

ESTUDIO COMPARATIVO DE POLIMEROS EPOXÍDICOS A BASE DE MONOMEROS; AROMÁTICO Y ALIFÁTICO CURADOS CON POLI(ÓXIPROPILENO DIAMINA)

Ándres Felipe E. Pineda¹, F. González García^{1*}, Alexandre Z. Simões², Bluma G. Soares³, Elson L. da Silva⁴

¹) Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, 37500–903, MG, Brasil. Correo electrónico: fili@unifei.edu.br

²) Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 12516–410, SP, Brasil.

³) Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 21945–970, RJ, Brasil

⁴) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14800–901, SP, Brasil.

Recibido: Septiembre 2017; Aceptado: Octubre 2017

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió el comportamiento mecánico y la resistencia adhesiva de dos polímeros epoxídicos; uno a base de monómero aromático y el otro a base de monómero alifático, y como agente de cura poli(óxipropileno diamina). El comportamiento mecánico fue estudiado por análisis dinámico mecánico (DMA) y por ensayos mecánicos de flexión y compresión hasta alcanzar la fractura. Fue evaluada también la resistencia adhesiva de los materiales usando uniones de sizallamiento simple en sustrato de acero inoxidable 316L. El análisis dinámico mecánico foi escogido para estudiar los cambios en las relajaciones α y β de los materiales. A partir de los ensayos mecánicos escogidos se determinó el módulo y la deformación máxima de los materiales hasta llegar a la ruptura. Fue evaluado el mecanismo de fractura predominante después de la ruptura de las uniones por análisis de las superficies de las uniones adhesivas usando la microscopía óptica (MO). El polímero a base de monómero aromático mostró mayor valor de T_g , alto valor de módulo en los ensayos de flexión y mayor resistencia a la deformación en los ensayos de compresión, así como mejor resistencia adhesiva y una mayor participación del mecanismo de fractura cohesiva.

Palabras claves: acero inoxidable 316L, polímeros epoxídicos, propiedades mecánicas, resistencia adhesiva

ABSTRACT

In the present research the mechanical behavior and the adhesive resistance of two epoxy polymers were studied; one based on aromatic monomer and the other based on aliphatic monomer, and as a curing agent poly (oxypropylene diamine). The mechanical behavior was studied by dynamic mechanical analysis (DMTA) and by mechanical tests of flexion and compression until reaching the fracture. The adhesive strength of the materials was also evaluated using single lap–shear in 316L stainless steel substrate. The dynamic mechanical analysis was chosen to study the changes in the α and β relaxation of the materials. From the chosen mechanical tests, the modulus and the maximum deformation of the materials were determined until the rupture occurred. The predominant fracture mechanism was evaluated after the rupture of the joints by surface analysis of the adhesive joint using optical microscopy (MO). The aromatic monomer–based polymer showed a higher T_g value, high modulus value in the flexural tests and greater resistance to deformation in the compression tests, as well as the better adhesive strength and greater participation of the cohesive fracture mechanism.

Keywords: 316L stainless steel, epoxy polymers, mechanical properties, strength adhesive

INTRODUCCIÓN

Los polímeros epoxídicos son un grupo de materiales poliméricos ampliamente estudiados se conoce que pertenecen al grupo de los polímeros termorrígidos. El estudio de este grupo de polímeros continúa siendo de gran interés para muchos investigadores [1]. Esto está relacionado a sus múltiples aplicaciones como por ejemplo; en revestimientos, adhesivos, laminados y en matrices poliméricas para materiales compuestos, etc. Estos materiales presentan redes altamente reticuladas lo que puede resultar en la formación de materiales relativamente frágiles, y por consiguiente, sus

aplicaciones sean limitadas como por ejemplo, donde se que requieren materiales con alta resistencia a la fractura. Este aspecto negativo se conoce que es posible mejorar por cambios de la densidad de reticulación y/o por la mudanza de la flexibilidad entre las cadenas elasticamente activas. Esto se logra modificando la estructura del monómero [2–4] o la estructura del comonomero (agente de cura) [5–8]. Otra posibilidad es el empleo de modificadores como; elastómeros o polímeros termoplásticos con el fin de mejorar la tenacidad de la matriz [9–14].

Hace más de 20 años que se desarrollaron las diaminas alifáticas estéricamente impedidas a base del esqueleto estructural de poli(óxipropileno). Estas diaminas son conocidas comercialmente como Jeffaminas. Las Jeffaminas son oligomeros de diferente massa molecular con grupos amina primaria en los extremos. Estos compuestos son comercializados y reciben diferentes nombres en dependencia de la masa molecular y del número de grupos amina terminales como por ejemplo, funcionalidad 2, serie D, y funcionalidad 3, serie T, de este modo existen productos comerciales tales como; D230, D2000, T403, etc. Algunos compuestos presentan como características baja viscosidad y baja presión de vapor [15]. Estos compuestos han sido estudiados como agentes de cura en formulaciones epoxídicas [16–18] y en la mayoría de los casos mejoran la resistencia al impacto [19].

El éter diglicidílico de la glicerina tiene una baja viscosidad a temperatura ambiente. Por esta razón este monómero fue investigado recientemente para aplicaciones de revestimiento [20,21]. Sin embargo, no existen estudios sobre las propiedades adhesivas de formulaciones con este monómero como adhesivo para el sustrato de acero inoxidable 316L usado en aplicaciones médicas. El estudio de redes epoxídicas usando este monómero alifático resulta interesante porque el curado con diaminas alifáticas puede resultar en materiales con mayor flexibilidad cuando comparado a las redes a base del monómero aromático (éter diglicidílico del bisfenol A, DGEBA). Un inconveniente de este monómero alifático es que disminuye la hemocompatibilidad y la citotoxicidad del material, lo que puede limitar su aplicación en dispositivos cardiovasculares, como por ejemplo; para el revestimiento de stents coronarios fabricados con acero inoxidable 316L [22–25]. Sin embargo, para esta aplicación es necesario encontrar una composición entre estos monómeros, de modo que el material resultante presente un comportamiento sinérgico entre las propiedades mecánicas, adhesivas, durabilidad en ambiente fisiológico y sus propiedades biológicas. Estos estudios están siendo realizados en nuestros laboratorios y los resultados serán informados.

Se han publicado numerosos estudios sobre las propiedades mecánicas de los polímeros epoxídicos [26–29], su resistencia adhesiva [30–32] y sus propiedades por análisis dinámico mecánico [2, 26, 33]. Sin embargo, no existe un estudio comparativo de las propiedades mecánicas y la resistencia adhesiva para el sustrato de acero inoxidable 316L de las redes formadas a partir del

éter diglicídico del bisfenol A (DGEBA) y del éter diglicídico de la glicerina (DGEG) curados con poli(óxipropileno diamina) (D230).

El objetivo de este trabajo fue evaluar los efectos de la estructura química de estos dos monómeros como compuestos modelo, y así comparar las relajaciones térmicas, las propiedades mecánicas y la resistencia adhesiva en este sustrato metálico. La poli(óxipropileno diamina) (D230) fue escogida como agente de cura debido a su baja viscosidad, y porque su estructura química posee cadenas flexibles lo que debe originar redes tridimensionales con mayor flexibilidad. Por esto, se esperan materiales termoestables con bajos valores de temperatura de transición vítrea (T_g) y una mejora en las propiedades adhesivas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. Los polímeros estudiados fueron preparados a partir del éter diglicídico del bisfenol A (DGEBA, DER 331, *Dow Chemical Co.*) y del éter diglicídico de la glicerina (DGEG, *Sigma-Aldrich*, calidad técnica) con una masa equivalente de grupos epoxi, WPE = 185,5 y WPE = 143,0, respectivamente, determinado por titulación ácida. La amina poli(óxipropileno diamina) (Jeffamina D230; D230, *Sigma-Aldrich*), fue utilizada como agente de cura. Este compuesto presenta una masa equivalente de grupos hidrógeno-amina WPAH = 48.0 g, determinado por titulación en medio acuoso [34]. El sustrato metálico usado fue el acero inoxidable 316L (grado médico) (aleación especial, ASTM – F138) comercializado por *Villares Metals de Brasil*.

Preparación de las muestras. Los especímenes se prepararon por adición del comonomero al monómero epoxi en cantidades estequiométricas (grupos epoxi/hidrógenos amina e/a = 1). Todas las formulaciones se agitaron cuidadosamente durante 5 minutos a la temperatura ambiente. A continuación, fueron desgasificadas completamente a vacío a 80°C y se vertieron en moldes de silicona. El programa de curado fue de 4 horas a 60°C y 2 horas a 130°C.

Caracterización de los materiales. Análisis dinámico mecánico (DMA). Las mediciones dinámico mecánicas (DMA) de los polímeros se realizaron en un analizador Q800 (*TA Instruments*), utilizando abrazadera del tipo simple. Los experimentos se llevaron a cabo en muestras prismáticas de dimensiones de 25,0 mm·12,0 mm·2,5 mm. La transición α se estudió a temperaturas entre 30 y 190°C con una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹ y una frecuencia de 1 Hz en atmósfera de nitrógeno. La relajación β se estudio usando temperaturas entre -120 y 40°C con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ en un rango de frecuencias de 3·10⁻¹ a 3·10¹ Hz siempre en atmósfera de nitrógeno. El módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdidas (E'') y la tangente de pérdidas, $\tan \delta$ (E''/E') fue determinada a partir del pico de la curva $\tan \delta$. Se realizaron al menos tres determinaciones para cada muestra. La energía de activación aparente $E_{a\beta}$ fue determinada usando la ley de *Arrhenius* a la temperatura máxima del pico β (T_β).

$$\log v = E_{a\beta}/RT_{\beta} + \text{constante} \quad (1)$$

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La temperatura de transición vítrea (T_g), y la presencia de calor residual (ΔH_R), de las muestras después del proceso de curado fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando un calorímetro Shimadzu, modelo DSC 60 en atmósfera de nitrógeno. Las muestras (~10,0 mg) fueron analizadas desde -30 hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y un flujo de nitrógeno de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Fue considerado el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) en el punto medio de la caída del cambio de la capacidad calorífica (*on the middle*). Para todas las muestras se ha observado que no apareció calor residual lo que indicó que los sistemas alcanzaron la $T_{g\text{máx}}$.

ENSAYOS MECÁNICOS Y DE RESISTENCIA ADHESIVA

Comportamiento en flexión. Los especímenes se ensayaron en condiciones de flexión. Los ensayos se realizaron utilizando una máquina de ensayos universal, modelo *Emic DL 2000* con una célula de carga de 0,5 kN. Los valores del módulo de flexión, tensión y deformación fueron determinados. Todas las mediciones se realizaron por ensayos de flexión en tres puntos a una velocidad de desplazamiento de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, y con una longitud entre los soportes de $(80 \pm 0,1)$ mm. Las dimensiones de las muestras fueron de $(4,5 \pm 0,1) \text{ mm}\cdot(12 \pm 0,1) \text{ mm}\cdot(100 \pm 0,1) \text{ mm}$ según el protocolo de la norma ASTM D 790–03. Las mediciones se realizaron a $(50 \pm 5)\%$ de humedad relativa y a $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Los resultados son el valor medio de diez muestras.

Comportamiento en compresión. Se realizaron ensayos de compresión utilizando la misma máquina de ensayo a una velocidad de desplazamiento de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Muestras cilíndricas (longitud = $20,0 \pm 0,2$ mm, diámetro = $10,0 \pm 0,2$ mm) se deformaron entre placas de acero. Se determinó la tensión (σ_c), la deformación (ε_c), la resistencia a la fractura (σ_m) y la deformación máxima en la fractura (ε_m). Los ensayos fueron realizados a $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ usando una célula de carga de 5 kN según el protocolo de la norma ASTM D695. Los valores se tomaron de un promedio de al menos diez especímenes.

Resistencia adhesiva. La resistencia adhesiva se evaluó para ensayos mecánicos usando uniones de cizallamiento simple. El ensayo se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 1002. La geometría de las uniones adhesivas se muestra en la Figura 1.

Para aumentar la resistencia adhesiva, las superficies de los adherentes metálicos fueron tratados mediante limpieza ultrasónica con acetona, ataque químico usando mezcla sulfocrómica y finalmente silanización (γ -amino-propiltrióxidosilane) como se describe en la literatura [35]. El diseño del molde utilizado permite el control de la espesura del adhesivo. Después del tratamiento superficial, las piezas metálicas se ensamblaron para la producción de las uniones. Para esto fueron

utilizadas las formulaciones recién preparadas y fueron curadas de igual modo que el utilizado para la preparación de los especímenes. El ensayo fue realizado en la misma máquina de ensayos usando una célula de carga de 5 kN, una velocidad de $3,0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, a $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ y humedad relativa de $(50 \pm 5)\%$. El valor medio fue el resultado de al menos ocho uniones. La adhesividad fue expresada en MPa.

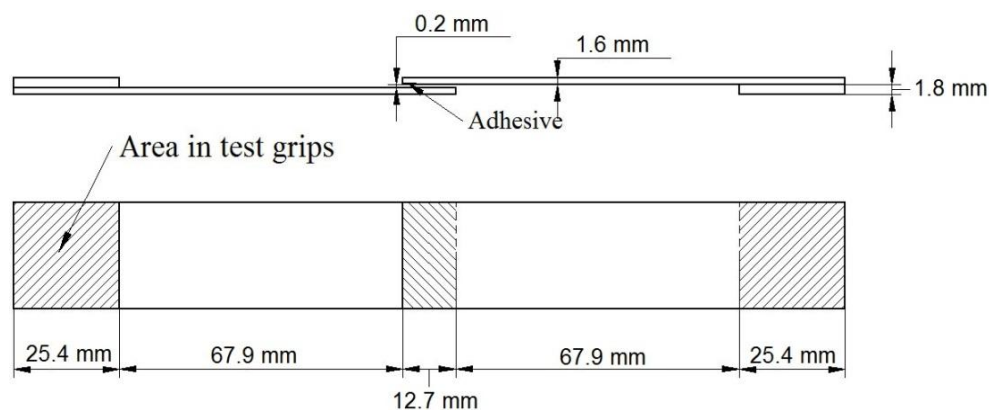


Figura 1. Dimensiones de las uniones adhesivas de cizalladura de un solo reborde (medidas en mm).

Microscopía óptica. El mecanismo de fractura de las uniones adhesivas se determinó mediante microscopía óptica (*Topcon*) equipado con software de análisis de imágenes. Las superficies de fractura de cada unión fueron observadas por microscopía óptica y las imágenes fueron transmitidas por una cámara de vídeo para un computador. Las regiones oscuras y claras se atribuyeron a fracturas del tipo cohesiva y adhesiva, respectivamente. El porcentaje de fractura cohesiva se calculó como el cociente de las áreas oscuras y el área total del sustrato metálico multiplicado por 100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales

Análisis dinámico mecánica (DMA). La representación típica del módulo de almacenamiento E' y de la $\tan \delta$, medido a 1 Hz, en función de la temperatura, se muestra en la Figura 2 para los polímeros epoxídicos. Se observan dos relajaciones: (i) una transición principal, α , en la región de alta temperatura, que está asociada con la transición vítrea, y (ii) una relajación secundaria, β , por debajo de 0°C .

La Tabla 1 muestra los valores de las relajaciones mecánicas (T_α) determinadas en el máximo de intensidad de la tangente de pérdida ($\tan \delta$). Las diferencias entre las formas de los picos pueden relacionarse a las diferencias estructurales entre los monómeros. El polímero originado por el monómero aromático presenta un mayor valor de T_α y un menor valor de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) cuando comparado al polímero formado por el monómero alifático. Esto está asociado a un

aumento de la rigidez molecular del monómero aromático e que esta red tridimensional presente mayor rigidez molecular presente menor movilidad entre las cadenas elásticamente activas [2].

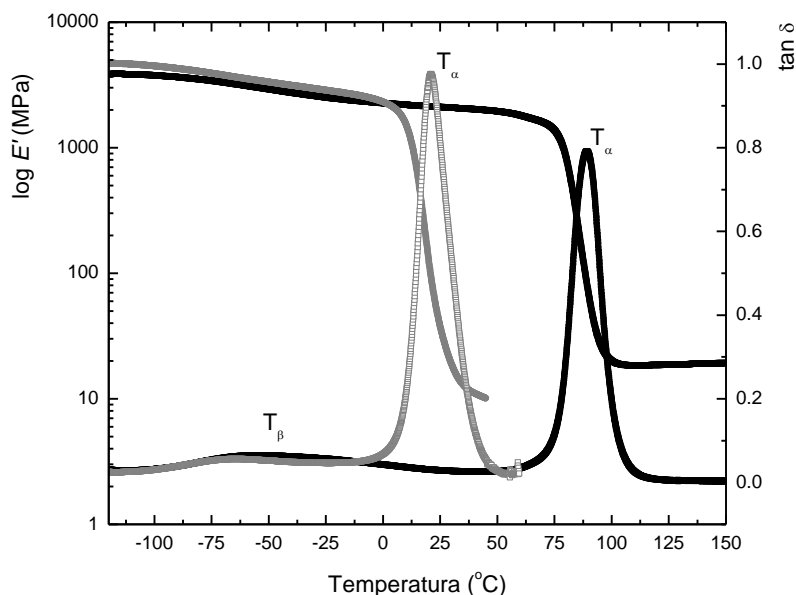


Figura 2. Espectro dinámico mecánico de las redes epoxi/amina, medido a 1 Hz. Monómero alifático (línea gris) y monómero aromático (línea negra).

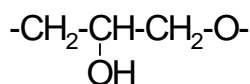
La Tabla 1 muestra los valores de las relajaciones mecánicas (T_{α}) determinadas en el máximo de intensidad de la tangente de pérdida ($\tan \delta$). Las diferencias entre las formas de los picos pueden relacionarse a las diferencias estructurales entre los monómeros. El polímero originado por el monómero aromático presenta un mayor valor de T_{α} y un menor valor de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) cuando comparado al polímero formado por el monómero alifático. Esto está asociado a un aumento de la rigidez molecular del monómero aromático e que esta red tridimensional presente mayor rigidez molecular presente menor movilidad entre las cadenas elásticamente activas [2].

Tabla 1. Características de la relajación α a 1Hz.

<i>Polímeros epoxídicos</i>	T_{α} (T °C)	$\tan \delta$
DGEG/D230	21,1	0,98
DGEBA/D230	89,4	0,79

T_{α} = temperatura máxima, $\tan \delta$ = amplitud del pico de pérdida a este máximo.

La asignación de la relajación β está relacionada al movimiento segmental molecular corto y depende de la estructura química de los compuestos [36–38]. Para polímeros epoxi/amina, la mayoría de los autores [39–41] asocian la relajación β entre -80 y -40° C la que está asociada a movimientos de los grupos difenilpropano y unidades de glicerilo



Las características (T_α = temperatura a tan δ max y de $E_{a\beta}$ = energía de activación) para los dos polímeros se muestran en la Tabla 2. El valor de la temperatura donde ocurre la relajación β (T_β) en la red tridimensional del monómero aromático es mayor, mientras que para el polímero originado por el monómero alifático presenta baja intensidad y se desplaza a menor temperatura.

Tabla 2. Características de la relajación β a 1Hz.

<i>Polímeros epoxídicos</i>	T_β (T °C)	$E_{a\beta}$ (kJ/mol)
DGEG/D230	-66,07	128,0
DGEBA/D230	-52,08	105,0

La energía de activación aparente ($E_{a\beta}$) está relacionada con la masa molecular experimental del segmento entre los puntos de reticulación. Se ha encontrado que el valor de $E_{a\beta}$ disminuye con el aumento de la masa molecular de este segmento [26,42]. En la Tabla 2 se puede observar que los valores de $E_{a\beta}$ para los polímeros están de acuerdo con las expectativas. Estos resultados indican que el monómero alifático origina un polímero más flexible.

Ensayos mecánicos e de resistencia adhesiva. En las Tablas 3 y 4, se muestran los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros y las propiedades mecánicas en los ensayos de flexión y compresión, respectivamente. Los valores de T_g de las redes epoxídicas presentan una gran influencia con el comportamiento mecánico. El polímero a base del monómero aromático presenta mayor valor de T_g y exhibe un mejor desempeño mecánico, considerando los valores del módulo y de resistencia en flexión y compresión cuando comparado al polímero originado por el monómero alifático. Esto debe estar asociado a la mayor rigidez de este primer monómero. Sin embargo, el polímero a base de monómero alifático mostró un comportamiento elástico en flexión y por esto no fue posible determinar la tensión (σ_f) y la deformación (ε_f), debido a que los especímenes se deslizaban entre los soportes durante los ensayos. Este comportamiento fue también evidente en los ensayos de compresión (Figura 3). A partir de estos resultados, fue posible corroborar que el monómero alifático origina un material más flexible.

Tabla 3. Temperatura de transición vítrea (T_g) y propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos en ensayos de flexión.

<i>Polímeros epoxídicos</i>	T_g T °C	E_f GPa	σ_f MPa	ε_f %
DGEG/D230	12,9	2,41 ± 001	-	-
DGEBA/D230	75,3	0,02 ± 0,01	86,49 ± 1,67	5,01 ± 0,21

E_f = módulo en flexión; σ_f , ε_f = tensión, deformación.

Tabla 4. Temperatura de transición vítrea (T_g) y propiedades mecánicas de los polímeros obtenidos en ensayos de compresión.

Polímeros epoxídicos	T_g (T °C)	σ_c MPa	ϵ_c %	σ_m MPa	ϵ_m %
DGEG/D230	12,9	8,0 ± 2,0	6,6 ± 0,2	198,3 ± 8,1	67,4 ± 0,5
DGEBA/D230	75,3	78,2 ± 6,2	25,0 ± 0,9	326,5 ± 21,2	60,5 ± 0,8

σ_c , ϵ_c = resistencia a la deformación, deformación; σ_m y ϵ_m = resistencia en la fractura, deformación máxima.

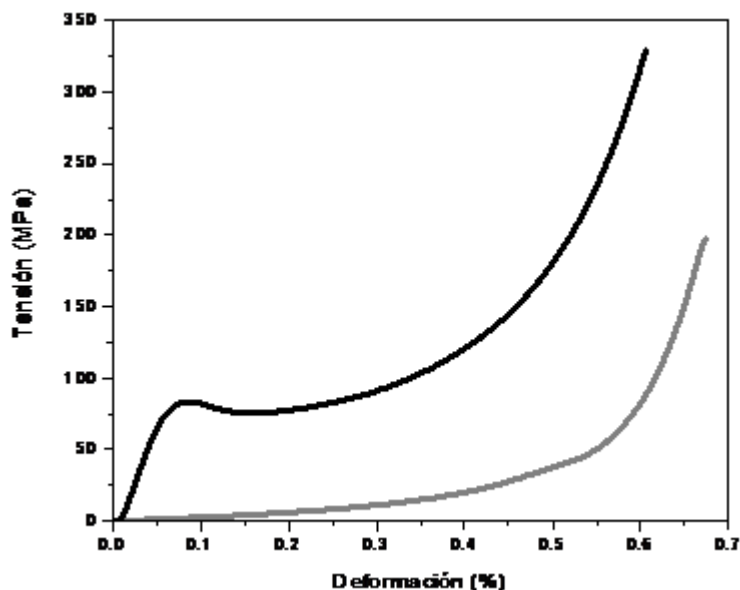


Figura 3. Curvas de tensión-deformación para los polímeros: monómero alifático (línea gris) y monómero aromático (línea negra).

La Tabla 5 compara los valores de T_g y de resistencia adhesiva usando las formulaciones epoxídicas para las uniones de cizalladura simple. La T_g de los polímeros también presenta una gran influencia sobre la resistencia adhesiva. El polímero a base del monómero aromático exhibe un mayor valor de T_g y mostró una mayor resistencia adhesiva. En este caso, para una adecuada interpretación entre la relación del valor de T_g y la adhesividad es necesario comparar el valor de T_g de este polímero con los reportados para otros sistemas epoxi/amina [26,43]. Esto nos conduce a afirmar que el polímero a base del monómero aromático presenta menor valor de T_g cuando comparado a los reportados en la literatura. De este modo el aumento de la resistencia adhesiva en uniones de cizallamiento con menor valor de T_g se cumple [30, 31, 35]. Información adicional para explicar este comportamiento fue evaluando la influencia de la participación de los mecanismos de fractura cohesiva en las uniones de cizalladura estudiadas. Esta información fue obtenida por el análisis de los diferentes tipos de fracturas en las uniones adhesivas usando la microscopía óptica (MO).

Microscopía óptica. La fractura en uniones adhesivas se puede producir de modo complejo. Un modo simple es considerar que la fractura ocurre dentro de la capa adhesiva (fractura cohesiva

con restos de adhesivo en ambas superficies), o en la interfase entre la capa adhesiva y la superficie del sustrato (fractura adhesiva). Las imágenes de MO de las uniones después de la fractura revelaron regiones oscuras y claras, correspondientes a la superficie del adhesivo y del sustrato de acero inoxidable, respectivamente. La prevalencia de las regiones oscuras se muestran numéricamente en la Tabla 6.

Tabla 5. Temperatura de transición vítrea (T_g) y propiedades adhesivas de los polímeros obtenidos a partir de ensayos de cizallamiento simple.

<i>Polímeros epoxídicos</i>	<i>T_g (T °C)</i>	<i>Resistencia adhesiva MPa</i>
DGEG/D230	12,9	9,3 ± 0,4
DGEBA/D230	75,3	19,4 ± 0,3

Tabla 6. Porcentaje de fractura cohesiva en las uniones después de la fractura.

<i>Polímeros epoxídicos</i>	<i>Fractura cohesiva (%)</i>
DGEG/D230	65
DGEBA/D230	90

En la Tabla 6 se puede observar que el porcentaje de área cohesiva tiene una participación limitada para el polímero originado con el monómero alifático. Sin embargo, para el polímero a base del monómero aromático los mecanismos de fractura cohesiva presentan una mayor participación. Se ha sugerido que los mecanismos de fractura cohesiva (porcentaje de área cohesiva) son proporcionales a la fuerza de adhesión en las uniones de cizalladura [30,44].

CONCLUSIONES

En este trabajo fue comparado el comportamiento dinámico mecánico, las propiedades mecánicas y la resistencia adhesiva de dos polímeros epoxídicos usando monómeros con estructuras químicas diferentes, aromática y alifática. Esto provocó cambios estructurales en los polímeros. Los resultados muestran que el polímero a base del monómero aromático presenta un valor mayor de T_g , mejor desempeño mecánico considerando el módulo en los ensayos de flexión y compresión, así como presenta mayor resistencia adhesiva. Sin embargo, el polímero originado con el monómero alifático mostró mayor flexibilidad. Finalmente, se demuestra los mecanismos de fractura cohesiva son proporcionales a la fuerza adhesiva en las uniones de cizallamiento.

Agradecimientos. Los autores agradecen el financiamiento recibido por FAPEMIG, Proyecto No. 00073-13 y CNPq a través del Proyecto MCTI/Universal 14/2014, Proceso No. 446735/2014-0. Agradecemos a la Prof. *Glaura G. Silva* (UFMG) su amabilidad en ofrecer el material de acero inoxidable 316L.

REFERENCIAS

- [1] Pascault JP, Williams RJJ “Epoxy Polymers. New Materials and Innovation”. Willey–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. (ISBN: 978–3–527–32480–4).
- [2] Cukierman S, Halary JL, Monnerie L, *J. Non-Crystalline Solids*, **131–133**(2), 898 (1991)
- [3] Morel E, Bellenger, V, Bocquet M, Verdu J, *J. Materials Science*, **24**(1), 69 (1989)
- [4] Choy IC, Plazek DJ. *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, **24**(6), 1303 (1986)
- [5] González García, F, Leyva ME, Oliveira MG, de Queiroz AAA, Simões AZ, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**(4), 2213 (2010)
- [6] Grillet AC, Galy J, Pascault JP. (1989). *Polymer*, **30**(11), 2094 (1989)
- [7] Varma IF, Satya–Bhama PV, *J. Composite Materials*, **20**(5), 410 (1986)
- [8] Delvigs P. *Polymer Composites*, **7**(2), 101 (1986)
- [9] Abadyan M, Bagheri R, Kouchakzadeh MA. *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**(3), 2467 (2012)
- [10] Tripathy R, Ojha U, Faust R. *Macromolecules*, **44**(17), 6800–6809 (2011).
- [11] Khoe S, Hassani N. *Materials Science Engineering: A*, **527**(24–25), 6562 (2010)
- [12] Kuan HC, Dai JB, Ma J. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**(6), 3265 (2010)
- [13] González García F, Soares BG, Leyva ME, Simões AZ, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**(5), 2762 (2010)
- [14] Maiez–Tribu S, Pascault JP, Soulé ER, Borrajo J, Williams RJJ, *Macromolecules*, **40**(4), 1268 (2007)
- [15] Epoxy formulations using jeffamines polyetheramines. Web site. (2005, April 27). Tomada de http://www.huntsman.com/performance_products/Media%20Library/global/files/epoxy_formulations_using_jeffamine_polyetheramines.pdf.
- [16] Cai H, Li P, Sui G, Yu H, Li G, Yian X, Ryu S. *Thermochimica Acta*, **473**(1–2), 101 (2008)
- [17] Froimowicz P, Gandini A, Strumia M. *Tetrahedron Letters*, **46**(15), 2653 (2005)
- [18] Fernandez–Nograro F, Llanto–Ponte R, Mondragon I, *Eur. Polym. J.*, **32**(2), 257 (1996)
- [19] Yan G, Fu SY, Yan JP, *Polymer*, **48**(1), 302 (2007)
- [20] Omrani A, Rostami A, Ravari F, Ehsani M. *Progress in Organic Coating*, **76**(2–3), 360 (2013)
- [21] Omrani A, Rostami, AA, Ravari F, Mashak A. *Thermochimica Acta*, **517**(1–2), 9 (2011)
- [22] González García F, Vicente TA, de Queiroz AAA, Higa OZ, Baratéla FJC, *Revista Matéria*, **21**(1), 115 (2016)
- [23] Silva ACF, Ortega PP, González García F, de Queiroz AAA, Higa OZ, Baratéla FJC, Simões, AZ. *Rev. Iberoam. Polímeros*, **17**(5), 231 (2016)
- [24] González García F, de Queiroz AAA, Higa OZ, Baratéla FJC, *J. Biomaterials Applications* (Sometido en 2017)
- [25] González García F, Leyva ME, de Queiroz AAA, Higa OZ, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**(3), 1215 (2009)
- [26] González García F, Soares BG, Pita VJRR, Sánchez R, Rieumont J, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**(3), 2047 (2007)
- [27] Crawford ED, Lesser AJ. *Polymer Engineering Science*, **39**(2), 385 (1999)
- [28] Cook WD, Mayr AE, Edward GH, *Polymer*, **39**(16), 3725 (1998)
- [29] Urbaczewski–Espuche E, Galy J, Gerard JF, Pascault JP, Sautereau H, *Polymer Engineering Science*, **31**(22), 1572 (1991)
- [30] González García F, Leyva ME, de Queiroz AAA, Simões AZ. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **31**(4), 177 (2011)
- [31] Hu X, Huang P. *International J. Adhesion & Adhesives*, **25**(4), 296 (2005)
- [32] Lapique F, Redford K. *International J. Adhesion and Adhesives*, **22**(4), 337 (2002)
- [33] Colombini D, Martinez–Vega JJ, Merle G. *Polymer*, **43**(16), 4479 (2002)
- [34] González García F, da Silva PM, Soares BG, Rieumont J, *Polymer Testing*, **26**(1), 95 (2007).
- [35] Chovelon JM, Aarch LEL, Charbonnier M, Romand M. *J. Adhesion*, **50**, 43 (1995)
- [36] Ochi M, Yoshizumi M, Shimbo M, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **25**(9), 1817 (1987)
- [37] Ochi M, Iesako H, Nakajima S, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **24**(2), 251 (1986)
- [38] Ochi M, Shimbo M, Saga M, Takashima N, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Physics*, **24**(10), 2185 (1986)
- [39] Heux L, Halary JL, Lauprêtre F, Monnerie L, *Polymer*, **38**(8), 1767 (1997)
- [40] Struik LCE, *Polymer*, **28**(1), 57 (1987)
- [41] Ochi M, Lesako H, Shimbo M, *Polymer*, **26**(3), 457 (1985)
- [42] Grillet AC, Galy J, Gérard FJ, Pascault JP, *Polymer*, **32**(10), 1885 (1991)
- [43] Pascault JP, Sautereau H, Verdu J, Williams RJJ “Thermosetting Polymers”. Nueva York, Marcel Dekker, 2002. ISBN: 0–8247–0670–6
- [44] Prolongo, SG, Rosario G, Ureña A. *International J. Adhesion & Adhesives*, **26**(3), 125 (2006)