

**“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea
de um adesivo estrutural”**

Ana Cristina Malheiro dos Reis

Relatório do Projecto Final / Dissertação do MIEM

Orientador na FEUP: Prof. Lucas da Silva

Co-orientador na FEUP: Eng. Ricardo Carbas



FEUP

**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica**

Janeiro de 2012

“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural”

Aos meus pais

Resumo

Os adesivos, como ligações estruturais têm vindo a ter uma crescente importância no mundo industrial. Um dos principais pontos de interesse é a força a que as juntas de sobreposição estão sujeitas. Para que esta aumente existem diferentes métodos, tais como: modificações geométricas, modificações da topografia da superfície e o uso de diferentes adesivos ao longo da sobreposição. Este último método criaria adesivos funcionalmente modificados, que teriam propriedades que variam gradualmente ao longo da sobreposição, o que permitiria uma distribuição de tensões uniforme ao longo da mesma. Esta propriedade é de extrema importância principalmente para a indústria do transporte, pois reduziria consideravelmente o peso das estruturas ao permitir trabalhar com áreas muito menores. Uma cura diferenciada obtida por aquecimento local ou aquecimento por indução pode dar aos adesivos estruturais essas propriedades diferentes ao longo da sobreposição. Este trabalho tem como objectivo monitorizar uma dessas propriedades, a variação da temperatura de transição vítrea em função do grau de cura. Para levar a cabo este estudo usou-se o adesivo estrutural Araldite[®] 2011 e um método novo para medir a T_g foi usado, o método de vibração. Este método que permite medir a T_g através da ressonância da amostra. Concluiu-se que o seu uso revela bons resultados, quando comparados com outros, e representa uma excelente alternativa aos demais usados actualmente.

“Effects of cure temperature on the glass transition temperature of a structural adhesive”

Abstract

There are various methods to increase the strength of lap joints: geometric modifications of the adherends, modifications of the adherend surface topography, and the use of more than one adhesive along the overlap. This last method can be considered a rough version of a functionally graded material. An adhesive functionally modified would have properties that vary gradually along the overlap allowing a uniform stress distribution along the overlap. This would permit to work with much smaller areas, reducing considerably the weight of the structure which is a key factor in the transport industry. The varying properties could be obtained through a differentiated cure obtained by local heating or induction heating. One of the properties that is important to monitor is the glass transition temperature variation as a function of the degree of cure. To conduct this study we used the structural adhesive Araldite[®] 2011 and a new method to measure the T_g was used, the method of vibration. This method allows to measure the T_g of the sample through the resonance. It was concluded that its use shows good results when compared with others, and represents an excellent alternative to other currently used.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Sr. Professor Lucas da Silva pela orientação, sempre presente, que me disponibilizou durante a realização deste trabalho.

Ao Eng. Ricardo Carbas, co-orientador desta dissertação, um agradecimento especial pela dedicação voraz no acompanhamento que sempre se fez sentir desde o primeiro dia.

Agradeço ao Eng. Eduardo Marques pela disponibilidade e ajuda durante a execução dos ensaios de medição.

Não poderia deixar de agradecer aos meus pais por proporcionarem todo o apoio necessário à realização do curso.

Agradeço também aos amigos, Gabriela, João e Sérgio, que me acompanharam durante todo o curso e sem os quais tudo seria mais difícil. E também à Bárbara e ao Paulo que acompanharam de perto a realização desta dissertação sempre com amizade.

Por último, agradeço ao Jorge pelo apoio incondicional e pelo carinho que, mesmo de longe, nunca deixou de se sentir.

Conteúdo

Resumo	iii
Agradecimentos	1
1. Introdução	6
1.1 Adesivos estruturais	6
1.1.1 Adesivos epóxicos	8
1.2 Temperatura de Transição Vítrea	9
1.3 Definição do problema	11
1.4 Objetivos	11
1.5 Plano da dissertação	12
2. Revisão Bibliográfica	13
2.1 Introdução	13
2.2 A Temperatura de Transição Vítrea	13
2.3 Teoria do Volume Livre na Transição Vítrea	14
2.4 Fatores que afetam o valor da Temperatura de Transição Vítrea	16
2.4.1 Rigidez da cadeia	16
2.4.2 Massa molar e grau de reticulação	17
2.4.3 Temperatura de cura	18
2.5 Métodos de Caracterização da Temperatura de Transição Vítrea	20
2.5.1 DSC - <i>Differential Scanning Calorimetry</i>	20
2.5.2 DMA - <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>	21
2.5.3 TMA - <i>Thermal Mechanical Analysis</i>	23
2.6 Comparação entre diferentes métodos	25
3. Método usado na monitorização da T_g	28
3.1 Introdução	28
3.2 Medição do deslocamento	29
3.3 Teste de vibração	29
3.3.1 Barra com massas nas extremidades	29
3.3.2 Método de excitação: Método de vibração de uma barra livre-livre	30
3.4 Medição da temperatura do material	33
3.5 Método de aquecimento	33
3.6 Medição da temperatura de transição vítrea	34
3.7 Validação	35
4. Procedimento experimental	38
4.1 Adesivo selecionado e processo de cura	38
4.2 Fabrico dos provetes	39
4.3 Realização dos ensaios	44
5. Resultados e Discussão	45
5.1 Ensaio a diferentes temperaturas de cura	45
5.2 T_g vs T_{cura}	47
5.3 Analogia às propriedades mecânicas	48

“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural”

6. Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros	50
6.1 Conclusões	50
6.2 Trabalhos futuros	51
7. Referências	52

Índice de Figuras

Figura 1: Comparação da distribuição das tensões teóricas junta rebitada vs junta colada (da Silva <i>et al.</i> 2007).....	7
Figura 2: Grupo Epoxídico.....	9
Figura 3: Módulo de Young vs temperatura para um modelo linear de polímero (Zhang 2010).....	10
Figura 4: Gráfico da variação do módulo dinâmico, E^* , e amortecimento, η , em relação à temperatura de um polímero amorfo (Zhang 2010).....	14
Figura 5: Dependência da temperatura do volume livre num polímero amorfo (Menczel 2009).....	16
Figura 6: Diagrama de cura TTT (Menczel 2009).....	18
Figura 7: Determinação de T_g a partir da capacidade calorífica versus temperatura (Zhang 2010).....	20
Figura 8: Esquema do princípio de funcionamento do método DSC (Menczel 2009).....	21
Figura 9: Esquema do funcionamento de uma DMA (Perkin 2008).....	22
Figura 10: Curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ de análise DMA de um polímero.....	23
Figura 11: Diagrama esquemático de um instrumento vertical para TMA (Menczel 2009).....	24
Figura 12: Representação esquemática de uma curva de TMA numa expansão (Menczel 2009).....	25
Figura 13: Esquema da barra usada no método de vibração.....	29
Figura 14: Suporte do provete.....	30
Figura 15: Esquema do 1º passo do modo de afinação.....	31
Figura 16: Esquema do 2º passo do modo de afinação.....	31
Figura 17: Esquema do modo de feedback.....	32
Figura 18: Posicionamento dos provetes durante o ensaio.....	33
Figura 19:Forno usado para aquecer o provete de medição da T_g (Zhang 2010)	34
Figura 20: Resultados da análise pelo método DMTA para o adesivo epóxi XN1244 (Banea <i>et al.</i> 2011).....	35
Figura 21: Resultados da análise de validação do adesivo epóxi XN1244.....	36
Figura 22: Ciclos de cura realizados.....	39
Figura 23: Dimensões da barra e chapa de alumínio em mm.....	39
Figura 24: Molde usado no fabrico dos provetes	40
Figura 25: Componentes constituintes do adesivo.....	41
Figura 26: Misturadora SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K.....	41
Figura 27: Esquema de montagem do molde.....	41

“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural”

Figura 28: Esquema de montagem do molde no fabrico de provetes de referência.....	42
Figura 29: Molde fechado	42
Figura 30: Prensa hidráulica INTOCO®	43
Figura 31: Provetes curados.....	43
Figura 32: Curva obtida para $T_{cura} = 23^{\circ}\text{C}$	45
Figura 33: Curvas obtidas para $T_{cura} = 40$ e 60°C	46
Figura 34: Curvas obtidas para $T_{cura} = 80$ e 100°C	46
Figura 35: Curva T_g versus T_{cura}	47
Figura 36: Módulo de Young e tensão limite de elasticidade em função da temperatura de cura (Carbas <i>et al.</i> 2011).....	48

Índice de tabelas

Tabela 1: Calendarização do projeto ao longo do semestre.....	12
Tabela 2: Efeito do instrumento de medição na T_g (Konarski 1999).....	26
Tabela 3: Comparação do método DMTA e de ressonância.....	36
Tabela 4: Valores da T_g obtidos para cada T_{cura} no aquecimento e arrefecimento dos provetes.....	48

1. Introdução

1.1 Adesivos estruturais

Os adesivos têm sido utilizados com sucesso numa variedade de aplicações ao longo dos séculos. Hoje em dia, os adesivos são mais importantes do que nunca no quotidiano e a sua utilidade está a aumentar muito rapidamente. Nas últimas décadas têm havido avanços significativos nos materiais e na tecnologia de ligação.

Um adesivo é basicamente definido pela sua função, que é “colar” duas superfícies. Para cumprir esta função, as propriedades de um adesivo devem garantir uma aplicação fácil na interface, uma ligação rápida e completa e endurecimento subsequente, e uma força de ligação adaptada para a aplicação específica (estrutural, permanente, removível, rígidas ou flexível). Existe uma vasta variedade de soluções na prática, e sua aplicação requer uma compreensão tanto da química dos adesivos, como da ciência dos materiais.

Para colmatar as falhas inerentes aos processos tradicionais de fixação mecânica, tais como ligações soldadas, rebitadas ou aparafusadas, e assegurando a resistência necessária a suportar a transmissão de esforços, surgiram os adesivos estruturais. Estes têm sido largamente estudados nas últimas décadas. As suas boas características levaram os investigadores da área a procurar desenvolver métodos de ligação por adesivos, a fim de otimizar o seu uso. Na indústria automóvel, por exemplo, para tornar os automóveis mais eficientes recorreu-se a materiais mais leves, como o alumínio ou os plásticos reforçados com fibras. Os adesivos podem ser a única forma eficaz de ligar estes materiais. Os painéis de fibra de carbono, por exemplo, não podem ser soldados.

O crescente uso das juntas adesivas estruturais pode ser justificado através das suas numerosas vantagens. Seguem-se alguns exemplos de vantagens dos adesivos, como: boa resistência à fadiga (distribuição de tensões mais uniforme) como se pode observar na Figura 1; devido à sua flexibilidade, os adesivos são interessantes na ligação de diferentes materiais; todo o processo de ligação poder ser automatizado; o fabrico de formas complexas torna o projeto

muito flexível; garantia de fixação contínua; os custos de fabrico e de ligação são mais baixos (da Silva *et al.* 2007; Esteves 1990; Teixeira 2000).

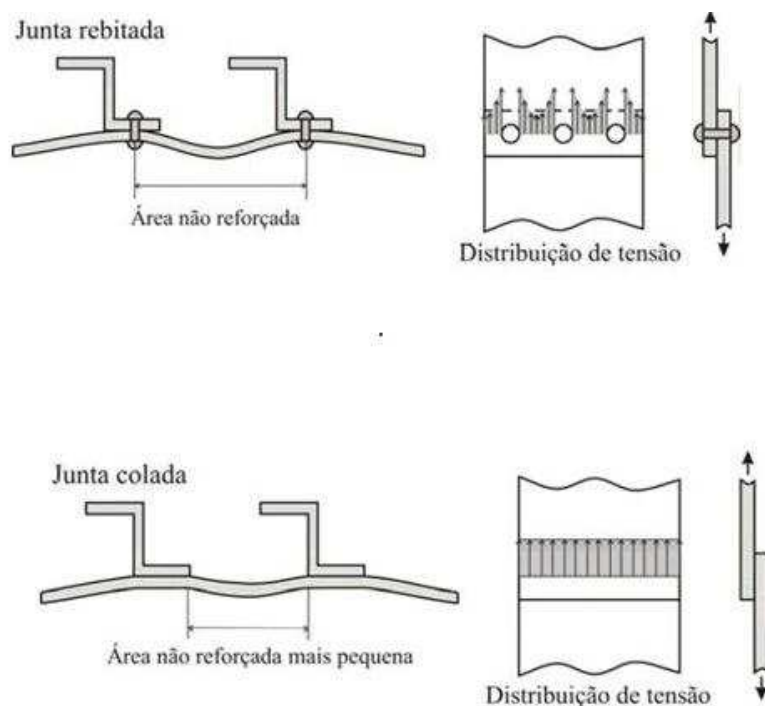


Figura 1: Comparação da distribuição das tensões teóricas junta rebitada vs junta colada (da Silva *et al.* 2007).

Certas as inúmeras vantagens dos adesivos estruturais, não se poderão deixar de mencionar alguns dos inconvenientes que esta técnica apresenta. São estes, por exemplo: dever-se-à ter especial cuidado com as forças de arrancamento, clivagem e impacto; a resistência à temperatura e humidade extremas é relativamente fraca; a ligação requer normalmente uma cura; é necessária uma preparação da superfície prévia (da Silva *et al.* 2007; Esteves 1990; Teixeira 2000).

Existem diversos tipos de adesivos. Os principais tipos de adesivos estruturais são os epóxicos, epóxicos híbridos, fenólicos, fenólicos híbridos, formaldeído de (fenol-) resorcinol, melamina (ou ureia) -formaldeído, poliaromáticos de alta temperatura, poliuretanos, anaeróbicos, cianoacrilatos, acrílicos modificados e poliésteres. Estes adesivos podem apresentar-se sob várias formas: pastas/líquidos de uma ou duas partes, filmes, pós e soluções (da Silva *et al.* 2007).

Sendo um material de ligação, os adesivos devem ter a capacidade de passar por uma fase pasta/líquida e, finalmente, tornarem-se sólidos. O adesivo usado para uma dada aplicação deve conferir uma boa molhabilidade, permitindo assim uma perfeita adesão com os

substratos. É necessário tornar-se posteriormente sólido para que a junta adesiva possa suportar as cargas que serão aplicadas durante a sua vida útil. Este estado sólido pode ser conseguido sob várias formas, através de solventes, por reação química, pelo aquecimento ou através do arrefecimento a partir do estado fundido.

No processo de cura através de reação química, a acumulação de forças por meio de reações químicas deve ocorrer somente após a aplicação do adesivo, caso contrário, o adesivo perderia a sua capacidade de molhabilidade. A reação química pode ser iniciada através da mistura de dois ou mais componentes reativos, pouco antes de aplicar o adesivo. Após a aplicação, os adesivos transformam-se numa substância macromolecular. Os aderentes devem ser fixados até o adesivo ficar parcialmente endurecido porque, no estado de baixo peso molecular, o adesivo não é capaz de transmitir forças. Na maioria dos casos, o tempo necessário para o processo de cura pode ser reduzido pela aplicação de calor.

Relativamente à cura por solventes, em adesivos com este tipo de cura os adesivos são essencialmente na sua forma definitiva. No entanto a molhagem do aderente é alcançada através de dissolução ou dispersão do polímero num solvente adequado.

No processo de cura poderá haver necessidade de aplicação de calor. Isto acontece quando os adesivos a curar são constituídos por substâncias de baixo peso molecular ou se quer adesivos de alta temperatura (Zhang 2010; Brockmann *et al.* 2009).

1.1.1 Adesivos epóxicos

As resinas de epóxido são polímeros termoendurecíveis que necessitam de reticulação química com a adição de um endurecedor e/ou fornecimento de calor e são usadas como adesivos. Estas foram introduzidas comercialmente em 1946 e têm uma vasta aplicação no mercado aeronáutico e automóvel devido às suas vantagens de poupança no peso e grande versatilidade (da Silva *et al.* 2007).

A resina de epóxido é uma substância de baixo peso molecular com uma chamada “função de epóxido”, ou seja, é um anel de três membros com dois átomos de carbono isoladamente ligado a um átomo de oxigénio, como mostrado na Figura 2. O segundo componente é um endurecedor ou agente de cura e o endurecimento é por reação química que produz um polímero reticulado. Os adesivos epóxicos curados são duros e rígidos (Zhang 2010).

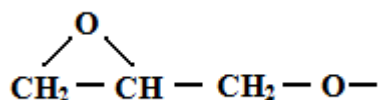


Figura 2: Grupo de Epóxido.

Os endurecedores afetam sobretudo a resistência coesiva, a dureza, a durabilidade e a adesão, sendo que esta última é controlada essencialmente pelas energias de superfície (da Silva *et al.* 2007).

Existe uma grande variedade de agentes de cura para os epóxidos. Estes são escolhidos mediante o processo de cura e as propriedades requeridas. A temperatura de transição vítrea é uma das propriedades de um sistema de cura que depende da estrutura molecular do endurecedor. Finalmente, a escolha da resina e endurecedor depende da aplicação, do processo selecionado e das propriedades desejadas. De referir que diferentes quantidades de endurecedor tendem a controlar a densidade de reticulação e a variar a estrutura.

A cura dos epóxidos é também afetada pela humidade, pressão e calor. O calor, normalmente acelera a reação entre o endurecedor e a resina, o que leva a que seja necessário menos tempo de cura para completar o processo de cura. No entanto, o sobreaquecimento pode resultar numa cura incompleta, o que leva a um produto curado mas de modo incorreto. O que acontece é que o processo de cura ocorre tão rápido que a resina não reage adequadamente com o agente de cura.

A escolha criteriosa do tempo de cura, temperatura e pressão é uma questão complexa que precisa de ter em consideração o efeito exotérmico/endotérmico, as condições de aplicação, o custo e as propriedades mecânicas finais (Zhang 2010).

1.2 Temperatura de Transição Vítrea

Uma das propriedades mais importantes dos adesivos é a sua temperatura de cura. Uma cura diferenciada nos adesivos pode ser muito importante para desenvolver produtos com características únicas. Para tal é necessário conhecer, também, as propriedades térmicas dos adesivos. No caso dos adesivos, a temperatura de cura é de extrema importância nas suas propriedades térmicas. Este trabalho tem como objetivo principal determinar e interpretar o efeito da temperatura de cura numa propriedade térmica específica, a temperatura de transição vítrea dos adesivos a qual será seguidamente abordada com mais detalhe.

Em qualquer projeto de engenharia é fundamental o conhecimento das propriedades do material a ser usado, bem como as condições no qual este estará exposto. No caso dos

polímeros as propriedades mecânicas são extremamente dependentes quer da temperatura, quer do tempo de exposição. Os polímeros são viscoelásticos, ou seja, apresentam algumas propriedades dos líquidos viscosos e dos sólidos elásticos. A temperaturas baixas, a mobilidade das cadeias é muito pequena e o estado amorfo permanece. No caso de temperaturas altas, o polímero comporta-se como uma borracha, as cadeias poliméricas podem adquirir mobilidade suficiente para dar início ao processo de cristalização. Nesta região, e durante um arrefecimento lento, o polímero exibe grandes alongamentos quando lhe é aplicada carga e pode resistir a grandes extensões da ordem dos 100% ou mais sem deformações permanentes (Bower 2002).

Na Figura 3 mostra-se como o módulo de Young de um polímero varia com a temperatura no caso mais simples. O aumento da temperatura causa um grande movimento intermolecular, tornando o polímero viscoso. No caso de ser termoplástico, este começa a derreter quando passa a temperatura de fusão (T_f). Caso seja termoendurecível, não derrete. Na banda de temperaturas intermédia, a chamada região de transição vítrea, o polímero não é nem vidro, nem borracha. Este apresenta ainda um módulo de Young intermédio e propriedades viscoelásticas. Esta é uma região de grande interesse, pois é conhecida por várias propriedades dos polímeros mudarem, tais como: densidade, módulo de Young ou rigidez, propriedades de amortecimento e coeficientes de expansão linear (Charles *et al.* 1997).

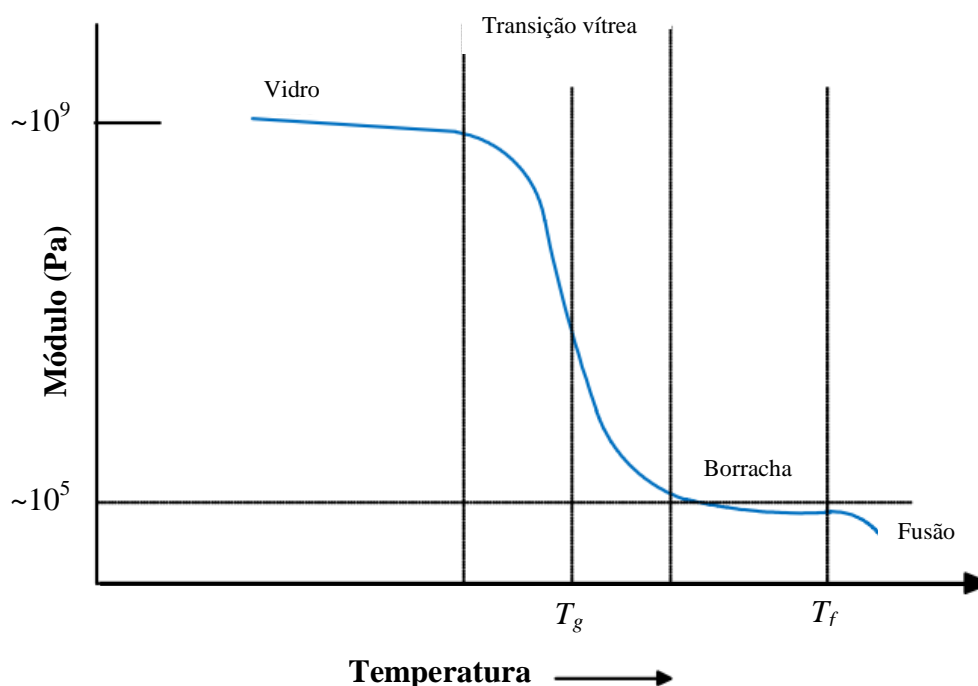


Figura 3: Módulo de Young vs temperatura para um modelo linear de polímero (Zhang 2010).

Perante isto, é extremamente importante saber a temperatura à qual se dá a transição vítrea para um polímero em particular. No caso da borracha a temperatura de serviço deve ser maior

do que a sua temperatura de transição vítrea, caso tal não aconteça o material terá comportamento frágil e não irá executar a função que lhe está destinada. Por sua vez, para o adesivo, a temperatura de transição vítrea assume um papel diferente, ou seja, a temperatura de funcionamento deve ser inferior a esta. A temperatura de transição vítrea é considerada a temperatura mais baixa à qual um objeto pode ser deformado plasticamente (Zhang 2010).

1.3 Definição do problema

A temperatura de transição vítrea revela a mudança de um comportamento rígido para um comportamento que se caracteriza pelo amolecimento do material. No caso dos polímeros termoendurecíveis, estes não apresentam fusão, o que acontece é que se degradam a elevadas temperaturas de forma irreversível. Por isto, a sua temperatura de transição vítrea é controlada pelo grau de reticulação da estrutura, e surgem, geralmente, alterações muito menos acentuadas quando comparados com os termoplásticos.

Para se proceder à medição da temperatura de transição vítrea em polímeros recorre-se, geralmente, a métodos como *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), *Thermo Mechanical Analysis* (TMA) ou *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA). Os equipamentos comerciais que são usados nestes métodos têm em geral um custo elevado. Para além disso, um ensaio pelos métodos convencionais demora muito tempo a ser realizado.

No caso deste trabalho, para determinar a temperatura de transição vítrea usou-se um dispositivo baseado na vibração de uma viga com adesivo. É um método não comercial que tem a vantagem de ser pouco dispendioso e que permite realizar ensaios rapidamente sem alterar o grau de cura do adesivo. Este método é explicado em detalhe no Capítulo 3.

1.4 Objetivos

A força de uma junta adesiva é, de um modo geral, dependente da temperatura. Torna-se por isso de grande relevância saber qual o comportamento do adesivo a diferentes temperaturas. Quando curado a diferentes temperaturas o adesivo revela temperaturas de transição vítrea que também diferem. Neste trabalho o objetivo principal é monitorizar a variação da temperatura de transição vítrea em função do grau de cura. Para que tal seja possível recorreu-se a um método novo, um método que se baseia na ressonância do provete. Este método utiliza um equipamento que se mostra menos dispendioso dos que os restantes usados para realizar análises térmicas já mencionados na Secção 1.3, além de ser mais rápido.

1.5 Plano da dissertação

A Tabela 1 mostra um esquema da calendarização da presente dissertação.

No Capítulo 2, definem-se alguns dos conceitos fundamentais e técnicas de determinação da temperatura de transição de vítrea, tais como a teoria do volume livre, os factores que influenciam a temperatura de transição vítrea, os métodos existentes para medir a temperatura de transição vítrea. Abordam-se também as diferenças entre os diferentes métodos de medição da T_g de modo a poder compará-los.

No Capítulo 3, aborda-se profundamente o método usado para a medição T_g . Método este que se baseia na observação de um amortecimento do adesivo quando submetido a uma temperatura no qual o adesivo passa de vítreo para borracha. Neste capítulo é também descrita a validação do método usado.

Os procedimentos experimentais são descritos no Capítulo 4, com a preparação e fabrico dos provetes.

No Capítulo 5 apresentam-se os resultados experimentais obtidos e a discussão dos mesmos. Faz-se também uma analogia aos resultados obtidos com ensaios de tração.

Finalmente, no Capítulo 6 retiram-se algumas conclusões que foram observadas no decorrer deste projeto e sugerem-se temas de trabalhos futuros.

Tabela 1: Calendarização do projeto ao longo do semestre.

	Semanas															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Tarefa 1: Revisão bibliográfica	■	■	■	■												
Tarefa 2: Fabrico das amostras			■	■	■	■	■	■								
Tarefa 3: Testes experimentais					■	■	■	■	■	■	■	■				
Tarefa 4: Análise dos resultados											■	■	■	■		
Tarefa 5: Elaboração do Relatório													■	■	■	■

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Quando se estudam adesivos e aplicações para estes, uma propriedade que é vital é a sua temperatura de transição vítrea (T_g). Esta é geralmente definida como uma transição entre o comportamento rígido do material para um comportamento caracterizado pelo amolecimento do material. De acordo com Zhang (2010), a primeira pessoa a introduzir a designação T_g para a temperatura de transição vítrea foi Tammann (1933). Segundo Tammann (1933), a temperatura de transição vítrea é a temperatura em que a fragilidade desaparece, ou seja, uma temperatura na qual a propensão a surgirem fendas é menor. Inicialmente era chamada de “ponto de transformação” ou “ponto de transição”.

O conhecimento da temperatura de transição vítrea é de extrema importância na seleção de polímeros para as mais diversas aplicações. Isto acontece, porque várias propriedades se alteram bruscamente na T_g . Acima da temperatura de transição vítrea, os polímeros têm comportamento do tipo borracha, facilmente deformáveis, tornando-se dúcteis, isto acontece devido à existência de movimentos moleculares. Quando a temperatura de um polímero cai 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 comporta-se de maneira cada vez mais frágil. Muitos factores podem alterar a T_g de um polímero, entre eles estão 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.* 2007).

2.2 A Temperatura de Transição Vítrea

Segundo a norma ASTM E 1142-07, a temperatura de transição vítrea é definida como:

"Temperatura de transição de vítrea - Uma temperatura escolhida para representar a faixa de temperatura sobre a qual a transição vítrea ocorre."

Outros documentos referem outra definição, ligeiramente diferente, segundo a norma ASTM D 4092:

“Temperatura de transição vítrea - Ponto médio da faixa de temperatura aproximada sobre a qual a transição vítrea ocorre.”

Para corroborar estas definições, a Figura 4 apresenta as curvas que caracterizam as principais características da transição vítrea. O que acontece é que a mudança é muito grande no módulo, mas ocorre numa faixa de temperaturas relativamente restrita.

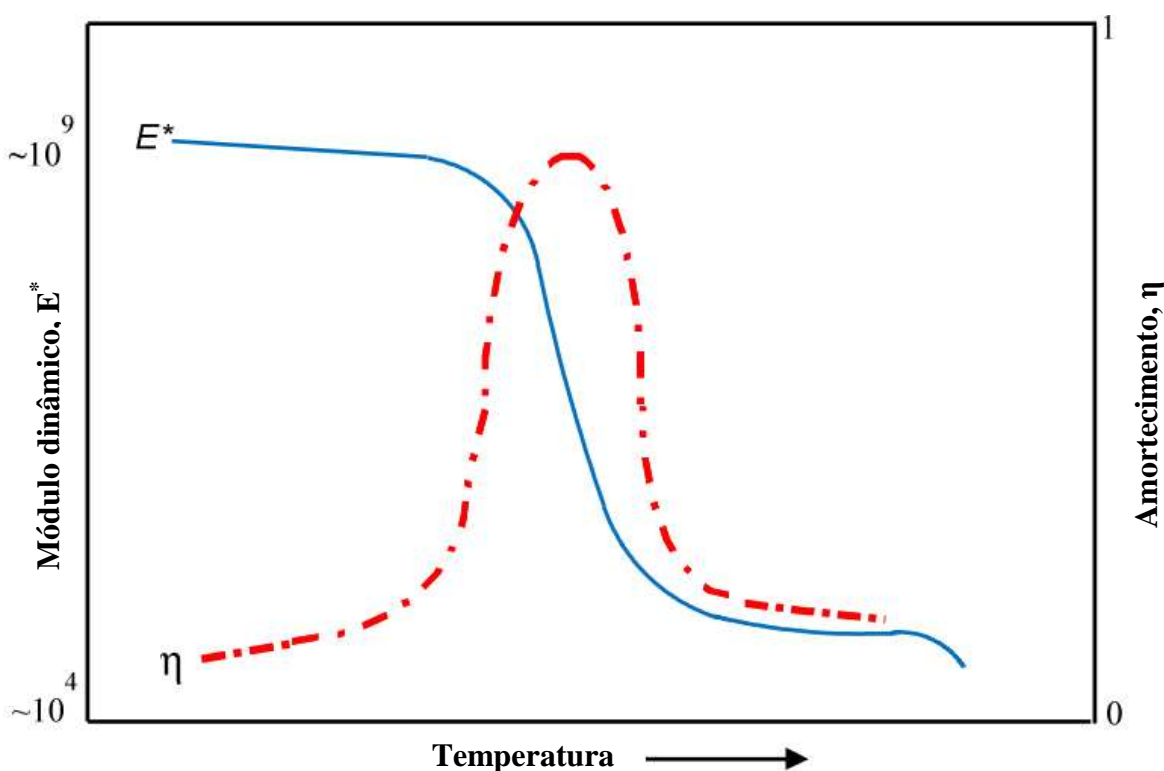


Figura 4: Gráfico da variação do módulo dinâmico, E^* , e amortecimento, η , em relação à temperatura de um polímero amorfo (Zhang 2010).

Outras propriedades como o coeficiente de expansão térmica e capacidade calorífica também sofrem mudanças muito bruscas nesta região.

2.3 Teoria do Volume Livre na Transição Vítrea

O volume livre (v_f) desempenha um papel importante na determinação das propriedades dos polímeros. Volume livre pode ser definido como

$$v_f = v - v^* \quad (1)$$

Onde v é o volume ocupado (em unidades de cm^3/g), e v^* é o volume característico correspondente a uma pressão extremamente alta ou temperatura termodinâmica zero. O

conhecimento do volume livre é importante, porque é a propriedade que, eventualmente, determina que tipos de movimento molecular podem existir no material. Alguns processos fundamentais que ocorrem num material polimérico sob a influência de forças mecânicas e / ou temperatura são os seguintes (Menczel 2009):

- Transmissão de energia para cadeias vizinhas, dependendo da presença de ligações cruzadas, e as fases cristalinas;
- Rearranjos dentro das cadeias.

Nestes processos é necessário certo volume livre. Um aumento de v_f resulta num aumento do número de mudanças nas cadeias, o que melhora a capacidade de relaxamento da cadeia. O excesso de energia que não pode ser dissipada por processos de relaxação pode entrar em processos destrutivos (mudanças irreversíveis em resposta a uma força aplicada e / ou temperatura, tais como fracturas ou deformação plástica).

A equação de viscosidade Doolittle (Doolittle 1951) foi pioneira para a maioria das teorias de volume livre.

$$\eta = A \exp (Bv/v_f) \quad (2)$$

Onde η é a viscosidade, v e v_f são, respectivamente, os volumes ocupados e livres e A e B são constantes. Esta equação é a base teórica para a equação Williams-Landel-Ferry (WLF) (Williams *et al.* 1955), que vem escrita da seguinte forma:

$$\text{Log } a_T = [-C_1(T-T_g)] / [C_2 + (T-T_g)] \quad (3)$$

Onde a_T é o factor de mudança de temperatura (relacionado com a alteração de viscosidade, η , ou o tempo de relaxamento) e C_1 e C_2 são constantes. No intervalo de temperaturas de transição vítrea entre T_g e $T_g+100^\circ\text{C}$, C_1 e C_2 são conhecidos e tomam valores de $C_1=17,4$ e $C_2=51,6$. Esta equação é conhecida como “universal” quando C_1 e C_2 tomam esses valores. Para este caso a constante C_1 ($\approx 1/2.3v_{ff}$, onde v_{ff} é a fração de volume livre quando $T_g \approx v_{ff}.v$), o que indica que a fração de volume livre à temperatura de transição vítrea é cerca de 2.5%. A constante C_2 ($\approx v_{ff}/\gamma_G$, onde γ_G é o coeficiente de expansão no estado vítreo) sugere que o coeficiente de expansão volumétrica do volume livre (v_f) seria de cerca de $0.042 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. No entanto, os parâmetros C_1 e C_2 não devem ser tratados como universais, porque existem polímeros que sofrem variações nestas constantes, especialmente aqueles com cadeias principais rígidas, que sejam dotadas de impedimento de rotações. Logo, estas constantes devem ser considerados como ajustáveis, estes valores podem ser determinados por um ajuste dos valores experimentais de a_T . Além disso, a equação WLF (equação 3) assume uma relação

linear entre a propriedade mecânica medida e a temperatura, e é esperado que se aplique na gama de temperaturas entre T_g e $T_g+100^\circ\text{C}$.

A Figura 5 mostra esquematicamente um meio prático de se estimar v_f assumindo que todas as mudanças de volume vêm da expansão do volume livre. Na Figura 5 a expansão do vidro e da borracha é extrapolada para o zero absoluto. A diferença de volume entre extrapolados vítreos (v_G) e de borracha (v_R) é definida como o volume livre a 0 K ($-273,15^\circ\text{C}$). Autores sugeriram que a T_g é observada quando a diferença ($v_G - v_R$) atinge $0,113\text{ cm}^3/\text{g}$ (Menczel *et al.* 2009).

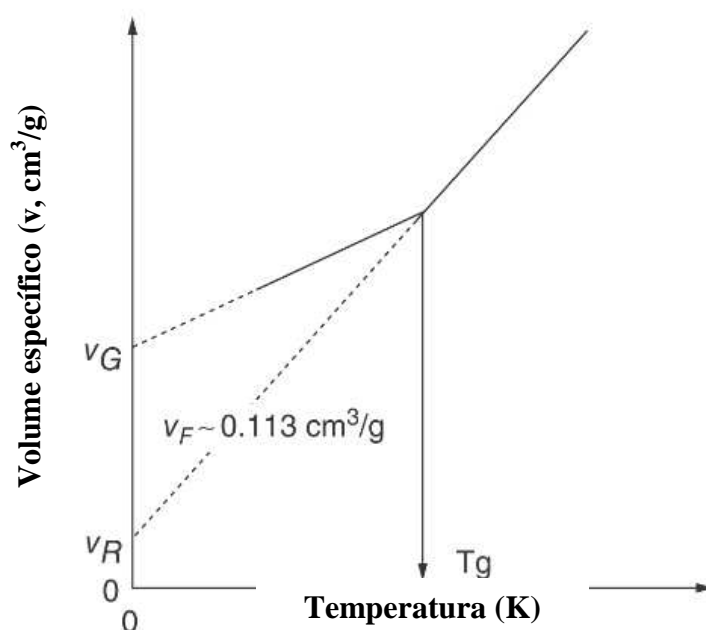


Figura 5: Dependência da temperatura do volume livre num polímero amorfo (Menczel 2009).

2.4 Fatores que afetam o valor da Temperatura de Transição Vítrea

2.4.1 Rigidez da cadeia

Um dos factores mais importantes que influênciam a temperatura de transição vítrea é a rigidez ou flexibilidade da cadeia. Esta mede a possibilidade da cadeia principal em rodar em torno das ligações que a constituem. Assim sendo, um polímero com uma cadeia que apresenta 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 (Nielsen *et al.* 1994).

2.4.2 Massa molar e grau de reticulação

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 polímeros usados 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. Para melhor se compreender o efeito da massa molar na T_g , recorreremos novamente ao conceito de volume livre. Assumindo que o segmento das pontas da cadeia se move com maior liberdade, por se encontrar nas pontas e ter só uma ligação à cadeia, essa maior liberdade nos finais da cadeia tem associado um excesso de volume livre também maior. Considerando-se que a fracção de segmentos finais da cadeia é inversamente proporcional à sua massa molar média (M_n), então, para polímeros lineares:

$$T_g = T_g(\infty) - K/M_n \quad (4)$$

Onde $T_g(\infty)$ é a T_g para uma massa molar infinita e K é a constante que reflete o aumento do volume livre correspondente às cadeias. A Equação (5) traduz um aumento linear da T_g com o aumento da concentração de segmentos finais da cadeia. Nos polímeros com massa molar muito baixa esta equação já não se aplica.

Quanto à reticulação, pode dizer-se que a T_g pode aumentar para um polímero linear de massa molar infinita. Fox e Loshaek (1955), chegaram a uma equação que descreve esse mesmo aumento:

$$T_g = T_g(\infty) - K/M_n + K_x \rho \quad (5)$$

Onde ρ é o número de reticulações por grama e o K_x é a contante que reflete o aumento do volume livre correspondente às cadeias para um determinado grau de reticulação.

Na reticulação o aumento do grau de reticulação faz com que o volume livre do sistema diminua e a T_g , conseqüentemente, aumenta.

O surgimento da reticulação pode dar-se de duas maneiras. A remoção de dois átomos de hidrogénio da cadeia polimérica ou pela adição de agentes reticulantes específicos, que podem ser considerados comonômeros. Desta forma, dois efeitos diferentes devem-se considerar: o efeito da reticulação em si e o efeito do copolímero, resultante da inclusão de uma segunda unidade na cadeia (Nielsen *et al.* 1994).

2.4.3 Temperatura de cura

O processo de reação de cura é um factor muito importante que afeta também a temperatura de transição vítrea de um polímero termoendurecível. Este processo de cura é de particular importância no fabrico de materiais estruturais. 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 torna-se um líquido viscoso, que se torna cada vez mais viscoso durante a cura. Avançando ainda mais no processo de cura, o sistema reage e forma uma macro-rede o que leva ao estado de gelificação em que a rigidez aumenta muito rapidamente. A cura de polímeros termoendurecíveis é caracterizada por dois fenómenos 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 constantemente maior. No final do processo, a estrutura é vítrea e totalmente curada (Gillham 1986).

Para que tal seja melhor compreendido, analisa-se em seguida um diagrama de cura TTT na Figura 6.

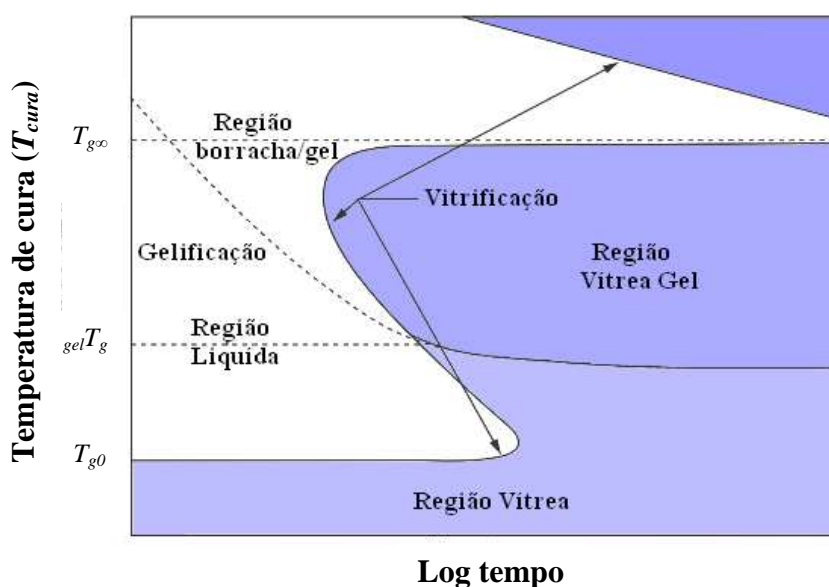


Figura 6: Diagrama de cura TTT (Menczel 2009).

Estes diagramas são uma ferramenta útil para ilustrar as mudanças físicas e químicas que ocorrem durante a cura, incluindo gelificação, vitrificação, cura completa e degradação. Representam os vários eventos que ocorrem durante a cura, onde o tempo de gelificação e vitrificação são expostos em gráfico em função da temperatura de cura isotérmica. Estes diagramas delineiam as regiões de quatro estados distintos da matéria: líquido, borracha gel, vidro e vidro gel.

vítrea gel e vítrea. Três temperaturas importantes estão marcadas no eixo da temperatura de cura do diagrama TTT: T_{g0} é a temperatura onde não existe qualquer tipo de reação, $T_{g\infty}$ a temperatura de transição vítrea da resina totalmente curada (a reticulação do adesivo é total), e ${}_{gel}T_g$ é a temperatura onde a gelificação e vitrificação ocorrem simultaneamente, assim como o ponto onde as curvas de vitrificação e gelificação se cruzam, é também o limite superior do tempo de utilização.

Grande parte do comportamento dos materiais termoendurecíveis pode ser compreendido pelo diagrama de cura TTT através da influência da gelificação, vitrificação e degradação sobre as suas propriedades.

A cura total é atingida mais facilmente quando a reação ocorre acima da $T_{g\infty}$, e mais lentamente pela cura abaixo da $T_{g\infty}$. Para temperaturas abaixo da T_{g0} , a reação é, portanto, lenta para ocorrer e ocorre no estado vítreo. Na gama de temperaturas entre ${}_{gel}T_g$ e $T_{g\infty}$, a gelificação precede a vitrificação, seguidamente formam-se ligações cruzadas no estado de borracha e finalmente passa a um estado vítreo. Com o aumento da temperatura de cura dá-se o aumento contínuo da formação da rede, isto é, aumenta a densidade de ligações cruzadas até à $T_{g\infty}$. Vitrificação é a formação do estado vítreo, com o aumento da temperatura de cura verifica-se um aumento da T_g como resultado da reação de cura. Gelificação define o limite superior do tempo de trabalho, é o tempo do adesivo pode ser processado antes de iniciar o processo de cura. Para temperaturas acima da $T_{g\infty}$, a rede permanece no estado de borracha depois da gelificação, pode ocorrer uma degradação térmica ou uma oxidação da reticulação. A degradação da rede e/ou a oxidação da reticulação podem ocorrer e as propriedades do adesivo serem alteradas (Menczel *et al.* 2009; Gillham 1986).

Assim, o estado do polímero é essencialmente regido por transformações químicas, o que faz com que seja de grande importância o conhecimento da taxa cinética de cura e das variações da taxa de cura com a temperatura de cura para perceber a transformação química alcançada após um estágio de cura. No entanto, a cinética química da maioria dos termoendurecíveis com T_{cura} abaixo da $T_{g\infty}$ é normalmente complicada, pois as reações tornam-se de difusão controlada nos últimos estágios de cura, principalmente após vitrificação, onde a taxa de reações químicas se tornam mais baixas (Gillham 1986; Zhang 2010).

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 mais 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 2010).

2.5 Métodos de Caracterização da Temperatura de Transição Vítrea

Para determinar a temperatura de transição vítrea recorresse normalmente a métodos como *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), *Thermal Mechanical Analysis* (TMA) ou *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA).

2.5.1 DSC - *Differential Scanning Calorimetry*

O DSC é uma técnica que permite medir a energia necessária para estabelecer o equilíbrio térmico entre uma amostra e um material inerte de referência. A entalpia de um polímero aumenta à medida que a temperatura sobe, mas com uma mudança na inclinação no gráfico na T_g , como é aproximadamente descrito na Figura 7.

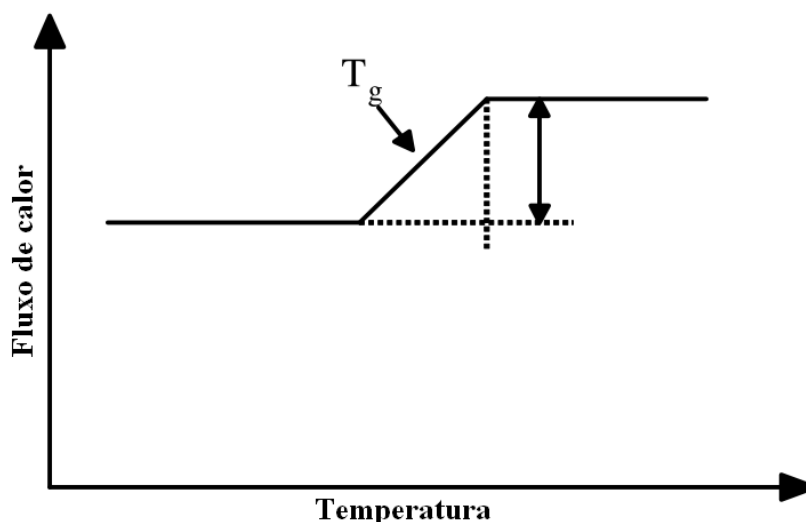


Figura 7: Determinação de T_g a partir da capacidade calorífica versus temperatura (Zhang 2010).

Neste tipo de medição, a amostra e a referência são ligadas por um disco metálico com baixa resistência ao fluxo de calor (Figura 8). Esta ligação é fechada num único dispositivo de aquecimento. A entalpia ou a capacidade calorífica da amostra quando sofrem alterações causam um diferencial de temperatura, relativa a uma referência. Esta é registada e

posteriormente é relacionada com a alteração da entalpia na amostra por um sistema de calibração experimental (Zhang 2010).

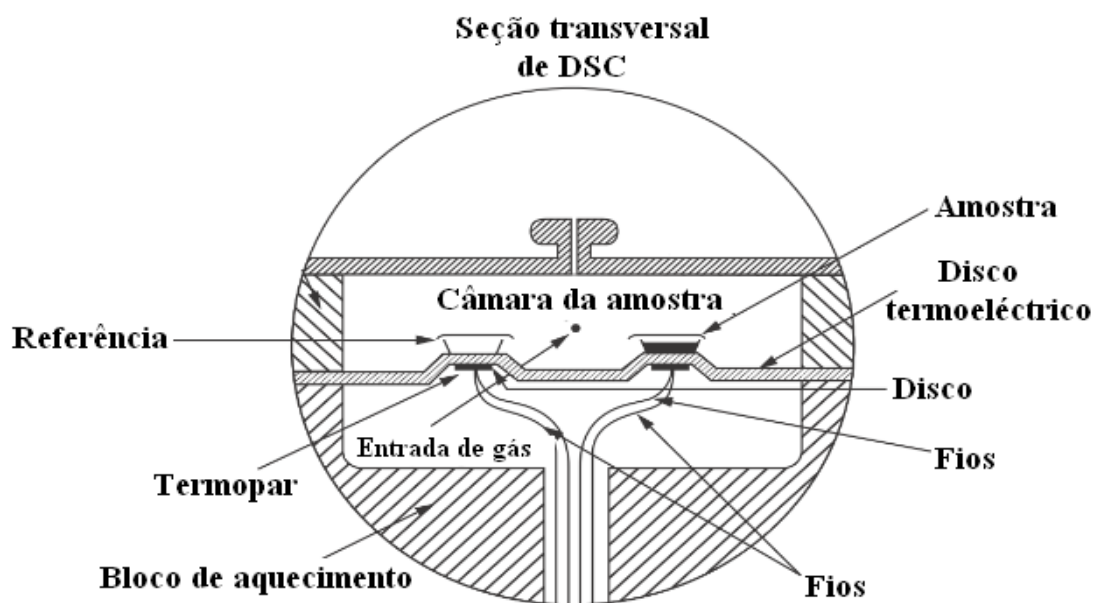


Figura 8: Esquema do princípio de funcionamento do método DSC (Menczel e Prime 2009).

Este sistema possui algumas vantagens tais como: a fácil preparação das amostras, aplicação a sólidos e líquidos e ainda, cobrirem uma ampla gama de temperaturas onde é aplicável. Além de se poder obter a temperatura de transição vítrea, pode ainda recolher-se informação sobre outras propriedades, como por exemplo: ponto de fusão e ebulição, tempo e temperatura de cristalização, percentagem de pureza, grau e taxa de cura, capacidade calorífica e calor específico, etc.

Como desvantagens temos como o mais importante e preocupante o facto dos resultados virem alterados devido a erros sistemáticos baseados em calibrações incorretas, por acondicionamento e preparação deficiente das amostras ou pela referência considerada.

2.5.2 DMA - *Dynamic Mechanical Analysis*

Esta técnica é mais útil para o estudo do comportamento viscoelástico de polímeros. Uma tensão sinusoidal é aplicada e a deformação no material medida permitem que se determine o módulo complexo. A temperatura da amostra ou a frequência são geralmente variados, o que leva a variações no módulo complexo. Esta abordagem pode ser usada para localizar a

temperatura de transição vítrea do material, bem como para identificar as transições correspondentes a outros movimentos moleculares.

Um equipamento de DMA típico com apertos para manter amostra e câmara ambiental para proporcionar diferentes condições de temperatura é mostrado na Figura 9. A amostra é montada e a câmara ambiental pode deslizar e englobar a amostra.

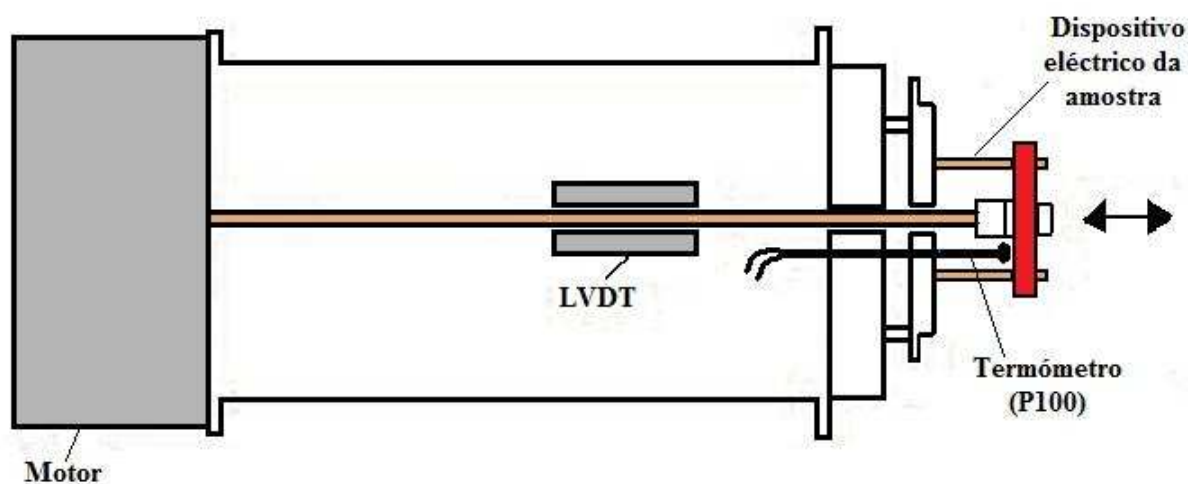


Figura 9: Esquema do funcionamento de uma DMA (Perkin 2008).

A propriedade de polímero viscoelástico é estudada por análise mecânica dinâmica, onde uma força sinusoidal (tensão σ) é aplicada a um material e o deslocamento resultante (deformação) é medido. Para um sólido perfeitamente elástico, a tensão e a deformação resultante será perfeitamente em fase. Para um fluido puramente viscoso, haverá um atraso de fase de 90 graus de tensão com relação à deformação. Polímeros viscoelásticos têm as características onde alguns atrasos de fase irão ocorrer durante os testes de DMA.

O módulo de armazenamento mede a energia armazenada, o que representa a parcela elástica, e o módulo de perda mede a energia dissipada como calor, representando a parcela viscosa (Menczel *et al.* 2009).

Na Figura 10 mostra-se um gráfico com as curvas típicas obtidas por análise DMA de um adesivo epóxico. As curvas são $\tan \delta$, o módulo de armazenamento, E' , e o módulo de perda, E'' , em função da temperatura. O ponto de transição vítrea (e correspondente à T_g) observa-se no ponto de inflexão do E' e no pico máximo do E'' e da $\tan \delta$, como representado na Figura 10.

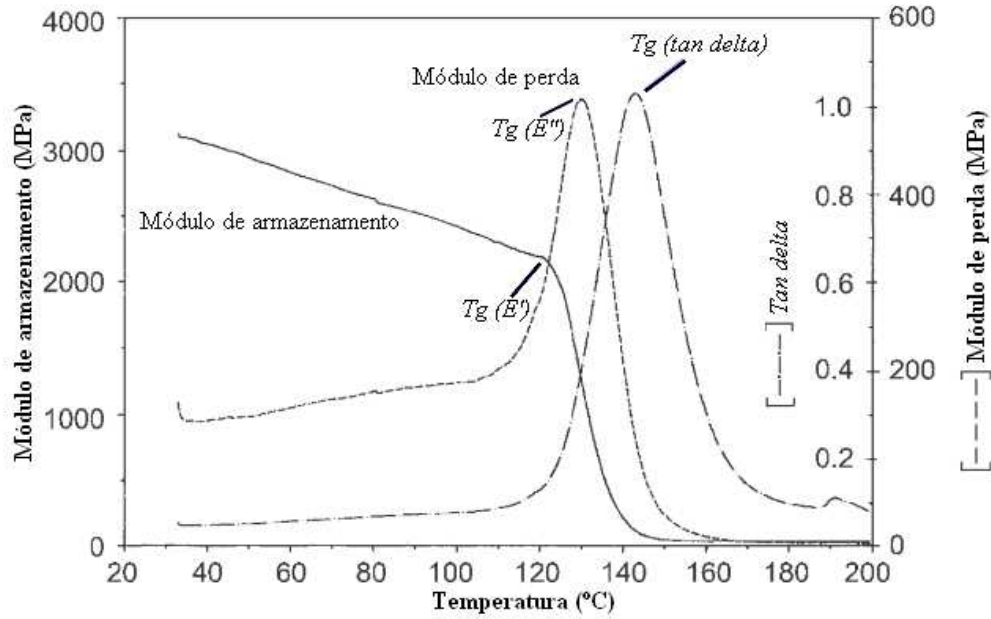


Figura 10: Curvas de E' , E'' e $\tan \delta$ de análise DMA de um sistema epóxico (Li *et al.* 2000).

Para polímeros altamente reticulados, a região T_g é bastante ampla e depende de parâmetros de ensaio, tais como a frequência do ensaio e a taxa de aquecimento. Por esta técnica a faixa de T_g estende-se desde o ponto de inflexão da curva de E' até à temperatura do pico de $\tan \delta$. Por causa da faixa de temperaturas relativamente ampla de T_g de termoendurecíveis, seria inapropriado escolher a temperatura mais alta, pico de $\tan \delta$, como valor da T_g , em que o polímero já está num estado muito macio de borracha mostrando um módulo de armazenamento muito baixo. De acordo com Li (2000), o padrão recomendado para relatar a T_g é a temperatura do pico de temperatura do E'' .

2.5.3 TMA - Thermal Mechanical Analysis

O TMA mede diretamente a expansão de uma amostra quando é aquecida. A Figura 11 mostra um esquema do equipamento usado neste método. Há uma mudança brusca de expansão, o polímero passa de vítreo para um estado de borracha que permite medir a T_g (ver Figura 12).

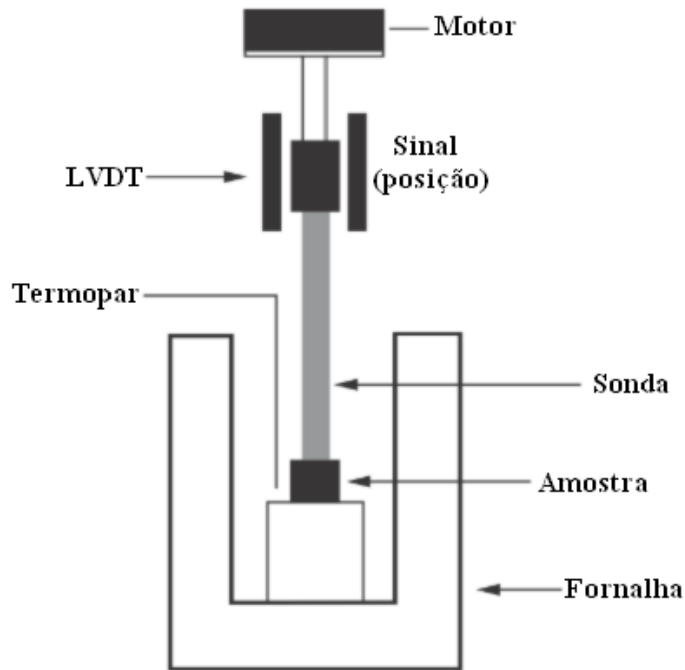


Figura 11: Diagrama esquemático de um instrumento vertical para TMA (Menczel *et al.* 2009).

Duas das principais áreas de aplicação da TMA no campo de polímeros são a determinação do coeficiente de expansão térmica e a medição de T_g e, por vezes o ponto de fusão (T_f) de polímeros semicristalinos. Estas quantidades podem ser medidas de uma única vez na TMA, como mostrado esquematicamente na Figura 12. Como mencionado anteriormente, a temperatura de transição vítrea é determinada como o ponto de interseção das curvas de expansão nas fases vítrea e de borracha (ou fusão) (Menczel *et al.* 2009).

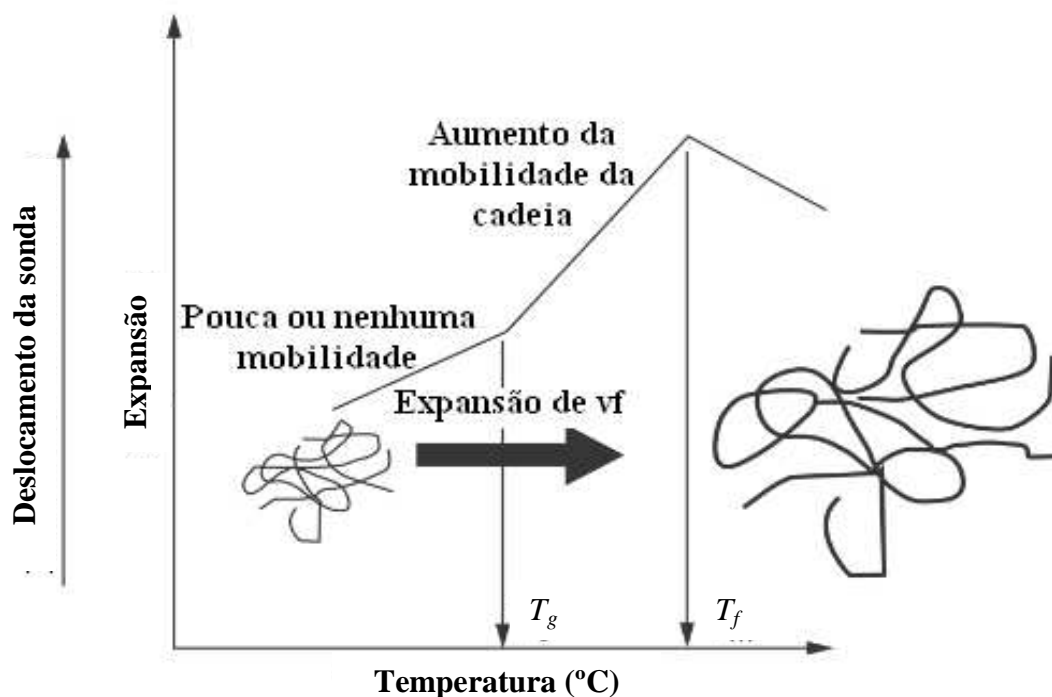


Figura 12: Representação esquemática de uma curva de TMA numa expansão (Menczel *et al.* 2009).

2.6 Comparação entre diferentes métodos

Como já foi referido anteriormente, existem diversos métodos para a medição da temperatura de transição vítrea (Secção 2.5).

O método mais usado para determinar a temperatura de transição vítrea é o DSC que detecta a mudança na capacidade de calor. Posteriormente apareceu o MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry) que aumentou a sensibilidade e a resolução dos eventos térmicos. Embora menos utilizados, o TMA, DMA e o DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) são métodos mais sensíveis. O método TMA mede a variação da inclinação numa curva de dimensão *versus* temperatura. O DMA é uma análise térmica que é projectada para quatro modos de oscilação: oscilação de frequência fixa, oscilação de frequência de ressonância, tensão e fluência. Mede directamente frequência, tensão, deformação, tempo, temperatura e ângulos de fase. O DMTA é uma análise térmica em modo de frequência fixa que mede tempo, frequência, temperatura e rigidez. Ambas as técnicas medem o módulo de perda e de armazenamento em função da temperatura. Cada método tem as suas vantagens e limitações sobre outros métodos. Dependendo do método que se use podem surgir variações de dados quando se mede a temperatura de transição vítrea.

Um estudo de um epóxico com DMA revela que o valor da T_g de resinas epóxi com base no pico de $\tan \delta$ é significativamente influenciado pela frequência a que se realiza o ensaio. Por outro lado, o valor da T_g é mais consistente se baseado no pico do módulo de perda. No entanto, independentemente do critério usado, caso os ensaios sejam realizados a taxas de aquecimento elevadas, a T_g tende a ser mais alta (Li *et al.* 2000).

Konarski, estudou o efeito dos instrumentos de medição na T_g de amostras curadas a 145°C durante 2 horas. Na Tabela 2 pode observar-se temperaturas de transição vítrea medidas por métodos distintos, DMA, DSC e TMA. Este estudo corrobora o anteriormente dito, verificando-se que a T_g neste caso pode variar de 130 a 146°C.

Tabela 2: Efeito do instrumento de medição na T_g (Konarski 1999).

Instrumento de medição	T_g [°C]	Tempo de execução típico [minutos]
DSC	142	20
TMA	130	40
DMA	137 (por módulo de perda)	120
	146 (por $\tan \delta$)	

O DSC é o teste mais simples e rápida para medir a T_g . O método requer amostras extremamente pequenas (normalmente 5 a 20 mg) que não requerem preparação especial. Infelizmente, este método rápido e conveniente não é universalmente aplicável a todos os materiais. Cargas elevadas, ligações cruzadas com densidade elevada, e outros processos podem encobrir o deslocamento devido à T_g e fazer com que a transição seja difícil ou impossível de identificar. Esta técnica torna-se dispendiosa devido ao facto de utilizar quantidades consideráveis de nitrogénio líquido para cada teste de forma a obter o arrefecimento da amostra.

A análise TMA consiste simplesmente em aquecer a amostra e medir a sua variação dimensional com uma sonda. Este método também consegue obter as tensões de relaxação em torno da região de transição vítrea, o que por vezes conduz a ambiguidade na atribuição de uma T_g específica e pode medir um valor diferente para a mesma amostra se medida num ponto diferente. Por exemplo, podem obter-se valores diferentes quando medido perto da borda e no centro da amostra.

DMA é uma técnica que consiste na oscilação da energia de flexão aplicada a uma barra rectangular curada. A tensão que é transferida através da amostra é medida em função da

“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural”

temperatura. O método é altamente preciso, embora a T_g possa ser definida de diferentes maneiras, que terão valores diferentes.

3. Método usado na monitorização da T_g

3.1 Introdução

Este método baseia-se na ressonância de uma barra com adesivo na zona central, como ilustra a Figura 13. No método de ressonância, é observado um amortecimento na vibração quando sujeito a temperatura, tornando deste modo mensurável a temperatura de transição vítrea. Este é baseado na observação de que o amortecimento do polímero inicialmente aumenta com a temperatura e, em seguida, começa a diminuir. A temperatura à qual se dá esse pico no amortecimento é a temperatura de transição vítrea do adesivo.

A temperatura de transição vítrea do polímero pode ser usada como um indicador do grau de cura, uma vez que esta aumenta com o estado da cura e pode-se verificar se o polímero tem cura completa.

A cura e o seu processo dependem tanto do tempo como da temperatura. Dependendo do tempo de cura, o adesivo necessita de um tempo finito para fazer com que os ramos das cadeias cresçam totalmente (reticulação total). Durante a reticulação, o sistema requer energia extra para superar a energia de ativação. Por sua vez, um aumento da temperatura fornece a energia extra de tal modo, o processo também se torna dependente da temperatura.

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 se dá 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 que 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 (Figura 13) com a mudança de temperatura. A temperatura de transição vítrea pode ser obtida através desta curva, analisando a que temperatura se dá o pico (Zhang 2010).

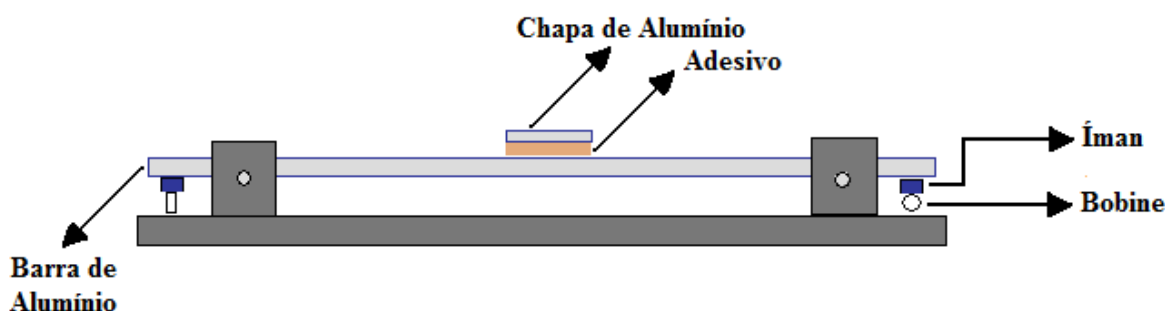


Figura 13: Esquema da barra usada no método de vibração.

3.2 Medição do deslocamento

A medição do deslocamento é conseguida através do método de vibração de uma barra livre-livre, que será descrito com detalhe na Secção 3.3.2. Para levar a cabo a vibração foi usado um par de bobinas orientadas a 90° relativamente uma à outra. As bobinas foram fixadas à base, enquanto os ímãs foram fixados à barra de alumínio. A barra foi submetida a excitação e posta a vibrar à frequência de ressonância através de uma corrente sinusoidal alimentada à bobine de condução. A vibração induz uma tensão que é proporcional à amplitude máxima de deslocamento da barra na bobina de resposta. Ao se proceder ao aquecimento do adesivo, este revela um pico no seu amortecimento. Esse pico no amortecimento revela-nos a temperatura de transição vítrea.

3.3 Teste de vibração

3.3.1 Barra com massas nas extremidades

Para medir o deslocamento foi usado o aparelho desenvolvido por Guild e Adams (1981) e melhorada por Singh (1993) com o auxílio do forno desenvolvido por Zhang (2010). Foi usada no presente trabalho uma barra de alumínio com dois ímãs nas extremidades. Os dois ímãs foram anexados à barra de alumínio por um parafuso. As bobinas de excitação e resposta foram presas ao suporte. A amostra foi suportada em fios de algodão, colocados nos nós de vibração para não influenciar o comportamento dinâmico do provete (como mostra a Figura 14). Os fios que sustentam a barra nos seus nós de vibração encontram-se presos a um suporte de alumínio. As posições dos nós de vibração foram encontradas por aspersão de areia seca sobre a superfície da barra, pois esta migra para os nós. Caso seja necessário, as posições dos

nós de vibração são ajustadas à frequência de ressonância, frequência à qual se verifica a amplitude máxima de vibração.

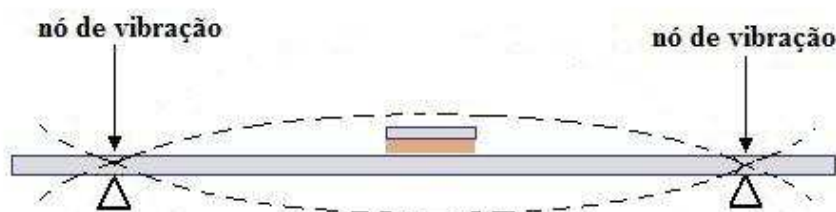


Figura 14: Suporte do provete.

3.3.2 Método de excitação: Método de vibração de uma barra livre-livre

Para se conseguir utilizar com rigor este método passa por 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.

- Modo de afinação

O modo de afinação usa o método do estado estacionário e 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. Na Figura 15 encontra-se um esquema deste primeiro passo de afinação. A corrente alternada sinusoidal em frequência fornecida pelo gerador de funções é fornecida à bobina de comando. Logo, o provete é submetido a uma excitação lateral numa das extremidades o que causa a sua vibração à 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 íman 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 ímanes (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 (Koh 2000; Zhang 2010).

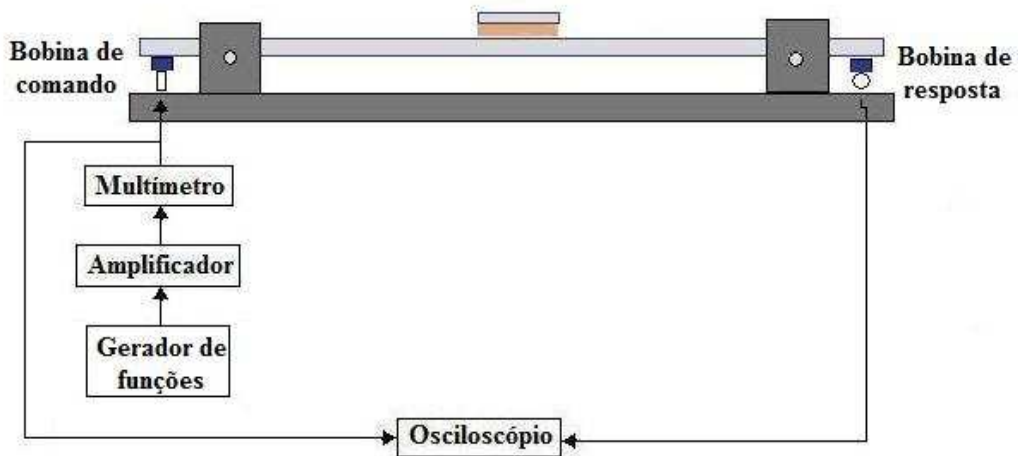


Figura 15: Esquema do 1º passo do modo de afinação.

Encontrada a frequência de ressonância do provete, procede-se então ao segundo passo de afinação. Este consiste em ajustar uma caixa designada *feedback* e que permite manter o provete à frequência de ressonância. Na Figura 16 ilustra-se um esquema deste segundo passo de modo de afinação que inclui a caixa de *feedback* e o filtro. 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 (Koh 2000; Zhang 2010).

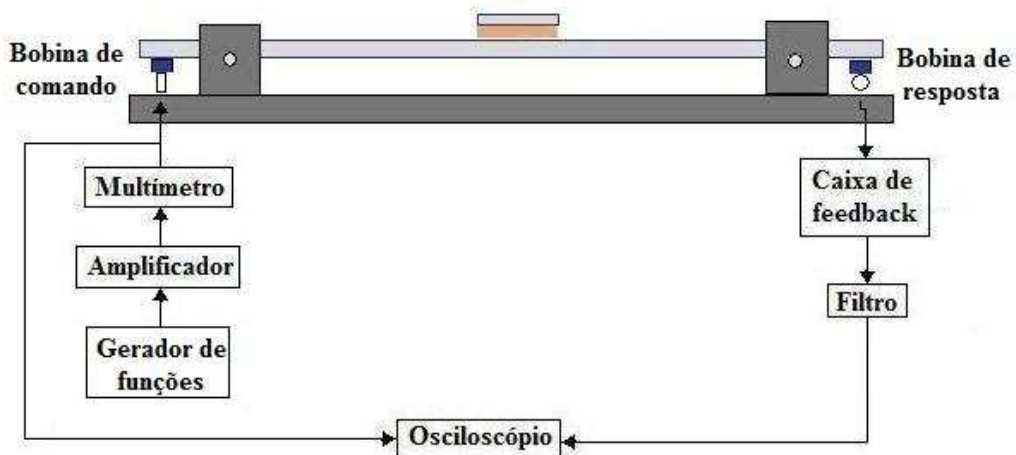


Figura 16: Esquema do 2º passo do modo de afinação.

3.4 Medição da temperatura do material

Para a medição da temperatura não se pode colocar o termopar na amostra a ser testada, pois tal influencia a vibração e consequentemente o resultado da T_g . Assim sendo, aplica-se num provete similar colocado junto ao provete em estudo e submetido às mesmas condições de temperatura, 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 e sincronizado e monitorizado com o sinal de resposta da bobina. Na Figura 18 encontra-se a representação do posicionamento dos provetes durante o ensaio.

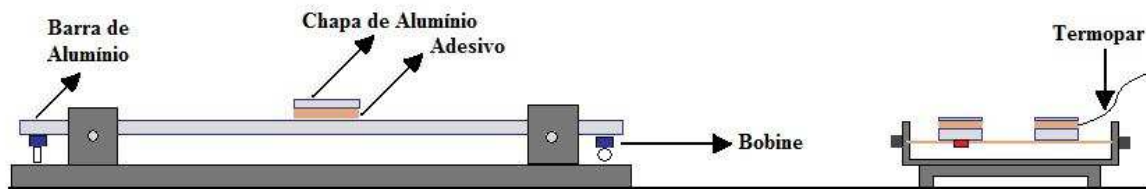


Figura 18: Posicionamento dos provetes durante o ensaio.

3.5 Método de aquecimento

O aquecimento é conseguido através de um forno desenvolvido por Zhang (2010). Este forno tem como principal objetivo obter um aquecimento rápido da amostra, evitando assim uma alteração da cura do adesivo. No caso da medição de temperatura de transição vítrea, o método de aquecimento da amostra é extremamente importante pois esta é dependente da taxa de aquecimento. Quanto maior a taxa de aquecimento, mais fidedigno é a medição da T_g para processos de cura diferenciados. Quando a amostra é aquecida mais rapidamente, o adesivo não sofre qualquer tipo de pós cura no decorrer do aquecimento e assim não altera a T_g do adesivo. Na Figura 19 está uma representação do forno usado para o aquecimento da amostra.

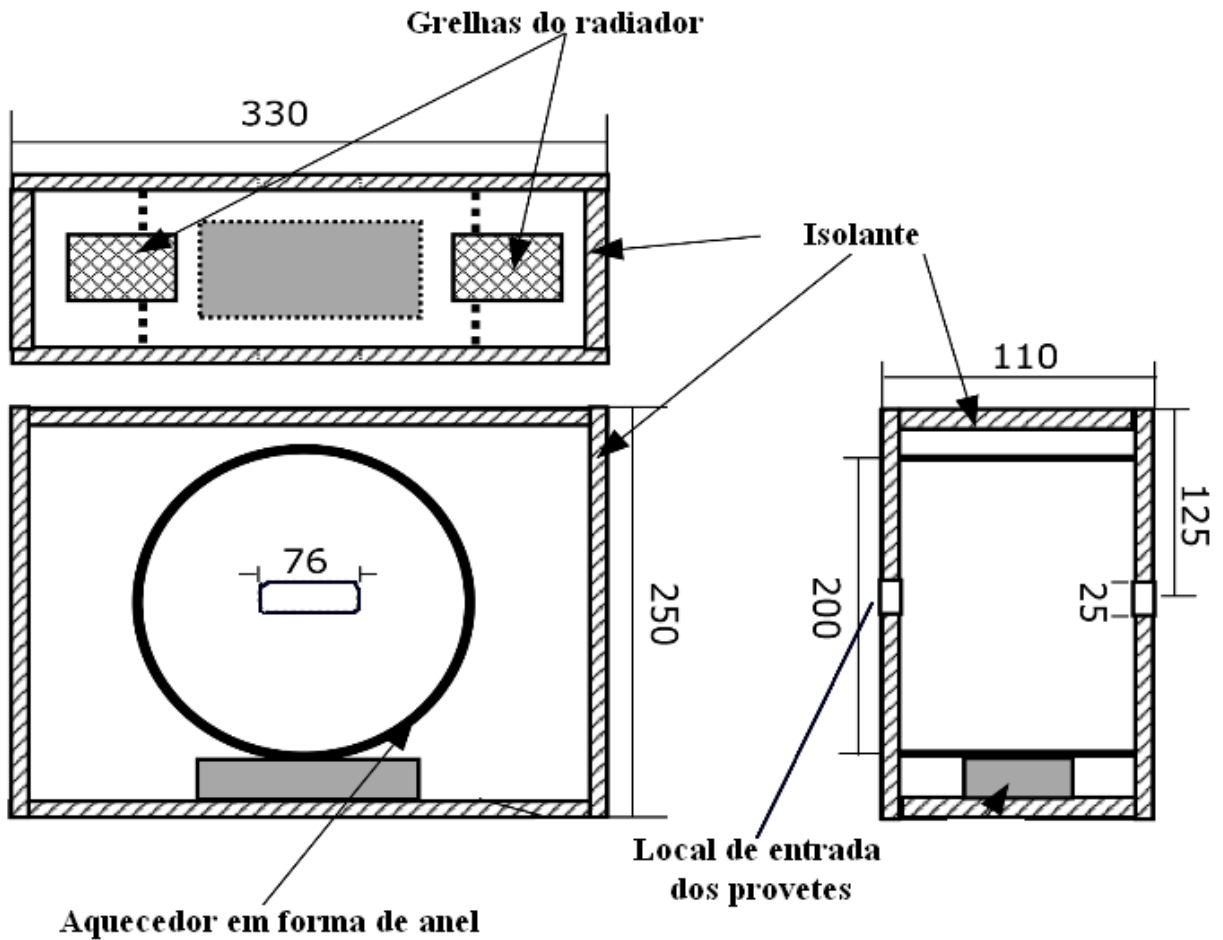


Figura 19: Forno usado para aquecer o provete de medição da T_g , [mm] (Zhang 2010).

3.6 Medição da temperatura de transição vítrea

Como já descrito na Secção 3.4, a temperatura não foi medida diretamente na amostra em vibração, mas num provete similar com um termopar incorporado. O sinal que este provete de referência emite é enviado para um sistema de aquisição de dados para monitorizar a temperatura. De igual forma o sinal do provete em vibração é enviado para o mesmo sistema de aquisição de dados. Isto permite obter, no decorrer do ensaio, um gráfico da variação da temperatura e da amplitude de resposta, em função do tempo. Finalmente, dos dados adquiridos, obtém-se um gráfico da amplitude de resposta em relação à temperatura (Zhang 2010).

3.7 Validação

Para realizar a validação deste método para medir a temperatura de transição vítrea, recorreu-se ao adesivo XN1244 (fabricado por Nagase Chemex, Japão), uma pasta de epóxido de alta temperatura de um só componente, que anteriormente foi testado pelo método *Dynamic mechanical thermal analysis* (DMTA) com um aparelho comercial.

Relativamente ao ensaio obtido por DMTA, foram usados três provetes idênticos cujas dimensões são 40 X 10 mm, com espessura de 4 mm. Quando as juntas adesivas são testadas abaixo da T_g o adesivo irá comportar-se como um material de alta rigidez, enquanto que acima da T_g terá um comportamento mais tipo borracha. Os resultados deste ensaio por DMTA ilustram-se na Figura 20. Como mostra a Figura 20, a temperatura de transição vítrea do adesivo XN1244, a qual corresponde ao pico do factor de perda ($\tan \delta$), é de aproximadamente 155°C (Banea *et al.* 2011).

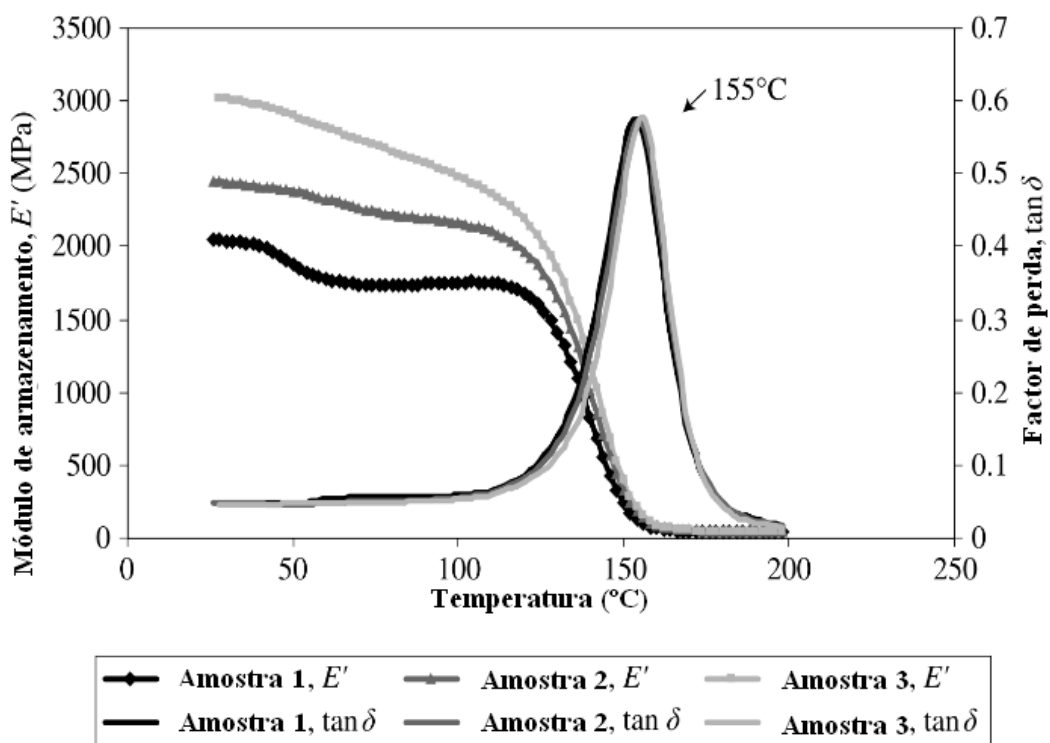


Figura 20: Resultados da análise pelo método DMTA para o epóxido XN1244 (Banea *et al.* 2011).

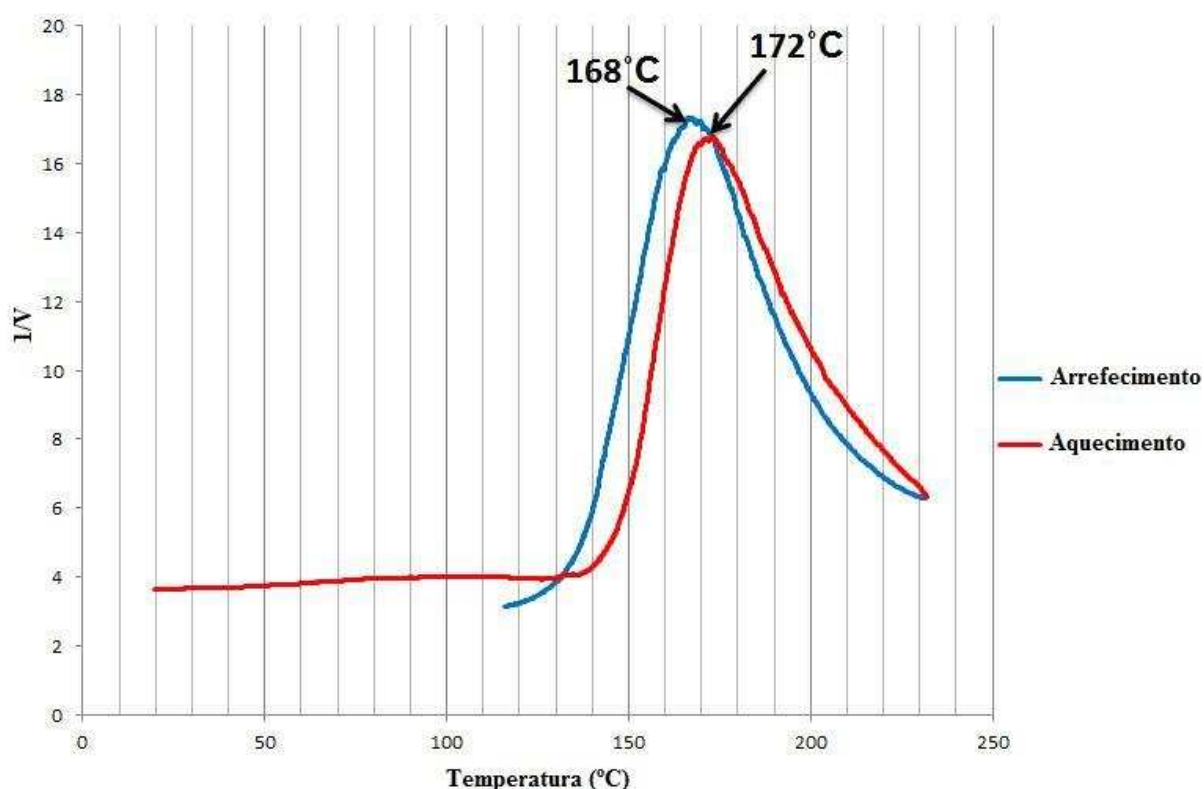


Figura 21: Resultados da análise de validação do adesivo epóxi XN1244.

De acordo com a Tabela 3, onde se pode observar a comparação entre os resultados obtidos através do método DMTA e do método de vibração, descrito na Secção 3.3, temos $T_{g(DMTA)} = 155^{\circ}\text{C}$ e $T_{g(\text{Mét. Vibração})} = 172$ ou 168°C . Repare-se que no método de vibração a T_g medida no aquecimento e no arrefecimento diferem, isto pode dever-se ao facto do provete não apresentar uma homogeneidade da temperatura no adesivo, enquanto que no arrefecimento já se consegue garantir essa homogeneidade de temperatura por todo o adesivo. Outra possível explicação possível pode prender-se pelo facto de as taxas de aquecimento e arrefecimento serem diferentes, valores estes que não são referidos.

Tabela 3: Comparação do método DMTA e de ressonância.

Método	T_g	
DMTA	155°C	
Método de ressonância	Aquecimento	Arrefecimento
	172°C	168°C

A diferença nos resultados podem advir do facto de, no método DMTA, ser usado o pico da $\tan \delta$ para medir o valor da T_g que, segundo Li *et al.* (2000), denota grande influência da frequência a que é realizado o ensaio. Como anteriormente abordado, a taxa de aquecimento do ensaio pode também influenciar a T_g , que no caso do ensaio pelo método DMTA não está referido.

4. Procedimento experimental

Neste capítulo é descrito todo o procedimento experimental realizado neste trabalho desde o fabrico dos provetes até ao ensaio para a medição da temperatura de transição vítrea.

4.1 Adesivo selecionado e processo de cura

O adesivo utilizado para testar a influência da temperatura de cura na T_g foi o Araldite[®] 2011 (fabricado pela Huntsman, Estados Unidos da América). Trata-se de um adesivo epóxico, que se apresenta sob a forma de líquido de duas partes, uma resina e um endurecedor. Tem como condições de cura recomendadas 1 hora a 60°C ou 10 minutos a 100°C e a temperatura de serviço ronda os 60°C. As principais propriedades deste adesivo são a boa resistência ao impacto e a vibrações e a sua grande versatilidade, pois liga diversos materiais.

As propriedades físicas finais do adesivo dependem diretamente do sistema da rede de epóxico e da reação de cura. Normalmente, baixas temperaturas de cura levam a tempos de cura longos. Uma temperatura de cura elevada para um curto periodo de tempo pode levar ao desenvolvimento de tensões residuais e até mesmo à degradação do adesivo.

Neste trabalho foram impostos os ciclos de cura apresentados na Figura 22, uma vez que o objetivo é precisamente verificar a influência destes na temperatura de transição vítrea. Para se abranger todos os estados desde a temperatura ambiente até a uma temperatura suficientemente alta, optou-se pelas temperaturas 23, 40, 60, 80 e 100°C. Para garantir a cura total, além dos 30 minutos à temperatura de cura num primeiro estágio inicial, efetuou-se um segundo estágio de 2 semanas à temperatura ambiente para garantir que a reticulação seja a máxima possível.

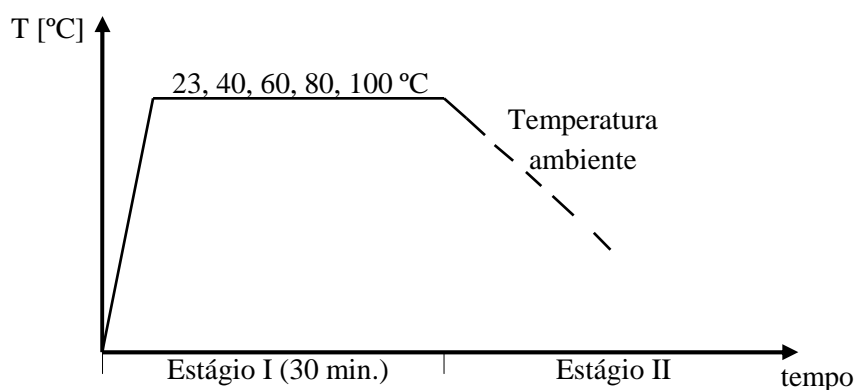


Figura 22: Ciclos de cura realizados.

4.2 Fabrico dos provetes

A preparação dos provetes deve ser feita com o maior cuidado. Esta etapa é de extrema importância, pois poderá influenciar as propriedades do adesivo.

Os provetes são constituídos por uma barra de alumínio, uma camada central de adesivo e uma chapa também de alumínio para garantir que a condutividade seja idêntica. Esta chapa de alumínio garante também o efeito de corte necessário para que haja amortecimento durante o ensaio. Na Figura 23 apresentam-se as dimensões da barra e chapa de alumínio dos provetes. Estes componentes foram lixados e limpos com acetona pura (Dimetilcetona) para garantir que não haja sujidades que poderiam afetar a aderência do adesivo quer à barra, quer à chapa.

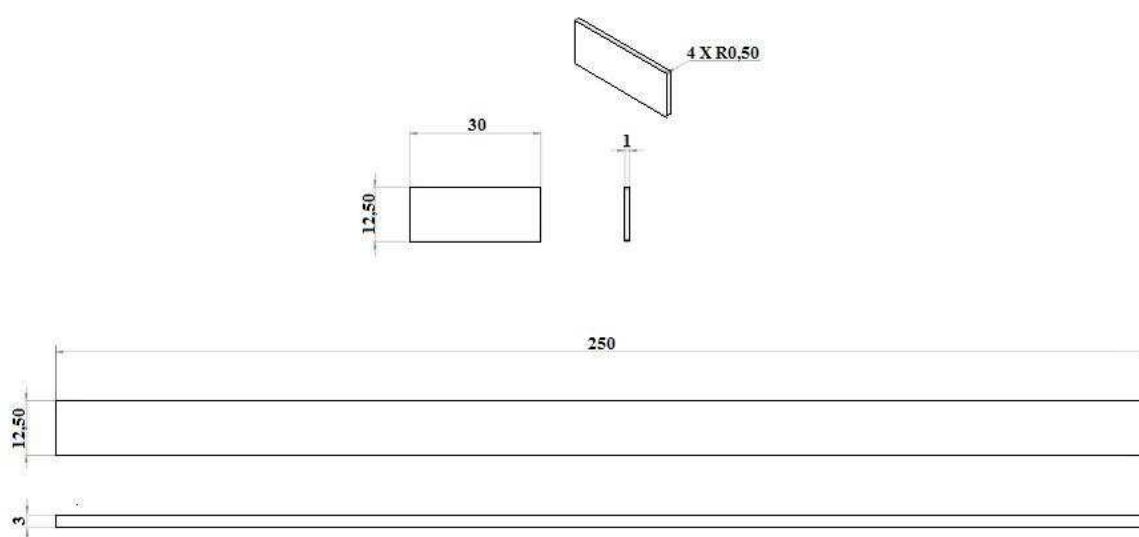


Figura 23: Dimensões da barra e chapa de alumínio em mm.

O molde usado no fabrico dos provetes é composto por três partes como se pode ver na Figura 24. Inicialmente, procedeu-se à sua preparação. Esta consiste na limpeza, pois poderá eventualmente haver resíduos de adesivos usados anteriormente. Aplicou-se desmoldante no molde previamente aquecido a 45°C por forma a evitar a colagem do adesivo ao molde, o desmoldante é o Loctite 770-NC da Frekote®. Devem aplicar-se três a quatro camadas de desmoldante. A ter em conta que por ser um produto tóxico deve ser aplicado num local arejado.



Figura 24: Molde usado no fabrico dos provetes.

Com o molde pronto a ser usado, preparou-se o adesivo, sendo este constituído por duas partes como já foi referido. A mistura dos componentes do adesivo Araldite® 2011, resina (AW 106) e endurecedor (HV 953U) fez-se numa razão de 100 para 80 partes de peso, respectivamente. Pode ver-se na Figura 25 os componentes constituintes do adesivo. Procedeu-se à pesagem da quantidade necessária numa balança de precisão com duas casas decimais e posteriormente os dois componentes foram misturados numa misturadora centrífuga de alta velocidade (1500 rotações por minuto) durante dois minutos para ficar uma pasta uniformizada. Na Figura 26 pode ver-se uma imagem da misturadora usada SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K (fabricada por FlackTec Inc, EUA).

“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural”



Figura 25: Componentes constituintes do adesivo. Figura 26: Misturadora SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K.

Na Figura 27 apresenta-se a sequência de montagem do molde usada na realização do fabrico dos provetes. Durante o 1º passo coloca-se a chapa de alumínio, no 2º passo procedeu-se à aplicação do adesivo suficiente para obter 2 mm de espessura, por fim, no 3º passo coloca-se a barra de alumínio centrada.

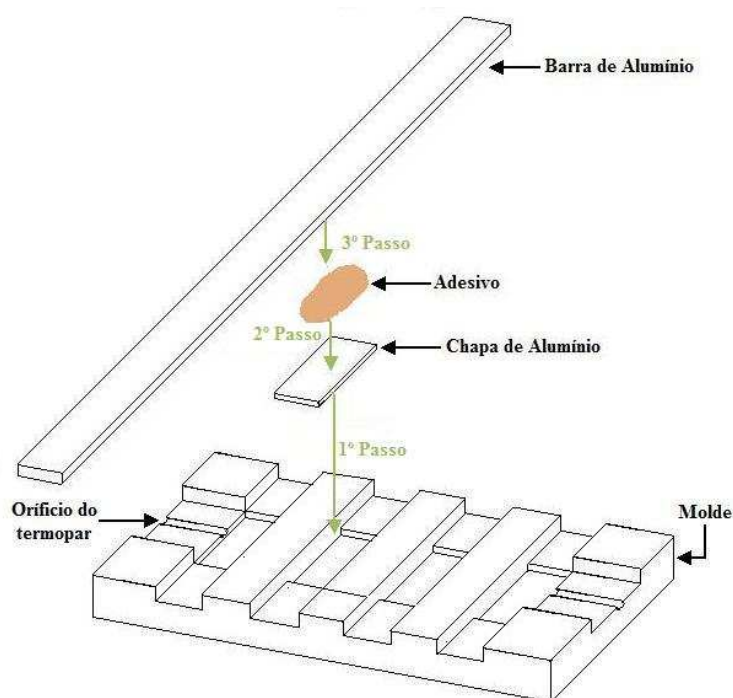


Figura 27: Esquema de montagem do molde.

“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural”

Na Figura 28 ilustra-se 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 2 mm de espessura, após o adesivo estar devidamente espalhado segue-se para o 3º passo onde se introduz o termopar de modo a ficar centrado no adesivo, e por fim no 4º passo coloca-se a barra de alumínio centrada. Finalmente fecha-se o molde.

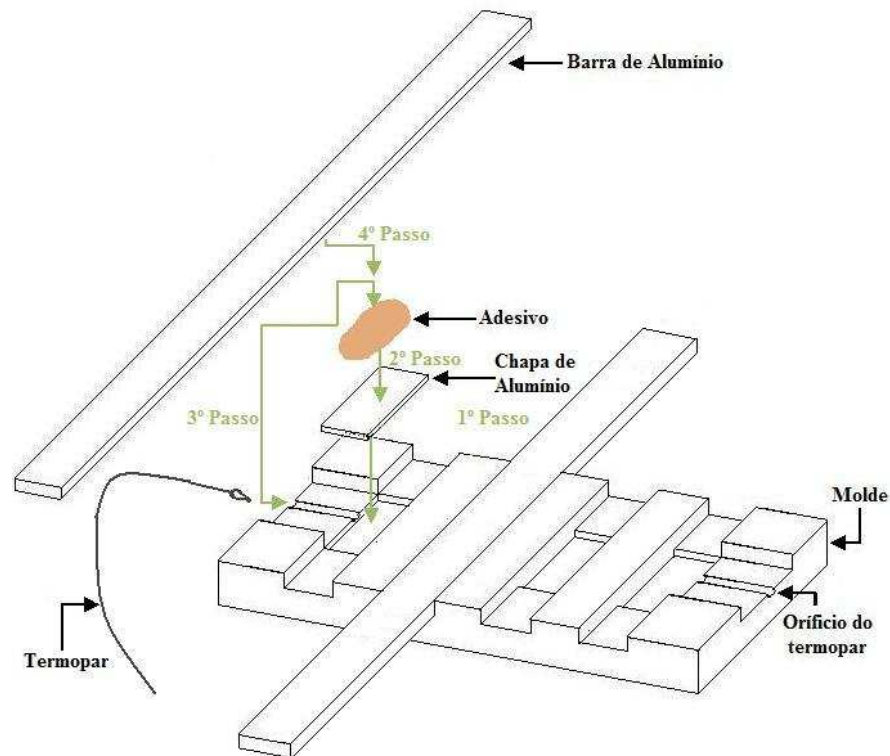


Figura 28: Esquema de montagem do molde no fabrico de provetes de referência.

Na Figura 29 pode verificar-se o aspecto do molde fechado.



Figura 29: Molde fechado.

O molde foi posteriormente colocado numa prensa de pratos quentes para a realização da cura do adesivo. Foi usado um termopar próximo do adesivo para monitorizar com rigor a

“Efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea de um adesivo estrutural”

temperatura do adesivo. Na Figura 30 pode ver-se a prensa hidráulica INTOCO[®] usada nos processos de cura, bem como os seus componentes.



Figura 30: Prensa hidráulica INTOCO[®].

Pode ainda visualizar-se na Figura 31 os provetes que foram ensaiados após a cura. São dois pares de provetes, dois com termopar acoplado para medição da temperatura e outros dois que foram submetidos ao teste de vibração para a medição da temperatura de transição vítrea. Foram ensaiados dois pares de provetes para cada temperatura de cura.

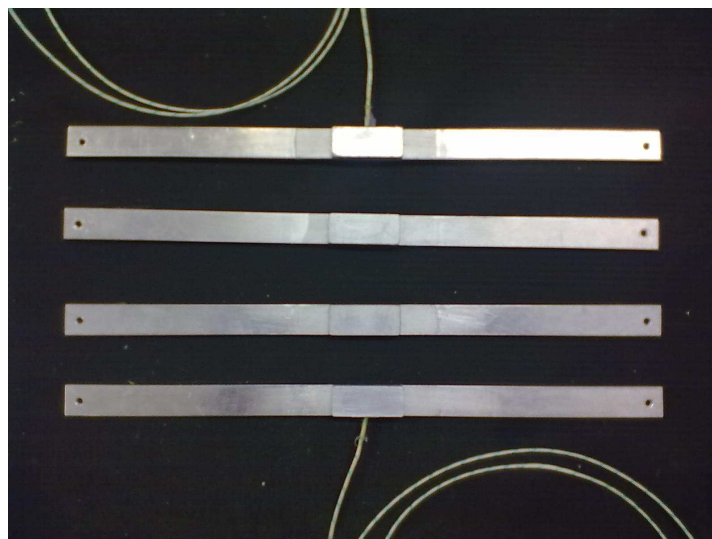


Figura 31: Provetes curados.

4.3 Realização dos ensaios

Para a realização dos ensaios, primeiramente, determina-se a frequência de ressonância do provete (modo de afinação – Secção 3.3.2). De seguida, coloca-se a máquina em modo de *feedback*, Secção 3.3.2, de modo a manter o provete na sua frequência de ressonância.

A par destes dois passos é também necessário colocar o provete similar com o termopar, que tenha as mesmas características e tenha passado pelo mesmo ciclo de cura. Este provete é o que vai realizar a leitura da temperatura.

5. Resultados e Discussão

Inicialmente faz-se uma abordagem aos resultados dos ensaios dos provetes pelo método de vibração a diferentes temperaturas de cura, 23, 40, 60, 80 e 100°C. Seguidamente, verifica-se a relação entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cura. E finalmente, faz-se uma analogia às propriedades mecânicas.

5.1 Ensaios a diferentes temperaturas de cura

Nas Figuras 32, 33 e 34 encontram-se as curvas de 1/amplitude de deslocamento (valor proporcional ao amortecimento do adesivo) versus temperatura para o processo de aquecimento e arrefecimento dos provetes às diferentes temperaturas de cura a que foram sujeitos. As temperaturas foram conseguidas com uma taxa de aquecimento média de 16 °C/minuto e uma taxa de arrefecimento mais baixa, de 8 °C/minuto em média.

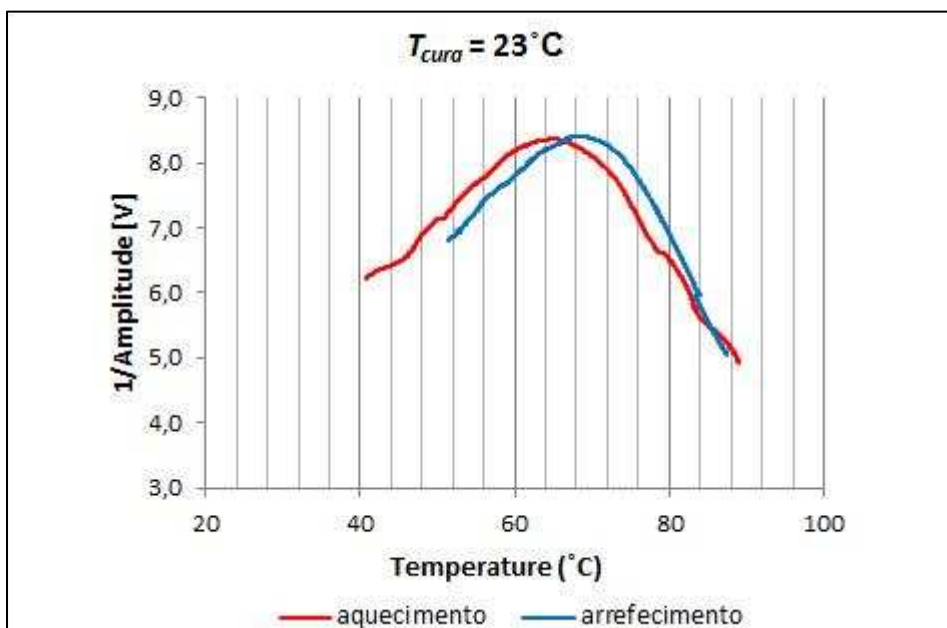


Figura 32: Curva obtida para $T_{cura} = 23^{\circ}C$.

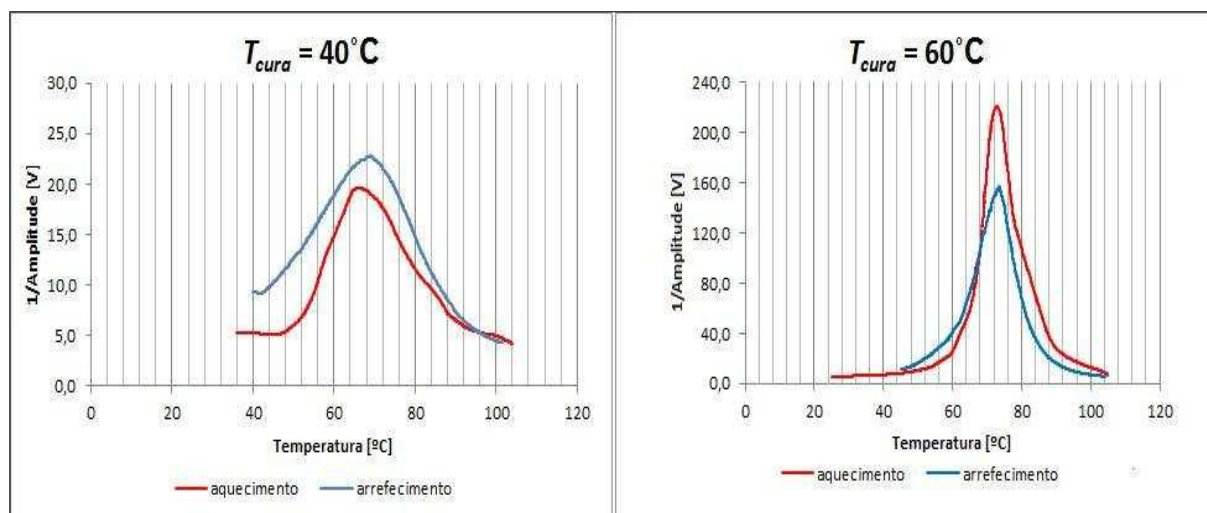


Figura 29: Curvas obtidas para $T_{cura} = 40$ e 60°C .

Figura 33: Curvas obtidas para $T_{cura} = 40$ e 60°C .

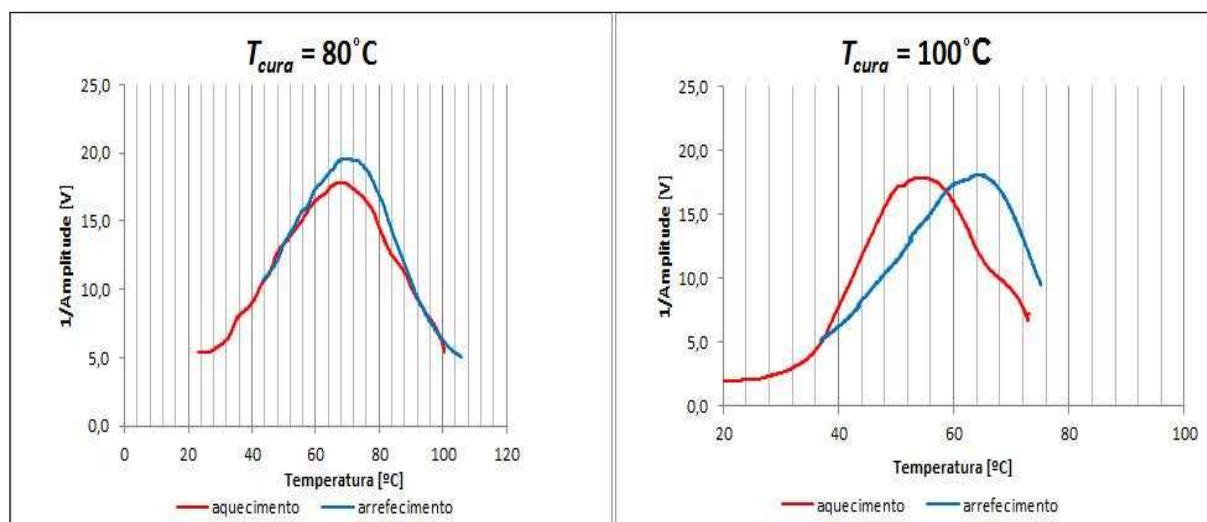


Figura 34: Curvas obtidas para $T_{cura} = 80$ e 100°C .

Como mostram as Figuras 32, 33 e 34 as curvas revelam um pico que permite obter a temperatura de transição vítrea. De notar que, geralmente, a T_g medida no arrefecimento é superior àquela 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.

De acordo com o estudo sobre o efeito da pós-cura na T_g para adesivos epóxicos realizado por Wu (1992), para temperaturas de pós-cura baixas ($T_{pós-cura}$ a partir de 110°C até, aproximadamente 150°C), a T_g aumenta linearmente com a temperatura de pós-cura. No entanto, para altas temperaturas de pós-cura ($T_{pós-cura}$ superiores a, aproximadamente, 150°C) esse aumento da T_g diminui e tende mesmo para um valor constante.

Para taxas de aquecimento elevadas, o adesivo pode não estar a uma temperatura homogénea o que dificulta a medição da T_g . Sabe-se que a temperatura de transição vítrea aumenta com o aumento da temperatura de cura. O valor mais alto da T_g é atribuído a uma densidade de ligações cruzadas (aumento do grau de reticulação) máxima. Neste trabalho, esse valor foi obtido para uma $T_{cura} = 60^\circ\text{C}$.

5.2 T_g vs T_{cura}

Os valores da T_g determinados pelo método de vibração correspondentes às diferentes T_{cura} estão expostos na Figura 35.

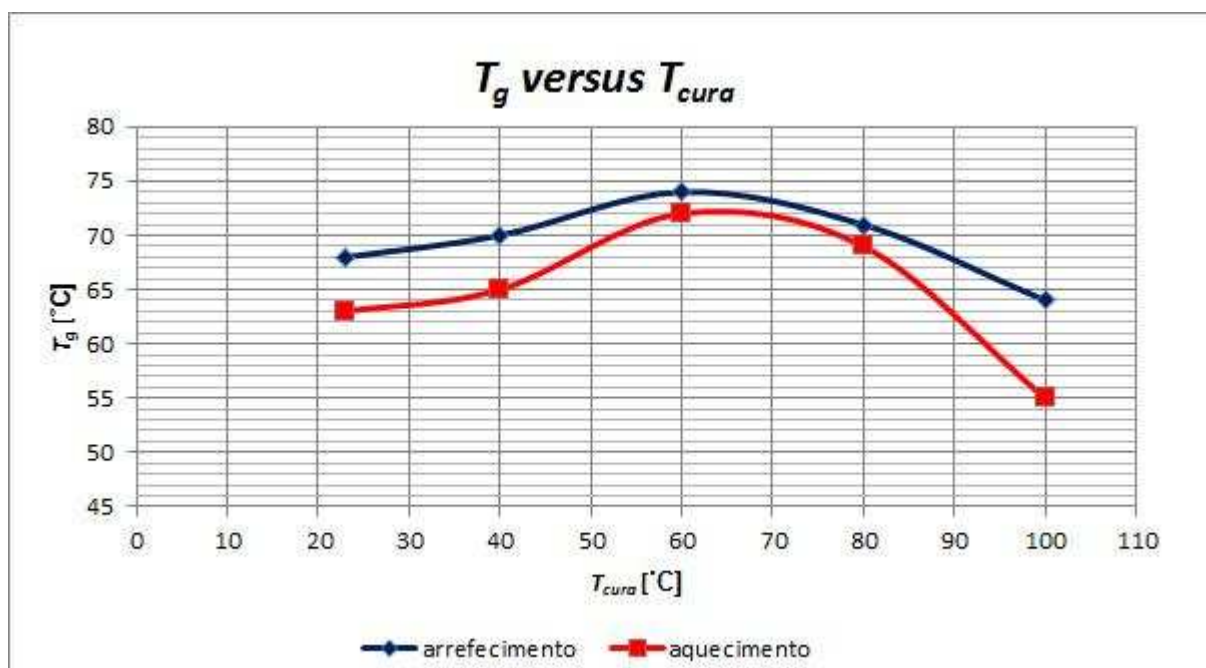


Figura 35: Curva T_g versus T_{cura}

Observando a Figura 35, nota-se um claro aumento da temperatura de transição vítrea com o aumento da temperatura de cura até à temperatura de cura 60°C , a partir desse valor a T_g diminui. À $T_{cura} = 60^\circ\text{C}$, a T_g aproxima-se da $T_{g\infty}$. A temperaturas de cura mais baixas, a cura pode não se dar completamente. Enquanto que a temperaturas de cura mais altas já poderá existir degradação térmica, o que indica a deteriorização da estrutura molecular do adesivo. O ponto onde a curva atinge o seu máximo pode ser considerado como resultado da competição entre a cura, que aumenta a T_g , e a degradação térmica, que diminui a T_g .

De acordo com a ficha técnica do adesivo utilizado neste trabalho, a $T_{g\infty}$ deste adesivo é de 63°C , quando medida através do processo DMA (método que mais se assemelha ao método de ressonância) em amostras curadas a 100°C por 20 minutos. O valor mais alto de T_g observado

no conjunto de dados da Tabela 4 é de 72°C no aquecimento e de 74°C no arrefecimento obtidos a $T_{cura} = 60^\circ\text{C}$.

Tabela 4: Valores da T_g obtidos para cada T_{cura} no aquecimento e arrefecimento dos provetes.

T_{cura} [°C]	T_g no aquecimento [°C]	T_g no arrefecimento [°C]
23	63	68
40	65	70
60	72	74
80	69	71
100	55	64

5.3 Analogia às propriedades mecânicas

Um estudo efetuado sobre o efeito da temperatura de cura nas propriedades mecânicas do mesmo adesivo estrutural revelou um aumento da resistência e rigidez com o aumento da temperatura de cura abaixo da $T_{g\infty}$. Acima da $T_{g\infty}$, com o aumento da temperatura a resistência e a rigidez diminuem (Carbas *et al.* 2011).

Como se pode analisar pela Figura 36, para provetes curados a 40°C, perto da $T_{g\infty}$, o adesivo é mais rígido e mais resistente.

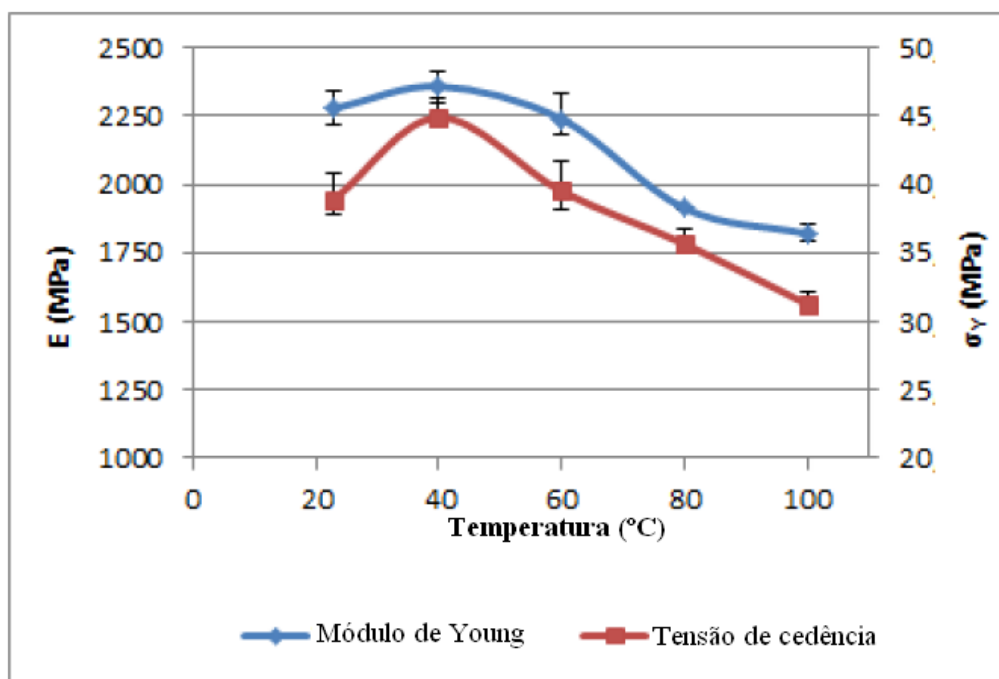


Figura 36: Módulo de Young e tensão limite de elasticidade em função da temperatura de cura (Carbas *et al.* 2011).

Até 40°C existe um aumento das propriedades mecânicas, comportamento este que é similar ao que acontece em termos da T_g (ver Figura 35). Note que o pico de temperatura não é coincidente nos dois casos, sendo de 40°C no caso das propriedades mecânicas (Figura 36) e de 60°C no caso da T_g (Figura 35). No entanto, o valor pode variar conforme a quantidade física que está a ser medida como mostrado na Tabela 2.

6. Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros

6.1 Conclusões

Este trabalho consistiu na realização de ensaios para caracterizar o efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea do adesivo comercial Araldite[®] 2011 através de um método de vibração.

Os dados recolhidos permitiram identificar o comportamento da temperatura de transição vítrea para diferentes temperaturas de cura do adesivo. O método de vibração usado neste trabalho para medir a T_g permite uma medição num curto espaço de tempo, assim como um aquecimento rápido dos provetes. Isto permite aos provetes conservar tanto quanto possível as suas características iniciais durante o ensaio, apesar de a T_g medida durante o aquecimento do provete ser, em geral, mais baixa do que a medida durante o arrefecimento. Durante o arrefecimento o provete, já submetido a um aquecimento, poderá ter sofrido pós cura, o que poderá alterar o valor da T_g .

As taxas de aquecimento e também de arrefecimento são um factor importante devendo as duas ter um valor semelhante para se poder comparar os resultados medidos na aquecimento e no arrefecimento.

Quando analisamos a curva T_g versus T_{cura} podemos retirar algumas conclusões. À medida que a T_{cura} aumenta, a T_g aumenta também até um valor que é aproximadamente igual à $T_{g\infty}$. Após esse valor, com o aumento da T_{cura} verifica-se uma diminuição da T_g . Para $T_{cura} < T_{g\infty}$ o adesivo poderá não estar totalmente curado, enquanto que para $T_{cura} > T_{g\infty}$ a estrutura molecular do adesivo poderá já ter sofrido degradação química e deteriorado.

Comparativamente a outros métodos de determinação da T_g , o método de vibração revelou-se eficaz. Este processo é mais rápido e menos dispendioso do que os demais, logo oferece uma excelente alternativa à medição da T_g .

A análise térmica obtida neste trabalho foi a expectável, estando de acordo com o estudado mecanicamente.

6.2 Trabalhos futuros

O efeito da temperatura de cura na temperatura de transição vítrea do adesivo Araldite® 2011 foi aqui estudado através de um novo método de medição de T_g , o método de vibração.

Seria interessante, conseguir através desse método controlar a taxa de aquecimento da amostra. Deste modo poderia chegar-se a taxas de aquecimento que interferissem o menos possível na medição da T_g .

Existem adesivos que têm como característica terem temperaturas de transição vítrea negativas. Os silicones, as borrachas e os poliuretanos, são alguns dos adesivos que à temperatura ambiente são flexíveis e apresentam T_g abaixo de zero graus Celsius. Adaptar a este método uma câmara que permitisse medir essas T_g seria uma mais valia interessante para tornar mais ampla a gama de adesivos que se poderiam analisar.

Sendo um método novo e menos dispendioso, o método proposto poderá no futuro vir a desenvolver um papel importante na medição de temperaturas de transição vítrea. Pelo que seria interessante analisar outros adesivos com este método de medição da T_g .

7. Referências

Ahmed, Alla; Blohowiak, K. Y.; Grace, W. B.; Van Voast, P. J.; “Characterization of the wet glass transition temperature of structural adhesives”; Adhesion Society, inc; Sealtle; 2010

Banea, M. D.; de Sousa, F. S. M.; da Silva, L. F. M.; Campilho, R. D. S. G.; de Bastos Pereira, A. M.; “Effects of temperature and loading rate on the Mechanical properties of a high temperature epoxy adhesive”; Journal of Adhesion science and technology 25 (2011) 2461-2474; Koninklijke Brill NV, Lieden, 2011

Bower, David; “An Introduction to Polymer Physics”, Cambridge University Press, Cambridge, 2002

Brockmann, Walter; Geiß, Paul Ludwig; Klingen, Jürgen; Schröder, Bernhard; “Adhesive Bonding: Materials, Applications and Technology”, Wiley-VCH, Germany, 2009

Carbas, R. J. C.; da Silva L.F.M.; Barbosa A.Q. ; “Effect of Curing Temperature on the Mechanical Properties of Structural Adhesives”; XII. Congreso de Adhesión y Adhesivos; 2011

Charles, J. A.; Crane, F. A. A.; Furness, J. A. G.; “Selection and Use of Engineering Materials”, Butterworth-Heinemann, 3ª Edition, Oxford, 1997

da Silva, L. F. M.; Magalhães, A. G.; Moura, M. F. S. F., “Juntas Adesivas Estruturais”, Publindústria, Porto, 2007

Doolittle, A. K.; “Studies in Newtonian flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space”, Journal of Applied Physics, West Virginia, 1951.

Esteves, L.; "Estudo do Comportamento de adesivos estruturais"; FEUP; Porto; 1990

Fox, T.J.; Loshaek, S.J.; "Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers", Journal of Polymer Science; 1955

Gillham, J. K.; “Formation and properties of thermosetting and high T_g ”; Polymer Engineering & Science; New Jersey; 1986

Guild, F. J.; Adams, R. D.; “A new technique for the measurement of the specific damping capacity of beams in flexure”; Journal of Physics E: Scientific Instruments; 1981

Koh, B. K.; “A novel method for rapid measurement of the glass transition temperature of polymer”; University of Bristol; 2000

Konarski, M. M.; “Effects of T_g and CTE on semiconductor encapsulants”; Loctite Industrial, Henkel Corp.; 1999

Li, G.; Lee-Sullivan, P.; Thring, R. W.; “Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic analysis”; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; Canada – vol. 60; 2000

Menczel, J. D.; Prime, R. B.; "Thermal analysis of polymers - Fundamentals and Applications"; John Wiley & Sons, Inc; New Jersey; 2009

Neilsen, L. E.; Landen, R. F.; “Mechanical Properties of polymers and composites”; 2ª Edição; Marcel Dekker, Inc.; 1994

Singh, M. M.; “Dynamic properties of fibre-reinforced polymers exposed to aqueous conditions”; University of Bristol; Bristol; 1993

Tammann, G.; “Der glaszustand”; Leipzig: L. Voss; 1933

Teixeira, L.; "Caracterização do Comportamento mecânico de juntas de sobreposição simples coladas com adesivos estruturais"; FEUP; Porto; 2000

Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.; “The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids”; University of Wisconsin; 1955.

Wu, Ching-Shiun; “Influence of post-curing and temperature effects on bulk density, glass transition and stress-strain behavior of imidazole-cured epoxy network”; Journal of materials science 27; Taiwan; 1992

Zhang, Y.; "A study of the measurement of glass transition temperature"; University of Bristol; 2010