

# Evaluación de la Adherencia de Uniones Adhesivas Metálicas con Adhesivos Epoxídicos Modificados

Filiberto González Garcia

*Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá*

Eduardo M. Sampaio

*Instituto Politécnico, UERJ*

Alessandra F. Neves, Márcia G. de Oliveira

*Instituto Nacional de Tecnologia*

**Resumen:** En este trabajo fueron evaluadas las propiedades adhesivas de la resina epoxídica del tipo éter diglicídico del bisfenol A. La resina fue modificada con dos modificadores poliméricos, uno de ellos un copolímero derivado del butadieno, y el otro un copolímero acrílico con el propósito de aumentar la tenacidad de la resina. Tres aminas alifáticas primarias fueron utilizadas como agentes de curado, trietilentetramina, N-(2-aminoetil)piperazina e isoforondiamina. Las propiedades adhesivas fueron investigadas usando la resina pura, así como la resina modificada. Las propiedades adhesivas de la resina modificada y pura fueron estudiadas usando como adherente una aleación de acero (ASTM A36). La adherencia fue evaluada por ensayos de adhesión usando tres geometrías de uniones adhesivas de acero-acero. El comportamiento reológico de los adhesivos fue investigado en condiciones isotérmicas. Los parámetros reológicos relacionados con la reacción de polimerización tales como velocidad de reacción, tiempo de manipulación, y tiempo de gelación de los adhesivos puros fueron relacionados con la estructura química del agente de curado. El tiempo de separación de fases, y de gelación de los adhesivos modificados fue relacionado con la morfología generada, y con la velocidad de la reacción, respectivamente. La morfología fue caracterizada por microscopia electrónica de barrido. La adherencia de las uniones adhesivas sometidas a las diferentes sollicitaciones mecánicas fue relacionada a la morfología generada por la fase dispersa de cada modificador, y con las estructuras de redes de los adhesivos.

**Palabras-claves:** *Adhesivo tenacificado, uniones adhesivas, separación de fases inducida por reacción, morfología.*

## Evaluation of the Adherence of Bonded Metallic Joints with Modified Epoxy Adhesives

**Abstract:** In this work the adhesive properties of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A have been evaluated. The epoxy resin was modified with butadiene and acrylic copolymers to obtain toughened adhesives. The aliphatic primary amines triethylenetetramine, N-(2-aminoethyl)piperazine and isophorone diamine were investigated as curing agents. The adhesive properties were investigated using the epoxy resins as independent systems as well as the modified resin. The adhesive properties of modified and unmodified epoxy resins were studied using steel alloy (ASTM A36) as adherent. The adherence has been evaluated using three geometric assays of steel-steel bonded joints. The rheological behavior of the adhesives was investigated under isothermal conditions. The rheological parameters associated with the curing reaction such as reaction rate, pot life and gel time of the pure adhesives were related to the chemical structure of the curing agents. The cloud point and the gel time of the modified adhesives were related to the morphology and the reaction rate, respectively. The morphology was characterized by scanning electronic microscopy. The adherence of the adhesive joints at different mechanical sollicitations was related to the generated morphology by the dispersed phase of each modifier and the networks structures of the epoxy adhesives.

**Keywords:** *Toughened adhesive, bonded joints, reaction-induced phase separation, morphology.*

## Introducción

Las resinas epoxídicas constituyen una de las más importantes clases de polímeros termorrígidos utilizados en adhesivos, laminados, matrices para compósitos reforzados y recubrimientos entre otras aplicaciones. Estos materiales presentan dureza, excelente adhesión, resistencia química y

baja contracción, así como óptimas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, además de poseer relativa facilidad para el procesamiento de artefactos. Sin embargo, cuando estos materiales son destinados para aplicaciones que solicitan alta resistencia mecánica, es común la incorporación de modificadores que originen una segunda fase, de manera

que propicien el aumento en la tenacidad de la matriz. Un método muy utilizado para este propósito, es el método de separación de fases inducida por reacción química, donde el modificador es soluble en los estadios iniciales, y durante la polimerización “*in situ*” ocurre la dispersión de la segunda fase<sup>[1,2]</sup>.

En un proyecto CT-PETRO financiado por el Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq), relacionado con el desarrollo de adhesivos a base de resina epoxídica para la reparación de tubos de acero usados en el transporte y abastecimiento de petróleo y gas natural, fueron sintetizados varios copolímeros acrílicos derivados de acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de metilo como modificadores de la resina, con el objetivo de aumentar la tenacidad de la matriz epoxídica, además de intentar proporcionar mayor durabilidad de las uniones adhesivas a la intemperie, cuando comparados al empleo de modificadores poliméricos derivados del butadieno, ya que estos presentan sitios que propician una baja estabilidad térmica y/o oxidativa<sup>[3,4]</sup>.

Varios trabajos fueron publicados en revistas y congresos nacionales e internacionales, relacionados a la optimización de propiedades de redes termorrígidas del tipo epoxi-amina, incluyendo la caracterización de endurecedores del tipo etilenaminas. La evaluación de propiedades mecánicas de redes epoxídicas usando diferentes agentes de curado. La caracterización y síntesis de copolímeros acrílicos con diferente composición, masa molecular y concentración de grupos funcionales (grupos carboxílicos), y la relación de estas mudanzas en los copolímeros con la morfología generada, con las propiedades mecánicas en ensayos de tracción axial, y con la adherencia usando uniones de simple sobreposición. Así como también lo relacionado al mecanismo de fractura de las uniones, la realización de diferentes tratamientos superficiales al adherente metálico, y la estabilidad de las uniones en agua destilada, sin comprometer detalles tecnológicos de los adhesivos desarrollados<sup>[5-19]</sup>.

La tecnología utilizada para la reparación de diferentes artefactos utilizando adhesivos epoxídicos ha estado íntimamente relacionada al desarrollo tecnológico de las resinas epoxídicas. El primer reporte de adhesivos epoxídicos fue por la Compañía CIBA AG de Basel en Suecia (ahora la CIBA-GEIGY), donde en 1946 las Industrias Suecas Fair ofrecieron muestras de resina para revestimiento a la industria eléctrica<sup>[20]</sup>. A partir de aquel momento muchas investigaciones fueron dirigidas al desarrollo de sus aplicaciones, donde ingenieros y proyectistas trabajaron juntos para la unión de diferentes materiales, y compararon este método de montaje con los métodos mecánicos tradicionales como la soldadura, el empleo de remaches, y/o tornillos, etc., llegando a la conclusión de que los adhesivos en determinados casos, producen uniones estructurales mecánicamente equivalentes, o superiores a los métodos mecánicos convencionales, y el proceso tiene menor costo.

Un aspecto importante, para obtener estructuras mecánicamente más resistentes por el método de montaje usando

uniones adhesivas está relacionado con la geometría particular de la unión, quiere decir, lo relacionado a la selección de la geometría y al diseño de la unión en relación con los esfuerzos que deben soportar las estructuras, y en particular las uniones en servicio<sup>[21-23]</sup>. Esto justifica en primer lugar, la evaluación de las uniones a diferentes tipos de esfuerzos mecánicos, para simular los esfuerzos y las condiciones de trabajo a que la unión estará sometida. Esto es realizado por ensayos de adhesión usando diferentes geometrías de uniones como: *de simple sobreposición* (consiste en una fuerza de cizallamiento que es aplicada paralela al plano de la unión, y está distribuida en toda el área de montaje)<sup>[24]</sup>, *de pelado en T* (es una fuerza de descascaramiento que es perpendicular al plano de la unión, aplicada en uno de los extremos, y está concentrada en la línea de avance de la fuerza)<sup>[25]</sup>, *de extremo* (es una fuerza de tracción axial, aplicada perpendicular al plano de la unión, y está distribuida en toda el área de montaje)<sup>[26]</sup>, *de impacto* (es una fuerza instantánea paralela al plano de la unión, aplicada en uno de los extremos de uno de los adherentes, y está distribuida en toda el área de montaje)<sup>[27,28]</sup>, etc. Puede ser necesario además durante el ensayo analizar factores como temperatura, velocidad de ruptura, presencia de contaminantes (solventes, aceite, agua etc.), tiempo de vida útil, etc.

El presente trabajo estudia tres adhesivos epoxídicos bi-componentes que difieren en el agente de curado, y la modificación de esos tres adhesivos usando dos modificadores poliméricos como sistemas independientes con el objetivo de aumentar la tenacidad de los adhesivos, y con esto obtener dos series diferentes de adhesivos tenacificados. Todos los adhesivos son utilizados como sistemas modelo de uniones adhesivas de acero-acero, destinadas para la reparación de tubos de acero utilizados en el transporte y abastecimiento de petróleo y gas natural.

Para la evaluación de la adherencia de las uniones adhesivas a diferentes sollicitaciones mecánicas fueron escogidas las uniones de simple sobreposición, de pelado en T y de impacto. Los adhesivos modelos seleccionados están compuestos por la resina líquida de baja masa molecular del tipo éter diglicídílico del bisfenol A, con tres agentes de curado del tipo amina como sistemas independientes. Esto permitió obtener diferentes estructuras de redes epoxídicas, por la utilización de diferente estructura química en el agente de curado. El objetivo fue relacionar la adherencia a diferentes sollicitaciones mecánicas con la estructura de red del polímero termorrígido. Los adhesivos modelo modificados fueron preparados por la incorporación del modificador polimérico en la resina, antes de la adición del agente de curado. El objetivo fue relacionar la adherencia a diferentes sollicitaciones mecánicas con la morfología generada por cada modificador para los adhesivos usando el mismo agente de curado.

Adicionalmente, fueron monitoreadas las propiedades reológicas de los adhesivos en condiciones isotérmicas, y los parámetros reológicos relacionados con la reacción de polimerización tales como velocidad de reacción, tiempo de ge-

lación, y tiempo de manipulación fueron relacionados con la estructura química del agente de curado. También se relaciona, el tiempo de separación de fases, y el tiempo de gelación para los adhesivos modificados, con la morfología generada y con la velocidad de la reacción, respectivamente. Por último, en el trabajo se relaciona el tiempo de separación de fases con la solubilidad de cada modificador en cada adhesivo.

## Materiales

Los adhesivos bicomponentes están compuestos por la resina líquida producto de la reacción de la epíclorohidrina y el bisfenol A (DGEBA), producto técnico DER 331 de la Compañía Química Dow S.A. de Brasil, con tres agentes de curado del tipo amina alifática primaria como co-monómeros. Los endurecedores fueron la trietilentetramina (TETA) producto técnico DEH 24 de la Compañía Química Dow S.A. de Brasil, la N-(2-aminoetil)piperazina (AEP) y la isoforondiamina (IPD), productos (P.A. 99%) comercializados por la Compañía ACROS (U.S.A.). La Tabla 1 muestra la estructura química y algunas propiedades de los monómeros utilizados.

Un copolímero de poli(acrilato de 2-etilhexilo)-co-poli(metacrilato de metilo) (MCTEAM) con masa molecular ( $\overline{M}_n$ ) igual a  $3.4 \times 10^3$ , con 60% molar de poli(metacrilato de metilo),  $T_g = -28^\circ\text{C}$  y un grupo carboxílico promedio por molécula fue utilizado como modificador de la resina. La síntesis de este copolímero fue divulgada en un trabajo anterior<sup>[19]</sup>. Como modificador de la resina también fue usado un copolímero de poli(butadieno-co-acrilonitrilo) (CTBN, Aldrich), con masa molecular ( $\overline{M}_n$ ) de  $3.5 \times 10^3$ , con una concentración de 15 a 20% (en peso) de acrilonitrilo,  $T_g = -52^\circ\text{C}$  y

1.8 grupos carboxílicos promedio por molécula. Este copolímero fue utilizado para fines comparativos.

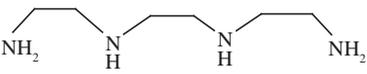
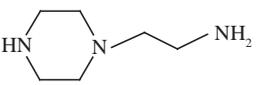
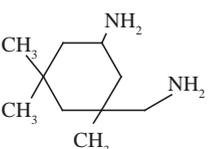
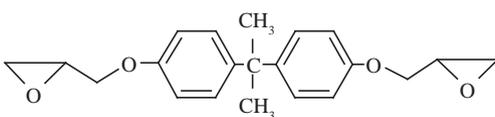
### Preparación de los adhesivos y programa de curado

La modificación del monómero epoxídico fue realizada por la pre-reacción de la resina con cada copolímero separadamente usando una concentración de 10 phr (10 gramos de copolímero por cada 100 gramos de resina). El procedimiento utilizado fue divulgado en un trabajo anterior<sup>[19]</sup>. Los adhesivos puros y los adhesivos modificados fueron preparados a temperatura ambiente por la adición del endurecedor a la resina pura, y a la resina modificada, respectivamente agitando la mezcla de monómeros durante un minuto antes de su utilización. Fueron usadas relaciones estequiométricas entre los grupos funcionales ( $a/e =$  equivalente de hidrógenos activos del tipo amina/equivalente epoxídico, igual 1), lo que estuvo fundamentado en la determinación cuantitativa de los grupos funcionales<sup>[29-31]</sup>. El programa de curado utilizado fue en dos etapas. La primera etapa, 24 horas a temperatura ambiente, y la segunda etapa, en condiciones isotérmicas que permiten alcanzar la conversión máxima<sup>[7,8]</sup>.

### Análisis reológicos

Los análisis reológicos de los adhesivos fueron realizados en un reómetro (Anton Paar-Physica MCR 301; Alemán) de platos paralelos de 25 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor. Los análisis fueron realizados por experimentos isotérmicos a  $40^\circ\text{C}$  usando frecuencia oscilatoria constante de 1Hz y tensión de 100 Pa. Las propiedades viscoelásticas de los adhesivos durante el curado fueron monitoreadas, por medidas de la viscosidad dinámica compleja ( $\eta^*$ ), del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), y del módulo de pérdida ( $G''$ ) como una función del tiempo de reacción. Para estos análisis, la resina

**Tabla 1.** Estructuras químicas y propiedades de los monómeros utilizados.

Estructura química	Monómero	Fabricante	M (g mol <sup>-1</sup> )	F
	Trietilentetramina (TETA)	Dow Química DEH 24	~ 166 (30,0 g eq <sup>-1</sup> ) <sup>[29]</sup>	5,54 <sup>[8]</sup>
	N-(2-Aminoetil)piperazina (AEP)	ACROS (99.0%)	129 (43,0 g eq <sup>-1</sup> ) <sup>[29]</sup>	3,0
	Isoforondiamina (IPD)	ACROS (99+%)	170 (42,5 g eq <sup>-1</sup> ) <sup>[29]</sup>	4,0
	Éter diglicídico del bisfenol A (DGEBA)	Dow Química DER 331	~ 375 (187,5 g eq <sup>-1</sup> ) <sup>[30,31]</sup>	2,0

Los valores entre paréntesis corresponden a la masa equivalente de hidrógenos activos del tipo amina, y a la masa equivalente de grupos epoxídicos; M: masa molecular; y F: funcionalidad.

pura y las dos resinas modificadas fueron deshidratadas usando técnicas de vacío a 80 °C, hasta la observación del desaparecimiento de las burbujas. Seguidamente fueron enfriadas a temperatura ambiente, e inmediatamente fueron preparados los adhesivos como fue mencionado anteriormente antes de introducirlos en el aditamento viscosimétrico.

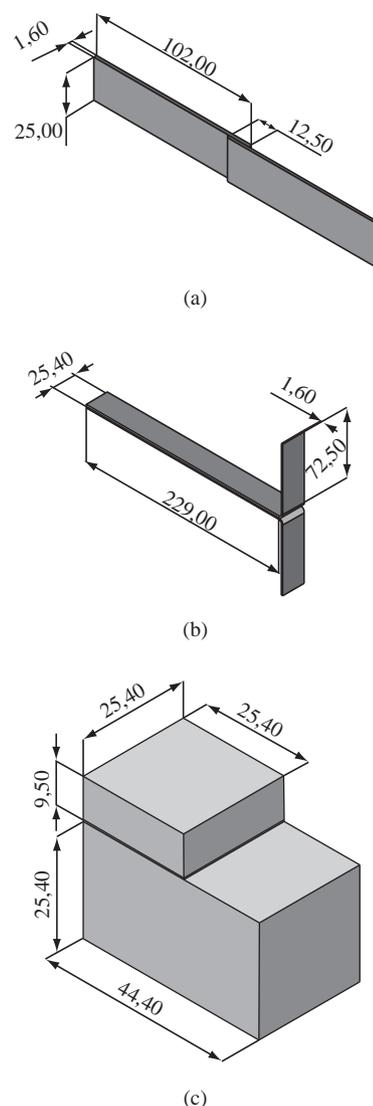
#### Microscopía electrónica de barrido

Los adhesivos modificados recién preparados fueron vertidos en moldes de silicona y sometidos al mismo programa de curado en dos etapas como mencionado anteriormente. Esto permitió obtener probetas con dimensiones de  $63.0 \times 6.0 \times 2.0 \text{ mm}^3$ , las cuales fueron fracturadas por ensayos de impacto tipo Izod a temperatura ambiente. La superficie de fractura resultante de esos ensayos fueron cubiertas con una capa delgada de oro, y analizadas en un microscopio electrónico Jeol JMS-5610LV SEM operando con voltajes entre 5 y 15 kV. Cinco micrografías como mínimo de cada adhesivo fueron consideradas para la caracterización morfológica, lo que representó en el análisis más de 400 partículas. A partir de un programa de tratamiento de imágenes (Global Lab) fue obtenido el diámetro de las partículas y el diámetro promedio de partículas.

#### Preparación de las uniones adhesivas y resistencia mecánica

Las propiedades de adherencia al cizallamiento, al pelado en T, y al impacto fueron evaluadas en uniones de acero-acero (aleación ASTM A36 utilizada para aplicaciones estructurales). Para esto fueron realizados ensayos de resistencia mecánica usando tres geometrías de uniones adhesivas; de simple sobreposición<sup>[24]</sup>, de pelado en T<sup>[25]</sup> y de impacto<sup>[27]</sup>. La geometría y las dimensiones de las uniones son mostradas en la Figura 1. La resina pura y las dos resinas modificadas, así como los tres endurecedores fueron usados sin tratamiento adicional para la preparación de las uniones. Antes de la aplicación de los adhesivos, la superficie del adherente metálico fue desengrasada con 1,1,1, tricloroetano y después tratada mecánicamente. El tratamiento mecánico consistió en utilizar una máquina de chorro por absorción, que emitía un chorro abrasivo seco con una presión de  $6.5 \text{ kg cm}^{-2}$  utilizando gránulos comerciales de acero de perfil angular del tipo G40. Este tratamiento mecánico fue escogido, porque después de la utilización de una combinación de tratamiento químico ácido, y el empleo de diferentes tratamientos mecánicos por la utilización de gránulos comerciales de acero de perfil angular diferentes (G25, G40 y G80), no resultaron en cambios significativos en la adherencia usando uniones de simple sobreposición<sup>[13]</sup>. Para la preparación de las uniones con diferente geometría fueron construidos moldes específicos para cada tipo de unión con el objetivo de lograr el control de la espesura del adhesivo.

Después del tratamiento mecánico, las piezas metálicas fueron montadas como uniones adhesivas para cada geometría particular, aplicando uniformemente el adhesivo en



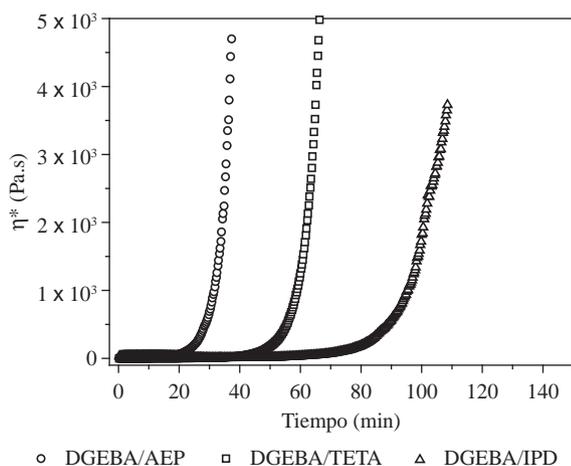
**Figura 1.** Geometría y dimensiones de las uniones adhesivas de acero-acero (medidas en mm). a) unión de simple sobreposición; b) unión de pelado en T; y c) unión de impacto.

el área de montaje. La presión de contacto aplicada en las uniones fue siempre la misma, lo que aseguró un espesor uniforme de adhesivo en el área de montaje; de  $0.18 \pm 0.02 \text{ mm}$  para las uniones de simple sobreposición, de  $0.20 \pm 0.05 \text{ mm}$  para las uniones de pelado en T y de  $0.12 \pm 0.05 \text{ mm}$  para las uniones de impacto. Los ensayos de adhesión para las uniones de simple sobreposición y pelado en T se realizaron en una máquina de ensayos Shimadzu Autograph AG-100 a temperatura ambiente (22 °C), con capacidad de carga de 100 kN, utilizando una velocidad de desplazamiento del cabezal de  $1.27 \text{ mm min}^{-1}$  y de  $254 \text{ mm min}^{-1}$ , respectivamente. Los valores reportados fueron el promedio de como mínimo 10 determinaciones. Las uniones de impacto fueron fracturadas a 22 °C en un equipo de péndulo (VEB RDA, modelo PS 30) usando una velocidad de impacto de  $5.6 \text{ m s}^{-1}$ . La energía de impacto fue reportada en  $\text{kJ m}^{-2}$ . Para este ensayo diez uniones fueron fracturadas para cada adhesivo.

## Resultados y Discusión

### Influencia del agente de curado en la velocidad de la reacción de polimerización

Primeramente fueron analizados los adhesivos con diferente agente de curado. La Figura 2 muestra las curvas viscosimétricas de los adhesivos después de los análisis reológicos a 40 °C. Durante los análisis fue verificado que la viscosidad en los estadios iniciales permanece constante, y después ocurre de manera repentina el crecimiento súbito de la viscosidad. Esto es consecuencia del mecanismo de la reacción para estos sistemas, donde la alta funcionalidad de los co-monomeros determina que ocurra una polimerización por pasos, que conduce a la formación de polímeros con estructuras tridimensionales. El avance de la polimerización provoca el crecimiento gradual de la masa molecular de las especies (conversión,  $x$ ), y que la distribución de masa molecular sea cada vez más amplia. Esto favorece la formación de una fracción de moléculas ramificadas con funcionalidad creciente, las que aumentan gradualmente de reactividad, y en determinado momento reaccionan de manera súbita, dando lugar al fenómeno crítico conocido por gelación (conversión,  $x_{gel}$ ), originándose una única molécula que interconecta todo el límite del sistema. En este momento, la viscosidad crece a un valor infinito ( $M_w \rightarrow \infty$ ), y la mezcla de reacción del estado viscoso de manera repentina se convierte en un sólido elástico, constituido por una fracción insoluble (fracción gel) y una fracción soluble (fracción sol). Por una simple observación de la evolución de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), no es posible determinar con precisión el tiempo donde ocurre la gelación. Sin embargo, es posible asegurar que el adhesivo que utiliza N-(2-aminoetil)piperazina (AEP) como endurecedor, la gelación fue alcanzada en un tiempo menor, y que el adhesivo que utiliza isoforondiamina (IPD) como agente de cura, la gelación ocurrió en un tiempo mayor. Estas afirmaciones están



**Figura 2.** Evolución de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) de los adhesivos puros analizados como una función del tiempo en condiciones isotérmicas a 40 °C.

apoyadas en la evolución de la viscosidad compleja como una función del tiempo, donde el aumento súbito de la viscosidad puede relacionarse a que ocurre en la proximidad de la gelación.

El comportamiento del fenómeno de gelación para los tres adhesivos puede ser explicado a partir de las estructuras químicas de los agentes de curado, en relación a la accesibilidad de los grupos funcionales en la molécula, la reactividad de los grupos amina y la funcionalidad. Para el caso, de la N-(2-aminoetil)piperazina (AEP) que manifestó la gelación en un tiempo menor. Esta molécula presenta una combinación de estructura lineal y cíclica, con tres átomos de hidrógenos activos del tipo amina (primario y secundario). Los grupos amina presentan relativa accesibilidad para la reacción química, ya que están ubicados en los extremos de la molécula. En comparación con la trietilentetramina (TETA), que corresponde a una poliamina alifática con grupos amina primario y secundario, los que presentan también relativa accesibilidad para la reacción química, e inclusive la molécula presenta mayor funcionalidad (5.54)<sup>[8]</sup>, se ha encontrado que la AEP generalmente muestra un aumento de la reactividad, cuando comparada a las aminas alifáticas primarias, posiblemente por que el grupo amina primario de la AEP sea más reactivo, lo que provoca que la gelación sea alcanzada en un tiempo menor<sup>[32,33]</sup>. Además de estos argumentos, en trabajo reciente fue observado que no todos los hidrógenos activos de la molécula de TETA presentan la misma reactividad. Lo que estuvo fundamentado en la observación de dos saltos, en la curva de potencial vs volumen de disolución de HCl obtenida durante la valoración potenciométrica de este compuesto en medio acuoso. Los saltos fueron atribuidos en orden creciente de reactividad a los grupos amina primaria y secundaria<sup>[29]</sup>.

En el caso de la isoforondiamina (IPD) donde se observó que la gelación ocurre en un tiempo mayor. En esta molécula existen cuatro átomos de hidrógenos activos del tipo amina (dos grupos amina primario). Los dos átomos de nitrógeno, del tipo amina primario están enlazados químicamente de manera diferente en una estructura cíclica constituida por seis átomos de carbono. Uno de los átomos de nitrógeno está enlazado directamente a la estructura cíclica, y el otro por intermedio de un grupo metileno. Este último grupo amina presenta mayor impedimento para la reacción química, cuando comparado al grupo amina enlazado directamente al ciclo. Sin embargo, ambos grupos funcionales presentan impedimento estérico debido a la presencia de tres grupos metilo en la molécula, los que también dificultan la movilidad del ciclo, y consecuentemente la accesibilidad de los grupos funcionales para la reacción química. Esto provoca que la reacción sea más lenta, lo que justifica que la gelación sea alcanzada en un tiempo mayor.

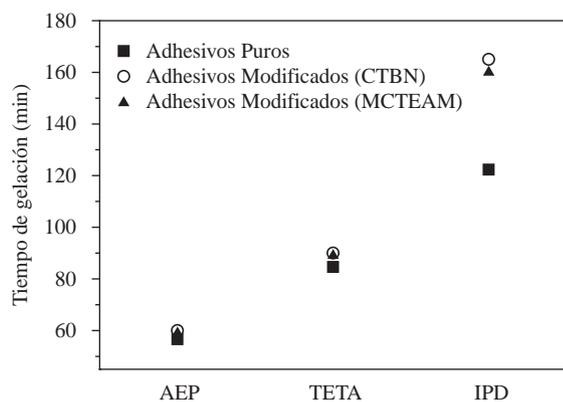
Posteriormente fue determinado el tiempo de gelación de los tres adhesivos a partir de los análisis reológicos por experimentos isotérmicos a 40 °C. Considerado como tiempo de gelación, el punto de intersección entre las curvas del módulo

de almacenamiento ( $G'$ ) y del módulo de pérdida ( $G''$ ), colocadas como una función del tiempo de reacción<sup>[34-37]</sup>. Los resultados para los adhesivos con AEP, TETA e IPD fueron 56.6, 84.6 y 122.3 minutos, respectivamente. Esto confirmó que el fenómeno de gelación para los adhesivos ocurre en el siguiente orden: IPD > TETA > AEP.

A partir de los análisis reológicos en condiciones isotérmicas a 40 °C fue determinado también el tiempo de manipulación, de aplicación, o de utilización de los adhesivos ("pot life"). Este parámetro tiene importancia práctica, pues representa el tiempo límite donde la formulación adhesiva puede ser utilizada. El tiempo de manipulación puede ser considerado, como el tiempo máximo donde la curva viscosimétrica ( $\eta^*$ ) presenta un comportamiento lineal, o sea, antes del incipiente aumento de la viscosidad. Los tiempos de manipulación para los adhesivos con AEP, TETA e IPD considerando este procedimiento resultaron de 18,0, 40,0 y 62,0 minutos, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con lo divulgado en la literatura de que las aminas cicloalifáticas primarias son menos reactivas, y presentan mayor tiempo de manipulación que las aminas alifáticas primarias<sup>[38,39]</sup>.

#### Influencia de los copolímeros en la velocidad de la reacción de polimerización

El tiempo de gelación de los adhesivos modificados también fue determinado a partir de los análisis reológicos. La Figura 3 muestra el tiempo de gelación de los adhesivos modificados, y de los adhesivos puros colocados para fines comparativos. Se observa que el tiempo de gelación para los adhesivos modificados no fue afectado de modo significativo, cuando son comparados los adhesivos que usan el mismo agente de curado. Considerando el error experimental en esta determinación, y que la conversión de gelación ( $x_{gel}$ ) no sea afectada por la presencia del modificador. Un comportamiento similar fue obtenido en un trabajo reciente para copolímeros acrílicos semejantes con diferentes masas moleculares ( $\overline{M}_n = 2,10 \times 10^3$  a  $1,19 \times 10^4$ ), y



**Figura 3.** Tiempo de gelación determinado a 40 °C a partir de los análisis reológicos para los adhesivos puros (■) y para los adhesivos con 10 phr de cada modificador. CTBN: copolímero derivado del butadieno (○); y MCTEAM: copolímero acrílico (▲).

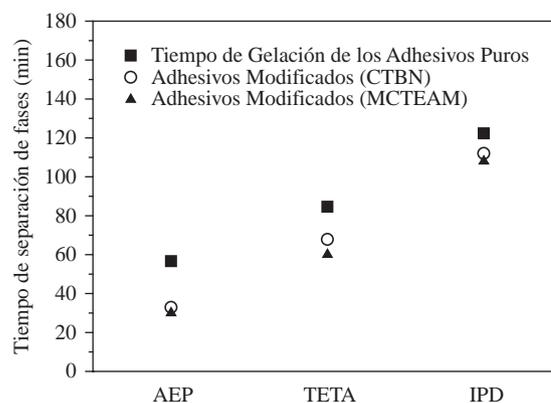
mayor concentración de grupos carboxílicos promedio por molécula (de 0,96 a 5,85). En ese trabajo fue comprobado por experimentos de calorimetría isotérmica (DSC) que no existen diferencias entre las velocidades de la reacción para los adhesivos modificados.<sup>[6]</sup> La explicación para este comportamiento fue que los copolímeros no participan de la reacción de polimerización, lo que significa que los grupos carboxílicos presentes en los copolímeros reaccionaron con los grupos epoxídicos en las condiciones utilizadas en la etapa de pre-reacción del monómero epoxídico, y por esto, no afectan la velocidad de la reacción.

De manera comparativa las medidas del tiempo de gelación de los adhesivos modificados, cuando comparados a los adhesivos puros mostraron que la presencia del copolímero provoca un pequeño efecto de retardación para los adhesivos con AEP y TETA. Sin embargo, para el adhesivo que utiliza IPD fue observado un efecto de retardación mayor (Figura 3). La retardación está relacionada a que antes de la separación de fases, o sea, antes de la precipitación del modificador ocurre la disminución relativa de la concentración de los grupos funcionales, lo que es denominado en la literatura como efecto de dilución<sup>[40,41]</sup>. Esto indicó que para los adhesivos con IPD la separación de fases debe ocurrir a una conversión mayor, cuando comparados a los adhesivos que utilizan AEP y TETA como agentes de curado. Este comportamiento es importante para explicar los comportamientos morfológicos de estos adhesivos, lo que será tratado posteriormente.

#### Separación de fases y morfología generada

Los adhesivos modificados preparados a la temperatura ambiente fueron transparentes. Esto fue indicativo de que los modificadores fueron solubles en los adhesivos epoxídicos. No obstante, después de un tiempo (conversión,  $x$ ) se tornaron opacos, revelándose el fenómeno de separación de fases inducido por reacción química (could point,  $x_{CP}$ ).

La Figura 4 muestra de modo comparativo el tiempo de separación de fases de los adhesivos modificados determina-



**Figura 4.** Tiempo de gelación para los adhesivos puros (■) y tiempo de separación de fases para los adhesivos con 10 phr de cada modificador. CTBN: copolímero derivado del butadieno (○); y MCTEAM: copolímero acrílico (▲). Determinados a partir de los análisis reológicos a 40 °C.

do a partir de los análisis reológicos a 40 °C, donde fue incluido el tiempo de gelación de los adhesivos puros para fines comparativos. El procedimiento utilizado para la determinación del tiempo de separación de fases fue utilizando un procedimiento publicado en la literatura<sup>[42,43]</sup>. El procedimiento consiste en considerar que, la separación de fases ocurre en el momento donde en la curva viscosimétrica construida por la relación del valor de viscosidad dinámica compleja, ( $\eta^*$ ) y un valor arbitrario de viscosidad ( $\eta_0$ , viscosidad de referencia) colocadas en función del tiempo, es observado un ligero aumento de la viscosidad (“on set”). Después de este ligero aumento, la viscosidad disminuye rápidamente, como consecuencia de la precipitación del modificador. Rápidamente, la viscosidad aumenta debido al avance de la reacción, y después ocurre el crecimiento súbito de la viscosidad en la proximidad del punto de gelación.

La separación de fases determinada experimentalmente (Figura 4) ocurre en tiempos próximos, para los adhesivos modificados usando el mismo agente de curado, pero siempre este fenómeno ocurre antes de la gelación del adhesivo puro. Este comportamiento coincide con lo divulgado por otros investigadores<sup>[40,44-46]</sup>, en el estudio de sistemas epoxídicos que utilizan como agentes de curado aminas primarias, y anhídrido de ácido, con poli(metacrilato de metilo) como modificador.

De manera comparativa los tiempos de separación de fases para los adhesivos usando el mismo agente de curado resultaron próximos como fue mencionado anteriormente. No obstante, puede observarse que los tiempos para los adhesivos que utilizan el copolímero acrílico (MCTEAM), son ligeramente mayores que los obtenidos para los adhesivos que utilizan el copolímero derivado del butadieno (CTBN). Este comportamiento indicó que el copolímero acrílico es más soluble en los adhesivos epoxídicos, y consecuentemente se espera que los adhesivos con el copolímero acrílico originen una fase dispersa con partículas de diámetros promedios menores. Esta afirmación está fundamentada, a que en el tiempo donde ocurre la separación de fases (conversión,  $x_{CP}$ ), es muy sensible con la morfología generada por reacción química, ya que está íntimamente relacionada con la viscosidad de la reacción, en el momento donde este fenómeno se manifiesta. Un tiempo de reacción menor, significa que la viscosidad de la reacción sea más baja, lo que favorece el crecimiento de las partículas, y consecuentemente la morfología generada quede caracterizada por una distribución de partículas con diámetros mayores<sup>[1,2,6,47,48]</sup>.

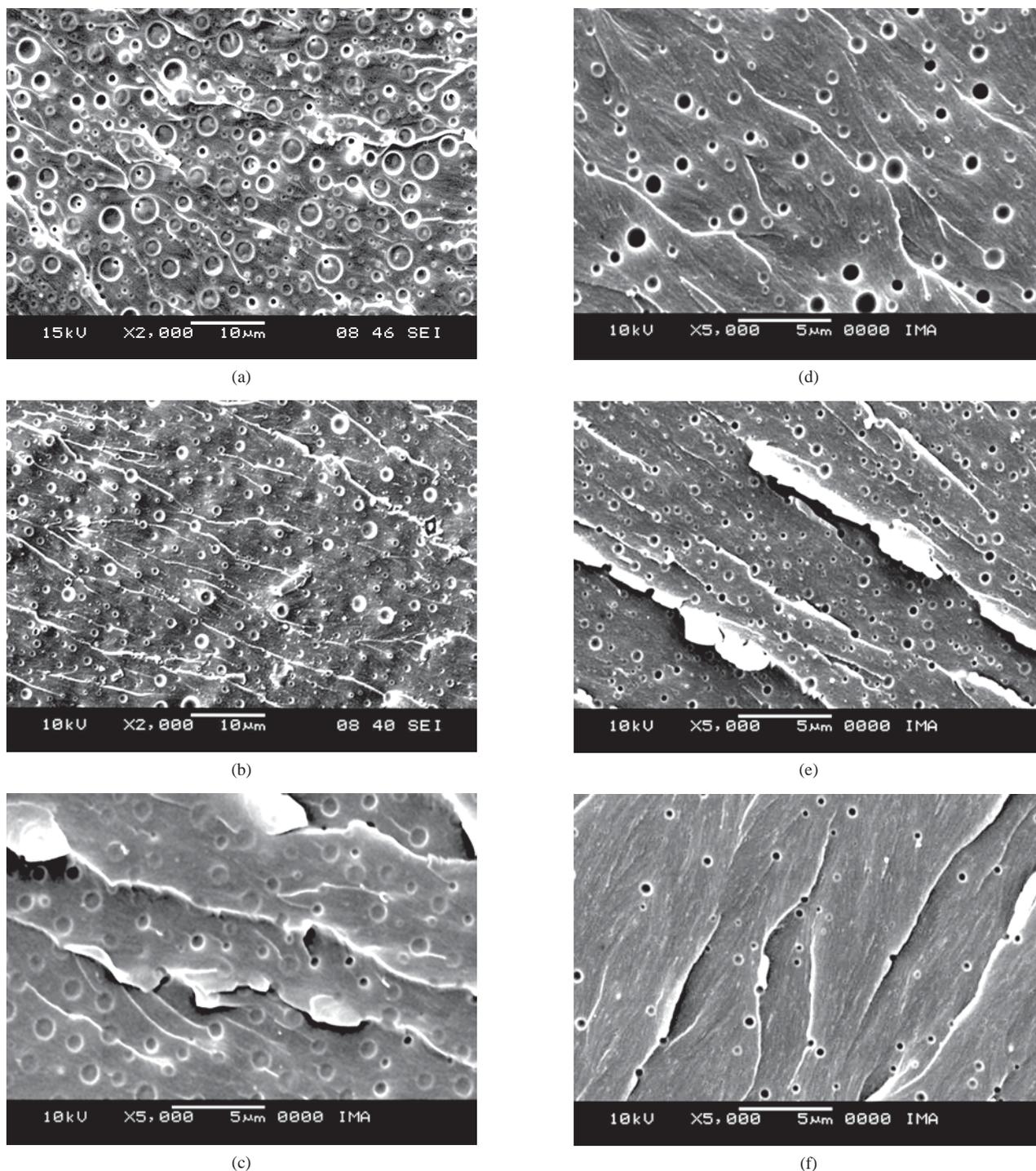
El argumento anterior puede apoyarse también en el siguiente análisis simple, conociendo el efecto de la viscosidad en la separación de fases inducida por reacción química, y su relación con la morfología generada. Los adhesivos comparados presentan el mismo agente de curado, las mismas concentraciones y la misma masa molecular de modificador, así como las mismas condiciones de curado en la etapa inicial. De este modo, es posible relacionar las diferencias morfológicas a las diferentes solubilidades de los modificadores en

cada adhesivo. Para que esto sea válido, es preciso considerar que la velocidad de separación de fases para los sistemas con el mismo agente de curado sea semejante, y que no sea afectada la velocidad de la reacción, lo que fue encontrado en este trabajo. De esta manera, las partículas de tamaño mayor son obtenidas cuando el fenómeno de separación de fases ocurre de manera anticipada, o sea, la separación de fases ocurre en un tiempo de reacción menor ( $x_{CP}$ ), como resultado de una menor solubilidad del modificador.

La Figura 5 muestra las micrografías electrónicas de barrido (SEM) correspondientes a la morfología generada después del programa de curado en dos etapas, para los adhesivos modificados usando diferente agente de curado. La morfología en todos los casos es bifásica del tipo fase dispersa/matriz, donde aparece una fase continua con regiones estriadas, y regiones lisas, y otra fase dispersa de modo aleatoria en forma de partículas esféricas de color blanco o negro. Las partículas de color blanco fueron atribuidas a la fase del modificador, y las de color negro fueron atribuidas a huecos que ocurren como consecuencia del desprendimiento de las partículas del modificador en la matriz durante la fractura.

Los comportamientos morfológicos mostrados en la Figura 5 no muestran de modo evidente para todos los casos, que los adhesivos con el copolímero derivado del butadieno (CTBN) originen una fase dispersa con diámetros mayores. Esto quedó confirmado, después del procesamiento de los datos morfológicos. Sin embargo, para los adhesivos de utilizan trietilentetramina este comportamiento fue incuestionable. En este caso el copolímero derivado del butadieno originó una distribución de tamaños más amplia, con diámetros en el intervalo de 0,4 a 2,2  $\mu\text{m}$ , y diámetro promedio de  $1,13 \pm 0,22 \mu\text{m}$ . Sin embargo, el copolímero acrílico generó una fase dispersa con una distribución de tamaños más uniformes, y de diámetro promedio menor ( $0,70 \pm 0,19 \mu\text{m}$ )<sup>[14]</sup>. Para el caso de los adhesivos que utilizan N-(2-aminoetil)piperazina (AEP) las micrografías presentadas en la Figura 5 manifiestan comportamientos morfológicos similares. No obstante, después del tratamiento de los datos morfológicos fue encontrado que los diámetros promedios corresponden a  $0,68 \pm 0,05 \mu\text{m}$ , y  $0,56 \pm 0,10 \mu\text{m}$  para el adhesivo con el copolímero derivado del butadieno, y para el adhesivo con el copolímero acrílico, respectivamente. Para el copolímero derivado del butadieno la distribución de tamaños fue más uniforme, con diámetros en el intervalo de 0,36 a 0,96  $\mu\text{m}$ .

Para los adhesivos que utilizan isoforondiamina (IPD) como agente de curado fue evidente que los diámetros de las partículas son los menores. Esto está de acuerdo con lo encontrado en este trabajo, en relación al mayor efecto de retardación mostrado por estos adhesivos durante la determinación del tiempo de separación de fases, donde se mencionó que este fenómeno debería ocurrir para estos adhesivos a conversiones mayores, cuando comparados a los adhesivos que utilizan AEP y TETA como agentes de curado. Esto parece estar relacionado a una mayor solubilidad de los mo-



**Figura 5.** Micrografías electrónicas (SEM) de la superficie de fractura de los adhesivos modificados después del programa de curado. a) DGEBA/CTBN/TETA; b) DGEBA/MCTEAM/TETA; c) DGEBA/CTBN/AEP; d) DGEBA/MCTEAM/AEP; e) DGEBA/CTBN/IPD; e f) DGEBA/MCTEAM/IPD.

dificadores en este adhesivo. Un tiempo de reacción mayor (conversión), significa que la viscosidad sea más alta, esto limita el crecimiento de las partículas de la fase dispersa, y consecuentemente la morfología generada resulte con una distribución de tamaños menores<sup>[1,2,6,47,48]</sup>.

En este caso, para los adhesivos con IPD los diámetros promedio resultaron muy semejantes  $0,33 \pm 0,06 \mu\text{m}$  y  $0,31 \pm 0,05 \mu\text{m}$  para el adhesivo con CTBN, y para el

adhesivo con MCTEAM, respectivamente. Sin embargo, el copolímero derivado del butadieno originó una fase dispersa con una distribución de tamaños más amplia, en el intervalo de  $0,22$  a  $0,55 \mu\text{m}$ , mientras que el copolímero acrílico la distribución de tamaños fue más uniforme ( $0,20$  a  $0,49 \mu\text{m}$ ). Otro aspecto importante fue la baja concentración de la fase dispersa del copolímero acrílico en la matriz. Estos dos factores pueden relacionarse a una

mayor solubilidad de este copolímero en este adhesivo<sup>[1,2,6]</sup>. La baja concentración de la fase dispersa sugiere que la concentración del copolímero acrílico es abundante en la matriz después del curado<sup>[1,2]</sup>. Esto es una desventaja, de la modificación de polímeros termorrígidos por el método de separación de fases inducido por reacción química, donde una fracción del modificador queda formando parte de la red tridimensional.

#### Resistencia mecánica de las uniones con diferente estructura de la red termorrígida

La Tabla 2 muestra los resultados de adherencia al cizallamiento, al pelado en T, y al impacto de las uniones adhesivas de acero-acero preparadas con los adhesivos estudiados. Los valores entre paréntesis corresponden al valor porcentual del desvío padrón en relación al valor promedio para cada uno de los datos experimentales. Puede considerarse una buena reproducibilidad de los resultados experimentales debido al nivel aceptable del desvío padrón obtenido.

Puede observarse que para los adhesivos puros el mejor comportamiento mecánico corresponde al adhesivo que utiliza AEP como endurecedor. Por ejemplo, los valores de carga máxima de ruptura al pelado en T para los adhesivos con TETA y con IPD son semejantes, y corresponden a  $146 \pm 16$  y  $148 \pm 11$  N, respectivamente. Sin embargo, el valor de carga máxima de ruptura al pelado en T para el adhesivo que utiliza AEP es bien diferente, cuando comparado a los valores obtenidos para los dos agentes de curado anteriores. En este caso el valor fue de  $218 \pm 15$  N, que representa un incremento de más de un 47% a las solicitaciones de pelado. Este comportamiento puede ser explicado para los sistemas modelo seleccionados a partir de la formación de diferentes estructuras de redes, como consecuencia de las diferentes estructuras químicas de los agentes de curado.

Esta afirmación simple está fundamentada a que estas redes son “ideales”, o también llamadas de redes “cerradas”. Las que son originadas por mecanismo de polimerización por pasos, donde la mezcla de monómeros es estequiométrica, y la reacción ocurre hasta conversión máxima ( $T_{g\infty}$ )<sup>[8]</sup>. No existen cadenas pendientes enlazadas a la red (dangling

chains), y no existe fracción sol (sol fraction). Con esto se asegura un buen control de la química del proceso, y es posible introducir extensores de cadena, para estudiar, o relacionar las propiedades con la densidad de entrecruzamiento, o con la flexibilidad<sup>[1,49-51]</sup>.

La densidad de entrecruzamiento puede definirse como el número de puntos de entrecruzamiento efectivos por unidad de volumen<sup>[32]</sup>. Sin embargo, una definición alternativa esta dada por la masa molecular promedio de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento ( $M_c$ ). Donde para redes “perfectas” (ideales) está relacionada con la densidad del polímero, y la concentración de cadenas elásticamente activas por unidad de volumen<sup>[52]</sup>. Por tanto, un mayor número de cadenas por unidad de volumen (mayor funcionalidad), con menor masa molecular promedio entre los puntos de entrecruzamiento, justifican mayor densidad de entrecruzamiento y mayor rigidez del polímero termorrígido.

Cualquier relación entre la estructura de las redes termorrígidas y la  $T_g$  involucra dos variables que expresan la rigidez de la cadena (flexibilidad) y la densidad de entrecruzamiento. El efecto de la densidad de entrecruzamiento puede relacionarse al valor de  $T_g$  para polímeros entrecruzados de forma semejante a como ocurre en los polímeros lineales, siempre que sean comparadas redes “ideales” con relativa baja densidad de entrecruzamiento, donde en esos casos puede no ser modificada significativamente la flexibilidad de las cadenas<sup>[1]</sup>. Este comportamiento fue verificado para los sistemas modelos escogidos. Donde en orden creciente de densidad de entrecruzamiento para las redes originadas por las aminas de estructura lineal, y combinación de lineal y cíclica: AEP < TETA ( $T_g = 110$  y  $124$  °C, respectivamente). Por tanto, la mayor densidad de entrecruzamiento corresponde a la red formada por la amina cíclica IPD ( $T_g = 155$  °C). Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado en la literatura de que las redes epoxídicas originadas con aminas cicloalifáticas primarias presentan un valor de  $T_g$  superior a las redes formadas con poliaminas alifáticas primarias<sup>[53,54]</sup>.

Analicemos la estructura de las cadenas de la red termorrígida originadas por cada agente de curado, para comprender como influye en el valor de  $T_g$  (la cadena elásticamente

**Tabla 2.** Propiedades térmicas de los adhesivos y propiedades mecánicas de las uniones adhesivas de acero-acero después del programa de curado.

Adhesivos	$T_g$ (°C)*	Tensión de ruptura en el cizallamiento (MPa)	Carga máxima de ruptura en el de pelado en T (N)	Energía de impacto ( $\text{kJ m}^{-2}$ )
DGEBA/TETA	124	$16.6 \pm 0.8$ (4.8%)	$146 \pm 16$ (10.9%)	$11.7 \pm 2.0$ (17.0%)
DGEBA/CTBN/TETA	116	$17.5 \pm 0.9$ (5.1%)	$362 \pm 13$ (3.6%)	$15.8 \pm 1.9$ (12.0%)
DGEBA/MCTEAM/TETA	118	$18.1 \pm 0.8$ (4.4%)	$298 \pm 17$ (5.7%)	$14.0 \pm 2.0$ (14.2%)
DGEBA/AEP	110	$19.9 \pm 0.8$ (4.0%)	$218 \pm 15$ (6.8%)	$18.1 \pm 3.2$ (17.6%)
DGEBA/CTBN/AEP	98	$20.6 \pm 0.7$ (3.4%)	$272 \pm 10$ (3.6%)	$18.8 \pm 3.0$ (15.9%)
DGEBA/MCTEAM/AEP	101	$20.4 \pm 0.8$ (3.9%)	$240 \pm 12$ (5.0%)	$18.5 \pm 3.1$ (16.7%)
DGEBA/IPD	155	$17.5 \pm 0.5$ (2.8%)	$148 \pm 11$ (7.4%)	$12.8 \pm 2.7$ (21.0%)
DGEBA/CTBN/IPD	144	$20.2 \pm 0.6$ (2.9%)	$290 \pm 13$ (4.5%)	$14.8 \pm 2.1$ (14.1%)
DGEBA/MCTEAM/IPD	148	$18.0 \pm 0.4$ (2.2%)	$192 \pm 14$ (7.3%)	$13.4 \pm 2.5$ (18.6%)

\*Determinada en un equipo Perkin-Elmer DSC-7, a partir de un experimento dinámico a  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$  en atmósfera de nitrógeno. El valor de  $T_g$  fue considerado en el punto medio de la transición en la curva calorimétrica.

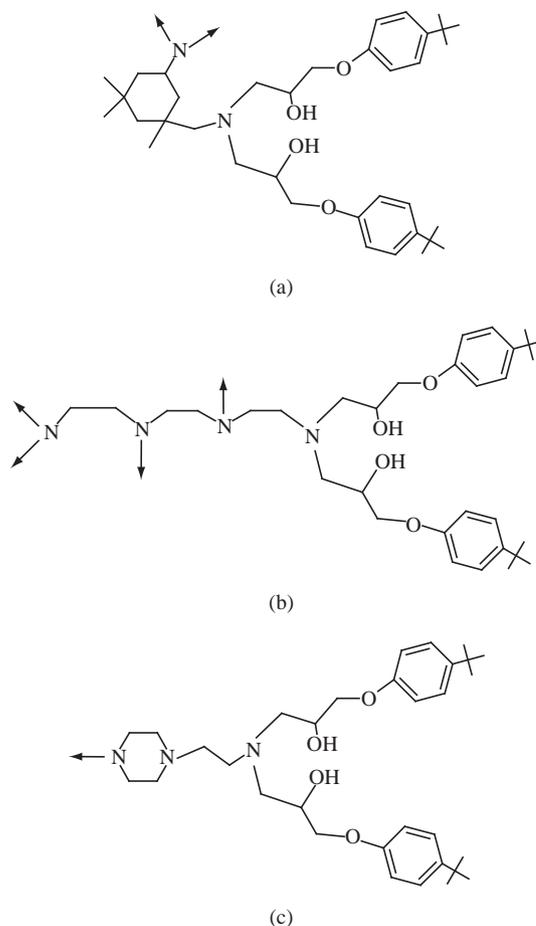
activa está constituida por los puntos de entrecruzamiento de la molécula de agente de curado, unidos a las moléculas de resina, ver Figura 6). La estructura de las cadenas originadas por la N-(2-aminoetil)piperazina (AEP) presenta la menor funcionalidad (3), y los puntos de entrecruzamientos están comprendidos por el átomo de nitrógeno (primario) unido por un extremo a dos cadenas de resina, y por el otro extremo unido a una larga estructura flexible (molécula de AEP) que termina en otra cadena de resina. Esto asegura que sea obtenida una red con menor densidad de entrecruzamiento, debido al menor número de cadenas por unidad de volumen, y la presencia de una larga estructura flexible entre los puntos de entrecruzamiento, lo que asegura que el polímero posea mayor flexibilidad, y movilidad en las cadenas, lo que se refleja por el bajo valor de  $T_g$  de este adhesivo. Estas características estructurales garantizan una mayor adherencia en las uniones adhesivas. Sin embargo, fue observado un mejor comportamiento mecánico a las sollicitaciones de pelado e impacto, cuando comparadas a las sollicitaciones de cizallamiento. Este segundo comportamiento según la literatura es observado para redes con baja densidad de entrecruzamiento, y se manifiesta especialmente a temperaturas elevadas<sup>[55]</sup>. Sin embargo, este comportamiento fue observado para la red originada por AEP a temperatura ambiente.

Estos comportamientos de las uniones adhesivas para la red originada por AEP están de acuerdo con los comportamientos mecánicos observados para este material a temperatura ambiente cuando comparado a las redes con TETA e IPD<sup>[7,15]</sup>. Por un lado, fueron obtenidas las mejores propiedades de fractura ( $KIC$ ), y de flexión en tres puntos para este material, donde fue evidente una gran deformación plástica en los ensayos de flexión, durante el registro de la curva tensión vs deformación, lo que provocó que algunas probetas en flexión no fracturaran<sup>[7]</sup>. Por otro lado, fue observado un mejor comportamiento a la fractura por ensayos de impacto tipo Izod, donde este material experimentó la mayor energía para la fractura<sup>[15]</sup>. Estos comportamientos mecánicos indicaron además, que esta red entrecruzada posee la mayor tenacidad inicial, cuando comparada a las redes originadas por TETA e IPD.

La adherencia en las uniones adhesivas para los adhesivos que utilizan IPD y TETA como agentes de curado fue menor que la obtenida para el adhesivo que utiliza AEP como fue mencionado anteriormente. Esto refleja la mayor densidad de entrecruzamiento y rigidez de estas redes, cuando comparadas a la red extendida con AEP. En este caso, el comportamiento mecánico observado parece que no puede relacionarse sólo directamente con la flexibilidad de las cadenas del material termorrígido, y su relación al valor de  $T_g$ . El adhesivo que presenta mayor rigidez (IPD), exhibe un aumento discreto en la adherencia para las uniones adhesivas sometidas a las diferentes sollicitaciones mecánicas estudiadas, cuando comparado al adhesivo que utiliza TETA. Analicemos de manera comparativa las estructuras de las cadenas de las redes ori-

ginadas por isoforondiamina (IPD) y por trietilentetramina (TETA) (Figura 6).

Las características estructurales entre las cadenas sugieren, que la red originada por la molécula de trietilentetramina presente el mayor número de cadenas por unidad de volumen, lo que le confiere un valor relativamente alto de  $T_g$ , además de exhibir la menor masa molecular promedio entre los puntos de entrecruzamiento y, por tanto, presenta alta densidad de entrecruzamiento; pero por otro lado, presenta una corta cadena flexible (grupo metileno) que le confiere mayor movilidad en las cadenas, cuando comparada a la red originada por IPD, donde la estructura rígida de la amina cíclica provoca que esta red presente la mayor rigidez relativa, además de poseer la mayor densidad de entrecruzamiento (mayor  $T_g$ ). Este análisis del comportamiento de las redes está de acuerdo con lo encontrado en un trabajo reciente<sup>[15]</sup>, donde fueron determinados a temperatura ambiente los tiempos de relajación spin-rede para los núcleos de hidrógenos ( $T_{1H}$ ) de estos materiales usando la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de bajo campo, y fue encontrado que los tiempos de relajación en orden creciente corresponden a  $IPD > TETA > AEP$ .



**Figura 6.** a) estructuras químicas de las redes epoxídicas generadas por el curado de la resina del tipo a) DGEBA con isoforondiamina (IPD); b) con trietilentetramina (TETA); y c) con N-(2-aminoetil)piperazina (AEP).

Para explicar el comportamiento mecánico de las uniones adhesivas de estas redes con mayor densidad de entrecruzamiento, es preciso reflexionar sobre la relación estructura-propiedades de los polímeros entrecruzados en el estado vítreo, donde en general se acepta que el rol más importante lo ejercen la densidad de energía cohesiva, y la movilidad local de la red entrecruzada, lo que está determinado por la totalidad de las relajaciones sub-vítreas que pueden ser activadas a la temperatura de la medición de la propiedad en cuestión<sup>[1]</sup>. Esto incluye relajaciones  $\gamma$  y  $\beta$  entre otras, las que están relacionadas con la estructura química que determina el tipo e intensidad de estas relajaciones. Estos movimientos locales (ligados a la flexibilidad intrínseca de la estructura) se activan entre 0 y 293 K. En este caso, es posible admitir por un lado, que el adhesivo que usa IPD presenta la mayor densidad de energía cohesiva, la que es proporcional a la densidad de empaquetamiento ( $\rho^*$ ) y, por tanto, debe exhibir el mayor valor de módulo elástico. Esto fue verificado en un trabajo reciente donde fueron evaluadas estas propiedades básicas de estas redes epoxídicas<sup>[7]</sup>. Por otro lado, fue comprobado en ese mismo trabajo, que la red formada con isoforondiamina (IPD) presenta el menor valor de energía de activación para la relajación  $\beta$  ( $E_{\text{a}\beta}$ , relacionada con la movilidad local de los grupos difenilpropano y glicerol), por tanto, la estructura de esta red presenta mayor flexibilidad intrínseca que la red originada por trietilentetramina (TETA).

Los comportamientos mecánicos obtenidos en ese trabajo<sup>[7]</sup> mostraron además, como fue mencionado anteriormente que los mejores comportamientos mecánicos corresponden a las redes originadas con AEP y con IPD. En este caso, parece que el comportamiento mecánico de los materiales entrecruzados puede extenderse a la adherencia de las uniones adhesivas, cuando son sometidas a un esfuerzo de separación. Para que esto sea admitido, es condición necesaria que sean cumplidas las dos etapas más importantes relacionadas a la producción de las uniones, y su relación al buen desarrollo de los procesos de adhesión y cohesión. Para el primer proceso, los adhesivos deben presentar una elevada movilidad molecular para proporcionar el contacto íntimo con los adherentes, de forma que las fuerzas de atracción intermoleculares puedan actuar. Sin embargo, una vez establecido el contacto (adhesión), se desea que el adhesivo desarrolle cohesión para resistir a los esfuerzos mecánicos (adherencia), este segundo proceso para los materiales entrecruzados es alcanzado después del proceso de curado.

Para los adhesivos comparados es importante mencionar que se mantiene constante el tratamiento superficial del adherente, el espesor de la camada adhesiva y fueron utilizadas las mismas condiciones de curado en la etapa inicial. Con esto se asegura que el proceso de adhesión, no sea afectado por estas variables. En dos trabajos recientes para estos tres adhesivos fue observado que en estas condiciones logran mojar el adherente metálico, y que el mecanismo de fractura predominante es del tipo cohesiva ( $>60\%$ )<sup>[14,15]</sup>. Esto parece indicar que el proceso de adhesión fue garantizado de mane-

ra eficiente. En relación al segundo proceso (cohesión), las redes comparadas son “ideales”, por tanto, la estequiometría, y el programa de curado utilizado garantizan la estructura de red más completa y, por tanto, las mejores propiedades mecánicas. En estas condiciones, parece que es posible relacionar la capacidad de la unión adhesiva de disipar o adsorber la energía a lo largo de todo el volumen de la unión, cuando esta es solicitada en un esfuerzo de separación por un lado, a la deformación sufrida por los adherentes, donde por este proceso absorben gran parte de la energía suministrada, y por otro lado, a la capacidad del adhesivo de mantener la unión, lo que está relacionado con la densidad de energía cohesiva, con la flexibilidad de las cadenas, y con la flexibilidad intrínseca de la estructura del adhesivo. Estos factores favorecen la absorción de energía suministrada durante el proceso de fractura, y garantizan un mejor comportamiento mecánico de las uniones adhesivas.

#### *Resistencia mecánica de las uniones con la morfología generada*

Los copolímeros como modificadores independientes de la resina fueron posteriormente analizados. Como observado en los datos mostrados en la Tabla 2, la resistencia mecánica de todas las uniones adhesivas de acero-acero producidas con los adhesivos modificados es aumentada, cuando comparada a la resistencia mecánica de las uniones producidas con los adhesivos puros usando el mismo agente de curado. Este comportamiento indicó que el aumento de la tenacidad los adhesivos fue alcanzado por la incorporación de los modificadores estudiados. Según la literatura, para los modificadores utilizados en este trabajo el mecanismo más aceptado para el aumento de la tenacidad es consecuencia de la deformación plástica que experimenta la matriz. Donde la deformación plástica es inducida por la presencia del modificador. Las partículas dispersas provocan dos efectos por un lado, la formación de bandas de corte en la matriz, y entre las partículas vecinas, y por otro lado, el crecimiento de huecos alrededor de las partículas dispersas en la matriz (cavitación interna)<sup>[56,57]</sup>.

Diferentes comportamientos en las uniones adhesivas producidas con los adhesivos modificados fueron observados (Tabla 2). Por un lado, los adhesivos con el copolímero derivado del butadieno (CTBN), resultaron más efectivos para las sollicitaciones de pelado e impacto. Por ejemplo, los valores de adherencia al impacto de las uniones producidas con el adhesivo modificado y puro usando trietilentetramina (TETA) fueron  $15.8 \pm 1.9$  y  $11.7 \pm 2.0$  kJ m<sup>-2</sup>, respectivamente. Lo que representa un incremento de un 35% para las sollicitaciones de impacto. Por otro lado, el adhesivo con el copolímero acrílico mostró un ligero aumento de la adherencia en las uniones de simple sobreposición para el adhesivo que utiliza TETA como endurecedor. En este caso, la tensión de ruptura de las uniones con el adhesivo modificado y puro fueron  $18.1 \pm 0.8$  y  $16.6 \pm 0.8$  MPa, respectivamente, lo que

representa un incremento de un 9% para las sollicitaciones de cizallamiento.

La mayor efectividad a las sollicitaciones de pelado e impacto para los adhesivos con el copolímero derivado del butadieno (CTBN), pueden relacionarse a una mayor flexibilidad de estas redes, cuando comparadas a las redes de los adhesivos con el copolímero acrílico (MCTEAM), lo que se refleja por los menores valores de  $T_g$  de los adhesivos con CTBN (Tabla 2). Esto puede causar la disminución de la adherencia a las sollicitaciones de cizallamiento, cuando comparadas a las sollicitaciones de pelado e impacto<sup>[55]</sup>. Es conveniente mencionar que la disminución de la  $T_g$  de los adhesivos modificados, cuando comparada a la  $T_g$  de los adhesivos puros está relacionada a la fracción del modificador que queda formando parte de la red entrecruzada, que provoca la plastificación de la matriz. Esto ocurre, cuando son utilizados como modificadores, elastómeros de baja masa molecular<sup>[1,2,6]</sup>, y este tipo de modificadores son los utilizados en este trabajo. La mayor disminución de la  $T_g$  para los adhesivos que utilizan el copolímero derivado del butadieno, está relacionada al menor valor de  $T_g$  (-52 °C) de este copolímero, cuando comparada a la  $T_g$  del copolímero acrílico ( $T_g = -28$  °C).

El mejor comportamiento de la adherencia al cizallamiento del adhesivo con el copolímero acrílico que utiliza trietilentetramina (TETA) puede relacionarse con la morfología, lo que fue mencionado en el ítem separación de fases y morfología generada. Este comportamiento está relacionado a las características morfológicas fundamentadas en una distribución de tamaños de partículas más uniformes, y de diámetro promedio menor. Este resultado sugirió que este adhesivo, con estas características morfológicas, consigue disipar mejor las tensiones generadas durante el proceso de fractura en las uniones adhesivas de acero-acero sometidas a las sollicitaciones de cizallamiento.

Otro comportamiento observado en los adhesivos modificados estuvo relacionado al empleo de diferente agente de curado para propiciar el aumento de la tenacidad de la red epoxídica (Tabla 2). Los adhesivos modificados que utilizan TETA e IPD mostraron mayor eficiencia para lograr el aumento de la tenacidad, que los adhesivos que utilizan AEP. Por ejemplo, para el adhesivo modificado con el copolímero derivado del butadieno, y para el adhesivo puro que utiliza IPD, los valores de adherencia de las uniones de impacto correspondieron a  $14.8 \pm 2.1$  y  $12.8 \pm 2.7$  kJ m<sup>-2</sup>, respectivamente, lo que representa un incremento de un 15.6% a las sollicitaciones de impacto. Sin embargo, el valor de adherencia al impacto para el adhesivo modificado con el copolímero derivado del butadieno, y para el adhesivo puro que utiliza AEP correspondieron a  $18.8 \pm 3.0$  y  $18.1 \pm 3.2$  kJ m<sup>-2</sup>, lo que representa un incremento sólo de un 3.8% a las sollicitaciones de impacto.

Esta diferencia entre los comportamientos de los adhesivos modificados, con diferente agente de curado para propiciar el aumento de la tenacidad, puede relacionarse a las diferentes solubilidades de los modificadores en los ad-

hesivos epoxídicos, y su relación con la morfología, lo que fue mencionado en el ítem separación de fases y morfología generada. Para los adhesivos que utilizan IPD fue observado que generan una fase dispersa con los diámetros promedio menores (~ 0.30 µm), lo que garantiza mayor eficiencia para el aumento de la tenacidad de la matriz. Esto puede estar relacionado, a que la disminución del tamaño de las partículas provoque un aumento más significativo de la tenacificación por cavitación y formación de bandas de corte inducidas<sup>[56,58]</sup>. Para el caso, del adhesivo con el copolímero acrílico que utiliza IPD, no ocurre el mismo comportamiento. En este caso, la alta concentración de copolímero en la matriz parece aumentar de modo significativo la movilidad y la flexibilidad de las cadenas, y por esto parece mejorar el comportamiento mecánico de las uniones adhesivas, cuando comparado al comportamiento del adhesivo puro. Para los adhesivos que utilizan AEP como agente de cura, es posible considerar que la concentración de modificador y/o las condiciones de curado utilizadas, no resultaron adecuadas para obtener las características morfológicas que garanticen alcanzar los mejores comportamientos mecánicos. Ya que esta red epoxídica es la más flexible, presenta la mejor tenacidad inicial, y según la literatura estas características favorecen la mayor capacidad de ser modificada exitosamente<sup>[59-61]</sup>. Esta es otra desventaja del método de separación de fases inducido por reacción química, donde pueden ser obtenidas morfologías indeseadas.

El mejor desempeño de los adhesivos modificados para las tres geometrías de uniones adhesivas de acero-acero preparadas fue obtenido por la modificación de la resina con el copolímero derivado del butadieno (CTBN) (Tabla 2). Esta afirmación está fundamentada en el balance de las propiedades de adherencia de las uniones adhesivas, sometidas a las diferentes sollicitaciones mecánicas estudiadas. Esto sugirió que el copolímero derivado del butadieno sea más efectivo en formulaciones adhesivas para lograr el aumento de la tenacidad de diferentes redes epoxídicas, cuando comparado a la utilización del copolímero acrílico en las condiciones utilizadas en este trabajo. Esto puede estar relacionado a que el copolímero derivado del butadieno presenta mayor funcionalidad que el copolímero acrílico, lo que puede garantizar que la fase dispersa presente mayor interacción con el polímero termorrígido.

## Conclusiones

El mejor comportamiento mecánico de los adhesivos puros en las uniones estudiadas corresponde al adhesivo que utiliza N-(2-aminoetil)piperazina (AEP). Lo que fue relacionado a la formación de una estructura de red con menor densidad de entrecruzamiento, lo que asegura mayor flexibilidad y movilidad en las cadenas. Este adhesivo presentó mejor comportamiento mecánico de las uniones sometidas a las sollicitaciones de pelado e impacto, cuando comparadas a las sollicitaciones de cizallamiento.

Para los adhesivos que utilizan isoforesidamina (IPD) y trietilentetramina (TETA) que presentan una estructura de red con mayor densidad de entrecruzamiento fue observado que el mejor comportamiento mecánico corresponde al adhesivo que utiliza IPD. Esto fue justificado por una mayor densidad de energía cohesiva, y mayor exhibibilidad intrínseca en la estructura de este adhesivo.

Los adhesivos modificados con el copolímero derivado del butadieno (CTBN) resultaron más efectivos para las sollicitaciones de pelado e impacto. Este comportamiento fue relacionado a una mayor exhibibilidad de estos adhesivos, cuando comparados a los adhesivos modificados con el copolímero acrílico. Sin embargo, para el adhesivo modificado con el copolímero acrílico que utiliza TETA fue observado un ligero aumento en la tensión de ruptura de las uniones sometidas a las sollicitaciones cizallamiento. Este comportamiento fue relacionado a la formación de una fase dispersa con una distribución de tamaños de partículas más uniformes y de menor tamaño.

Una mayor eficiencia para propiciar el aumento de la tenacidad de la matriz fue encontrada para los adhesivos modificados que utilizan TETA e IPD como agentes de curado, cuando comparados a los adhesivos que utilizan AEP como endurecedor. Esto fue relacionado a las diferentes solubilidades de los modificadores en los adhesivos epoxídicos y su relación con la morfología generada y con la exhibibilidad de la matriz.

El mejor desempeño de los adhesivos modificados para las tres geometrías de uniones adhesivas fue obtenido por la modificación de la resina con el copolímero derivado del butadieno (CTBN). Lo que fue fundamentado en el balance de las propiedades de adherencia de las uniones adhesivas sometidas a las diferentes sollicitaciones mecánicas estudiadas. Esto fue relacionado a una mayor interacción del copolímero con la matriz termorrígida.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Plano Nacional de Ciencia y Tecnología del Sector Petróleo y Gas Natural - CT-PETRO, por medio de CNPq (CT-PETRO/CNPq) Proceso No. 500092/02-8, y la contribución del profesor R. J. J. Williams en las discusiones relacionadas a la estructura de las redes y la relación estructura-propiedades en el estado vítreo.

## Referencias Bibliográficas

1. Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J. & Williams R. J. J. - *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, Inc., New York, (2002).
2. Williams, R. J. J.; Rozenberg, B. A. & Pascault, J. P. - *Advances in Polymer Science*, **128**, p.95 (1997).

3. Kar, S. & Banthia, A. K. - *Journal of Applied of Polymer Science*, **92**, p.3814 (2004).
4. Ratna, D.; Banthia, A. K. & Deb, P. C. - *Journal of Applied of Polymer Science*, **80**, p.1792 (2001).
5. González García F.; Miguez, E. & Tavares M. I. B. - "Caracterización cualitativa de poliaminas libres en endurecedores de resinas epoxídicas del tipo etilenaminas por espectroscopia de resonancia magnética nuclear" - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, aceptado el 14 de agosto de 2007.
6. González García F.; Soares, B. G.; Neves A. F. & Oliveira M. G. - "Modificación de polímeros termorrígidos por separación de fases inducida por reacción química. Sistema éter diglicídico del bisfenol-A y trietilentetramina con copolímeros acrílicos". - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, aceptado el 14 de agosto de 2007.
7. González García F.; Soares, B. G.; Pita, V. J. R. R.; Sánchez, R. & Rieumont, J. - *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, p.2047 (2007).
8. González García F.; Miguez, E. & Soares, B. G. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15**, p.261 (2005).
9. González García F.; Soares, B. G. & Sampaio, E. M. - "Epoxy Adhesive modified with 2-ethylhexylacrylate-methyl methacrylate copolymer 1. Influence of molecular weight and carboxyl group concentration on adhesive properties", in: *Annals of World Polymer Congress - Macro 2006; 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules*, Rio de Janeiro - RJ, July (2006). Publicado en medio digital (CD-Rom).
10. González García F.; Soares, B. G. & Sampaio, E. M. - "Epoxy Adhesive modified with 2-ethylhexylacrylate-methyl methacrylate copolymer 2. Influence of modifier concentration on adhesive properties", in: *Annals of World Polymer Congress - Macro 2006; 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules*, Rio de Janeiro - RJ, July (2006). Publicado en medio digital (CD-Rom).
11. González García F.; Pires Lopes, M. A.; Rodrigues Jr, F. C. & Sampaio, E. M. - "Epoxy Adhesive modified with 2-ethylhexylacrylate-methyl methacrylate copolymer 3. Influence of epoxy hardener on adhesive properties", in: *Annals of World Polymer Congress - Macro 2006; 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules*, Rio de Janeiro - RJ, July (2006). Publicado en medio digital (CD-Rom).
12. González García F.; Pires Lopes, M. A.; Rodrigues Jr, F. C. & Sampaio, E. M. - "Estudo comparativo da aderência de diferentes adesivos epoxídicos. Influência do tratamento com água destilada". 9<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande - PB, outubro (2007). Publicado en medio digital (CD-Rom).
13. Sampaio, E. M.; González García F.; Limaverde, A. M.; Da Silva H. M. F. T. A. & Perrut, V. A. - "Aderência de

- juntas metálicas de cisalhamento coladas com adesivos epoxídicos de baixa e alta viscosidade”, *in*: Anais do 17º CBECIMat; Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu - Paraná, novembro (2006). Publicado en medio digital (CD-Rom).
14. González Garcia F.; Pires Lopes, M. A.; Rodrigues Jr, F. C. & Sampaio, E. M. - “Estudo da aderência de juntas metálicas coladas com adesivos epoxídicos modificados”, *in*: Anais do 17º CBECIMat; Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu - Paraná, novembro (2006). Publicado en medio digital (CD-Rom).
  15. González Garcia F.; Rodrigues Jr, F. C.; Pires Lopes, M. A. Sampaio E. M. & Bruno Tavares, M. I. - “Avaliação da aderência de juntas de cisalhamento coladas com adesivos modificados usando endurecedores do tipo poliaminas alifáticas”, *in*: Anais do 17º CBECIMat; Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz de Iguaçu - Paraná, novembro (2006). Publicado en medio digital (CD-Rom).
  16. González Garcia F.; Costa, A. P. M.; Da Silva, P. M.; González, M. E. & Soares, B. G. - “Adesivos para reparo de dutos utilizados no transporte de petróleo e gás natural”, *in*: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia - SP, novembro (2005). Publicado en medio digital (CD-Rom).
  17. González Garcia F.; Costa, A. P. M.; Da Silva, P. M.; Miguez, E. & Soares, B. G. - “Determinação da composição de copolímeros de poli(metacrilato de metil)-co-poli(acrilato de 2-etilhexila) por espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H”, *in*: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia - SP, novembro (2005). Publicado en medio digital (CD-Rom).
  18. González Garcia F.; Da Silva, P. M. & Soares, B. G. - “Determinação do equivalente de hidrogênio amínico en endurecedores de resinas epoxídicas do tipo poliamina alifática”, *in*: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia - SP, novembro (2005). Publicado en medio digital (CD-Rom).
  19. González Garcia F. & Soares, B. G. - “Toughened epoxy adhesives for the petroleum industry”, *in*: Annals of X International Macromolecular Colloquium, Gramado - RS, abril (2005). Publicado en medio digital (CD-Rom).
  20. McAdams, L. V. & Gannon, J. A. - “Epoxy Resin”, *in*: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering” **6**, pag.322, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York (1986).
  21. Taib, A. A.; Boukhili, R.; Achiou, S.; Gordon, S. & Boukehili, H. - International Journal of Adhesion and Adhesives, **26**, p.226 (2006).
  22. Da Silva, L. F. M & Adams, R. D. - International Journal of Adhesion and Adhesives, **22**, p.202 (2002).
  23. Li, W.; Blunt, L. & Stout, K. J. - International Journal of Adhesion and Adhesives, **17**, p.303 (1997).
  24. American Society for Testing and Materials. ASTM D 1002 - 01. “Standard test method for apparent shear strength of single-lap-joint adhesively bonded metal specimens by tension loading (metal-to-metal)”. Copyright 2004.
  25. American Society for Testing and Materials. ASTM D 1876 - 01. “Standard test method for peel resistance of adhesives (T-peel test)”. Copyright 2004.
  26. American Society for Testing and Materials. ASTM D 2095 - 02. “Standard test method for tensile strength of adhesives by means of bar of rod specimens”. Copyright 2004.
  27. American Society for Testing and Materials. ASTM D 950 - 72. “Standard method for test for impact strength of adhesive bonds”.
  28. Bezemer, A. A.; Guyt, C. B. & Vlot, A. - International Journal of Adhesion and Adhesives, **18**, p.255 (1998).
  29. González Garcia F.; Da Silva, P. M.; Soares, B. G. & Rieumont, J. - Polymer Testing **26**, p.95 (2007).
  30. González Garcia F. & Soares, B. G. - Polymer Testing, **22**, p.51 (2003).
  31. American Society for Testing and Materials. ASTM D 1652 - 97. “Standard test methods for epoxy content of epoxy resins” (1997).
  32. Lee, H. & Neville, K. - “Handbook of Epoxy Resins”, McGraw-Hill, Inc., New York, (1967).
  33. Lee, H. & Neville, K. - “Epoxy Resin”, *in*: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering” **6**, p.209, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
  34. Núñez-Regueira, L.; Gracia-Fernández, C. A. & Gómez-Barreiro, S. - Polymer, **46**, p.5979 (2005).
  35. Mortimer, S.; Ryan, A. J. & Stanford, J. L. - Macromolecules, **34**, p.2973 (2001).
  36. Ampudia, J.; Larrauri, E.; Gil E. M.; Rodriguez, M. & León, L. M. - Journal of Applied Polymer Science, **71**, p.1239 (1999).
  37. Winter, H. H. & Mourns, M. - Advances in Polymer Science, **134**, p.165 (1997).
  38. De Nograro, F. F.; Guerrero, P.; Corcuera, M. A. & Mondragon, I. - Journal of Applied Polymer Science, **56**, p.177 (1995).
  39. Pérez, R. J.; “Commercial Epoxy Resin Curing Agents”, *en*: Epoxy Resin Technology, cap.4, Paul F. Bruins, (ed.), Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York (1968).
  40. Ritzenthaler, S.; Girard-Reydet, E. & Pascault, J. P. - Polymer, **41**, p.6375 (2000).

41. Martínez, I.; Martín, M.D.; Eceiza, A.; Oyanguren, P. & Mondragon, I. - *Polymer*, **41**, p.1027 (2000).
42. Choe, Y. & Kim W. - *Macromolecular Research*, **10**, p.259 (2002).
43. Choe, Y.; Kim, M. & Kim W. - *Macromolecular Research*, **11**, p.267 (2003).
44. Gómez, C. M. & Bucknall, C. B. - *Polymer*, **34**, p.2111 (1993).
45. Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Andromaque, K.; Frontini, P. M. & Williams, R. J. J. - *Polymer International*, **48**, p.642 (1999).
46. Remiro, P. M.; Riccardi, C. C.; Corcuera, M. A. & Mondragon, I. - *Journal of Applied of Polymer Science*, **74**, p.772 (1999).
47. González García F.; Soares, B. G. & Williams R. J. J. - *Polymer International*, **51**, p.1340 (2002).
48. González García F. & Soares, B. G. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13**, p.235 (2003).
49. Blanco, M.; Corcuera, M. A.; Riccardi, C. C. & Mondragon, I. - *Polymer*, **46**, p.7889 (2005).
50. Urbaczewski-Espuche, E.; Galy, J.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P. & Sautereau, H. - *Polymer Engineering and Science*, **31**, p.1572 (1991).
51. Won, Y.; Galy, J.; Gérard, J. F.; Pascault, J. P.; Bellenger, V. & Verdu, J. - *Polymer*, **31**, p.1787 (1990).
52. Dušek, K. & Dušcová-Smrčková, M. - *Progress in Polymer Science*, **25**, p.1215 (2000).
53. Sabra, A.; Pascault, J. P. & Seytre, G. - *Journal of Applied of Polymer Science*, **32**, p.5147 (1986).
54. Galy, J.; Sabra, A. & Pascault, J. P. - *Polymer Engineering and Science*, **26**, p.1514 (1986).
55. Dodiuk, H. & Kenig, S. - *Progress in Polymer Science*, **19**, p.439 (1994).
56. Pearson, R. A. & Yee, A. F. - *Journal Materials Science*, **26**, p.3828 (1991).
57. Pearson, R. A. & Yee, A. F. - *Journal Materials Science*, **21**, p.2462 (1986).
58. Kin, D. S.; Cho, K.; Kim, K. & Park, C. E. - *Polymer Engineering and Science*, **36**, p.755 (1996).
59. Arias, M. L.; Frontini, P. M. & Williams, R. J. J. - *Polymer*, **44**, p.1537 (2003).
60. Iijima, T.; Yoshioka, N. & Tomoi, M. - *European Polymer Journal*, **28**, p.573 (1992).
61. Pearson, R. A. & Yee, A. F. - *Journal Materials Science*, **24**, p.2751 (1989).

*Enviado: 16/05/07*

*Reenviado: 10/09/07*

*Aceito: 23/11/07*