de cura e de teste.

Ensaio	Modo	Teor de LI (phr)	Temperatura de cura (°C)	Temperatura de teste (°C)
Fluência/recuperação	tração	1,0	30; 40 e 60	22
SSM	tração	1,0	30; 40 e 60	22 e 60
SSM	Flexão 3PB	0,2; 1,0 e 4,0	22	22 e 60
SSM	Flexão 4PB	0,2; 1,0 e 4,0	22	22; 40 e 60

Para a obtenção do limite de resistência (LR) das composições produzidas, necessário para a definição das tensões aplicadas durante as análises, ensaios de tração quase-estáticos foram realizados com 5 corpos-de-prova de uma composição de resina epoxídica sem líquido iônico, a uma taxa de deslocamento de 1 mm/min como indicado pela norma ASTM D638-14. Para as medidas de deformação, foi utilizado um extensômetro com um comprimento útil de 25 mm.

Foram também realizados ensaios quase-estáticos de flexão em quatro pontos (4PB) com taxa de deslocamento de 1,42 mm/min, como indicado pela norma ASTM D6272-17 (2017). As medidas de deformação foram calculadas a partir do deslocamento da máquina de acordo com o método indicado pela norma. Um ensaio foi realizado com o uso de *strain gauge* para comparar e verificar a confiabilidade das medidas de deslocamento da máquina e dos valores de deformação calculados (Figura 27(a)). Pode-se observar pela Figura 27(b) a boa correlação entre as deformações medidas na superfície inferior do CP pelo *strain gauge* e as deformações calculadas a partir da Equação (4.3), indicada pela norma ASTM D6272-17 (2017):

$$r = 4,70hd/L^2 \quad (4.3)$$

onde: r = deformação máxima nas fibras externas inferiores, mm/mm; h = deflexão máxima do centro sólido em viga, mm; L = distância entre apoios, mm; d = espessura do CP.

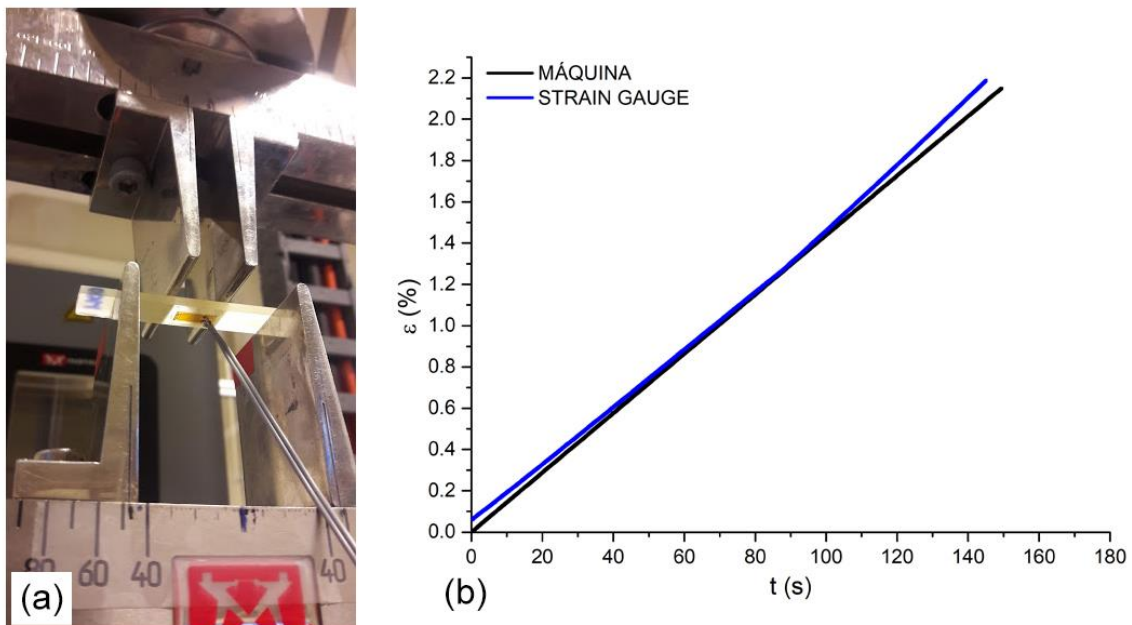


Figura 27 - Ensaio 4PB com medida de deformação com uso de *strain gauge* (a); e comparação das curvas de deformação \times tempo calculadas pelo deslocamento da máquina ou com os dados obtidos do *strain gauge*.

Uma máquina universal *Instron E10000 ElectroPuls* equipada com câmara de climatização e uma célula de carga de 10 kN foi utilizada para os ensaios quase-estáticos e para todos os ensaios de fluência aqui apresentados.

4.3.7.1 Análise de Fluência/recuperação

Análises de fluência/recuperação em tração foram realizados de acordo com o método apresentado na Seção 3.7.1, baseado no modelo de Schapery. Os tempos de cada ciclo de carregamento foram de 10, 20, 30 e 60 min, com tempos de recuperação, sem carga aplicada, de oito vezes o tempo de carregamento, totalizando 18 h para um ensaio de fluência para cada carga. A Figura 28 resume as etapas de fluência/recuperação utilizadas.

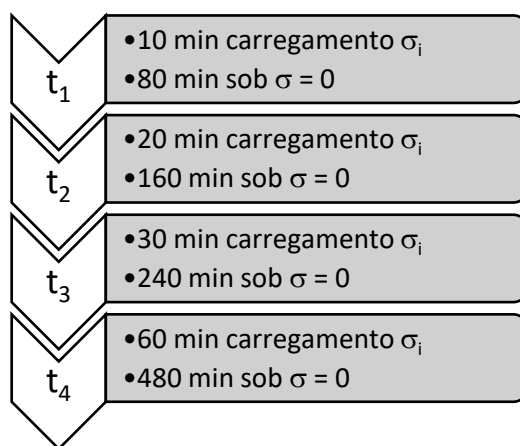


Figura 28 - Tempos de carregamento e recuperação para análise de viscoelasticidade e viscoplasticidade pelo método de fluência/recuperação.

Foram realizados ensaios em três cargas diferentes, para o mesmo corpo-de-prova, sendo estas cargas de 0,3; 0,4 e 0,5 do LR. O princípio da superposição de Boltzmann permite que se utilize o mesmo CP para as diferentes cargas, assim reduz-se a dispersão de resultados na obtenção dos coeficientes de viscoplasticidade, definidos por um procedimento de ajuste de curva (*fitting*).

4.3.7.2 Fluência pelo Método de Iso-tensão Escalonada (SSM)

Como apresentado na Tabela 3, os ensaios de fluência por SSM foram realizados no modo tração, no modo 3PB e no modo 4PB. Para os ensaios de fluência 3PB, foi utilizado uma tensão de referência de 40% LR. Como nos ensaios prévios houve excesso de deformação nos corpos-de-prova antes de romper, optou-se por reduzir a distância entre apoios de 48, indicada pela norma (ASTM D790-17, 2017), para 42 mm.

Os resultados obtidos nos ensaios SSM 3PB serão apresentados no próximo capítulo. Entretanto, devido ao excesso de escorregamento dos corpos-de-prova nos suportes durante os ensaios, impossibilitando o ensaio a temperaturas maiores, foram realizados ensaios de flexão do tipo 4PB, com 10% LR, o que permitiu o ensaio à temperatura ambiente (22 °C), além de 40 °C e 60 °C.

Por último, para os ensaios em tração, foram utilizados níveis de tensão de referência de 25% LR. A Figura 29 mostra um gráfico de tensões aplicadas de um ensaio SSM realizado em tração para uma resina epoxídica pura, com 3 h para cada nível de tensão. O último nível de tensão foi mantido por 5 h para forçar uma maior deformação do material ao final do teste, totalizando 17 horas de ensaio.

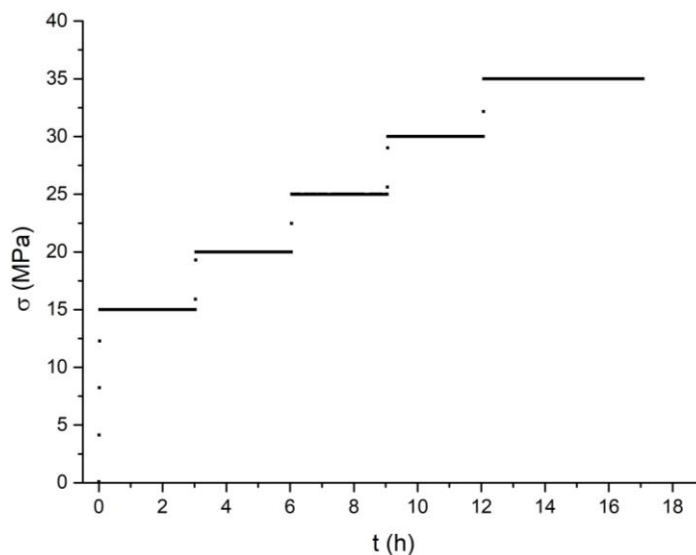


Figura 29 - Níveis de tensão aplicados no ensaio SSM em tração.

A Figura 30(a) mostra o primeiro deslocamento, um deslocamento vertical, realizado sobre as curvas obtidas de deformação \times tempo de um dos ensaios realizados (resina epoxídica pura). No deslocamento dos dados foram eliminadas as deformações instantâneas presentes em cada mudança de nível de tensão, não relacionadas à fluência. A Figura 30(b) mostra a curva produzida após o primeiro deslocamento, em uma escala ampliada para melhor visualização.

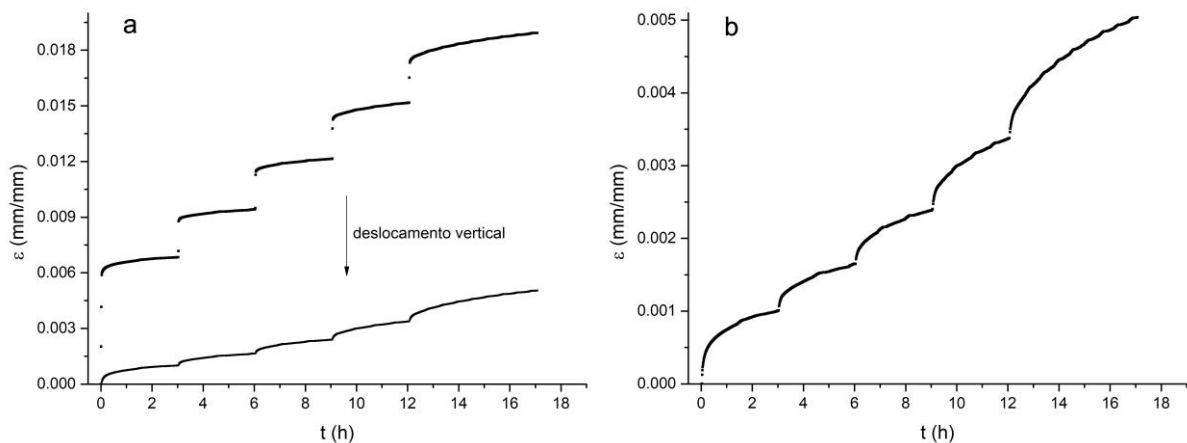


Figura 30 - Deslocamento vertical do gráfico de deformação x tempo: (a) Deslocamento, (b) Curva deslocada e em escala ampliada.

Na Figura 31 observa-se a curva de ajuste obtida para o segundo nível de carga, utilizando uma função potência através do software OriginPro 9. Obteve-se assim um t_0 de 2,94, valor utilizado para deslocar esta porção da curva para a esquerda, e os coeficientes C e n , necessários para o terceiro deslocamento. O resultado do reescalonamento para todas as etapas de cargas pode ser observado na Figura 32.

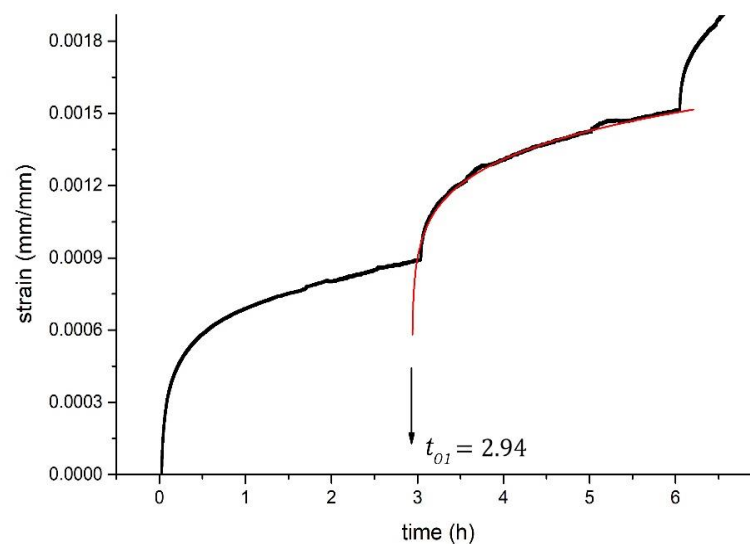


Figura 31 - Curva de ajuste (em vermelho) construída sobre o segundo patamar de tensão do ensaio.

Com o reescalonamento, mostrado na Figura 32, é simulada a condição em que os testes tivessem sido realizados separadamente para cada nível de tensão, apresentando assim níveis diferentes de deformação.

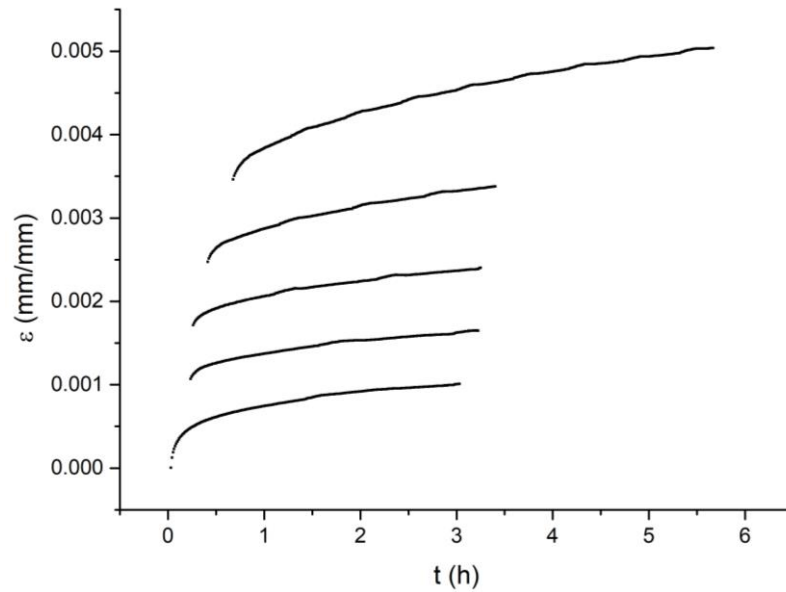


Figura 32 - Etapa de reescalonamento do método de fluência acelerada SSM.

A Figura 33 mostra um gráfico do volume de ativação para o mesmo ensaio de fluência SSM apresentado. Neste, pode-se avaliar a correta obtenção dos coeficientes em cada um dos patamares de tensão. A Figura 34 apresenta a curva mestre final obtida.

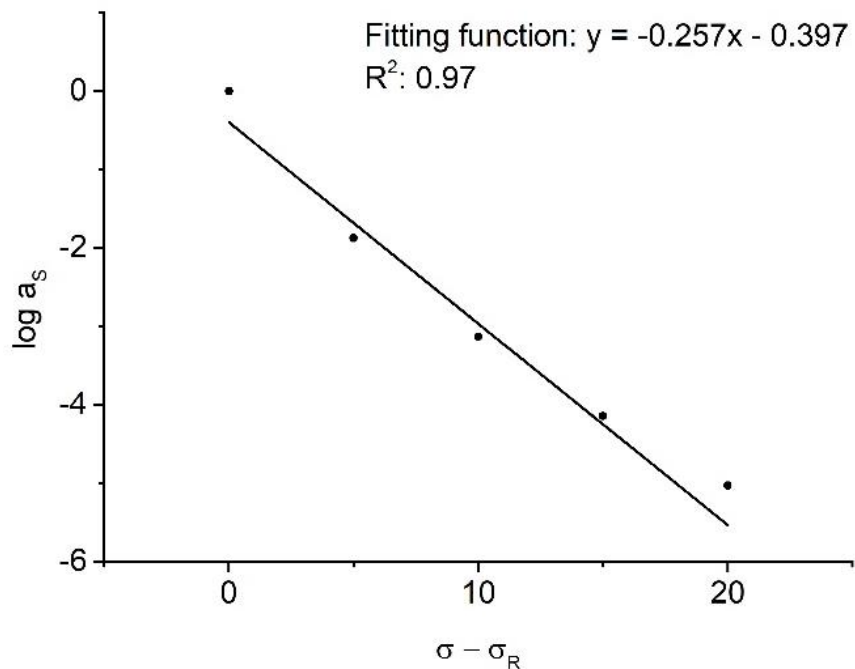


Figura 33 - Gráfico de $\log(a_s) \times (\sigma - \sigma_R)$, para verificação da otimização de n .

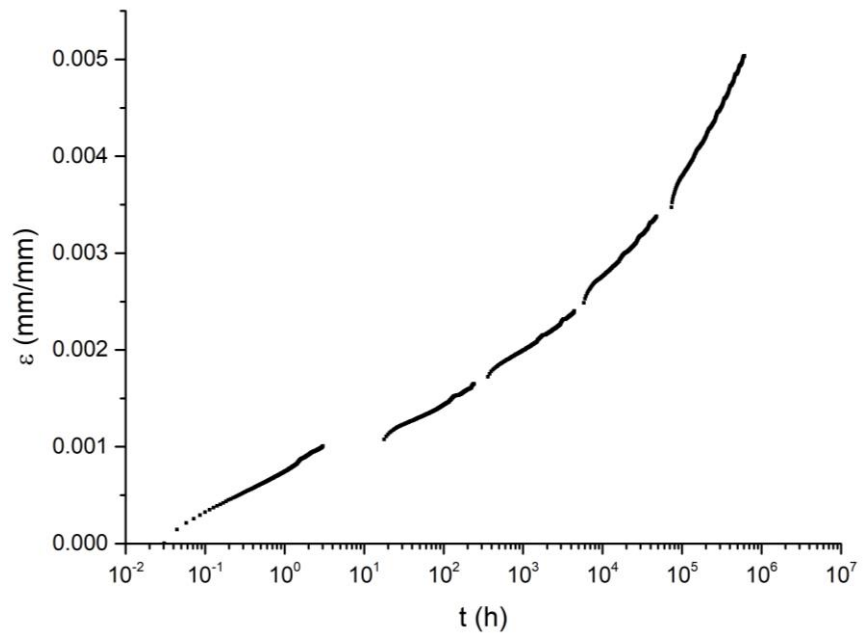


Figura 34 - Curva mestre obtida por SSM para a resina epoxídica pura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 GRAU DE CURA

A Figura 35 apresenta as análises de FTIR da resina DGEBA/TETA recém preparada (Figura 35(a)) e após a pós-cura (Figura 35(b)), ambas sem LI. Pelo cálculo de conversão dos grupamentos epóxi baseado na variação das áreas das bandas do espectrograma em 915 cm^{-1} e 1185 cm^{-1} , de acordo com a Equação (4.1), um grau de cura de 97% foi obtido com os procedimentos de preparo e cura da resina pura. O espectro da Figura 35(c) se refere à composição contendo 4,0 phr de **C₄MImCl**, após a pós-cura a 100 °C por 3 h. É possível perceber um grau de conversão levemente maior com a presença do LI, pela maior atenuação do pico em 915 cm^{-1} .

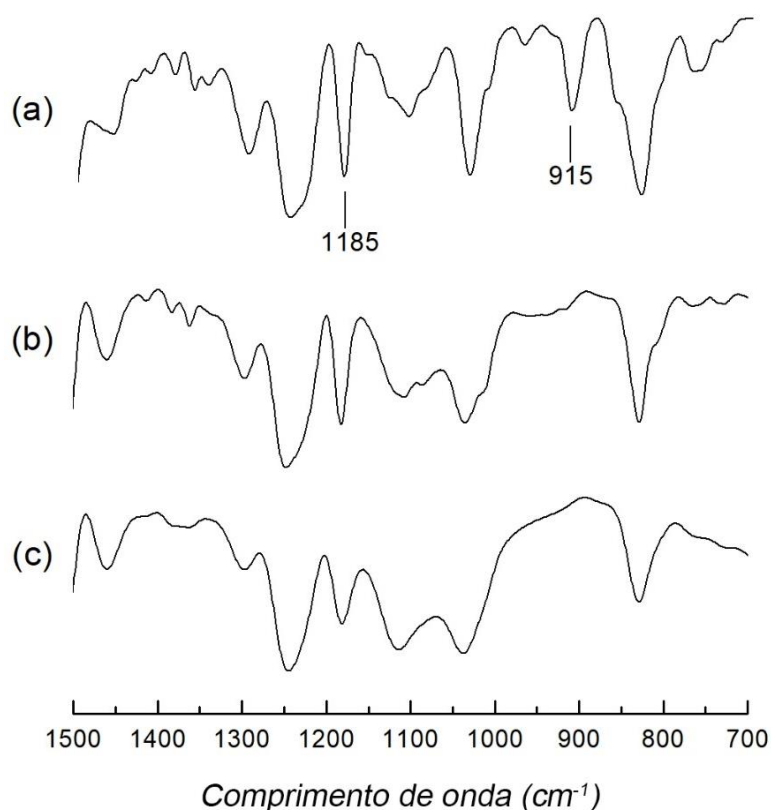


Figura 35 - FTIR da resina DGEBA/TETA: (a) recém preparada; (b) após a pós-cura; e (c) contendo 4,0 phr de **C₄MImCl** após a pós-cura.

5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS E DINÂMICO MECÂNICAS

A Figura 36 apresenta termogramas DSC para resinas DGEBA/TETA sem LI, DGEBA/TETA com 1,0 phr de **C₄MImCl** e DGEBA/TETA com 1,0 phr de **C₄MImNTf₂** após a pós-cura a 100 °C por 3 h ou a 130 °C por 3 h. Não é possível observar picos exotérmicos significativos nos termogramas de nenhuma das composições, ou seja, não ocorrem reações

de cura substanciais nas composições ensaiadas, independentemente da temperatura de cura. Assim, pode-se considerar que a pós-cura a 100 °C por 3 h é suficiente para se obter um alto grau de cura na resina, com ou sem LI. Um deslocamento endotérmico nas curvas é observado entre 80 e 100 °C, quando o material alcança a T_g e as cadeias moleculares ganham mobilidade, absorvendo energia. A partir dos resultados desta análise, adotou-se uma temperatura de pós-cura de 100 °C em todas as composições produzidas para os ensaios subsequentes deste trabalho.

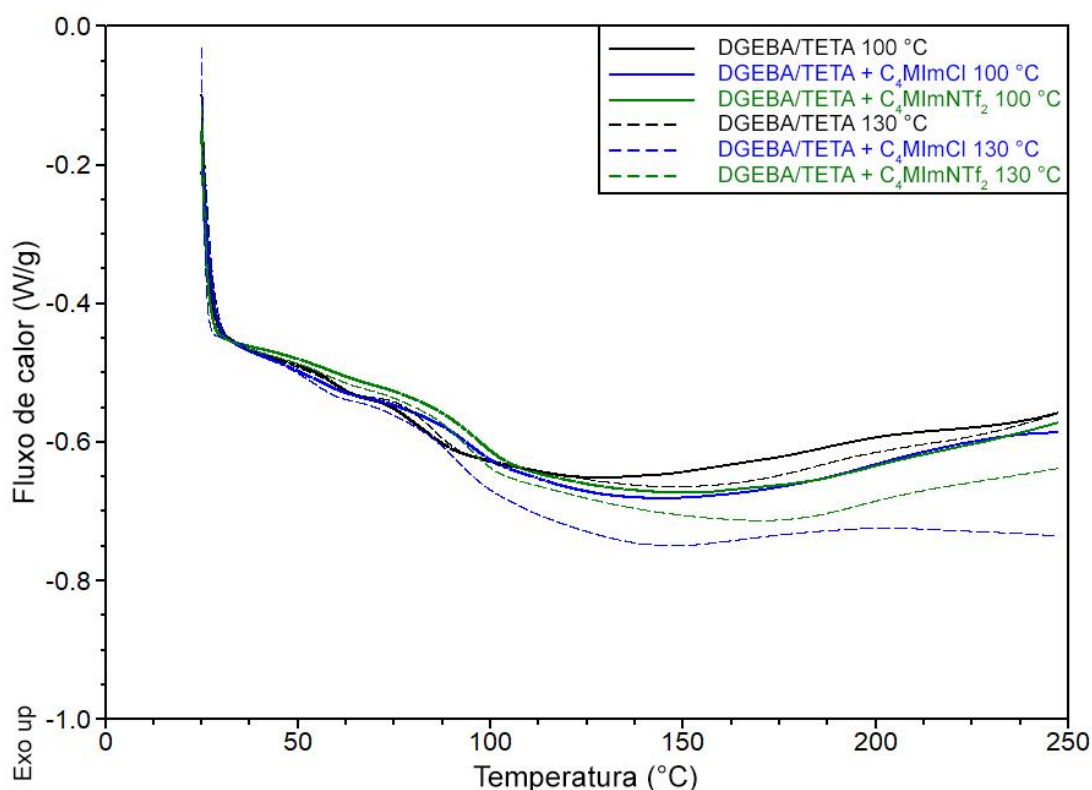


Figura 36 - DSC de composições sem LI, com 1,0 phr de C₄MImCl e 1,0 phr de C₄MImNTf₂, com pós-cura a 100 °C e a 130 °C.

A Figura 37 apresenta análises de DSC para uma resina DGEBA/TETA pura, em composição estequiométrica, para três composições com diferentes teores de C₄MImCl, uma composição com 1,0 phr de C₄MImNTf₂, e uma composição de DGEBA com 4,0 phr de C₄MImCl sem agente de cura, todas misturadas logo antes da análise.

Para todas as composições curadas com TETA, o termograma apresenta um pico único exotérmico, com temperatura de *onset* na faixa de 60 °C, referente às reações de reticulação entre DGEBA e TETA, presente em maior teor. Entretanto, a curva para a composição sem o agente de cura e contendo C₄MImCl apresenta duas reações exotérmicas bem definidas, indicando ao menos duas reações concorrentes, em diferentes temperaturas.

Um pico exotérmico fraco é observado iniciando numa temperatura em torno de 115 °C (pico marcado com um asterisco na Figura 37). Este pico é atribuído às reações propostas por Binks *et al.* (2018b) entre LI e DGEBA, que desencadeia uma polimerização autocatalítica na resina epoxídica, e gera posteriormente um pico de maior energia, com temperatura de máxima taxa de reação ocorrendo a temperaturas superiores à da análise realizada.

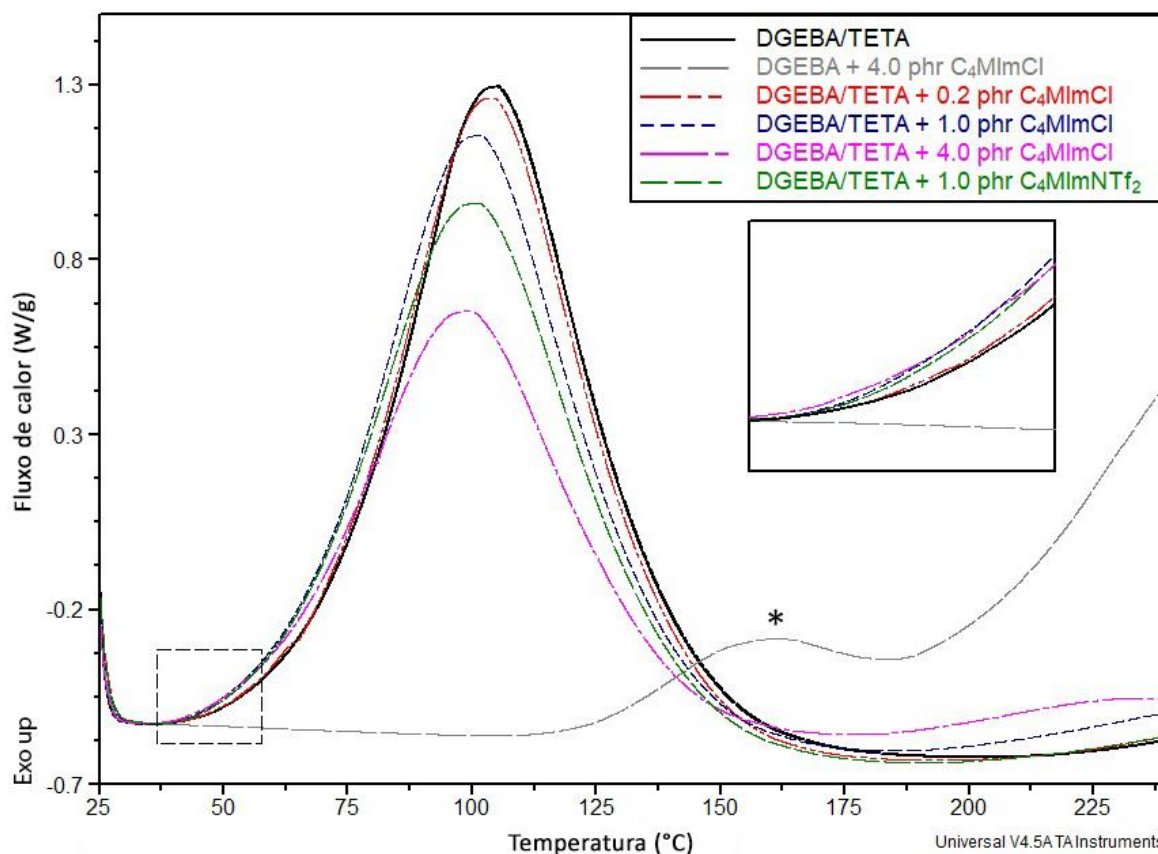


Figura 37 - Curvas de DSC da resina DGEBA/TETA pura; e contendo diferentes teores de C_4MImCl ; 1,0 phr de $C_4MImNTf_2$; e DGEBA/4,0 phr C_4MImCl sem TETA.

Gráficos com um ombro exotérmico (região marcada pelo asterisco) também foram observados por Rahmathullah *et al.* (2009) para DGEBA curada com o LI de ânion dicianoamida. De acordo com os autores, o ombro da curva exotérmica se torna mais forte com o aumento do teor de LI, tornando-se mais pronunciado que o pico subsequente para teores de LI acima de 15% em peso para aquele LI específico, dependendo este efeito também do tipo de LI utilizado.

É possível observar na região ampliada da Figura 37 uma pequena redução na temperatura de início de cura com a adição de LI em teores acima de 1,0 phr, assim como uma pequena redução na temperatura de máxima taxa de cura (Tabela 4), temperatura esta obtida a partir do ponto de máxima transferência de calor. Este comportamento sugere um

efeito catalisador do LI. Entretanto, a adição de **C₄MImCl**, mesmo em pequenas quantidades, atenua a energia total de reação, ΔH_T (obtida a partir da integração do pico exotérmico de cada corrida). Este resultado também foi observado por Soares *et al.* (2011), que trabalhou com um sistema DGEBA/MCDEA.

Tabela 4 - Energia total de reação, e temperatura de *onset* e de máxima taxa de cura para composições contendo C₄MImCl e C₄MImNTf₂, obtidas de análises de DSC.

Composição	ΔH_T (J/g)	Temperatura de início de cura (°C)	Temperatura de máxima taxa de cura (°C)
DGEBA/TETA	524,2	64,9	105,2
DGEBA/TETA + C ₄ MImCl 0,2 phr	516,6	64,4	104,2
DGEBA/TETA + C ₄ MImCl 1,0 phr	499,3	59,7	101,6
DGEBA/TETA + C ₄ MImCl 4,0 phr	357,4	54,7	99,6
DGEBA/TETA + C ₄ MImNTf ₂ 1,0 phr	462,0	57,2	101,2

A queda na ΔH_T pode ser atribuída à formação de ligações de hidrogênio entre o LI e o TETA, baixando assim a reatividade do agente de cura e dificultando a reação com a resina DGEBA. Pela mesma razão, Guo *et al.* (2009) identificou um aumento na energia de ativação das reações com a adição dos LI comparado com a energia de ativação da resina pura a temperaturas baixas, mas um comportamento contrário acima de 100 °C. Esta pode ser a explicação para o leve deslocamento exotérmico verificado a temperaturas superiores a 175 °C para composições com 1,0 e 4,0 phr de **C₄MImCl**, ou seja, reações do LI com grupamentos epoxídicos ainda presentes, ou ainda por um efeito plastificante do LI, promovendo a mobilidade para reações finais de cura. Este mecanismo de cura ocorreria em uma etapa de pós-cura da resina, a temperaturas mais elevadas, sem que isto implique em uma maior densidade de ligações cruzadas, o que corrobora os resultados obtidos na análise de FTIR.

O efeito contraditório de redução de energia total de reação e ao mesmo tempo a redução na temperatura de início de cura, mostrados na Tabela 4, das misturas contendo **C₄MImCl** em relação à resina pura, pode então ser explicado pela ação em conjunto dos efeitos mostrados pelos mecanismos propostos na Figura 38. Ao mesmo tempo em que as ligações de hidrogênio retardam as reações de cura entre DGEBA e TETA, a formação de carbeno no anel imidazólico do líquido iônico - mecanismo (ii) da Figura 17 - age como iniciador de reação.

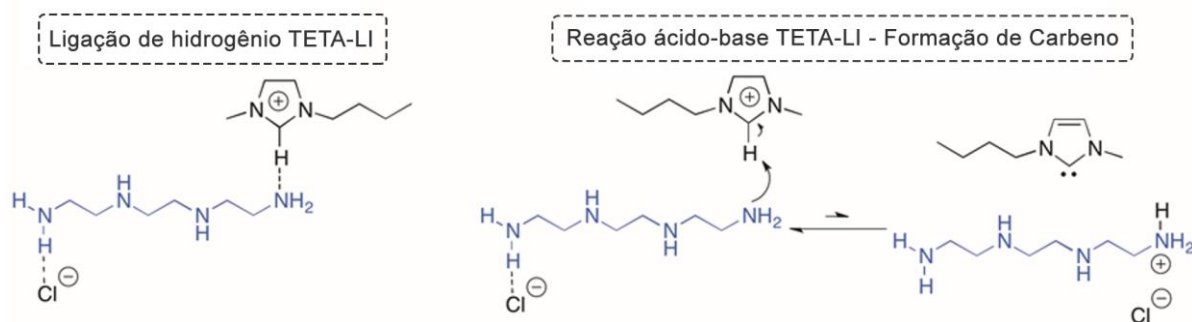


Figura 38 - Ligação de hidrogênio entre TETA e LI, e formação de carbeno.

Curvas de módulo de armazenamento e tan delta obtidas por análises de DMA são mostradas na Figura 39 para as composições contendo diferentes teores de **C₄MImCl** e com 1,0 phr de **C₄MImNTf₂**. Para as composições com maiores teores de **C₄MImCl**, isto é, 1,0 e 4,0 phr, há uma diminuição do E' à temperatura ambiente, indicando a possibilidade de um efeito tenacificante do aditivo pela redução na densidade de ligações cruzadas, o que será verificado pelo cálculo da densidade de ligações cruzadas.

A queda no módulo de armazenamento pode ser justificada considerando que o LI reage com alguns grupamentos oxiranos, formando ramificações na estrutura termorrígida muitas vezes sem criar ligações cruzadas, como mostrado nos mecanismos (i) e (ii) da Figura 17. Pode ser ainda pela formação dos citados nanodomínios NECD pela formação de ligações éter, induzida pela presença do cátion imidazólio ou pela menor densidade do reticulado gerado pela menor reatividade do agente de cura na presença do líquido iônico.

Os resultados de T_g obtidos a partir dos pontos máximos das curvas de tan delta; módulo de armazenamento a 30 °C e densidade de ligações cruzadas, calculados a partir das análises de DMA, estão compilados na Tabela 5. A diminuição de ν para maiores teores de **C₄MImCl** confirma as observações realizadas sobre a queda do módulo de armazenamento à temperatura ambiente nas análises de DSC para estas composições. Exceto para a composição com 4,0 phr de **C₄MImCl**, onde o excesso de LI apresentou um efeito plastificante, não houve mudanças significativas na T_g da resina, mostrado na Figura 39.

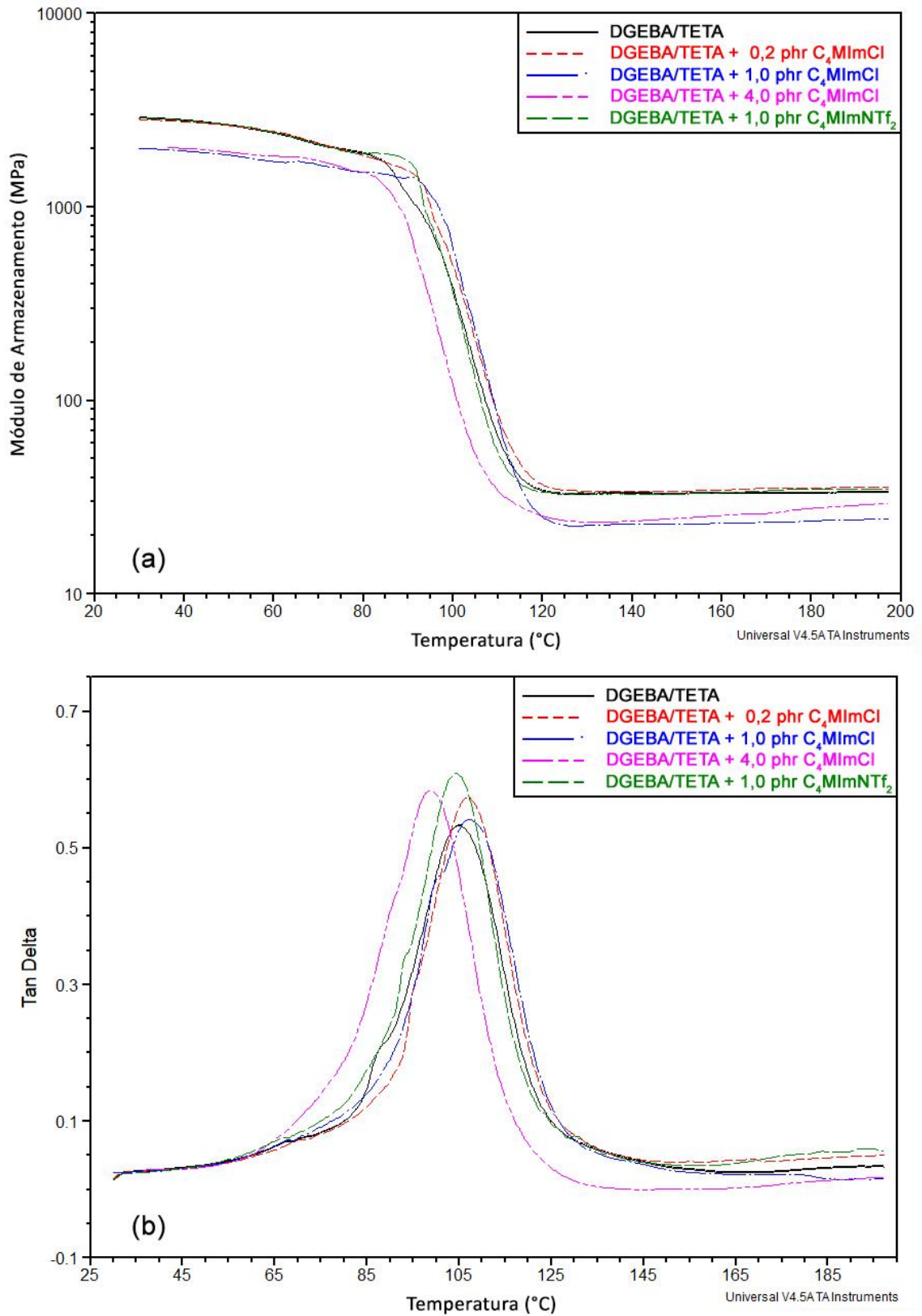


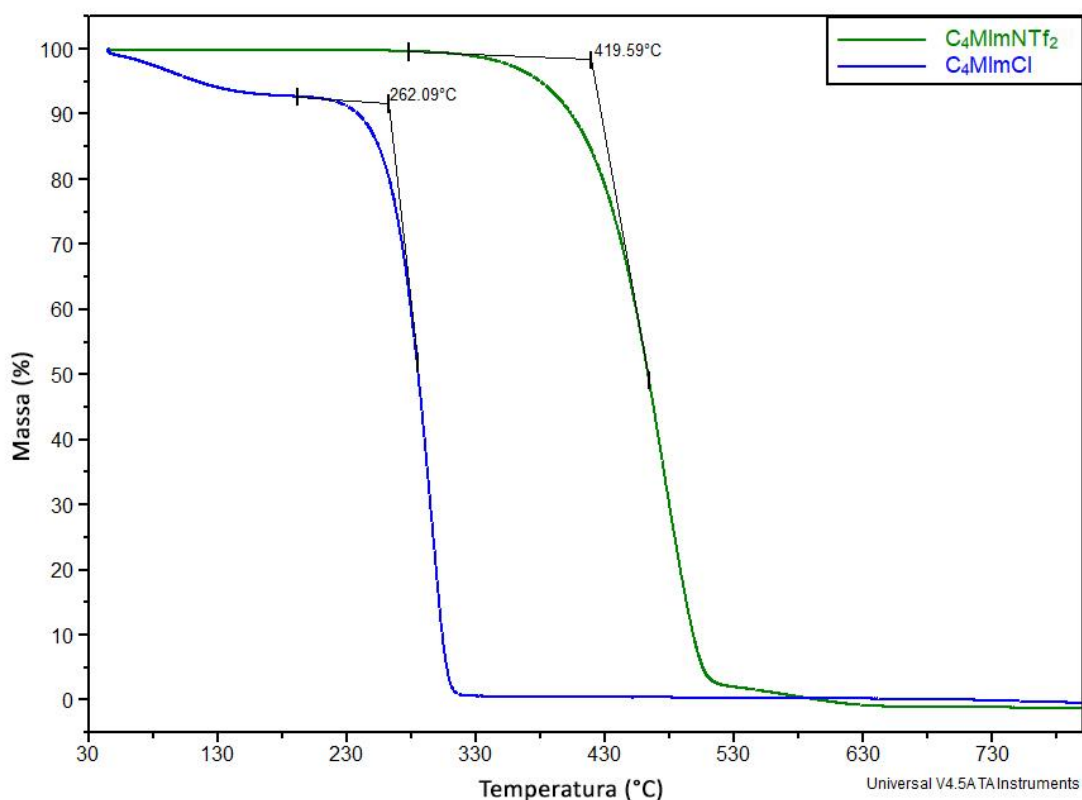
Figura 39 - Módulo de armazenamento (a) e $\text{Tan } \delta$ (b) da resina DGEBA/TETA; contendo diferentes teores de C_4MImCl ; contendo 1,0 phr de $\text{C}_4\text{MImNTf}_2$.

Tabela 5 - T_g , módulo de armazenamento e densidade de ligações cruzadas obtidos por DMA.

Composição	T_g (°C)	E' (MPa)	$\nu \times 10^{-3}$ (mol/cm ³)
DGEBA/TETA	104,9	2889	3,24
C ₄ MImCl 0,2 phr	106,8	2840	3,32
C ₄ MImCl 1,0 phr	107,1	2005	2,23
C ₄ MImCl 4,0 phr	98,6	2026	2,35
C ₄ MImNTf ₂ 1,0 phr	104,2	2906	3,09

A maior densidade de reticulação obtida com **C₄MImNTf₂** comparada com a composição contendo **C₄MImCl** de mesmo teor pode ser explicada pela menor reatividade do primeiro LI e, portanto, sua menor capacidade em eliminar anéis oxiranos, mesmo que ainda consiga retardar as reações DGEBA/TETA pelo mecanismo de formação de ligações de hidrogênio.

A maior reatividade do **C₄MImCl**, como anteriormente mencionado, pode ser medida qualitativamente, de acordo com Mąka *et al.* (2012), pela menor temperatura de degradação na análise termogravimétrica. É possível se observar nos termogramas apresentados na Figura 40, realizados sobre os líquidos iônicos **C₄MImCl** e **C₄MImNTf₂** puros, que o LI **C₄MImCl** se decompõe a uma temperatura menor que o **C₄MImNTf₂**. Isto pode explicar o fato de a adição de 1,0 phr do LI **C₄MImNTf₂**, comparado à mistura com o mesmo teor de **C₄MImCl**, ter resultado em maior redução na energia total de reação, fato verificado nas análises de DSC da Tabela 4. Ainda, um mesmo teor em phr entre estes LI representa uma grande diferença em termos de número de centros reativos, pois o **C₄MImNTf₂** possui um ânion de maior massa. A diferença em termos de concentração molar dos dois LI é de mais de 100%, como pode ser observado na Tabela 2.

Figura 40 - TGA dos LI C₄MImCl e C₄MImNTf₂.

5.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

O espectro de RMN da Figura 41 confirma a formação de ligações de hidrogênio entre o **C₄MImCl** e o TETA, tornando o agente de cura menos reativo. O **C₄MImCl** na presença de TETA (picos em vermelho) apresenta picos de ressonância dos hidrogênios ligados ao anel imidazólico deslocados (C2-H, C4-H e C5-H). O hidrogênio mais ácido do anel imidazólico (C2-H) apresentou o maior deslocamento de pico, de 9,57 para 9,46 ppm. Assim, é razoável dizer que a força da ligação de hidrogênio é dependente do tipo de líquido iônico.

A maior acidez do próton ligado ao carbono C2 do **C₄MImCl**, comparado ao **C₄MImNTf₂**, implica numa ligação de hidrogênio de maior intensidade, o que pode explicar a menor densidade de ligações cruzadas nas composições com 1,0 phr e 4,0 phr de **C₄MImCl**, apesar de sua maior reatividade, como visto na Figura 40.

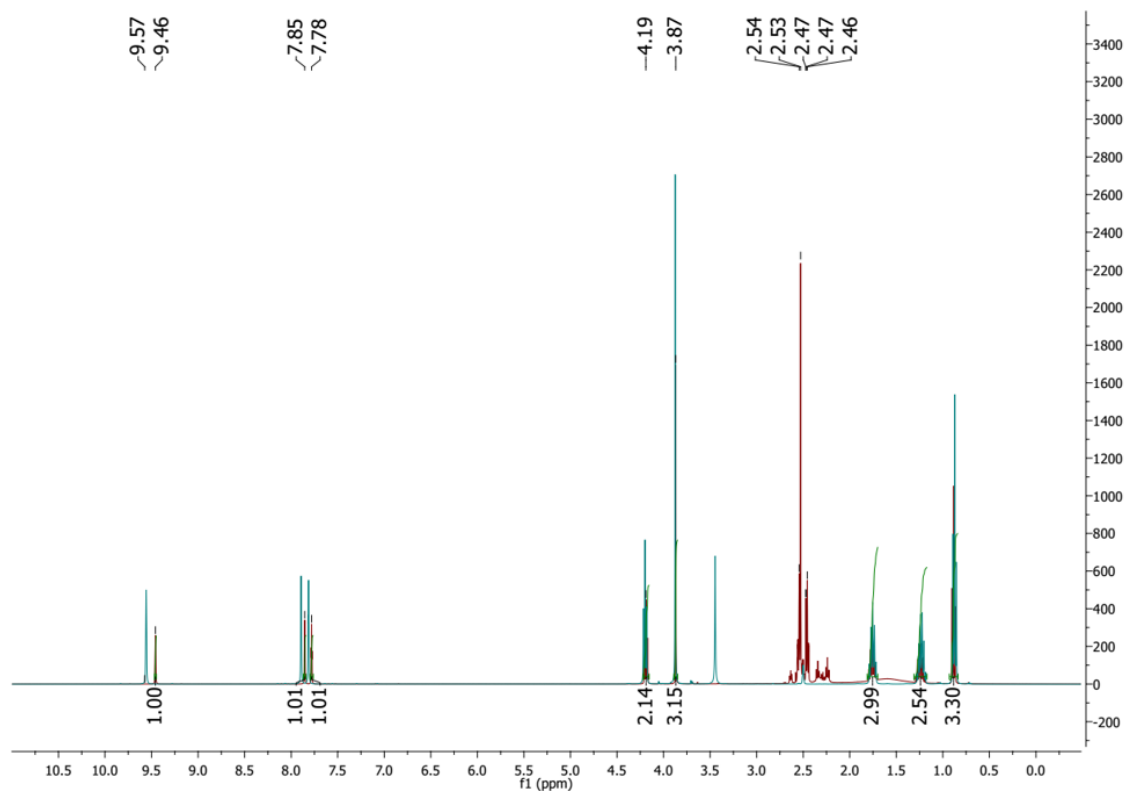


Figura 41 - Espectro de RMN de ^1H do C_4MImCl (verde) e da mistura $\text{C}_4\text{MImCl} + \text{TETA}$ (vermelho).

5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os resultados de resistência e módulo em tração, resistência e módulo em flexão, e resistência ao impacto são mostrados na Tabela 6. Embora seja possível notar uma tendência de aumento na resistência ao impacto Izod sem entalhe com a adição de 0,2 e 1,0 phr de **C_4MImCl** , a diferença não é estatisticamente significativa (ANOVA $p > 0,05$) devido à alta dispersão dos resultados, característica dos materiais frágeis sob impacto. Ensaio de impacto Izod com entalhe haviam sido realizados anteriormente, com uma dispersão igualmente alta comparada aos valores extremamente baixos de resistência ao impacto para todas as composições.

Módulos em tração e flexão também não apresentaram diferença significativa. Entretanto, 0,2 phr de **C_4MImCl** trouxe um aumento na resistência à flexão, enquanto 1,0 phr do mesmo LI resultou em um aumento de $\approx 8,2\%$ no limite de resistência à tração. Melhorias no limite de resistência em tração também foram observadas por Soares *et al.* (2015) com o LI iodeto de N,N'-dioctadecilimidazólio em teores até 5,0 phr.

Tabela 6 - Propriedades em tração, flexão, e de impacto das resinas DGEBA/TETA com diferentes teores de C_4MImCl e 1,0 phr de $C_4MImNTf_2$.

COMPOSIÇÃO	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo em flexão (MPa)	Impacto Izod sem entalhe (kJ/m ²)
ANOVA p	0,010	0,135	0,028	0,134	0,126
DGEBA/TETA	64,37 ± 1,27 BC	1045 ± 97,9 AB	112,49 ± 2,54 A	2858 ± 70 AB	26,50 ± 5,95 A
C_4MImCl 0,2 phr	61,38 ± 2,37 AB	1000 ± 25,8 A	119,70 ± 7,79 B	2677 ± 71 A	37,28 ± 7,83 B
C_4MImCl 1,0 phr	69,66 ± 1,36 C	1140 ± 12,8 B	112,48 ± 4,20 A	2859 ± 176 B	37,15 ± 10,83 B
C_4MImCl 4,0 phr	61,30 ± 9,14 AB	1014 ± 107,8 A	107,84 ± 3,75 A	2856 ± 193 B	27,91 ± 8,81 AB
$C_4MImNTf_2$ 1,0 phr	56,51 ± 6,13 A	914 ± 56,9 A	115,37 ± 1,19 AB	2923 ± 80 B	29,67 ± 3,95 AB

Obs: A mesma letra entre grupos de uma propriedade indica que não há diferença significativa. ANOVA: Análise de variância de um fator. Nível de significância $p < 0,05$

A Figura 42 mostra curvas representativas de tensão x deformação para ensaios de tração de composições de DGEBA/TETA pura e contendo C_4MImCl e $C_4MImNTf_2$. É possível verificar um aumento no limite de resistência e uma diminuição na deformação na ruptura para maiores teores de C_4MImCl . Esta redução na deformação na ruptura pode ser justificada pelo aumento na rigidez do material, em oposição à redução na densidade de ligações cruzadas. Ao propiciar cadeias maiores entre as ligações cruzadas, a presença de LI intensifica as forças coesivas secundárias entre as cadeias, como ligações de hidrogênio e interações dipolares (SHERMAN *et al.*, 2008).

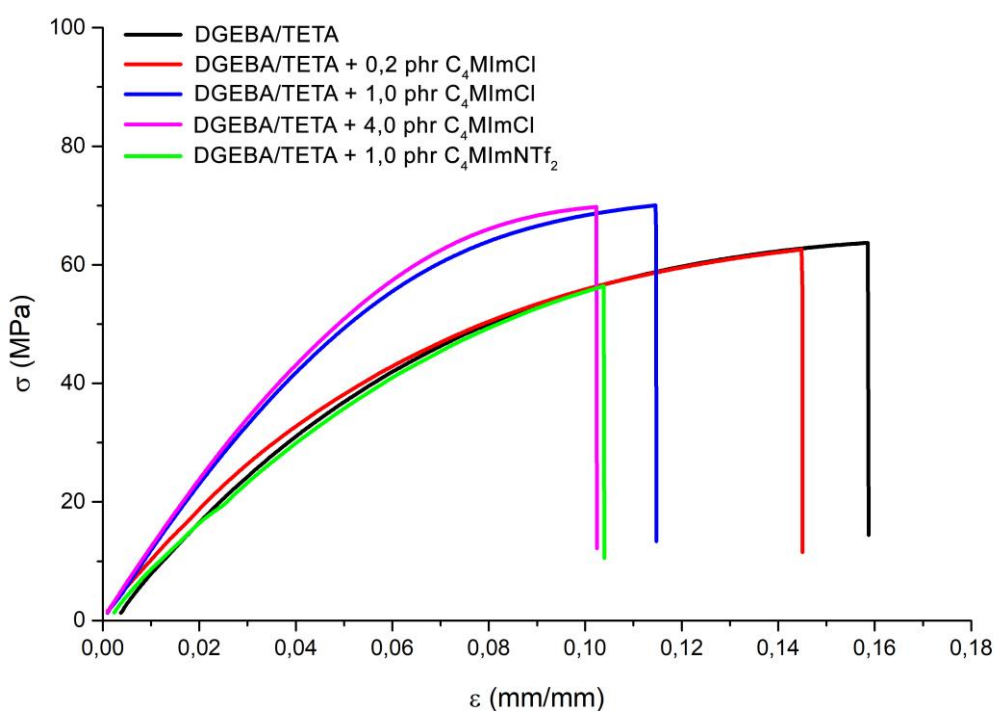


Figura 42 - Curvas representativas de tensão x deformação para ensaios de tração de composições de DGEBA/TETA sem ou com LI.

A Figura 43 mostra os resultados de K_{IC} e G_{IC} , e os compara com os obtidos para a densidade de ligações cruzadas, calculados por DMA. É possível identificar uma relação inversa entre as propriedades de tenacidade à fratura e ν . Além disto, existe uma correlação estatisticamente significativa de aumento no fator de intensidade de tensões com o aumento do teor de **C₄MImCl**, até 1,0 phr. Há um aumento significativo de 25,4% no K_{IC} , de 1,10 para 1,38 MPa.m^{-1/2} em relação à resina pura, e um aumento de 37,6% no G_{IC} , de 0,532 para 0,732 kJ/m², embora este aumento para o G_{IC} não seja apoiado por significância estatística (p levemente superior a 0,05) devido à maior dispersão dos resultados.

Os resultados de K_{IC} e G_{IC} para todos os LI utilizados neste trabalho, em um teor de 1,0 phr, distribuídos por tipo de cátion, são mostrados na Figura 44. De forma geral, os LI de ânion Cl⁻ obtiveram os melhores resultados e, entre eles, o **C₄MImCl** para K_{IC} e o **C₁₀MImCl** para G_{IC} , indicando uma tendência de LI de menor cadeia *N*-alquila no cátion aumentarem a tenacidade à fratura, e isto pode ser verificado também pelos bons resultados obtidos com o LI **C₄MImNTf₂** em comparação aos outros LI avaliados, que resultaram em materiais de propriedade muito próxima à da resina sem o aditivo.

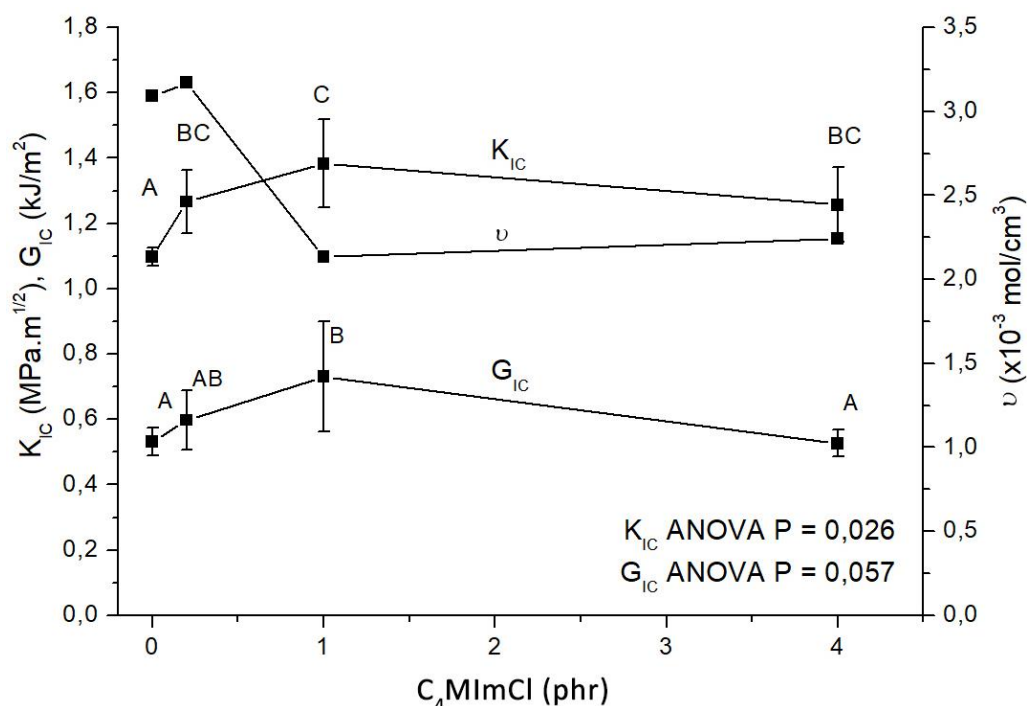


Figura 43 - Resultados de K_{IC} e G_{IC} e de densidade de ligações cruzadas para diferentes teores de C_4MImCl .

É importante observar que os resultados apresentados na Figura 44 podem variar com o uso de outros teores para cada LI, sendo que cada um dos LI provavelmente possui um teor ótimo diferente. Entretanto, isto não significa que os outros LI em mesma concentração molar resultariam em um material igualmente tenaz, uma vez que o HO_2CC_1MImCl , com quase a mesma concentração molar de C_4MImCl , resultou em perda de K_{IC} com relação à resina pura. Além disto, ambos LI que contêm ácidos carboxílicos na cadeia catiônica, HO_2CC_1MImCl e $(HO_2CC_1)_2ImCl$, apresentaram baixo desempenho em tenacidade à fratura.

Nas composições onde foram adicionados os LI HO_2CC_1MImCl e $(HO_2CC_1)_2ImCl$ foi observada a formação de aglomerados durante a adição do agente de cura, mesmo após o LI já ter sido solubilizado na resina. Esta ocorrência pode ser atribuída a uma aceleração das reações de cura da resina com a presença deste LI, ou pela reação entre o LI e o agente de cura, TETA. Além disto, nestas duas composições foi observada uma exudação após a cura e uma aparência opaca, indicando uma cura heterogênea do material.

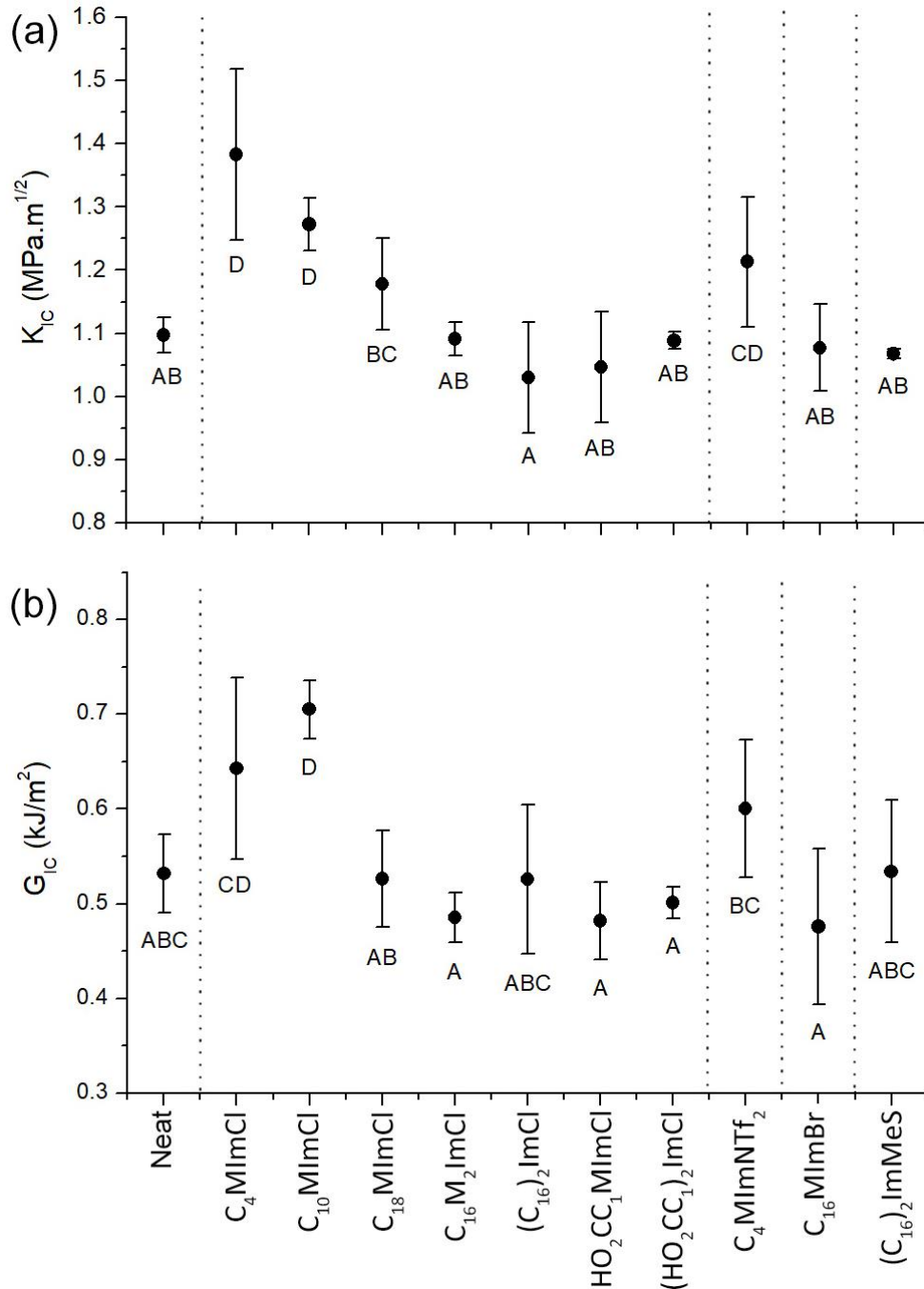


Figura 44 - (a) K_{IC} e (b) G_{IC} para epóxi com os diferentes LI a um teor de 1,0 phr.

5.5 MORFOLOGIA DA FRATURA

As superfícies de fratura dos corpos de prova entalhados (SENB), provenientes dos ensaios de tenacidade à fratura, foram analisados por microscopia ótica. A Figura 45 mostra micrografias para a resina pura apenas, pois não foi possível visualizar diferenças significativas entre as composições. Entretanto, foi possível observar que as superfícies apresentaram uma aparência similar àquelas descritas por Cantwell *et al.* (1988) (Figura 8) e

por Wu *et al.* (2019). Três regiões diferentes foram identificadas a partir do ponto de início da fratura (marcado com um círculo tracejado vermelho na Figura 45), que são:

- (i) uma região de aparência lisa, pequena, ao redor do ponto de início de falha (Figura 45(b));
- (ii) uma região levemente rugosa, formada por fileiras de marcas aciculares, visualizadas na micrografia da Figura 45(c), realizada no interior do círculo tracejado azul da Figura 45(a); e
- (iii) uma região de aparência lisa, suave, mas geralmente com desvios na direção de propagação da trinca, como mostrado na parte inferior da Figura 45(a).

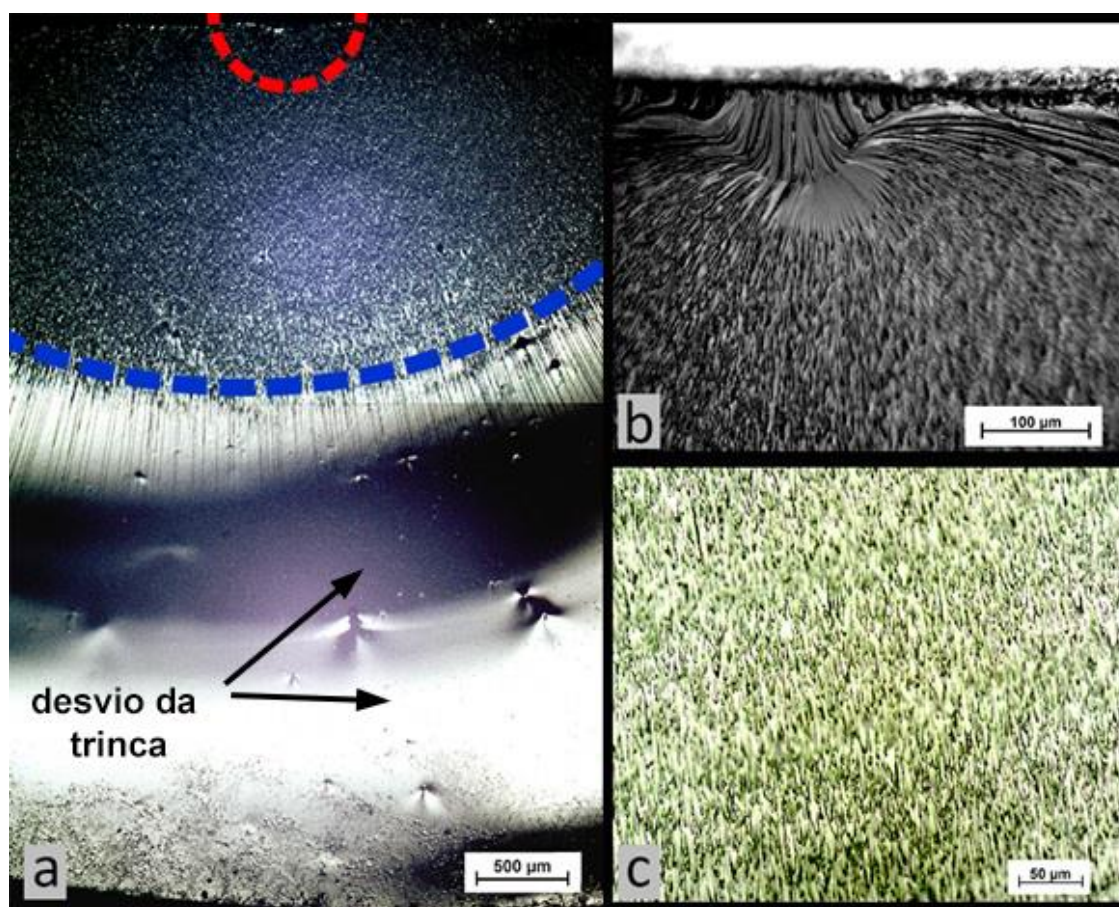


Figura 45 - Microscopia ótica da região de fratura de um CP SENB de uma resina pura.

A Figura 46 mostra micrografias eletrônicas de MEV das regiões de início de fratura a partir dos corpos de prova da resina pura; com 1,0 phr de **C₄MImCl**; 4,0 phr de **C₄MImCl** e 1,0 phr de **HO₂CC₁MImCl**, ensaiados em flexão em três pontos com entalhe pelo método SENB. Em todas as amostras observa-se uma zona plasticamente deformada (ZPD), com microtrincas de ambos os lados (acima e abaixo da região de início de falha) que formam linhas que apontam para a região de início da fratura. Observa-se para a composição com

C₄MImCl uma ZPD mais larga, que possivelmente absorveu mais energia de deformação que a resina pura.

A composição com 4,0 phr de **C₄MImCl** apresentou uma ZPD com maior deformação plástica, apresentando microtrincas laterais maiores e mais profundas. Para a composição contendo 1,0 phr do mesmo LI é possível observar a presença de micro porosidades ao redor da ZPD.

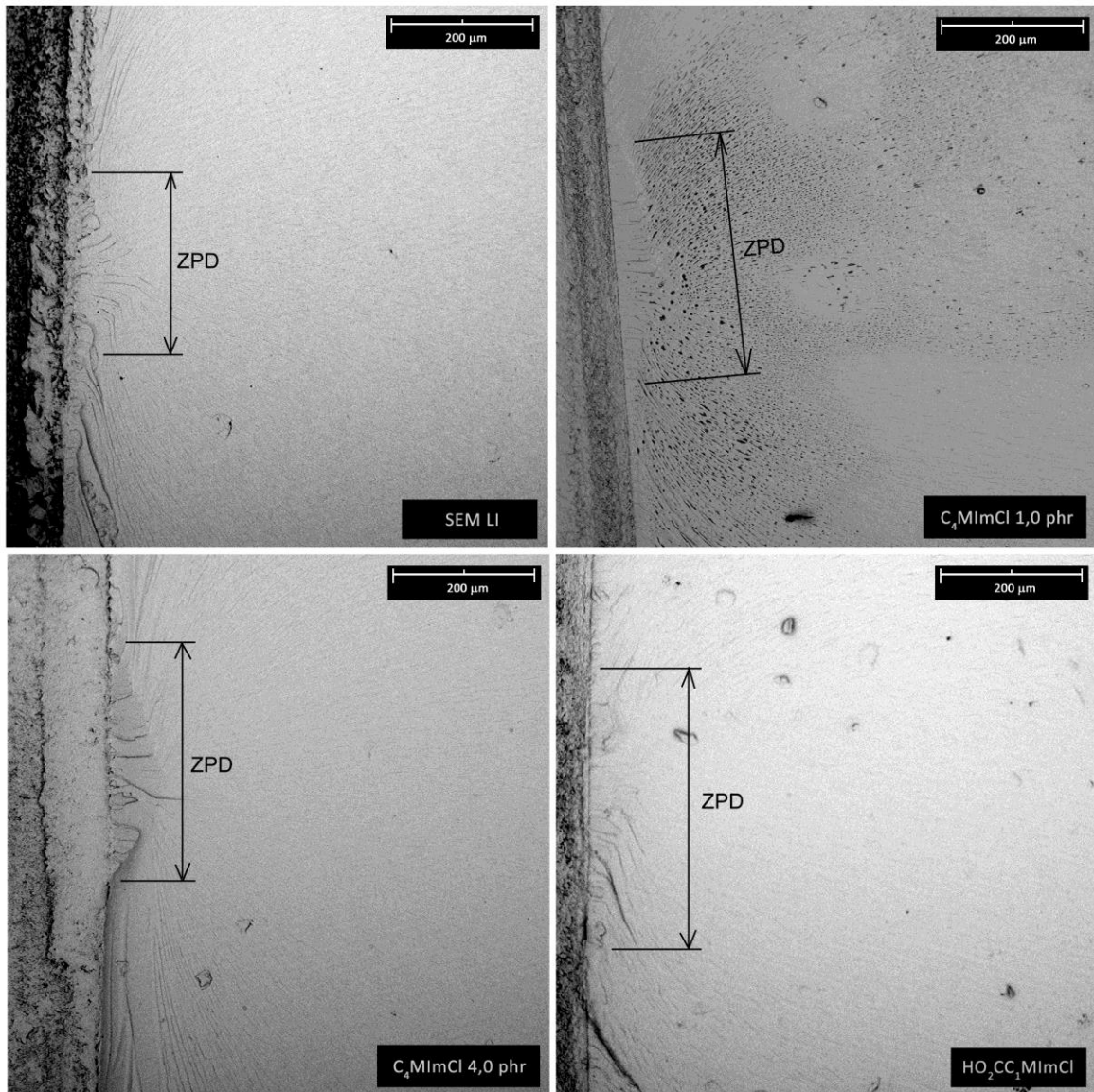


Figura 46 - MEV da região de início de fratura para a resina sem LI; com 1,0 e 4,0 phr de C₄MImCl; e com 1,0 phr de HO₂CC₁MImCl, com destaque para a zona plasticamente deformada (ZPD).

Na micrografia da composição com **HO₂CC₁MImCl**, observa-se uma ZPD maior, o que poderia resultar em maior tenacidade à fratura para esta composição. Entretanto, a cura não homogênea desta composição, resultando em um material com precipitados de diferente

composição, resultou em queda na tenacidade. Os pontos escuros maiores que se apresentam nesta composição podem ser devido à presença de micro bolhas ou à formação do precipitado.

A Figura 47 mostra uma região ampliada, próxima da região de início de fratura, da micrografia da composição contendo 1,0 phr de **C₄MImCl**. Para esta composição, a deformação plástica causada pela fratura parece ter causado um coalescimento de micro porosidades no início da região ii (região interna ao círculo azul na Figura 45(a)) de fratura, onde há aparecimento de linhas aciculares. Este efeito de coalescimento de micro porosidades pode explicar os melhores resultados de tenacidade à fratura para esta composição.

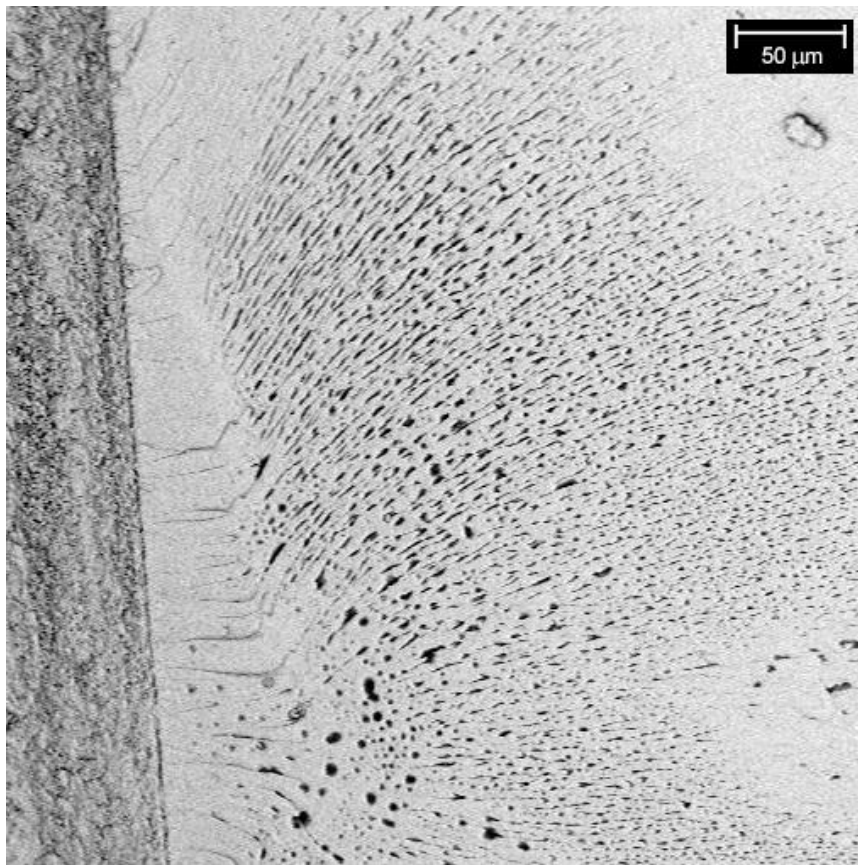


Figura 47 - Micro porosidades ao redor da região de início de fratura para a composição DGEBA/TETA com 1,0 phr de C₄MImCl.

5.6 ANÁLISES DE PROPRIEDADES TEMPO-DEPENDENTES

A Tabela 7 mostra os resultados de tração e flexão 4PB quase-estáticos para uma composição epoxídica pura curada à temperatura ambiente. Os resultados de flexão em modo 3PB para a mesma composição podem ser visualizados na Tabela 6, e são comparáveis a

resultados obtidos anteriormente na literatura (GARCIA et al., 2007). Estes resultados foram utilizados para o cálculo dos níveis de tensões utilizados nos ensaios de fluência.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios quase-estáticos da composição de resina epoxídica sem LI.

	Tração			Flexão 4PB		
	Resistência (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)	Resistência (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo em flexão (GPa)
Média	65,0	2,9	2,94	101,2	4,7	2,20
Desv. pad.	3,9	1,3	0,19	1,6	0,8	0,04

Para todas análises de propriedades tempo-dependentes foram produzidas composições com o LI **C₄MImCl**, escolhido por ter obtido melhores resultados para tenacidade à fratura. Na Figura 48(a), pode-se observar as curvas de módulo de armazenamento obtidas a partir de análises DMA sobre as composições epoxídicas com e sem LI, curadas a temperaturas diferentes, e a Figura 48(b) apresenta as curvas de tan delta para as mesmas composições. Nesta figura e nos resultados subsequentes, N30, N40 e N60 se referem à resina pura (*neat*) curada respectivamente a 30, 40 ou 60 °C, e LI30, LI40 e LI60 se referem às composições contendo 1,0 phr do líquido iônico, curadas nas mesmas temperaturas.

Como ν é diretamente proporcional ao módulo de armazenamento no estado borrachoso, é possível se identificar as composições com maior ν observando a vista ampliada na Figura 48(a), onde são exibidos os módulos de armazenamento na faixa de 130 a 180 °C. A composição LI30 apresentou um maior E' à temperatura ambiente, e ao mesmo tempo um módulo menor que N60 e LI60 no estado borrachoso. Isto indica que o módulo de LI30 à temperatura ambiente não está apenas relacionado à densidade de ligações cruzadas, mas que há efeitos relacionados à T_g . Nas curvas de tan delta da Figura 48(b) se verifica que as composições sem LI apresentaram dissipação de energia superior às composições com LI, mas não houveram mudanças consideráveis na T_g das resinas.

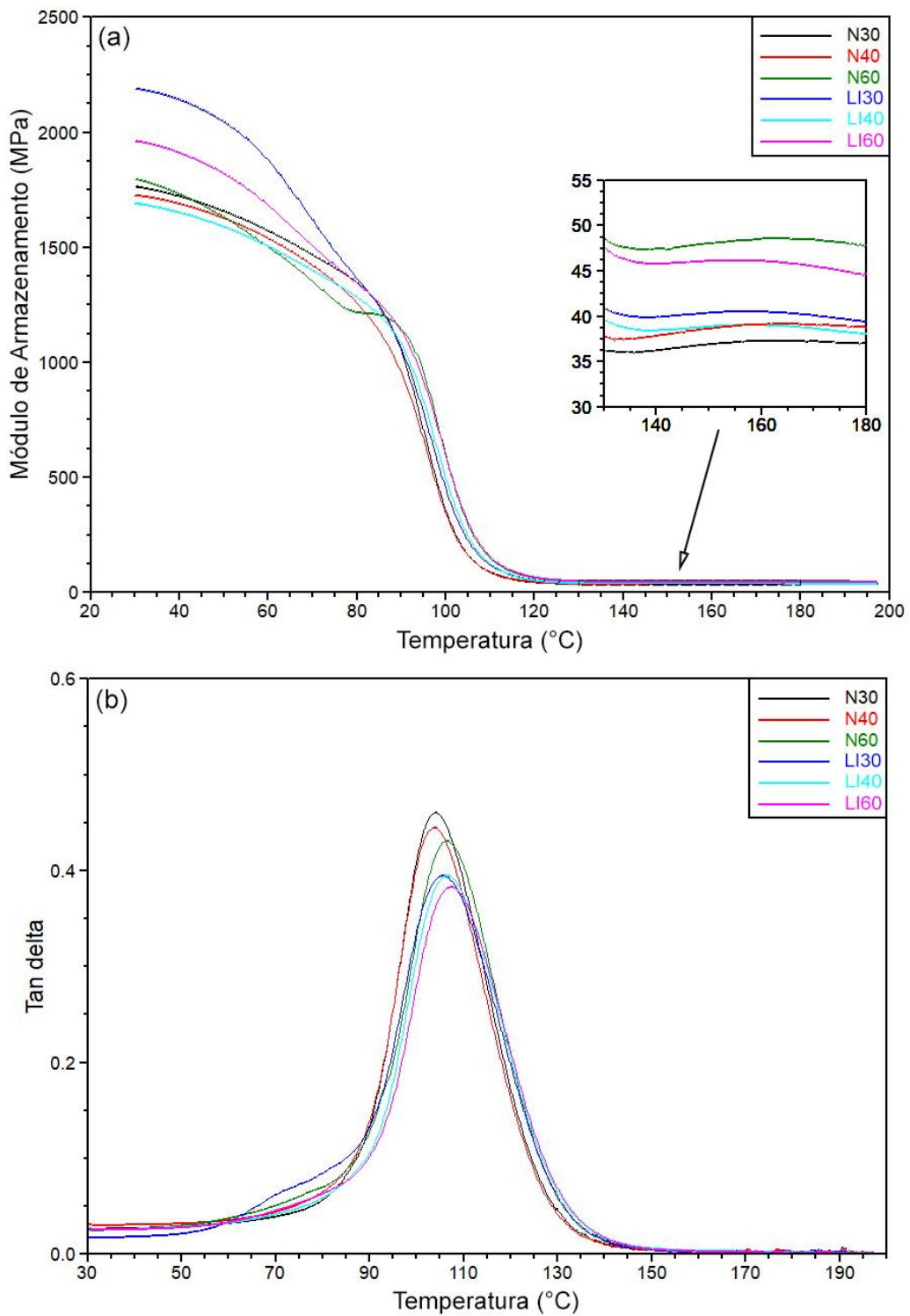


Figura 48 - Módulo de armazenamento (a) e Tan delta (b) das composições epoxídicas com e sem LI, curadas em diferentes temperaturas.

A Tabela 8 apresenta os resultados de ν calculados, e observa-se a maior ν para as composições curadas a 60 °C, sem ou com LI. Nota-se também que não houve diminuição na

densidade de ligações cruzadas com a adição de LI para estas composições, diferente do que foi observado para as composições anteriores, com 1,0 e 4,0 phr à temperatura ambiente.

Tabela 8 - Módulo de armazenamento (E'), T_g e módulo de armazenamento no estado borrachoso (E_R'), e densidade de ligações cruzadas (ν) calculada.

Composição	E' a 30 °C (MPa)	T_g (°C)	E_R' (MPa)	ν ($\times 10^{-3}$ mol/cm ³)
N30	1763	104,3	37,09	3,94
N40	1725	103,7	38,82	4,13
N60	1796	106,2	48,34	5,11
LI30	2189	105,2	40,50	4,29
LI40	1692	106,5	39,00	4,12
LI60	1961	107,4	46,14	4,86

A Figura 49 apresenta os resultados dos ensaios de fluência/recuperação para resina epoxídica pura e com 1,0 phr de **C₄MImCl**, curadas a 30, 40 e 60 °C. As curvas mostram os quatro ciclos de carregamento para cada nível de carga aplicada, de 0,3; 0,4 e 0,5 LR. Observa-se, em geral, que a ϵ_{VE} da resina pura diminui com o aumento da temperatura de cura, provavelmente devido ao aumento na densidade de ligações cruzadas (vide Tabela 8). A composição com 1,0 phr de **C₄MImCl** curada a 60 °C apresentou, entretanto, uma maior viscoelasticidade.

Venditti e Gillham observaram que, em altas taxas de conversão, a densidade da resina DGEBA curada com um agente de cura de base amina passa por um ponto de máximo, para em seguida voltar a reduzir, num comportamento que o autor chama de anômalo. Assim, pode-se supor que a maior densidade de ligações cruzadas obtida pela resina curada à temperatura superior, em presença do LI, acaba por reduzir a densidade (ou aumentar o volume livre) do material, o que permite maior movimentação e translação atômica (VENDITTI; GILLHAM, 1995). Li e Strachan, em um estudo envolvendo simulação de dinâmica molecular, observaram o mesmo fenômeno, ou seja, durante a cura da resina, apesar de o material sofrer retração, o volume livre entre as moléculas reticuladas, ramificações e eventuais moléculas livres, aumenta (LI; STRACHAN, 2016).

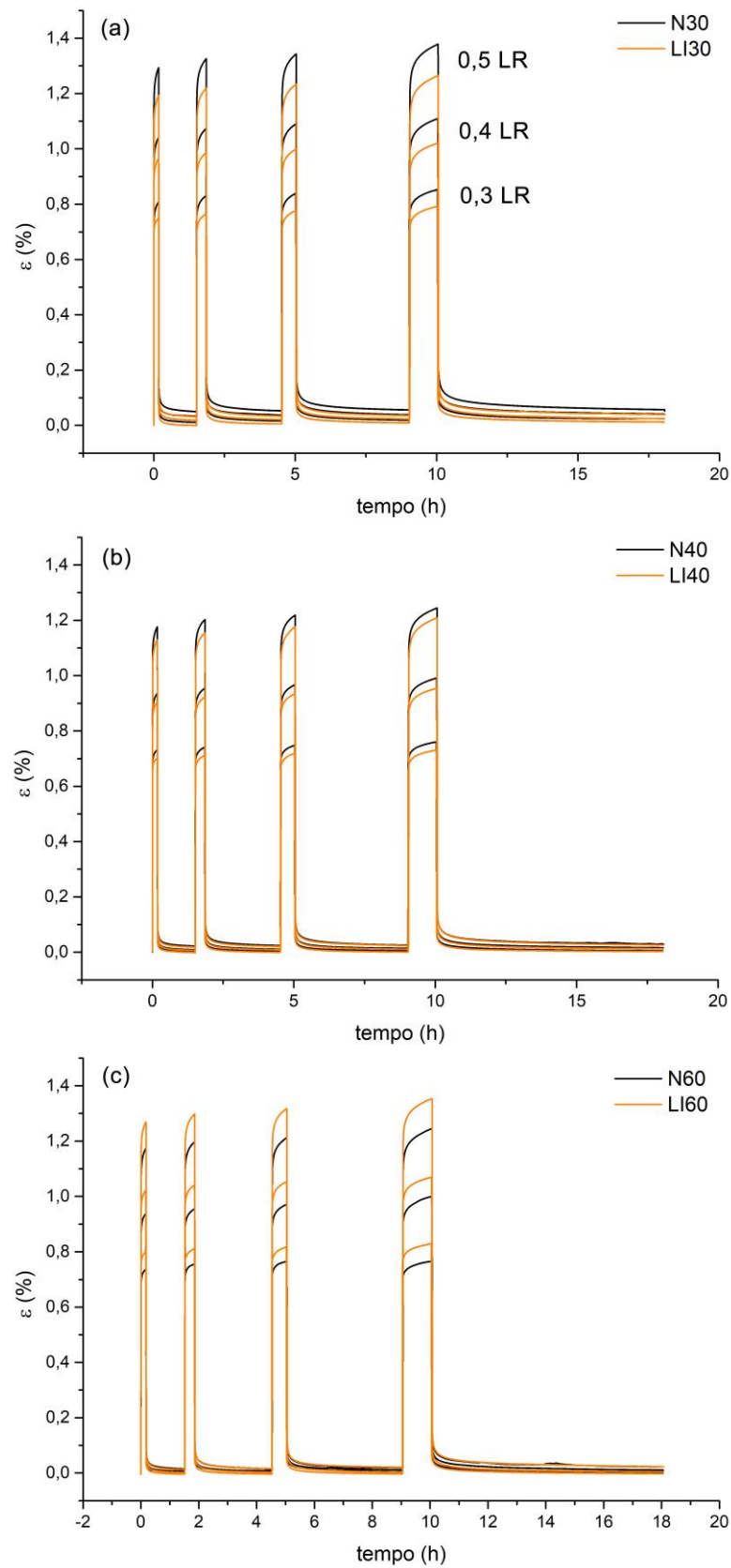


Figura 49 - Curvas de fluência/recuperação de composições de resina epoxídica pura ou contendo LI, curadas a 30 °C (a), 40 °C (b) e 60 °C (c).

É possível verificar que a diferença nas deformações das composições curadas a 60 °C se deve a diferenças na deformação viscoelástica, pois possuem a mesma deformação permanente após a recuperação viscoelástica do ciclo de fluência e recuperação sob 0,5 LR (Figura 50).

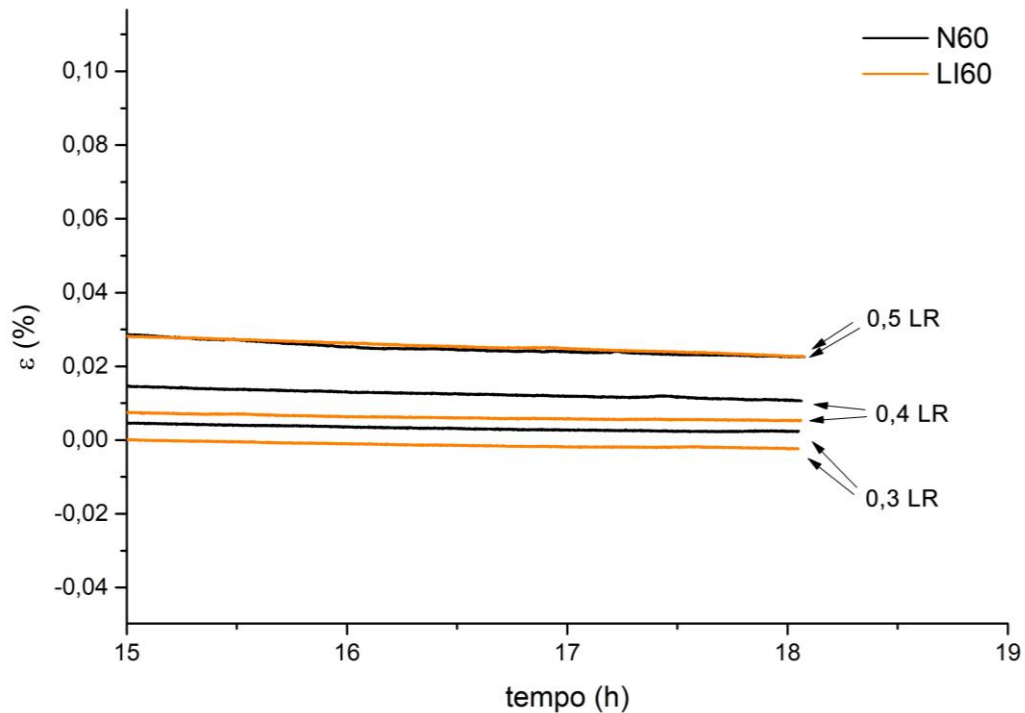


Figura 50 - Últimas horas dos ensaios de fluência para LI60 e N60 curadas a 60 °C.

A Figura 51 apresenta os dados de deformação viscoplástica obtidos a partir do fim dos períodos de recuperação viscoelástica nos ciclos de carregamento para a maior tensão aplicada (30 MPa). Essa figura mostra também as respectivas curvas de ajuste produzidas a partir dos cálculos dos coeficientes M , m e C_{VP} da Equação (3.24). Pode-se verificar a diminuição da deformação viscoplástica com o aumento da temperatura de cura da resina, independentemente da presença de LI. Ainda, comparando-se apenas as resinas curadas a 30 °C, percebe-se uma redução na ε_{VP} quando há a adição de 1,0 phr de LI, atribuída ao aumento na densidade de ligações cruzadas. Entretanto, todos os resultados de deformação viscoplástica apresentados são muito pequenos, sendo que a maior ε_{VP} medida, de 0,057%, é próxima da precisão do equipamento. Sendo assim, qualquer variação na deformação permanente após os ensaios pode ser considerada desprezível.

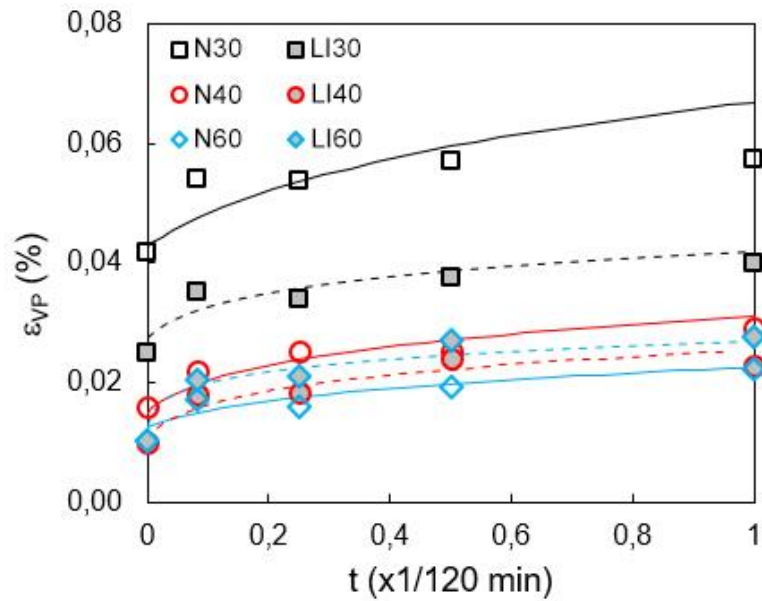


Figura 51 - Deformação viscoplástica na etapa de maior carga (30 MPa) do ensaio de fluência.

A Figura 52 mostra curvas de deformação viscoplástica obtidas a partir do ajuste dos resultados de ε_{VP} ao final das etapas de fluência por duas horas, para as tensões de 20, 25 e 30 MPa. Observa-se o aumento de ε_{VP} com o aumento da tensão aplicada, e a redução de ε_{VP} com o aumento da temperatura de cura e com a adição de LI, confirmando as observações anteriores.

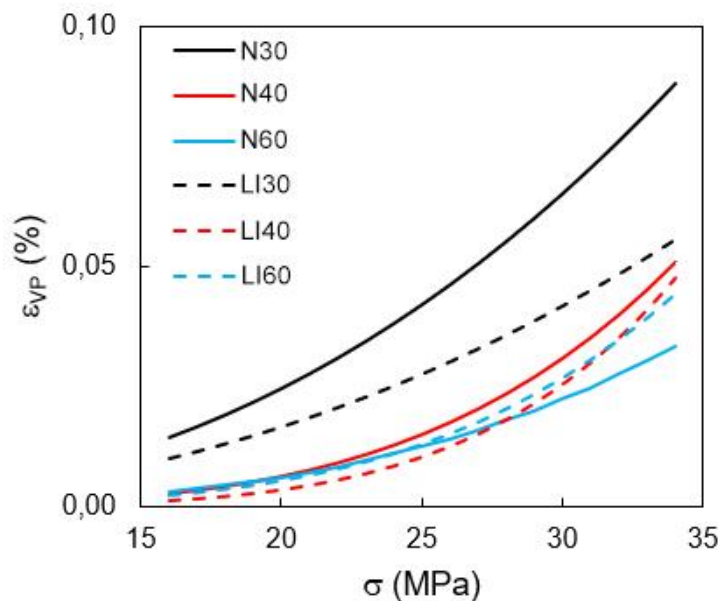


Figura 52 - Deformação viscoplástica ao longo de duas horas de carregamento em fluência.

Para verificar as porções viscoelástica e viscoplástica das deformações produzidas nos ensaios de fluência, valores de ponto máximo de deformação ao final do quarto ciclo da maior carga e valores de deformação ao final do último tempo de relaxação foram comparados. Considerou-se o valor de deformação viscoelástica, ε_{VE} , igual ao valor total de deformação, ε_T , descontada a deformação viscoplástica, ε_{VP} , como representado na Figura 23. Neste cálculo, não foi feita distinção entre deformação puramente elástica e viscoelástica. Estes valores são mostrados na Tabela 9.

Fica evidente a partir dos cálculos de densidade de ligações cruzadas e das medidas de deformações nos ensaios de fluência/recuperação, uma relação inversa bem definida entre ν e a deformação viscoplástica apresentada. As composições N60 e LI60, independentemente da composição, apresentaram as maiores densidade de ligações cruzadas e, ao mesmo tempo, as menores deformações viscoplásticas, indicando a importância da temperatura de cura para o controle das propriedades finais da resina. Ainda, as composições N30, N40 e LI40, que apresentaram as menores ν , resultaram em materiais com maior deformação viscoplástica.

Tabela 9 - Deformações viscoelástica e viscoplástica ao final dos ensaios de fluência/recuperação.

Composição	ε_T (%)	ε_{VP} (%)	ε_{VE} (%)
N30	1,379	0,057	1,322
N40	1,244	0,029	1,215
N60	1,245	0,023	1,223
LI30	1,265	0,040	1,226
LI40	1,209	0,026	1,183
LI60	1,354	0,023	1,331

ε_T : deformação total antes do último alívio de tensões de 0,5 LR; ε_{VP} : deformação viscoplástica medida ao final do último período de recuperação; ε_{VE} : deformação viscoelástica ($\varepsilon_{VE} = \varepsilon_T - \varepsilon_{VP}$).

A composição LI40 foi a que apresentou a menor densidade de ligações cruzadas entre as composições contendo LI, e, ao mesmo tempo, a menor deformação viscoelástica entre as composições. Estes resultados sugerem que a redução de ν não representa maiores deformações elásticas e plásticas em solicitações em longos períodos de tempo, sendo estas deformações dependentes de outros fatores, como forças secundárias de coesão (ex. ligações de hidrogênio).

As curvas mestre produzidas pelo método SSM dos ensaios em tração à temperatura ambiente e a 60 °C são mostradas na Figura 53. Observa-se uma deformação um pouco maior para a composição de resina epoxídica contendo **C₄MImCl** curada a 60 °C no ensaio à temperatura ambiente. Sugere-se que a diferença nas deformações para esta composição é devido a deformações viscoelásticas, não-permanentes, uma vez que maiores deformações foram observadas para esta composição nos ensaios de fluência/recuperação. Através dos ensaios SSM, mesmo desprezando a deformação elástica na mudança de cargas entre os patamares, não é possível separar o comportamento viscoelástico do viscoplástico.

Para polímeros termorrígidos, a deformação máxima deve ser limitada a valores entre 0,2 e 0,3% (PAPANICOLAOU; ZAOUTSOS, 2019). Em temperatura ambiente, tensões de tração de 25% LR provocam deformações desta magnitude entre 10³-10⁵ h, para qualquer composição. A 60 °C, a resina epoxídica, independente da composição, alcança a falha antes de 10⁴ h (Figura 53(b)).

Curvas mestre SSM em flexão 3PB, construídas para uma tensão de referência de 40% LR, são mostradas na Figura 54(a). As curvas apresentadas foram construídas em ensaios à temperatura ambiente. Para os ensaios realizados a 60 °C, todas as amostras romperam por excesso de deformação entre o segundo e o terceiro estágios de carga, impedindo que curvas mestre fossem construídas. Para a temperatura ambiente, entretanto, as deformações são menores e é possível verificar um crescimento maior na deformação durante o último patamar de carga. A composição contendo maior teor de LI apresentou maior deformação devido ao efeito plastificante do LI em excesso.

Os ensaios em fluência SSM 3PB realizados neste trabalho não encontram equivalente na literatura até o momento, e se mostraram, durante a realização deste estudo, de difícil realização e análise. Um excesso de deformação causa escorregamento dos corpos-de-prova sobre os suportes à medida em que a carga é aplicada, o que pode ser visualizado pela aparência serrilhada nos penúltimo e último patamares de carga.

Curvas SSM em flexão 4PB em 22, 40 e 60 °C são mostradas na Figura 54(b). Para evitar a falha precoce das amostras durante os ensaios de fluência em temperaturas maiores, como ocorreu com os ensaios em 3PB a 60 °C, uma tensão de referência de 10% LR foi utilizada. É possível observar maiores deformações para as composições contendo LI, o que está em acordo com a suposição de redução da densidade de ligações cruzadas.

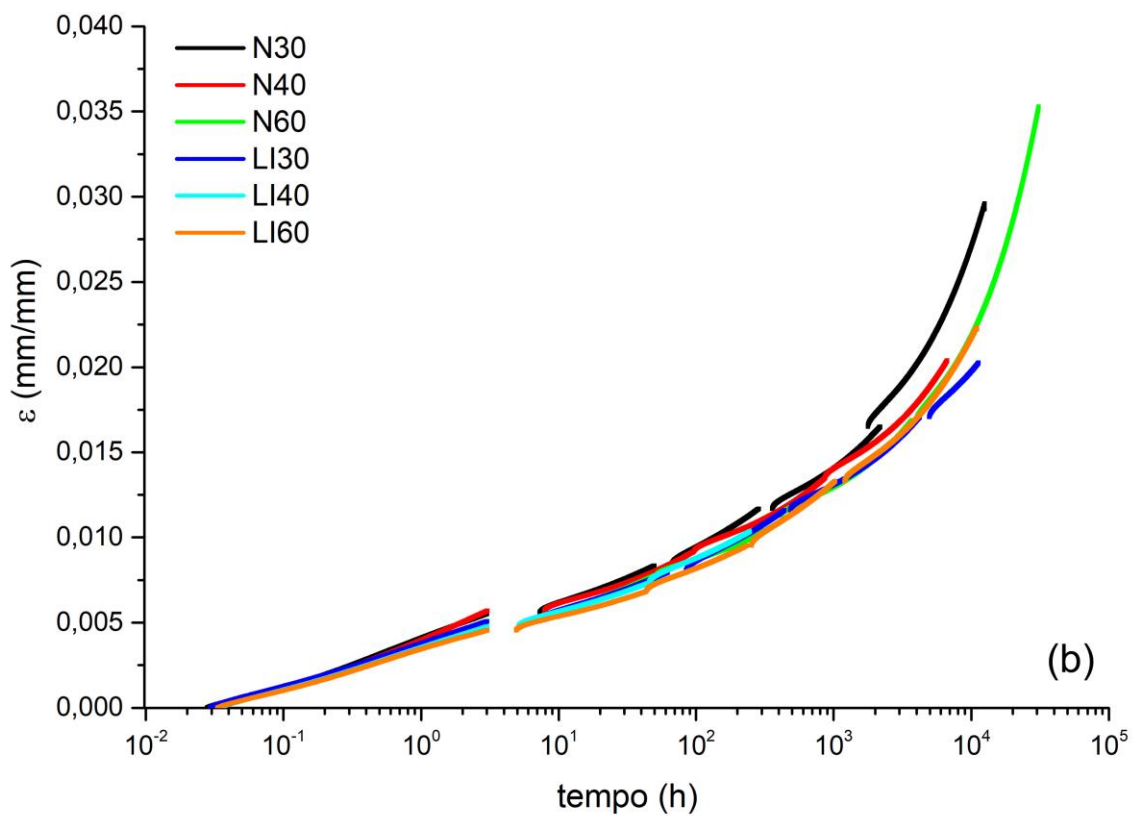
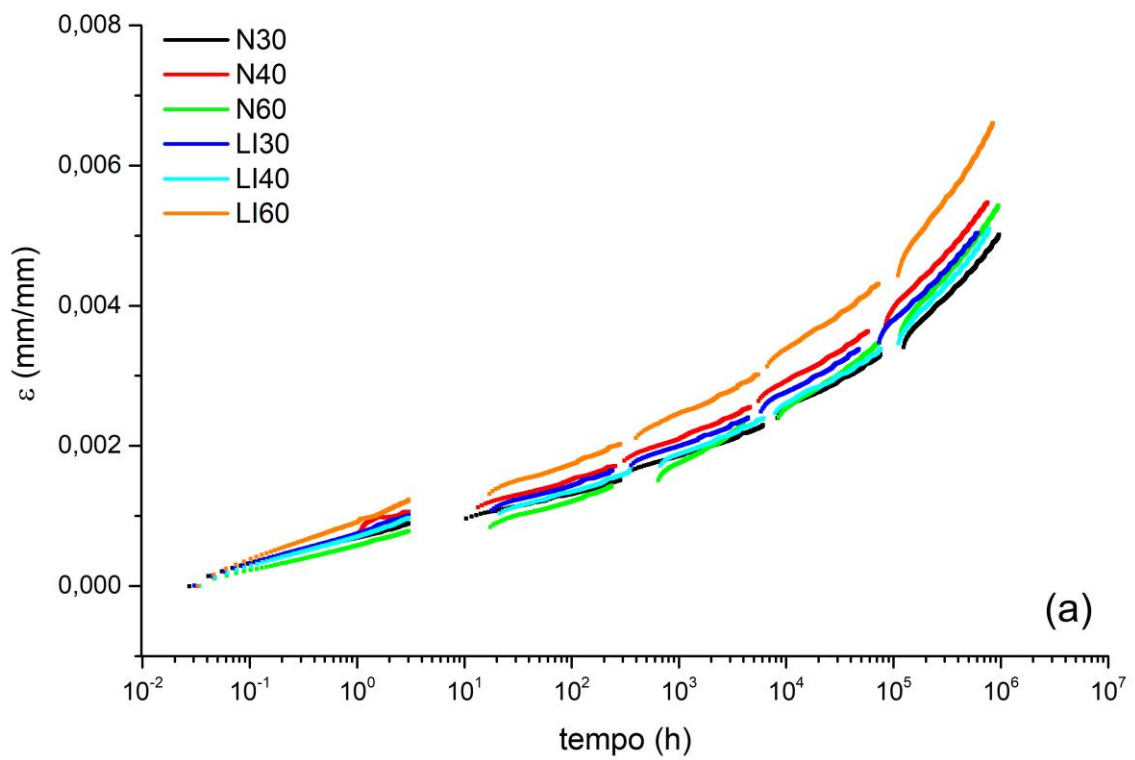


Figura 53 - Curvas de fluência SSM em tração, a 22 °C (a) e a 60 °C (b), para uma tensão de referência de 25% LR.

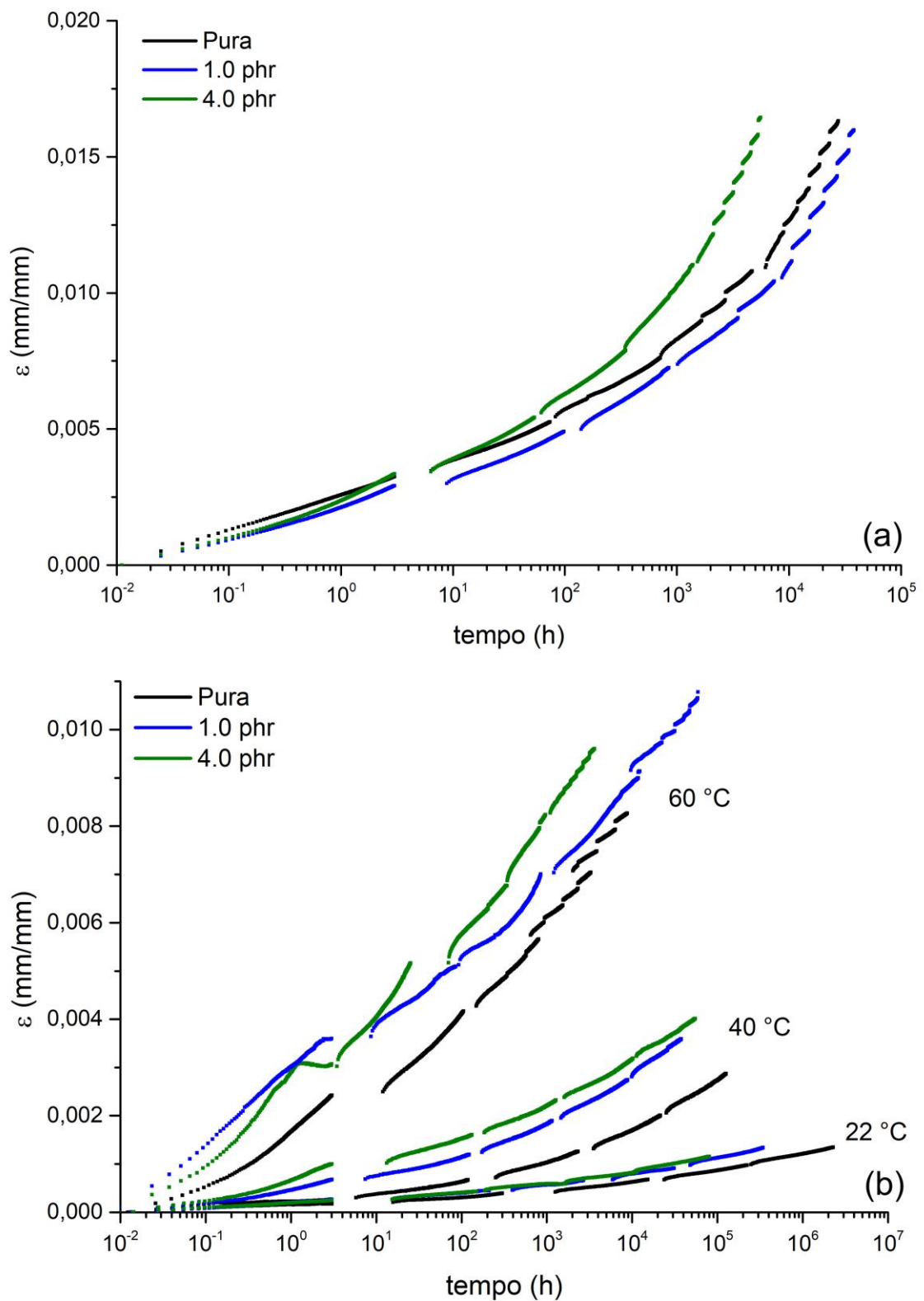


Figura 54 - Ensaio de fluência SSM em flexão 3PB (a) e flexão 4PB (b) para composições de resina epoxídica pura, com 1,0 phr de C_4MImCl e 4,0 phr de C_4MImCl .

Através dos estudos realizados neste trabalho, verifica-se que é possível produzir curvas mestre de fluência através de ensaios SSM em flexão para o estudo do comportamento de um material ou produto que será submetido a cargas em flexão durante sua vida útil. Entretanto, deve-se tomar o cuidado de observar que este tipo de carregamento gera um campo complexo de tensões no corpo de prova havendo ali componentes trativos e compressivos, gerando forças cisalhantes.

6 CONCLUSÕES

O uso potencial de líquidos iônicos imidazólicos como aditivos tenacificantes para a resina epoxídica constituída de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), em presença de um agente de cura convencional, a trietilenotetramina (TETA), foi avaliado neste estudo em termos da densidade de ligações cruzadas, e seus efeitos na tenacidade à fratura, bem como nas propriedades viscoelásticas no seu comportamento em fluência. Entre os LI testados, o **C₄MImCl** foi o que apresentou maior potencial como aditivo tenacificante. O referido LI tende a reduzir a reatividade de TETA quando a cura ocorre a uma temperatura próxima à ambiente pela formação de ligações de hidrogênio. Ao mesmo tempo, o LI participa das reações de cura por diferentes mecanismos, reduzindo a temperatura de início de cura, temperatura de maior taxa de cura e a energia total de reação entre DGEBA e TETA.

A maior estabilidade térmica do **C₄MImCl**, de acordo com as análises térmicas realizadas, em relação ao **C₄MImNTf₂**, pode explicar a diferença nos resultados obtidos por estes dois LI. A adição de pequenas quantidades de LI imidazólico de cadeia curta, especialmente de ânion cloreto, resultaram em uma resina com tenacidade à fratura superior. À medida em que aumenta o tamanho do radical n-alquila, menor é a tenacidade, e isso pode ser explicado pela menor relação de número de centros reativos por massa molar do LI. Com a adição de 1,0 phr de **C₄MImCl** foi possível aumentar a tenacidade à fratura da resina ao reduzir a densidade de ligações cruzadas, como proposto. Não houve perdas consideráveis em outras propriedades mecânicas com o aumento de K_{IC} , incluindo a T_g da resina. Pelo contrário, a adição de **C₄MImCl** resultou em um aumento no limite de resistência à tração.

A hipótese inicial de que ao diminuir a densidade de ligações cruzadas com o uso de LI é possível promover a melhoria da tenacidade à fratura foi confirmada para a composição curada à temperatura ambiente (≈ 20 °C). Porém, a adição de 1,0 phr de **C₄MImCl** não resultou em redução de densidade de ligações cruzadas quando as composições foram curadas a 30 °C ou acima (40 e 60 °C).

Nos estudos de fluência das composições curadas em diferentes temperaturas, destacou-se a composição de resina epoxídica contendo 1,0 phr de **C₄MImCl** curada a 60 °C, apresentando alta deformação total na fluência devido principalmente à maior deformação viscoelástica, mesmo sem redução na densidade de ligações cruzadas. Pelo contrário, um aumento em ν foi verificado para esta composição. A alta deformação viscoelástica exibida por esta composição nos ensaios de fluência/recuperação foi confirmada nos ensaios de fluência SSM em tração. A maior deformação viscoelástica observada para esta composição foi atribuída a um maior volume livre entre cadeias, o que possibilita a movimentação molecular.

Os ensaios SSM em flexão se apresentaram promissores para avaliar as propriedades de fluência de forma qualitativa, sendo possível observar maiores deformações para composições epoxídicas contendo LI em teores de 4,0 phr, comparado às composições sem LI e com 1,0 phr. Uma maior deformação para a composição com maior teor de LI é explicada pelo efeito plastificante do LI em excesso.

Os efeitos da presença de líquidos iônicos em composições de resina epoxídica se mostram complexos. Entretanto, os bons resultados aqui mostrados com relação à tenacidade à fratura e o efeito sobre o grau de reticulação do material sugerem a continuidade dos estudos do uso destas substâncias para o ajuste de propriedades físicas e mecânicas do material.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos para verificar teores ideais de agente de cura na resina quando em presença de líquido iônico como aditivo agente de cura, uma vez que este último pode atuar consumindo parte dos grupos oxiranos;
- Realizar ensaios de tenacidade à fratura em composições curadas em diferentes temperaturas;
- Fazer estudos de fluência por análise dinâmico-mecânica em composições de DGEBA/TETA + LI;
- Verificar propriedades de adesão entre resina e fibra para compósitos contendo líquidos iônicos e para compósitos onde a fibra foi tratada superficialmente com essas substâncias;
- Realizar estudos de modelamento molecular com as possíveis rotas reacionais entre DGEBA, TETA e LI;
- Realizar estudos de envelhecimento acelerado em resinas epoxídicas contendo líquidos iônicos.

8 REFERÊNCIAS

ADAK, N.C. *et al.* Effects of hydrazine reduced graphene oxide on the inter-laminar fracture toughness of woven carbon fiber/epoxy composite. **Composites Part B: Engineering**, v. 149, p. 22–30, 2018.

AHMED, M.A. *et al.* The overall effect of reactive rubber nanoparticles and nano clay on the mechanical properties of epoxy resin. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 8, n. 4, p. 549–561, 2015.

ALLEN, D.J.; ISHIDA, H. Physical and mechanical properties of flexible polybenzoxazine resins: Effect of aliphatic diamine chain length. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 5, p. 2798–2809, 2006.

ASKELAND, D.R.; WRIGHT, W.J. **The Science and Engineering of Materials**. 7. ed.: Cengage Learning, 2016.

ASTM D4812-11. **Standard Test Method for Unnotched Cantilever Beam Impact Strength of Plastics**, 2011.

ASTM D5045-14. **Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials**, 2014.

ASTM D6272-17. **Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials by Four-Point Bending** **Annual Book of ASTM Standards**, 2017.

ASTM D638-14. **Standard test method for tensile properties of plastics**, 2014.

ASTM D790-17. **Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**, 2017.

BANDYOPADHYAY, S. Review of the Microscopic and Macroscopic Aspects of Fracture of Unmodified and Modified Epoxy Resins. **Materials Science and Engineering A**, v. 125, p. 157–184, 1990.

BARBERO, E.J. **Introduction to Composite Materials Design**. 573 p, 3rd ed.: CRC Press, 2018.

BASSO, M. *et al.* Nonlinear creep behaviour of glass fiber reinforced polypropylene: Impact of aging on stiffness degradation. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, p. 702–709, 2019.

BINKS, F.C. *et al.* Examining the nature of network formation during epoxy polymerisation initiated with ionic liquids. **Polymer**, v. 150, p. 318–325, 2018 a.

BINKS, F.C. *et al.* Investigating the mechanism through which ionic liquids initiate the polymerisation of epoxy resins. **Polymer**, v. 139, p. 163–176, 2018 b.

CANTWELL, W.J.; ROULIN-MOLONEY, A.C.; KAISER, T. Fractography of unfilled and particulate-filled epoxy resins. **Journal of Materials Science**, v. 23, n. 5, p. 1615–1631, 1988.

CHAKRABORTY, A. *et al.* An efficient strategy for N-alkylation of benzimidazoles/imidazoles in SDS-aqueous basic medium and N-alkylation induced ring opening of benzimidazoles. **Tetrahedron**, v. 74, n. 40, p. 5932–5941, 2018.

CHATTERJEE, A.; ISLAM, M.S. Fabrication and characterization of TiO₂-epoxy nanocomposite. **Materials Science and Engineering A**, v. 487, n. 1–2, p. 574–585, 2008.

CHEN, S. *et al.* Dramatic toughness enhancement of benzoxazine/epoxy thermosets with a novel hyperbranched polymeric ionic liquid. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1371–1382, 2018.

COSTA, M.L.; REZENDE, M.C.; PARDINI, L.C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros**, v. 9, n. 2, p. 37–44, 1999.

COURTNEY, T.H. **Mechanical Behavior of Materials**. 733 p., 2. ed.: Waveland Press Inc, 2005.

DAI, J.B. *et al.* Development of a novel toughener for epoxy resins. **Polymer International**, v. 58, n. 7, p. 838–845, 2009.

EVANS, D.F. *et al.* Thermodynamics of Solution of Nonpolar Gases in a Fused Salt. “Hydrophobic Bonding” Behavior in a Nonaqueous System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 2, p. 481–482, 1981.

FAIRHURST, A.; THOMMEN, M.; RYTKA, C. Comparison of short and long term creep testing in high performance polymers. **Polymer Testing**, v. 78, p. 105979, 2019.

FREEMANTLE, M. Designer Solvents: Ionic liquids may boost clean technology development. **Chemical & Engineering News**, v. 76, n. 13, p. 32–37, 1998.

GARCIA, F.G. *et al.* Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 3, p. 2047–2055, 2007.

GIANNOPOULOS, I.P.; BURGOYNE, C.J. Prediction of the long-term behaviour of high modulus fibres using the stepped isostress method (SSM). **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 24, p. 7660–7671, 2011.

GUEDES, R.M. A systematic methodology for creep master curve construction using the stepped isostress method (SSM): a numerical assessment. **Mechanics of Time-Dependent Materials**, v. 22, n. 1, p. 79–93, 2018.

GUNWANT, D.; SAH, L.P.; ZAIDI, M.G.H. Fabrication and Characterization of Novel Liquid Rubber Modified Epoxies. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 11, p. 24750–24759, 2018.

GUO, B. *et al.* Curing behaviour of epoxy resin/graphite composites containing ionic liquid. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 14, p. 145307, 2009.

HOLLAWAY, L. (ed.). **Handbook of polymer composites for engineers**. 338 p., ed. Woodhead Publishing, 1994.

HSU, Y.G. *et al.* Properties of epoxy-amine networks containing nanostructured ether-crosslinked domains. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 688–702, 2012.

HUANG, Z. *et al.* One-Pot Synthesis of Ion-Containing CO₂-Based Polycarbonates Using Protic Ionic Liquids as Chain Transfer Agents. **Macromolecules**, v. 51, n. 22, p. 9122–9130, 2018.

HUNTSMAN. **High Performance Components**. 2020. Disponível em: <https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/US_2019_High_Performance_Components_Selector_Guide.pdf>. Acesso em: 29 set. 2020.

JEYRANPOUR, F.; ALAHYARIZADEH, G.; ARAB, B. Comparative investigation of thermal and mechanical properties of cross-linked epoxy polymers with different curing agents by molecular dynamics simulation. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 62, p. 157–164, 2015.

JIANG, W.; JIN, F.L.; PARK, S.J. Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 594–596, 2012.

JIN, F.L.; LI, X.; PARK, S.J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015.

JIN, Q. *et al.* Simultaneous reinforcement and toughness improvement in an aromatic epoxy network with an aliphatic hyperbranched epoxy modifier. **Polymer**, v. 73, p. 174–182, 2015.

KELLER, A. *et al.* Core-shell rubber nanoparticle reinforcement and processing of high toughness fast-curing epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 147, p. 78–88, 2017.

KING, A.W.T. *et al.* Relative and inherent reactivities of imidazolium-based ionic liquids: The implications for lignocellulose processing applications. **RSC Advances**, v. 2, n. 21, p. 8020–8026, 2012.

KINLOCH, A.J. *et al.* Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. **Polymer**, v. 24, n. 10, p. 1341–1354, 1983.

KINLOCH, A.J.; YOUNG, R.J. **Fracture Behaviour of Polymers**. Dordrecht: Springer Netherlands, v. 15, 1995.

KLINGLER, A.; BAJPAI, A.; WETZEL, B. The effect of block copolymer and core-shell rubber hybrid toughening on morphology and fracture of epoxy-based fibre reinforced composites. **Engineering Fracture Mechanics**, p. 1–21, 2018.

KOWALCZYK, K.; SPYCHAJ, T. Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins. **Polimery**, v. 48, n. 11–12, p. 833–835, 2003.

KRAUKLIS, A.E. *et al.* Time-temperature-plasticization superposition principle: Predicting creep of a plasticized epoxy. **Polymers**, v. 11, n. 11, 2019.

LANDOWSKI, M. *et al.* Impact damage in SiO₂ nanoparticle enhanced epoxy-carbon fibre composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 113, p. 91–99, 2017.

LAURENZI, S. *et al.* Experimental study of impact resistance in multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy. **Composite Structures**, v. 99, p. 62–68, 2013.

LI, C.; STRACHAN, A. Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties. **Polymer**, v. 97, p. 456–464, 2016.

LIU, T. *et al.* Hyperbranched polyether as an all-purpose epoxy modifier: Controlled synthesis and toughening mechanisms. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 3, p. 1188–1198, 2015.

LOU, C.; LIU, X. Functional dendritic curing agent for epoxy resin: Processing, mechanical performance and curing/toughening mechanism. **Composites Part B: Engineering**, v. 136, n. June 2016, p. 20–27, 2018.

LOU, Y.C.; SCHAPERY, R.A. Viscoelastic Characterization of a Nonlinear Fiber-Reinforced Plastic. **Journal of Composite Materials**, v. 5, n. 2, p. 208–234, 1971.

MA, C. *et al.* Economical and environment-friendly synthesis of a novel hyperbranched poly(aminomethylphosphine oxide-amine) as co-curing agent for simultaneous improvement of fire safety, glass transition temperature and toughness of epoxy resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 618–631, 2017.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; KOWALCZYK, K. Imidazolium and deep eutectic ionic liquids as epoxy resin crosslinkers and graphite nanoplatelets dispersants. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 12, p. 1–7, 2014.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; PILAWKA, R. Epoxy resin/ionic liquid systems: The influence of imidazolium cation size and anion type on reactivity and thermomechanical properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 14, p. 5197–5206, 2012.

MATSUMOTO, K.; ENDO, T. Confinement of ionic liquid by networked polymers based on multifunctional epoxy resins. **Macromolecules**, v. 41, n. 19, p. 6981–6986, 2008.

MAY, C.A. **Epoxy Resins**. 1288 p., 2nd edition: CRC Press, 1988.

MIRACLE, D.B.; DONALDSON, S.L. **ASM Handbook Volume 21 - Composites**. v. 21, 2001.

MISASI, J.M. *et al.* Hybrid POSS-Hyperbranched polymer additives for simultaneous reinforcement and toughness improvements in epoxy networks. **Polymer**, v. 117, p. 54–63, 2017.

NAVARRO, R.F. Modelos Viscoelásticos Aplicáveis a Materiais Reais: uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 1, p. 1–20, 2017.

NAYAK, R.K.; DASH, A.; RAY, B.C. Effect of Epoxy Modifiers ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) on Mechanical Performance of epoxy/glass Fiber Hybrid Composites. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1359–1364, 2014.

NGUYEN, T.K.L. *et al.* Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 52, n. 24, p. 3463–3471, 2014.

NGUYEN, T.K.L. *et al.* Ionic liquids: A New Route for the Design of Epoxy Networks. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 2, p. 481–490, 2016.

PAPANICOLAOU, G.C.; ZAOUTSOS, S.P. Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites. In: GUEDES, R.M. **Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites**. 2. ed.: Elsevier Ltd., 2019.

PARK, H. *et al.* Influences of the molecular structures of curing agents on the inelastic-deformation mechanisms in highly-crosslinked epoxy polymers. **Polymer**, v. 136, p. 128–142, 2018.

PASCAULT, J.P.; WILLIAMS, R.J.J. General Concepts about Epoxy Polymers. In: **Epoxy Polymers - New Materials and Innovations**, 387 páginas, ed: Wiley, 2009.

PLATI, E.; WILLIAMS, J.G. The determination of the fracture parameters for polymers in impact. **Polymer Engineering & Science**, v. 15, n. 6, p. 470–477, 1975.

PLECHKOVA, N.V.; SEDDON, K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008.

PUPURE, L. **Non-Linear Model Applied on Composites Exhibiting Inelastic Behavior: Development and Validation**. Luleå Tekniska University, 2015.

PUPURE, L.; VARNA, J.; JOFFE, R. On viscoplasticity characterization of natural fibres with high variability. **Advanced Composites Letters**, v. 24, n. 6, p. 125–129, 2015.

QUAN, D.; IVANKOVIC, A. Effect of core e shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer. **Polymer**, v. 66, p. 16–28, 2015.

QUAN, D.; URDÁNIZ, J.L.; IVANKOVIĆ, A. Enhancing mode-I and mode-II fracture toughness of epoxy and carbon fibre reinforced epoxy composites using multi-walled carbon nanotubes. **Materials and Design**, v. 143, p. 81–92, 2018.

RAFIQ, A. *et al.* Impact resistance of hybrid glass fiber reinforced epoxy/nanoclay composite. **Polymer Testing**, v. 57, p. 1–11, 2017.

RAHMATHULLAH, M.A.M. *et al.* Room Temperature Ionic Liquids as Thermally Latent Initiators for Polymerization of Epoxy Resins. **Macromolecules**, v. 42, n. 9, p. 3219–3221, 2009.

RAVINDRAN, A.R. *et al.* Multi-scale toughening of epoxy composites via electric field alignment of carbon nano fibres and short carbon fibres. **Composites Science and Technology**, v. 167, p. 115–125, 2018.

RICCIARDI, F. *et al.* Mechanism of Imidazole Catalysis in the Curing of Epoxy Resins. **Journal of Polymer Science**, v. 20, p. 127–133, 1982.

ROHINI, R. *et al.* Symmetrical 1, 3-Dialkylimidazolium Based Ionic Liquid Crystals. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 60, n. 7, p. 745–754, 2013.

ROYLANCE, D. **Mechanics of Materials**. 357 p., ed. Wiley, 1995.

ROZITE, L. *et al.* Nonlinear behavior of PLA and lignin-based flax composites subjected to tensile loading. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 4, p. 476–496, 2013.

RUSSO, S.; AGGARWAL, S.L.; ALLEN, S.G. **Comprehensive Polymer Science and Supplements**. 2nd ed.: Pergamon, 1996.

SALAZAR, A.; PATEL, Y.; WILLIAMS, J.G. Influence of crack sharpness on the fracture toughness of epoxy resins. In: 13TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRACTURE 2013, **Anais...**

SANES, J.; CARRIÓN-VILCHES, F.; BERMÚDEZ, M. New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts. **e-Polymers**, n. 005, p. 1–12, 2007.

SCHREKKER, H.S. *et al.* Preparation, cation-anion interactions and physicochemical properties of ether-functionalized imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 3, p. 426–433, 2008.

SHERMAN, C.L. *et al.* Structure-property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1164–1172, 2008.

SHI, Y. Q. *et al.* Novel phosphorus-containing halogen-free ionic liquid toward fire safety epoxy resin with well-balanced comprehensive performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, n. April, p. 208–219, 2018.

SILVA, A.A. *et al.* New epoxy systems based on ionic liquid. **Polymer**, v. 54, n. 8, p. 2123–2129, 2013.

SINGH, S.K. *et al.* Thermo-mechanical behavior of TiO₂ dispersed epoxy composites. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 184, p. 241–248, 2017.

SMART, J.; WILLIAMS, J.G. A comparison of single-integral non-linear viscoelasticity theories. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 20, n. 5, p. 313–324, 1972.

SOARES, B.G. *et al.* Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. **Polymer**, v. 53, n. 1, p. 60–66, 2012.

SOARES, B.G. *et al.* Synthesis and characterization of epoxy/MCDEA networks modified with imidazolium-based ionic liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 296, n. 9, p. 826–834, 2011.

SOARES, B.G. *et al.* New Epoxy/Jeffamine networks modified with ionic liquids. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 3, p. 39834, 2014.

SOARES, B.G. *et al.* Preparation of epoxy/jeffamine networks modified with phosphonium based ionic liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, n. 3, p. 312–319, 2015.

TANG, L.C. *et al.* Mechanical properties and fracture behaviors of epoxy composites with multi-scale rubber particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 333–342, 2013.

TARAGHI, I.; FERIDOON, A.; TAHERI-BEHROOZ, F. Low-velocity impact response of woven Kevlar/epoxy laminated composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes at ambient and low temperatures. **Materials and Design**, v. 53, p. 152–158, 2014.

TCHARKHTCHI, A. *et al.* Epoxy/amine reactive systems for composites materials and their thermomechanical properties. In: **Advances in Composites Manufacturing and Process Design**, p. 269-296, ed. Elsevier Ltd., 2015.

TOPPINO, A. *et al.* A carborane-derivative “click” reaction under heterogeneous conditions for the synthesis of a promising lipophilic MRI/GdBNCT agent. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 2, p. 721–728, 2013.

UNNIKRISHNAN, K.P.; THACHIL, E.T. Toughening of epoxy resins. **Designed Monomers and Polymers**, v. 9, n. 2, p. 129–152, 2006.

VAN KREVELEN, D.W.; NIJENHUIS, K.T. **Properties of Polymers**. 1004 p., 4th ed., Elsevier, 2009.

VENDITTI, R.A.; GILLHAM, J.K. Anomalous behavior of thermosetting systems after cure vs. chemical conversion: A normalized conversion–temperature–property diagram. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, n. 13, p. 1687–1705, 1995.

WANG, J. *et al.* Advances in toughened polymer materials by structured rubber particles. **Progress in Polymer Science**, v. 98, p. 101160, 2019.

WANG, R.; ZHENG, S.; ZHENG, Y.G. **Polymer Matrix Composites and Technology**, 568 p., ed. Woodhead Publishing, 2011.

WEI, Y. *et al.* Influence of graphene oxide with different oxidation levels on the properties of epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 161, p. 74–84, 2018.

WELTON, T. Ionic liquids: a brief history. **Biophysical Reviews**, n. 10, vol 3, p. 691-706, 2018.

WU, T. *et al.* Cryogenic mechanical properties of epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane. **Polymer Testing**, v. 74, p. 45–56, 2019.

YANG, T. *et al.* The network structure and properties of multifunctional epoxy/anhydride systems. **High Performance Polymers**, v. 28, n. 7, p. 854–860, 2016.

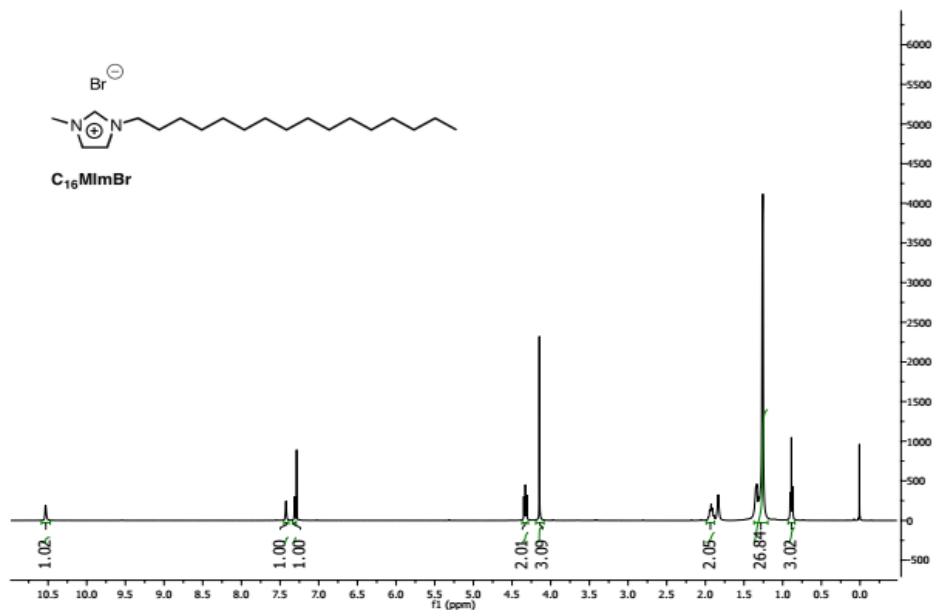
ZAPAS, L.J.; CRISSMAN, J.M. Creep and recovery behaviour of ultra-high molecular weight polyethylene in the region of small uniaxial deformations. **Polymer**, v. 25, n. 1, p. 57–62, 1984.

ZHANG, C. *et al.* Supported ionic liquid silica as curing agent for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. **Polymers**, v. 9, n. 10, p. 1–11, 2017.

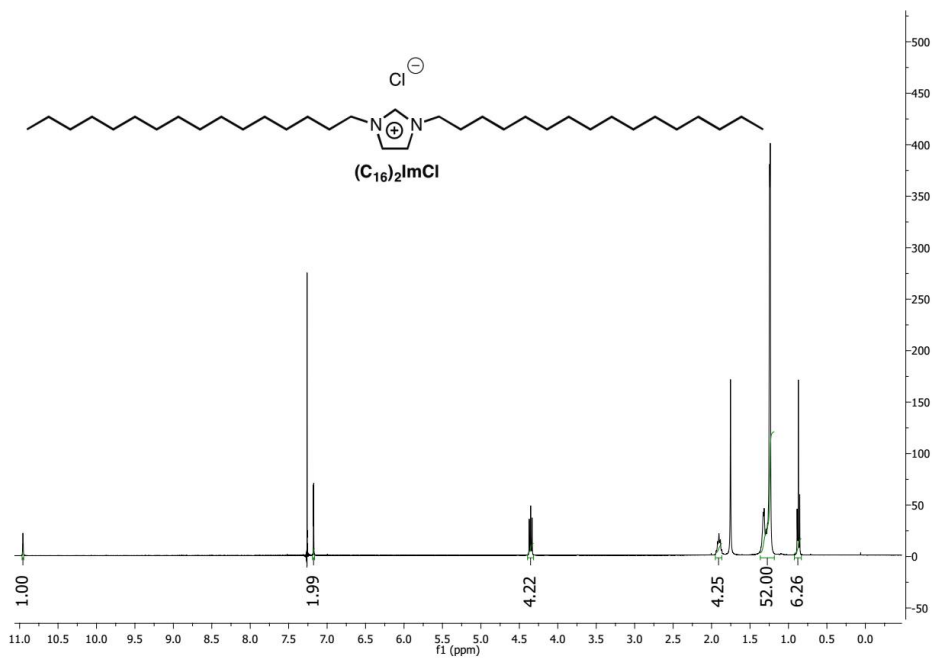
ZHENG, Y. *et al.* Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 12, p. 4091–4130, 2015.

ZIEMBOWICZ, F.I. *et al.* Thermodynamic Insights into the Binding of Mono- and Dicationic Imidazolium Surfactant Ionic Liquids with Methylcellulose in the Diluted Regime. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 35, p. 8385–8398, 2017.

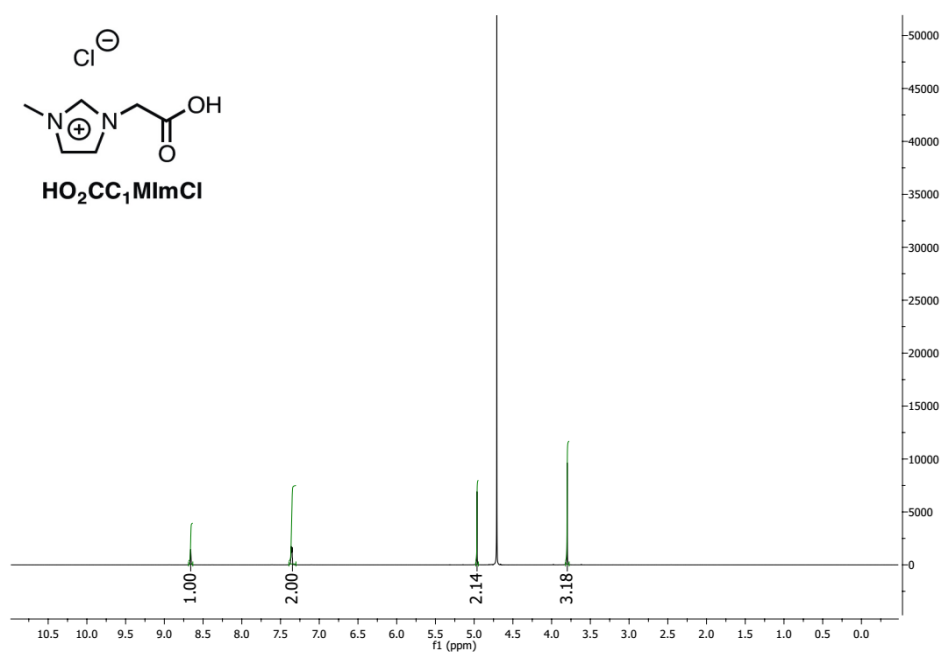
ANEXOS



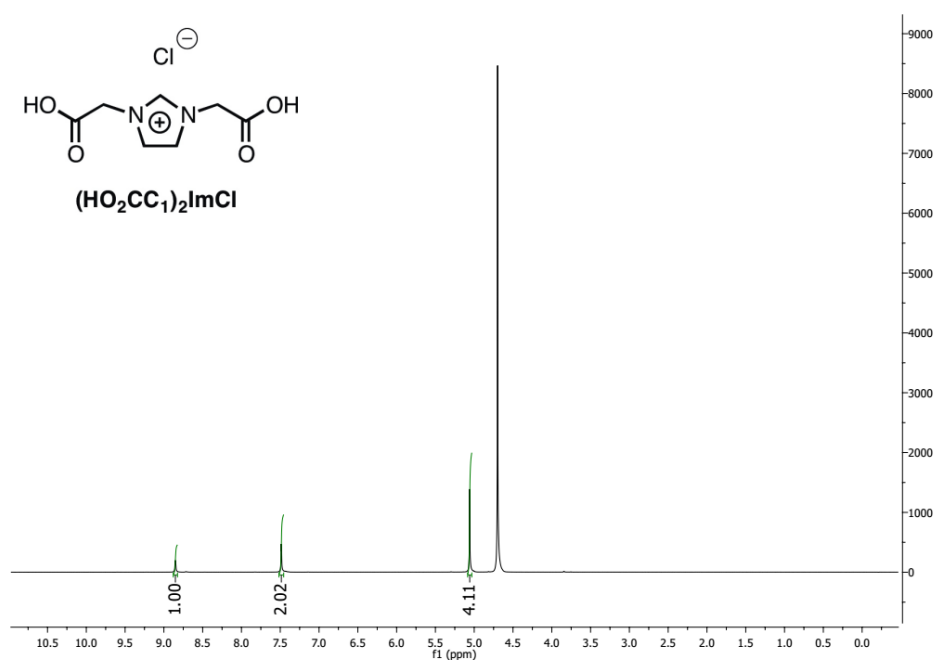
ANEXO A.1 - Espectro de 1H RMN do brometo de 1-*n*-hexadecil-3-metilimidazólio - $C_{16}MImBr$ (400 MHz, $CDCl_3$).



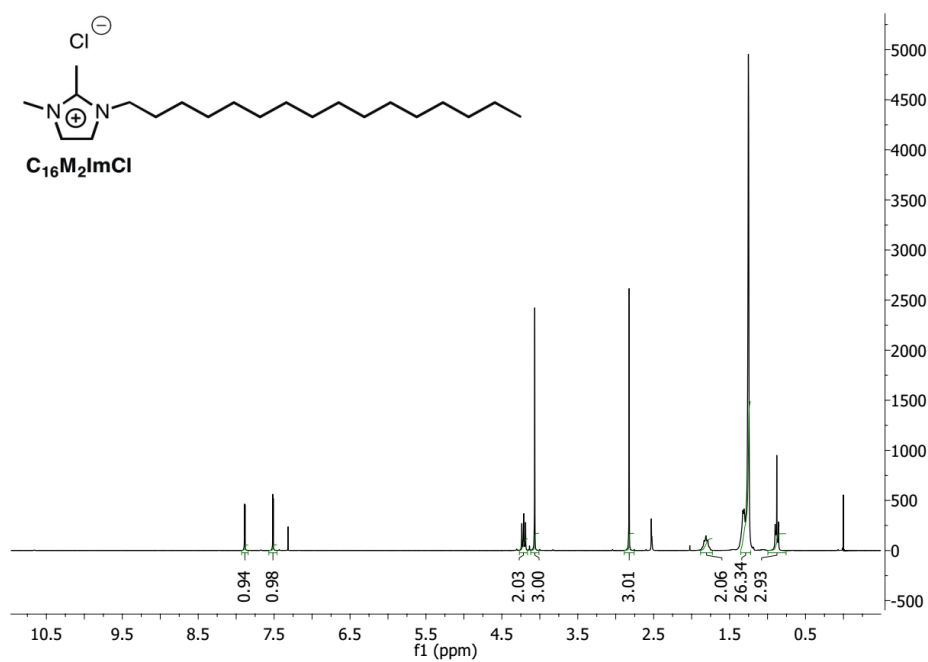
ANEXO A.2 - Espectro de 1H RMN do cloreto de 1,3-di-*n*-hexadecilimidazólio - $(C_{16})_2ImCl$ (400 MHz, $CDCl_3$).



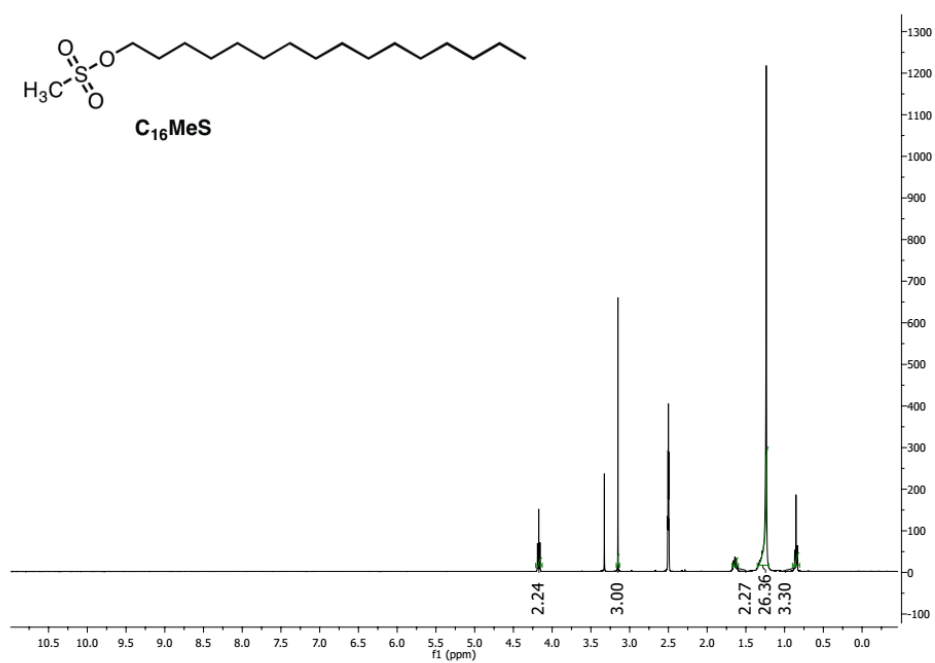
ANEXO A.3 - Espectro de ¹H RMN do cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio – HO₂CC₁MImCl (300 MHz, D₂O).



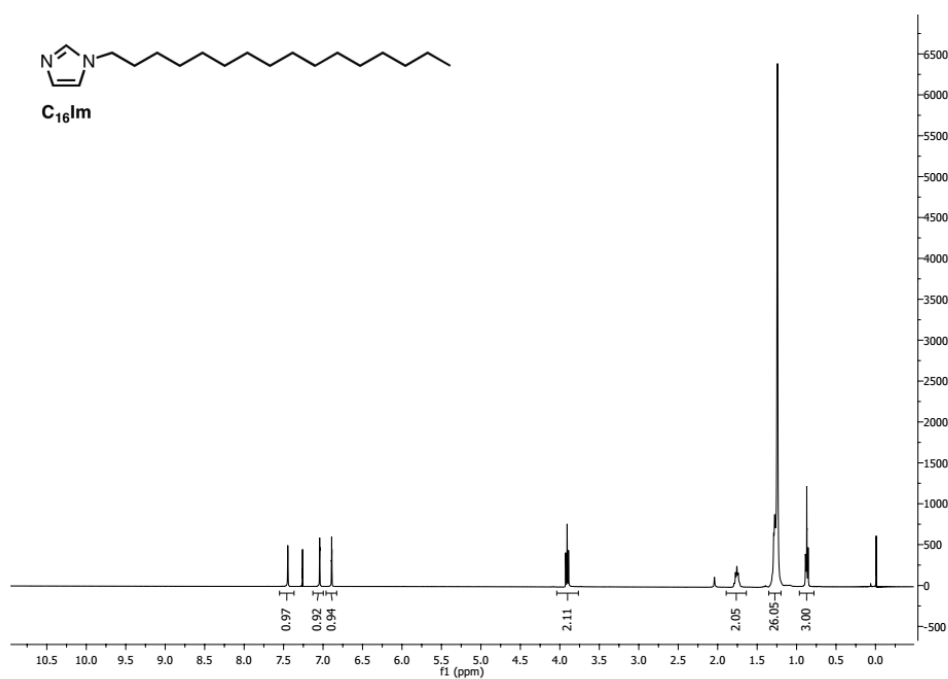
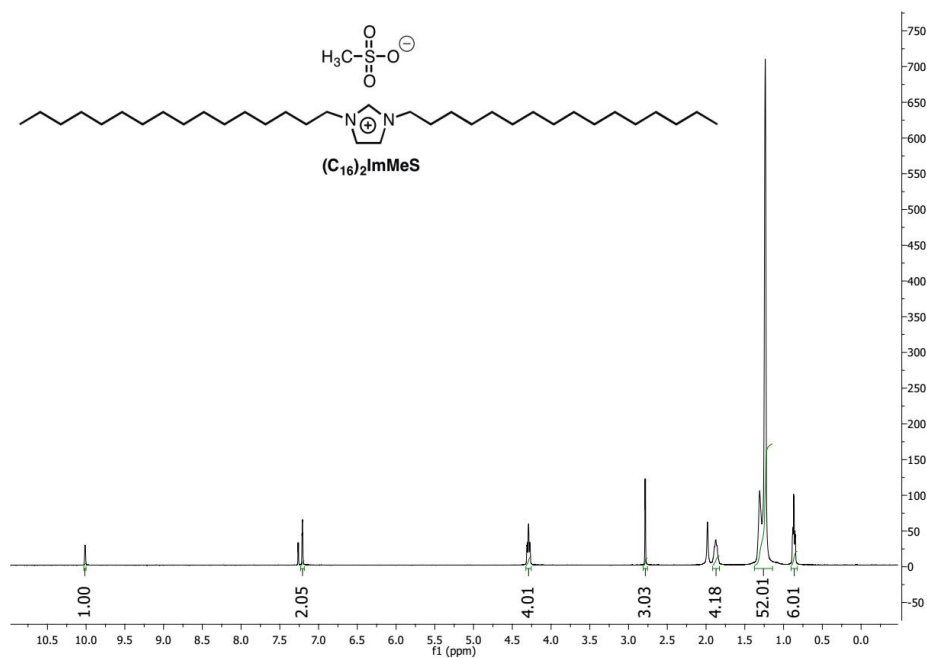
ANEXO A.4 - Espectro de ¹H RMN do cloreto de 1,3-dicarboximetilimidazólio - (HO₂CC₁)₂ImCl (400 MHz, D₂O).



ANEXO A.5 - Espectro de 1H RMN do cloreto de 1-*n*-hexadecil-2,3-dimetilimidazólio - $C_{16}M_2ImCl$ (400 MHz, $CDCl_3$).



ANEXO A.6 - Espectro de 1H RMN do *n*-hexadecil metanossulfonato - $C_{16}MeS$ (400 MHz, $DMSO-d_6$).

ANEXO A.7 - Espectro de ¹H RMN do 1-*n*-hexadecilimidazol - C₁₆Im (400 MHz, CDCl₃).ANEXO A.8 - Espectro de ¹H RMN do metanossulfonato de 1,3-di-*n*-hexadecilimidazólio – (C₁₆)₂ImMeS (400 MHz, CDCl₃).