

# EFEITO DA TEMPERATURA DE CURA NA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DE ADESIVOS EPÓXIDOS

## EFFECT OF THE CURE TEMPERATURE ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF EPOXY ADHESIVES

R. J. C. Carbas<sup>1</sup>, A. C. M. Reis<sup>2</sup>, L. F. M. da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Engenharia Mecânica ( IDMEC ), Universidade do Porto, Porto , Portugal

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Mecânica (DEMec), Universidade do Porto, Portugal

### RESUMO

*Com este estudo pretende-se compreender o efeito da temperatura de cura sobre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de adesivos epóxicos. O processo de cura utilizado foi dividido em duas fases. A fase inicial foi realizada a diferentes temperaturas e a fase de pós-cura à temperatura ambiente, até que o adesivo atinja a cura completa. A  $T_g$  foi determinada em função da temperatura de cura do adesivo. O comportamento dos adesivos epóxicos é semelhante. Para temperaturas de cura abaixo da temperatura de transição vítrea da resina totalmente curada,  $T_{g\infty}$ , com o aumento da temperatura de cura a  $T_g$  aumenta. Para temperaturas acima da  $T_{g\infty}$ , com o aumento da temperatura de cura a  $T_g$  diminui.*

### ABSTRACT

*This study aims to understand the effect of curing temperature on the glass transition temperature,  $T_g$ , of epoxy adhesives. The curing process used was divided into two stages. The initial stage was performed at different temperatures and post-cure at room temperature until the adhesive reached full cure.  $T_g$  was determined as a function of the curing temperature of the adhesive. The behaviour of epoxy adhesives is similar. For cure temperatures below the glass transition temperature of the fully cured resin,  $T_{g\infty}$ , with increasing cure temperature the  $T_g$  increases. For temperatures above  $T_{g\infty}$ , with increasing cure temperature the  $T_g$  decreases.*

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das principais propriedades dos adesivos é a sua temperatura de cura. Quando se estudam adesivos e suas aplicações, uma propriedade vital é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Esta é geralmente definida como uma transição entre o comportamento rígido do material (tipo vítreo) para um comportamento caracterizado pelo amolecimento do material (tipo borracha), considerada a propriedade térmica mais importante de um adesivo curado. O principal objetivo deste estudo foi interpre-

tar o efeito da temperatura de cura numa propriedade térmica específica, a  $T_g$  dos adesivos.

O conhecimento da  $T_g$  é de extrema importância na seleção de polímeros para as mais diversas aplicações, isto acontece, porque várias propriedades (mecânicas, físicas e químicas) alteram-se bruscamente na  $T_g$ . Acima da  $T_g$ , os polímeros têm comportamento do tipo borracha, facilmente deformáveis e tornando-se dúcteis devido à existência de movimentos moleculares. Quando a temperatura de um

polímero se encontra abaixo da  $T_g$ , os átomos das cadeias poliméricas estão como que congelados numa dada posição, ou seja, não se dá o movimento rotacional ou translacional, e o polímero tem um comportamento mais frágil. Muitos fatores podem alterar a  $T_g$  de um polímero entre eles a estrutura química, o grau de cura e a massa molar. Várias técnicas estão disponíveis para caracterizar e medir a  $T_g$  (da Silva *et al.*, 2011).

O conhecimento do volume livre é importante, pois é uma das propriedades que pode determinar os tipos de movimento molecular que possa existir no material. Alguns processos fundamentais que ocorrem num material polimérico sob a influência de forças mecânicas e/ou temperatura são a transmissão de energia para cadeias vizinhas (dependendo da presença de ligações cruzadas e as fases cristalinas) e rearranjos dentro das cadeias. Com o aumento do grau de reticulação, o volume livre do sistema diminui e a  $T_g$ , conseqüentemente, aumenta. Um dos fatores que influencia a temperatura de transição vítrea é a rigidez ou flexibilidade da cadeia, mede a possibilidade da cadeia principal rodar em torno das ligações que a constituem. Assim sendo, um polímero com uma cadeia de maior flexibilidade terá uma  $T_g$  mais baixa, isto acontece porque a energia de ativação para mudanças conformacionais é menor. A natureza dos grupos laterais das cadeias pode afetar também a  $T_g$ . Caso estes sejam volumosos podem criar barreiras energéticas aos movimentos rotacionais, o que implica um aumento da  $T_g$ . Grupos polares nos polímeros levam ao aumento das forças intermoleculares, o que reduz o volume livre e conseqüentemente aumenta a  $T_g$ . Durante a polimerização, a densidade do sistema aumenta, enquanto que, a nível molecular ocorre uma diminuição do volume livre da entropia e dos movimentos das moléculas, podendo a  $T_g$  aumentar em mais de 100 °C. Muitos dos polímeros utilizados como adesivos baseiam-se neste aumento. Quando os polímeros revelam alta

massa molar, a  $T_g$  é geralmente independente da massa molar, mas com a diminuição do comprimento da cadeia polimérica, a  $T_g$  decresce apreciavelmente (Nielsen *et al.*, 1994).

O diagrama de tempo-temperatura-transformação (TTT) de cura isotérmica foi desenvolvido para auxiliar na compreensão do comportamento dos sistemas termoendurecíveis em condições de cura isotérmica. Antes que a reação química ocorra na totalidade, a resina é um líquido viscoso, que se torna cada vez mais viscoso durante a cura. Avançando no processo de cura, o sistema reage e forma uma macro-rede que leva ao estado de gelificação, em que a rigidez aumenta muito rapidamente. A cura de polímeros termoendurecíveis é caracterizada por dois fenômenos independentes a gelificação e a vitrificação. A gelificação corresponde à formação incipiente de uma rede com peso molecular médio e a vitrificação envolve a transformação do estado líquido ou de borracha a um estado vítreo. Após a gelificação, as sucessivas reações de reticulação aumentam e a rigidez do polímero é maior. No final do processo, a estrutura é vítrea e totalmente curada (Gillham, 1986).

A  $T_g$  é uma propriedade que acompanha as mudanças da transformação química. Para materiais termoendurecíveis, a  $T_g$  aumenta com o grau de cura, ou seja, aumenta linearmente durante os estágios iniciais, quando o polímero é levemente reticulado e exponencialmente nos últimos estágios, quando o polímero é altamente reticulado. Isto sugere uma maior sensibilidade nos últimos estágios de cura. Estes factores revelam que a  $T_g$  é um parâmetro sensível ao processo de cura. Quando o adesivo é insuficientemente curado pode ocorrer maior reticulação associada à cura residual no caso de o adesivo ser aquecido acima da  $T_g$ . O aumento da  $T_g$  durante a cura residual do adesivo parcialmente curado é proporcional ao grau de cura do adesivo, este é definido como sendo a fracção de conversão entre um adesivo não totalmente curado e um adesivo totalmente curado (Zhang, 2013).

## 2. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM NOVO MÉTODO DE MEDIÇÃO DA $T_g$

O conhecimento da  $T_g$  é de extrema importância na seleção do polímero para o projeto de engenharia. Para determinar a temperatura de transição vítrea, recorre-se normalmente a métodos comerciais como *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), *Thermal Mechanical Analysis* (TMA) ou *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA).

DSC é uma técnica de análise térmica que mede a energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura, cerca de zero, entre uma amostra e um material inerte de referência. Ambas as amostras são sujeitas a regimes de temperatura semelhantes num ambiente aquecido ou arrefecido, a uma taxa controlada (Li *et al.*, 2009). TMA mede uma resposta física, isto é, o coeficiente de expansão térmica, como uma função de tempo a uma determinada temperatura, ou a uma taxa de aquecimento linear. DMA mede a resposta viscoelástica dos materiais sujeitos a uma carga oscilante em função do tempo a uma dada temperatura, ou a uma taxa de aquecimento linear e frequência (Li *et al.*, 2000, Li *et al.*, 2009). Cada uma destas técnicas mede diferentes valores de  $T_g$ . Mesmo para a mesma técnica, pode-se obter diferentes leituras de  $T_g$ , variando apenas os parâmetros de teste, esta variação pode ser de alguns graus ou chegar até a 20 °C (Javni *et al.*, 2003, Herzog *et al.*, 2005, Backfolk *et al.*, 2007). O tempo dos testes pode ser de alguns minutos ou chegar aos 120 minutos (Konarski, 1999).

Um dispositivo de análise dinâmico-mecânica desenvolvida/otimizada na FEUP (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal), tem como objetivo

medir a  $T_g$  de polímeros de forma fácil e rápido, sem que ocorra pós-cura no polímero durante o teste.

Este método baseia-se na ressonância de uma barra com um adesivo na zona central, como ilustra a Figura 1. Uma vez que as propriedades dos polímeros mudam com a temperatura, o pico do amortecimento é atingido na transição do estado vítreo para o estado de borracha. A temperatura à qual ocorre o pico do amortecimento chama-se temperatura de transição vítrea do polímero. Com base no que foi acabado de expor, foi desenvolvido este método de ressonância para medir o amortecimento. Este método requer também uma técnica de aquecimento quase instantâneo, de modo a não alterar o grau de cura do adesivo. Deste método resulta uma curva que relaciona o deslocamento da viga onde se encontra o polímero (em vibração à frequência de ressonância) com a mudança de temperatura (Figura 1). A  $T_g$  pode ser obtida através desta curva, na temperatura em que ocorre o pico (Zhang, 2013).

Para se conseguir utilizar com rigor este método, existem duas fases importantes. Inicialmente procede-se à fase de afinação que consiste em encontrar e ajustar a frequência de ressonância do provete. Garantida a frequência de ressonância, passa-se à fase de *feedback* de forma a manter essa mesma frequência de ressonância no sistema. A Figura 2 mostra um diagrama esquemático do método rápido para medir a  $T_g$ .

O modo de afinação envolve dois passos. Numa primeira fase encontra-se a frequência de ressonância da barra, este processo implica a utilização de um gerador de funções em conjunto com um osciloscópio. A corrente alternada sinusoidal

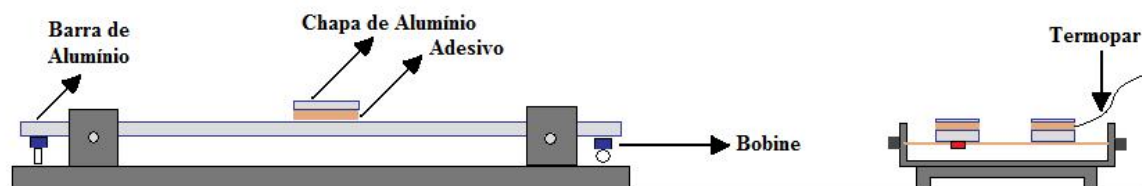


Fig 1 – Posicionamento dos provetes durante o ensaio

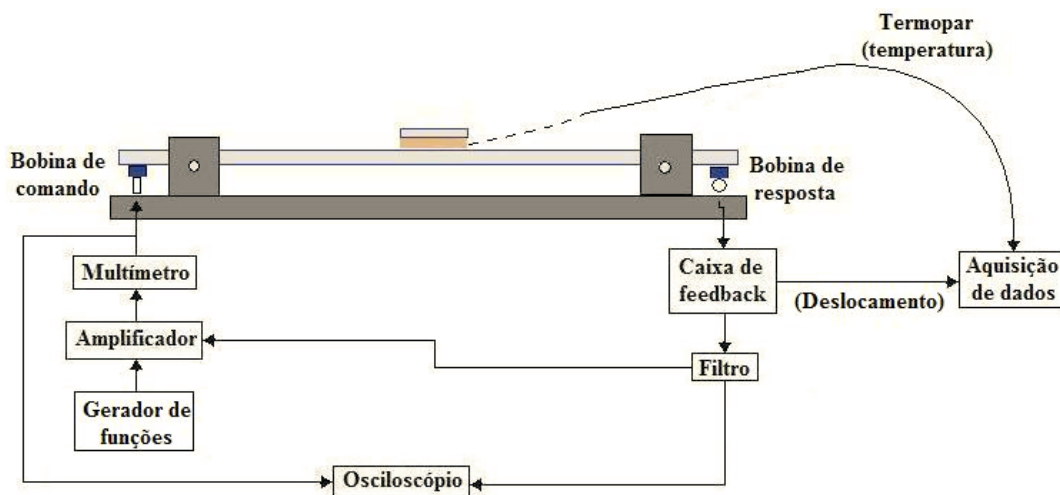


Fig 2 – Diagrama esquemático do aparelho utilizado para determinar a  $T_g$ .

em frequência fornecida pelo gerador de funções é fornecida à bobina de comando, logo, provete é submetido a uma excitação lateral numa das extremidades o que causa a sua vibração e sua frequência de ressonância. Antes do sinal ser enviado para a bobina de comando, este é amplificado através de um amplificador de potência. A bobina provoca a excitação do provete, devido à interação com o ímã que gera um campo magnético e essa excitação é transmitida para a outra extremidade do provete (bobina de resposta). Esta excitação é sensível a fatores como o correto posicionamento dos ímãs (orientações das polaridades), por forma a manter o provete em vibração. A vibração induz uma tensão proporcional à amplitude do deslocamento máximo na bobina de resposta. O osciloscópio é usado para monitorizar a amplitude de deslocamento da oscilação medida a partir da bobina de resposta e monitorizar também a onda sinusoidal que é enviada pelo gerador de funções. Ajustando o valor da frequência no gerador de funções e monitorizando a onda sinusoidal de entrada (na bobina de comando) e a de saída (na bobina de resposta) no osciloscópio permite encontrar a frequência de ressonância do provete.

Encontrada a frequência de ressonância do provete, procede-se então ao segundo passo de afinação. Este consiste em ajustar uma caixa designada por *feedback*, que permite manter o provete à frequência de

ressonância. Ao aumentar a temperatura do provete, a frequência de ressonância varia, mas a caixa de *feedback* ajusta progressivamente a frequência de ressonância do provete. Para que o sistema se mantenha em ressonância, as ondas à entrada da bobina de comando e à saída do filtro, após passar pela caixa de *feedback*, devem coincidir. Isto permite à caixa de *feedback* ajustar a onda para a qual se verifica a frequência de ressonância (Zhang, 2013).

No modo *feedback* é necessário manter a vibração da barra na sua frequência de ressonância, o que seria muito difícil sem um circuito de *feedback*, este circuito foi ajustado no 2º passo do modo de afinação. O modo de *feedback* não usa o gerador de funções, pois a caixa de *feedback* já garante a frequência de ressonância.

Neste modo, uma onda sinusoidal entra na bobina de comando, passa pela barra o que a faz vibrar à sua frequência de ressonância. Sai da bobina de resposta e entra na caixa de *feedback*, onde se transforma em onda quadrada e recupera a sua frequência de ressonância. Entra no filtro que lhe retirar eventuais ruídos e permite filtrar uma variação de frequências. O filtro também transforma a onda quadrada numa onda sinusoidal, sendo esta, posteriormente, amplificada quando passa no amplificador. A corrente passa num multímetro apenas para monitorizar a corrente a que trabalha o

circuito, para que seja ajustada no caso de perdas. O osciloscópio monitoriza as ondas de entrada e saída das bobinas de comando e resposta, respetivamente.

Finalmente, através de um equipamento de aquisição de dados ligado à caixa de *feedback* e ao termopar que mede a temperatura no adesivo, os resultados são então gravados (Zhang, 2013).

Para a medição da temperatura, não se pode colocar o termopar no provete a ser testado (em vibração), pois tal influencia a vibração e conseqüentemente o resultado da  $T_g$ . Assim sendo, aplica-se num provete similar, colocado junto ao provete em vibração e submetido às mesmas condições de aquecimento/arrefecimento, com a função de monitorizar a temperatura. Este provete terá um termopar posicionado, tanto quanto possível no centro do adesivo. O termopar foi incorporado no provete sincronizado e monitorizado com o sinal de resposta da bobina. Na Figura 1 encontra-se a representação do posicionamento dos provetes durante o ensaio.

### 3. DETALHES EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Materiais

Foram estudados quatro adesivos epóxicos bi-componente, para avaliar a influência da temperatura de cura sobre a  $T_g$ : o adesivo Araldite<sup>®</sup> 2011 (Huntsman, Basileia, Suíça), o adesivo Araldite<sup>®</sup> AV 138M and hardener HV 998 (Huntsman, Cambridge, Inglaterra), o adesivo Sikadur<sup>®</sup>-30 LP (Sika, Zurique, Suíça) e o adesivo Loctite Hysol<sup>®</sup> 3422 (Henkel, Dublin, Irlanda). A  $T_g$  do Araldite<sup>®</sup> 2011 medido por DMA para uma cura de 20 min a 100 °C é aproximadamente de 63 °C, do Araldite<sup>®</sup> AV 138M/HV 998 medido por DSC para uma cura de 4 h a 60 °C é aproximadamente de 85 °C, do Sikadur<sup>®</sup>-30 LP medido por DMA para uma cura de 2 h a 80 °C é aproximadamente 72 °C e do Loctite Hysol<sup>®</sup> 3422 medido por DMA para uma cura de 7 dias a 23 °C é aproximadamente 64 °C.

#### 3.2 Processo de cura

Para avaliar a influência da temperatura de cura sobre a  $T_g$  dos adesivos epóxicos, estes foram sujeitos a diferentes temperaturas de cura. A Figura 3 ilustra o processo de cura a que os adesivos foram sujeitos. Este está dividido em duas fases, na primeira fase os adesivos são sujeitos a várias temperaturas de cura individualmente e em seguida efetua-se um segundo estágio (pós-cura) de 2 semanas à temperatura ambiente para garantir que a reticulação seja a máxima possível. Na fase inicial os adesivos Araldite<sup>®</sup> 2011 e Araldite<sup>®</sup> AV138M/HV 998 foram sujeitos a várias temperaturas de cura (23, 40, 60, 80, 100 e 120 °C) individualmente cada provete, ao longo de 30 minutos. Para o adesivo Sikadur<sup>®</sup>-30 LP as temperaturas de cura a que foi sujeito foram 23, 40, 60, 80, 100, 120 e 140 °C e ao longo de 1 hora. Por último e de forma similar, o adesivo Loctite Hysol<sup>®</sup> 3422 foi sujeito a várias temperaturas (23, 40, 60, 80, 100 e 120 °C) ao longo de 1 hora. Estas temperaturas foram escolhidas por forma a que sejam encontradas a  $T_{g\infty}$  dos quatro adesivos.

#### 3.3 Fabricação dos provetes

A preparação dos provetes deve ser feita com o maior cuidado, pois é uma etapa de extrema importância. Os provetes são constituídos por uma barra de alumínio, uma camada central de adesivo e uma chapa também de alumínio, para garantir assim que existe uma condutividade idêntica. Esta chapa de alumínio garante também o efeito de corte necessário para que exista amortecimento durante o ensaio (no movimento de vibração). Na Figura 4 apresentam-se as dimensões da barra e chapa de alumínio dos provetes.

A mistura dos dois componentes de cada adesivo, resina e endurecedor, foi realizada por centrifugação a fim de remover as bolhas de ar e garantir uma mistura homogénea.

Utilizou-se um molde adequado para o fabrico dos provetes. Na Figura 5 apresenta-se a sequência de montagem do molde usada na realização do fabrico dos provetes. No 1°

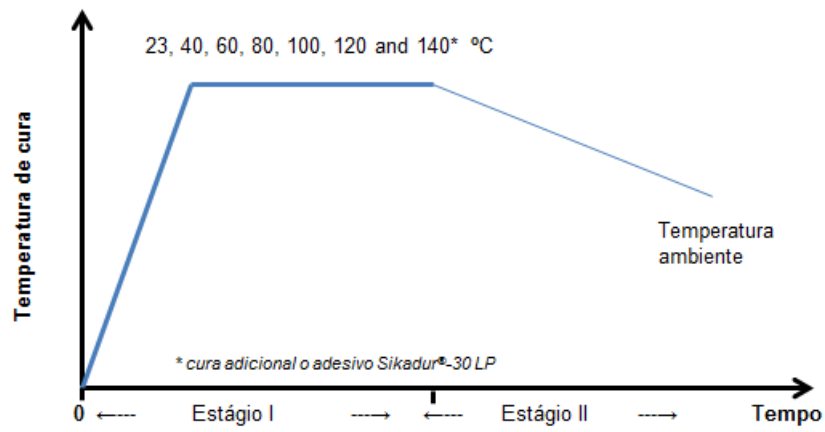


Fig 3 – Ciclos de cura realizados.

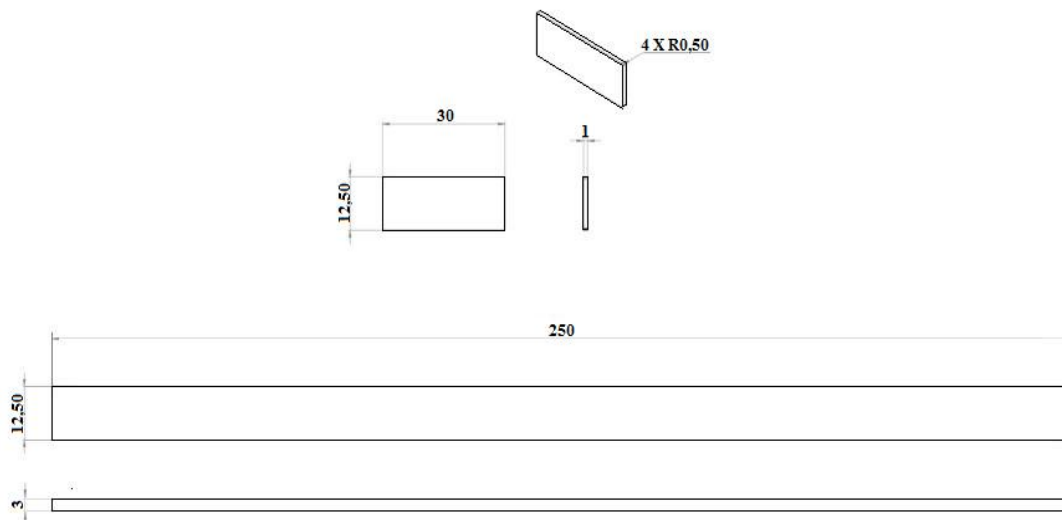


Fig 4 – Dimensões da barra e chapa de alumínio (em mm).

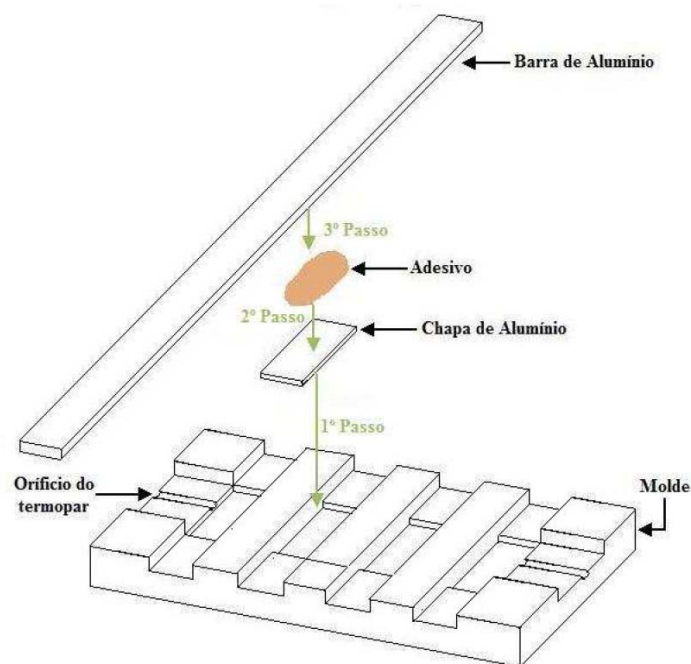


Fig 5 - Esquema de montagem dos provetes de vibração.

passo coloca-se a chapa de alumínio, no 2º passo procedeu-se à aplicação do adesivo suficiente para obter uma espessura de 2 mm, por último, no 3º passo coloca-se a barra de alumínio centrada.

A Figura 6 ilustra a sequência de montagem dos provetes de referência. Estes são fabricados nos extremos do molde do seguinte modo: no 1º passo coloca-se a chapa de alumínio, no 2º passo aplica-se o adesivo suficiente para obter uma espessura de 2 mm, após o adesivo estar devidamente espalhado segue-se para o 3º passo onde se introduz o termopar de modo a ficar centrado no adesivo, por último no 4º passo coloca-se a barra de alumínio centrada. Finalmente fecha-se o molde e é posteriormente colocado numa prensa de pratos quentes para proceder a cada ciclo de cura.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A  $T_g$  foi medida para cada temperatura de cura (23, 40, 60, 80, 100, 120 e 140\* °C) de cada adesivo, utilizando um dispositivo de análise dinâmico-mecânica desenvolvido/ otimizado na FEUP e foram utilizadas 3 amostras para cada temperatura de cura.

O principal problema associado com os testes deste novo método de medição da  $T_g$ , está relacionado com a termodinâmica e não com a técnica de medição de amortecimento. Tipicamente, a difusividade térmica do alumínio é cerca de 100 vezes mais alto que à dos adesivos epóxicos, isto significa, que o calor difunde-se lentamente no adesivo, resultando na existência de um gradiente de temperatura no seu interior. Consequentemente, com este método de determinação da  $T_g$ , não se pode obter uma temperatura exacta, pois haverá sempre uma variação (temperaturas diferentes quando se obtêm na curva de aquecimento ou arrefecimento). A velocidade do teste é portanto, um compromisso. Muito lento, pode causar uma significativa cura adicional ou perda de humidade. Muito rápido, pode ter uma não homogeneidade da temperatura no adesivo.

Durante o aquecimento, haverá uma gama de temperaturas no provete que são máximas na superfície exterior e mínimas na camada média, enquanto que durante o arrefecimento se verifica o inverso. Para simplificar é considerado o valor médio. Pelo ponto de vista de amortecimento, no

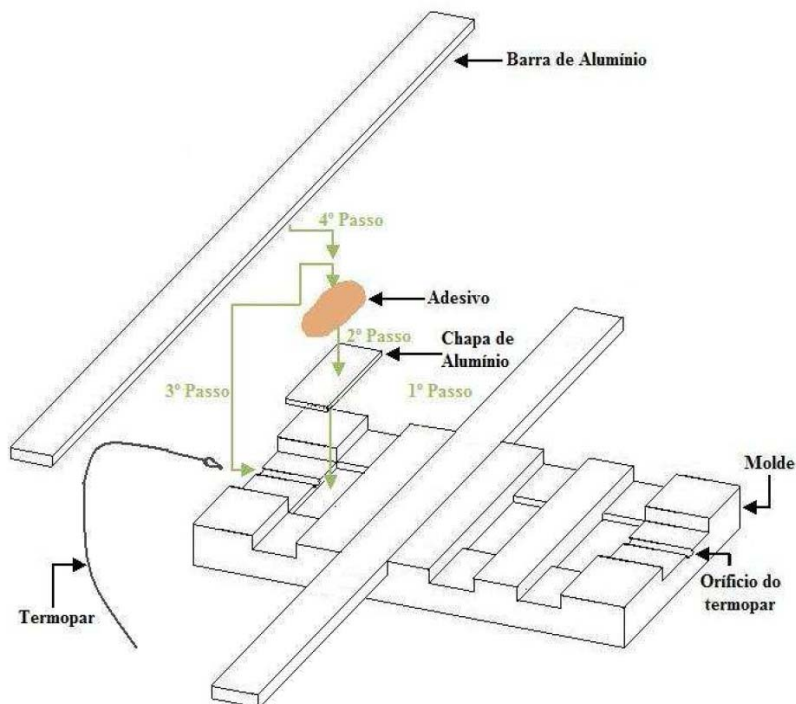
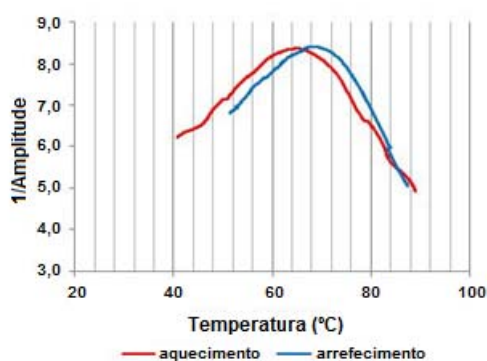


Fig 6 – Esquema de montagem do molde no fabrico dos provetes de referência.



aquecimento o pico de amortecimento será deslocado para uma temperatura mais elevada, no arrefecimento verifica-se o inverso. Portanto, o pico médio de amortecimento, compreendido entre o pico obtido durante o aquecimento e o arrefecimento, é o valor mais próximo do pico real (Zhang *et al.*, 2013).

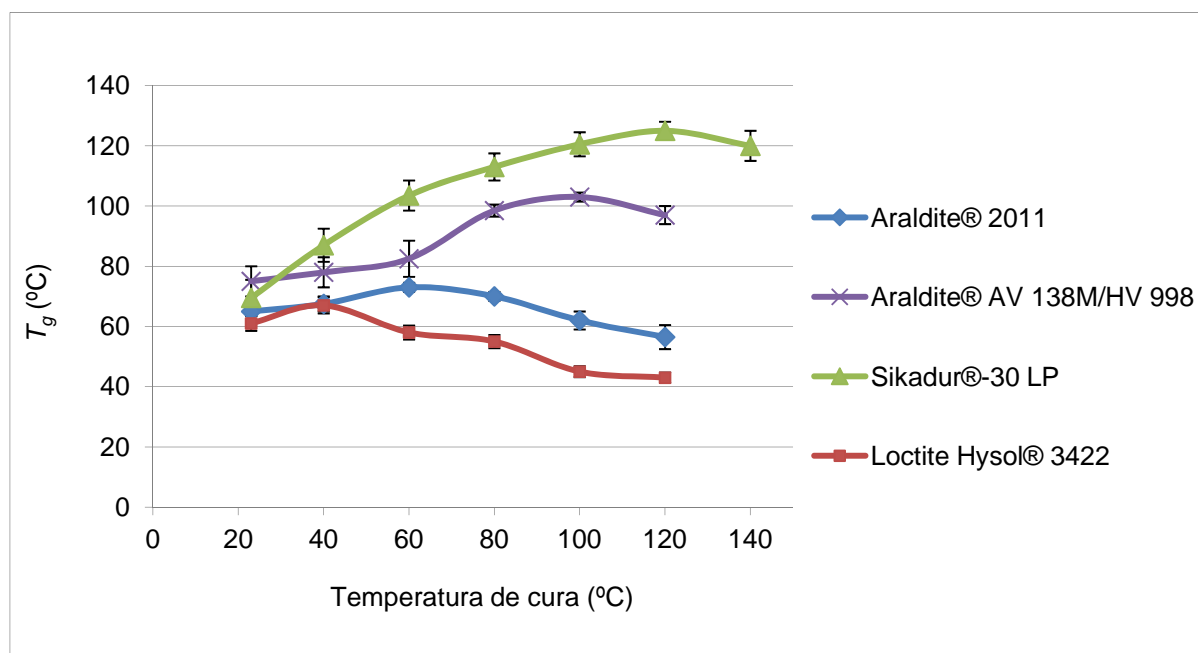
Na Figura 7 está representada uma curva típica da variação da temperatura de um adesivo estudado, em função do inverso da amplitude de deslocamento ( $1/\text{Amplitude}$ ). Este valor é proporcional ao amortecimento do adesivo, versus a temperatura de aquecimento e arrefecimento do provete. Nela se apresentam as curvas de aquecimento e arrefecimento



**Fig 7** – Curvas típicas de aquecimento e arrefecimento do adesivo, obtidos por este novo método de medição da  $T_g$ .

do adesivo Araldite® 2011 curado à temperatura ambiente, obtidas por este novo método de medição da  $T_g$ . As curvas apresentam um pico a uma dada temperatura, onde se verifica o máximo amortecimento do provete e onde ocorre a transição do comportamento vítreo para borracha, ponto onde se obtém a  $T_g$ . Geralmente, a  $T_g$  medida no arrefecimento é superior à medida no aquecimento. Esta diferença pode ser explicada pela diferença de velocidade de aquecimento e de arrefecimento e também por uma ligeira cura adicional durante o aquecimento o que pode resultar num efeito de pós-cura. Deve-se realçar que para taxas de aquecimento elevadas, o adesivo pode não estar a uma temperatura homogénea no provete, o que dificulta a medição e até mesmo levar a leituras erradas da  $T_g$ . Por isso o aquecimento e arrefecimento do provete deve ser o suficientemente rápido para evitar a pós-cura do provete e o suficientemente lento para evitar a não homogeneidade da temperatura no provete.

A Figura 8 apresenta os valores de  $T_g$  para cada adesivo em função da temperatura de cura. Os valores representados são a média dos valores de  $T_g$ , obtidos durante a fase de aquecimento e arrefecimento do provete.



**Fig 8** –  $T_g$  dos 4 adesivos em função da temperatura de cura.



Como esperado, até à temperatura a que a  $T_{g\infty}$  é atingida, existe um aumento progressivo da  $T_g$ . Quando a temperatura de cura ultrapassa a  $T_{g\infty}$  existe uma diminuição progressiva da  $T_g$  do adesivo. Segundo Wu (1992), para baixas temperaturas de cura (abaixo da  $T_{g\infty}$ ), a  $T_g$  aumenta quase linearmente com a temperatura de pós-cura. No entanto, para temperaturas mais elevadas (acima da  $T_{g\infty}$ ) a  $T_g$  tende a estabilizar em um valor constante, independentemente da temperatura de cura ou verificar-se uma diminuição de  $T_g$  (Ziaee and Palmese, 1999; Li *et al.*, 2004). A degradação térmica ou a oxidação da reticulação (para temperaturas de cura acima da  $T_{g\infty}$  do adesivo) é responsável pela diminuição da  $T_g$  com o aumento da temperatura de cura. Para o Araldite® 2011, esse fenômeno acontece para uma temperatura de cura superior a 60 °C, para o Araldite® AV 138M/HV 998 surge para uma temperatura de cura superior a 100 °C, para o Sikadur®-30 LP surge a uma temperatura de cura superior a 120 °C e para o Loctite Hysol® 3422 a uma temperatura de cura superior a 40 °C. O valor mais alto da  $T_g$  ( $T_{g\infty}$ ) nos quatro adesivos (Araldite® 2011, Araldite® AV 138M/HV 998, Sikadur®-30 LP e Loctite Hysol® 3422) é de 73, 103, 125 e 67 °C e é obtida para uma temperatura de cura de 60, 100, 120 e 40 °C, respetivamente.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, avaliou-se a influência da temperatura de cura sobre a  $T_g$  de diferentes adesivos epóxicos (Araldite® 2011, Araldite® AV 138M/HV 998, Sikadur®-30 LP e Loctite Hysol® 3422). A  $T_g$  dos adesivos foi determinada por um novo método de medição da  $T_g$ . As principais conclusões do presente estudo são as seguintes:

1. Comparado com outros métodos de determinação da  $T_g$ , este novo método de medição da  $T_g$  que assenta em uma análise dinâmica-mecânica do adesivo, é uma técnica mais expedita (mais

rápido e menos dispendioso) do que outros dispositivos comerciais. Por isso, este novo método oferece uma excelente alternativa para a determinação da  $T_g$ ;

2. Para temperaturas de cura baixas (abaixo da  $T_{g\infty}$ ), a  $T_g$  aumenta quase linearmente com a temperatura de cura. Para temperaturas mais elevadas (acima da  $T_{g\infty}$ ), verifica-se um comportamento oposto, uma diminuição da  $T_g$  com o aumento da temperatura de cura;
3. A  $T_{g\infty}$  dos adesivos Araldite® 2011, Araldite® AV 138M/HV 998, Sikadur®-30 LP e Loctite Hysol® 3422 é de 73, 103, 125 e 67 °C, respetivamente. A temperatura de cura para a qual é atingida a  $T_{g\infty}$  é de 60, 100, 120 e 40 °C, respetivamente.

## 7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento da Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projecto PTDC/EME-PME/098571/2008, a Huntsman Ibérica por fornecer os adesivos Araldite®, a Sika Ibérica por fornecer o adesivo Sikadur®-30 LP e a Henkel Ibérica por fornecer o adesivo Loctite Hysol® 3422.

## 8. REFERÊNCIAS

- Backfolk, K., Holmes, R., Ihalainen, P., Sirviö, P., Triantafillopoulos, N., and Peltonen, J., Determination of the glass transition temperature of latex films: Comparison of various methods, *Polymer Testing* **26**, 1031-1040 (2007).
- da Silva, L.F.M., Öchsner, A., and Adams, R.A., *Handbook of Adhesion Technology*, (Springer, Heidelberg, 2011).
- Gillham, J.K., Formation and properties of thermosetting and high  $T_g$  polymeric materials, *Polymer Engineering and Science* **26**, 1429-1433 (1986).
- Herzog, B., Gardner, D.J., Lopez-Anido, R., and Goodell, B., Glass-transition temperature based on dynamic mechanical thermal analysis techniques as an indicator of the adhesive performance of vinyl ester resin, *Journal of*

- Applied Polymer Science **97**, 2221-2229 (2005).
- Javni, I., Zhang, W., and Petrovic, Z.S., Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science* **88**, 2912-2916 (2003).
- Konarski M.M., Effects of  $T_g$  and CTE on semiconductor encapsulants, Loctite Industrial, Henkel Corp. 1999.
- Li, G., Lee-Sullivan, P., and Thring, R.W., Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **60**, 377-390 (2000).
- Li, P., Yang, X., Yu, Y., and Yu, D., Cure kinetics, microheterogeneity, and mechanical properties of the high-temperature cure of vinyl ester resins, *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 1124-1133 (2004).
- Li, Y., Lu, D., and Wong, C.P., *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*. (Springer, London, 2009).
- Menczel, J.D., and Prime, R.B., *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, (John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009), 1<sup>st</sup> ed.
- Nielsen, L.E., and Landel, R.F., *Mechanical properties of polymers and composites*, (Marcel Dekker, New York, 1994), 2<sup>nd</sup> ed.
- Wu, C., Influence of post-curing and temperature effects on bulk density, glass transition and stress-strain behaviour of imidazole-cured epoxy network, *Journal of Materials Science* **27**, 2982-2959 (1992).
- Zhang, Y., Adams, R.D., and da Silva, L.F.M., A rapid method of measuring the glass transition temperature using a novel dynamic mechanical analysis method, *The Journal of Adhesion*, 89,785-806 (2013).
- Ziaee, S., and Palmese, G.R., Effects of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinyl-ester resins, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **37**, 725-744 (1999).