

## ADHESIVOS EPOXÍDICOS MODIFICADOS CON POLIBUTADIENO LÍQUIDO FUNCIONALIZADO

**Fabio L. Barcia<sup>1</sup>, Bluma G. Soares<sup>1</sup>, Eduardo Sampaio<sup>2</sup> y Filiberto González Garcia<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>) Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, Ilha do Fundão, CP 68525, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. e-mail: [bluma@ima.ufrj.br](mailto:bluma@ima.ufrj.br)

<sup>2</sup>) Instituto Politécnico, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, RJ, Brasil.

### RESUMEN

Las propiedades adhesivas de redes epoxídicas modificadas con polibutadieno líquido con diferentes grupos funcionales fueron evaluadas para uniones de aluminio-aluminio. El polibutadieno líquido elastomérico fue funcionalizado en los extremos con diferentes grupos: hidroxilo-(HTPB), carboxilo-(CTPB) e isocianato (NCOTPB). Las propiedades adhesivas dependen de la morfología y del grado de interacción entre la matriz epoxídica y el modificador. El sistema ER-NCOTPB demuestra ser el adhesivo más eficaz para uniones de aluminio-aluminio tanto del tipo de extremo como las de simple sobreposición. Este sistema presenta una fuerte interacción entre las fases y un alto grado de dispersión de partículas con tamaños en el tamaño manométrico. Estas características no eran importantes para la mejora de la naturaleza quebradiza de la matriz epoxídica; pero resulta fundamental para la mejora de la adhesividad. El efecto del tratamiento superficial del sustrato de aluminio fue evaluado por análisis rugosimétrico. El tipo de fractura fue también investigada a partir del análisis de las superficies adheridas después de la fractura por microscopía electrónica de barrido y por análisis rugosimétrico. En todos los sistemas fue observada una proporción mayor al 90% de fractura cohesiva.

**Palabras claves:** Resinas epoxídicas, adhesivos, agentes de tenacificación, polibutadieno líquido.

## ABSTRACT

Adhesive properties of epoxy resin networks modified with different functionalized liquid polybutadiene have been evaluated using aluminium adherent. The end-functionalized polybutadiene rubbers were: hydroxyl-(HTPB), carboxyl-(CTPB) and isocyanate-terminated polybutadiene (NCOTPB). The adhesive properties depend upon the morphology and the degree of interaction between the rubber-epoxy systems. The most effective adhesive for Al-Al joint in both butt and single lap shear testing was epoxy resin-NCOTPB system. This system presents stronger rubber-epoxy interactions and higher degree of rubber particle dispersion with particle size diameter in the nanoscale range. These characteristics were not important for improving the toughness of the bulk network but are fundamental for the improvement of adhesive strength. The effect of the pretreatment of the aluminium surface on the roughness has been also evaluated using profilometry analysis. The type of failure has been also investigated by analyzing the adhered surfaces after fracture by scanning electron microscopy and profilometry. A proportion of cohesion failure higher than 90% has been observed in all systems.

**Key words :** Epoxy resin, adhesives, toughening agent, liquid polybutadiene.

## INTRODUCCIÓN

Las resinas epoxídicas son ampliamente utilizadas en adhesivos estructurales debido a su fácil aplicabilidad, alta resistencia química y buenas propiedades adhesivas (1). Sin embargo, el alto grado de reticulación de estos sistemas provoca que los materiales finales sean quebradizos, mostrando baja resistencia a la fuerza de impacto lo que limita sus aplicaciones. Este problema es solucionado por la incorporación de modificadores (2-3). La utilización conveniente de modificadores a base de elastómeros reactivos constituye una de las maneras más prometedoras de producir adhesivos con buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas (2). Como ejemplo de modificadores han sido utilizados diferentes copolímeros de poli(acrilonitrilo-co-butadieno) con grupos carboxilo terminales (CTBN) (4-6), diferentes elastómeros líquidos a base de polímeros acrílicos (7), así como también copolímeros de goma natural con injerto de poli(metacrilato de metilo) (8). Es generalmente aceptado que la

mejora de la naturaleza vítreo por la adición de modificadores es el resultado de la formación de una morfología de dos fases. Cuando el modificador es soluble en el sistema epoxídico, la separación de fases puede ocurrir durante el proceso de curado debido a la precipitación del modificador en la matriz epoxídica (9).

Recientemente hemos investigado la utilización de polibutadieno líquido con diferentes grupos funcionales como modificador de redes epoxídicas (10-11). El polibutadieno es insoluble en el sistema epoxídico debido a la diferencia en el parámetro de solubilidad. Sin embargo, la funcionalización con grupos convenientes, tales como grupos carboxilo o grupos isocianato, provocan la solubilidad del polibutadieno promovida por reacción química entre los grupos funcionales. Por consiguiente, se puede lograr la precipitación controlada del modificador con diámetros más uniformes y tamaños de partículas pequeños, lo que resulta en una mejora de las propiedades mecánicas.

El objetivo del presente trabajo es examinar el efecto de la utilización del polibutadieno líquido con diferentes grupos terminales en las propiedades adhesivas de un sistema epoxídico para uniones de aluminio-aluminio. La adhesividad del sistema epoxídico modificado fue evaluada por ensayos de resistencia a la tracción usando configuraciones en las uniones del tipo de extremo y de simple sobreposición. Una evaluación cualitativa y cuantitativa del tipo de fractura en las uniones fue también realizada utilizando la microscopía electrónica de barrido y el análisis rugosimétrico.

## PARTE EXPERIMENTAL

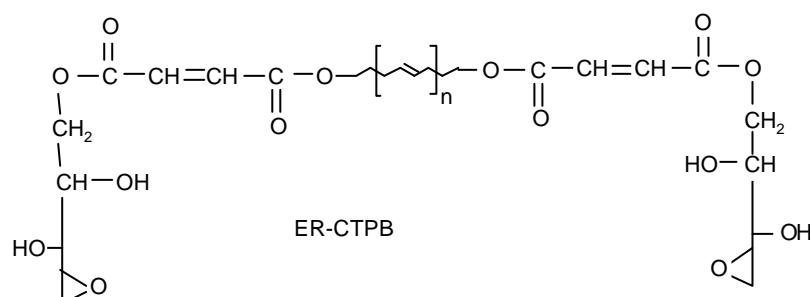
La resina epoxídica (ER) utilizada fue del tipo éter diglicidílico del bisfenol A (Shell Chemical Co., EPON 828) con equivalente epoxídico de 192 g/eq. El endurecedor fue Epicure 3140 (Shell Chemical Co.) con una concentración de grupos amina de 378 g/eq. Polibutadieno líquido con grupos hidroxilos terminales (HTPB) (Liquiflex H, Petroflex Ind. Com. Brasil) con masa molecular ( $M_n$ ) de 3.000 g/mol y concentración de grupos hidroxilo de 0,8 g/meq.

Polibutadieno con grupos carboxilo terminales (CTPB) fue preparado por reacción de HTPB con anhídrido maleico, utilizando relación estequiométrica entre los grupos funcionales, como fue reportado anteriormente (11).

Polibutadieno con grupos isocianato terminales (NCOTPB) fue otro producto preparado por reacción de HTPB con pequeño exceso (cerca del 10 %) de di-isocianato tolueno (TDI) con relación a la cantidad de grupos hidroxilo del HTPB, en presencia de di-laurato de dibutil-estaño como catalizador, como fue también publicado anteriormente (10).

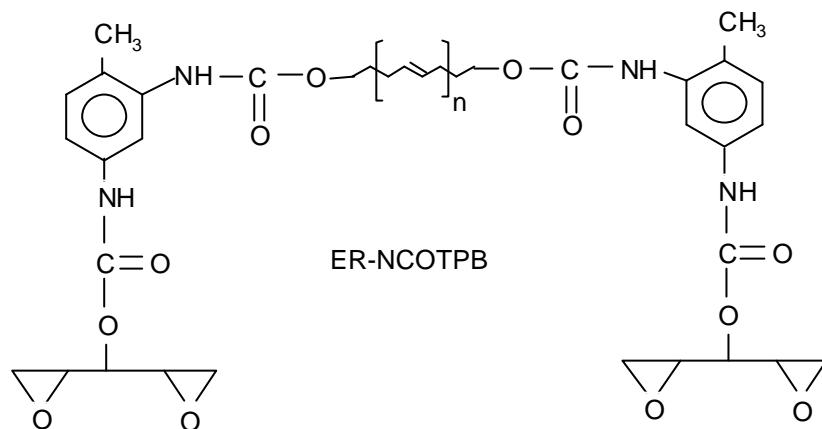
**Modificación y procedimiento de curado.** Todos los sistemas fueron preparados utilizando cantidades estequiométricas entre los grupos funcionales de la resina epoxídica (ER) y del endurecedor. El sistema modificado con HTPB (ER-HTPB) fue preparado por mezcla directa entre ambos componentes previamente desgasificados durante una hora, a vacío, a 80°C. Luego, el endurecedor fue adicionado agitando cuidadosamente durante 5 minutos para asegurar la disolución del endurecedor. La mezcla resultante fue desgasificada por 10 minutos, e introducida en moldes apropiados los que fueron sometidos a 100°C durante dos horas.

Las resinas epoxídicas modificadas con CTPB (ER-CTPB) fueron preparadas por reacción de la resina epoxídica pura (ER) y CTPB en diferentes cantidades (5, 10 y 15 % en masa) usando trifenilfosfina (0,2 % en masa) como catalizador. La reacción se llevó a cabo a 80°C en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. Durante la reacción, los grupos carboxilos presentes en el CTPB reaccionan con los grupos epoxídicos para producir un producto final con grupos epoxídicos terminales (véase el esquema 1). Después de esta reacción, se agrega el endurecedor y la mezcla se introduce en moldes los que son curados a 100°C durante dos horas.



Esquema 1. Estructura del producto de reacción entre CTPB y la resina epoxídica.

Los sistemas modificados con NCOTPB (ER-NCOTPB) fueron preparados por reacción entre la resina epoxídica pura (ER) y NCOTPB en diferentes cantidades (5, 10 y 15 % en masa) usando di-laurato de dibutil-estaño como catalizador, a 80°C durante dos horas. Durante la reacción, los grupos isocianato en el NCOTPB reaccionan con los grupos hidroxilo de la resina epoxídica para producir un producto con grupos epoxídicos terminales (véase el esquema 2). Posterior a esta reacción, se agrega el endurecedor y el proceso de curado se realiza como antes.



Esquema 2. Estructura del producto de reacción entre NCOTPB y la resina epoxídica.

**Tratamiento superficial del sustrato de aluminio.** Para las medidas de la adhesividad en las uniones del tipo de extremo y de simple sobreposición fue utilizada una aleación de aluminio (2024T6). La superficie del sustrato metálico fue sometida a tratamiento mecánico y químico:

**Tratamiento mecánico.** La superficie fue tratada con un flujo de micro-esferas de vidrio a alta presión, después fueron lavadas primero, con acetona y después con agua destilada utilizando en ambos lavados baño ultrasónico.

**Tratamiento químico.** La superficie previamente tratada por la técnica de abrasión mecánica descrita anteriormente fue sometida a un tratamiento químico que consistió en las siguientes etapas:

1. Lavado de los sustratos con solución acuosa (38% de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 12% de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  y 50% de  $\text{H}_2\text{O}$ ) durante 5 minutos. Despues se lava con agua destilada durante 5 minutos y posteriormente se seca en estufa a 70°C, y
2. Los sustratos fueron sumergidos en otra solución acuosa (155 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 112 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y 750 mL de agua) a 65°C durante 10 minutos. Despues se lavan finalmente con agua destilada durante 5 minutos, se secan utilizando flujo de aire y son almacenados en una cámara seca.

**Preparación de las muestras para los ensayos de adhesión.** Las muestras para las uniones del tipo extremo fueron preparadas utilizando un dispositivo hecho en nuestro laboratorio, que consiste en un cilindro de teflón que contiene un embudo con llave para la entrada del adhesivo, como aparece ilustrado en la Figura 1. Dos cilindros de aluminio con 12 mm de diámetro y con las superficies previamente tratadas, fueron introducidos en el molde, a una distancia de separación controlada por tornillos (A). El espesor del adhesivo corresponde a la distancia entre los dos sustratos. El molde que contiene el sustrato de aluminio se coloca en una estufa a 70°C durante 10 minutos. Luego, el aire de la cámara de adherencia (B) es retirado por vacío y entonces se introduce la formulación adhesiva en la cámara con la ayuda del pistón (C) localizado en la parte superior del molde para llenar completamente el espacio entre los sustratos. El proceso de curado es llevado a cabo introduciendo todo el dispositivo en una estufa a 100°C durante dos horas. En todas las uniones del tipo extremo, el espesor del adhesivo correspondió a 0,01 mm.

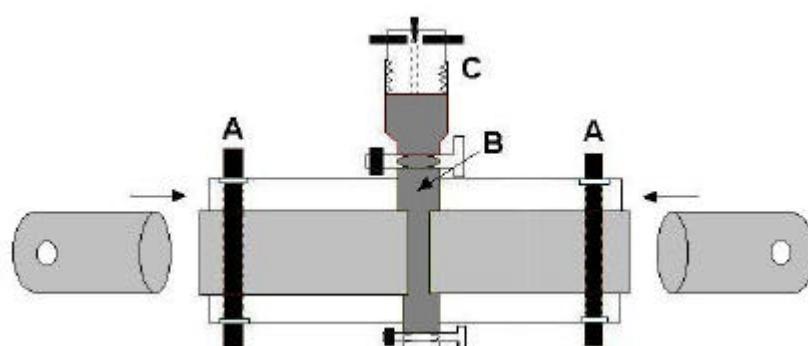


Figura 1. Dispositivo hecho en nuestro laboratorio usado para la preparación de las uniones del tipo extremo.

Para las uniones de simple sobreposición, fueron utilizadas láminas de aluminio de 120 x 25 mm con un espesor de 1,8 mm. La formulación adhesiva se aplicó uniformemente en toda la superficie adherente de cada lámina y se aplicó una presión de aproximadamente 0,5 MPa utilizando una prensa. El área de la superficie adherente corresponde a 25 mm<sup>2</sup>. El proceso de curado se llevó a cabo en una estufa a 100°C durante dos horas. El espesor de la superficie adhesiva correspondió a 0,03 ± 0,005 mm.

**Ensayos mecánicos con los materiales curados.** Ensayos de flexión en tres puntos fueron realizados utilizando una máquina Instron 4204. Los ensayos se realizaron según la norma ASTM D-790 utilizando una velocidad de separación de 1 mm/min. Las dimensiones de las muestras fueron de 75 x 25 x 2 mm con la proporción L/D = 32 en todos los casos. Los resultados son el promedio de al menos cinco muestras.

Se realizaron ensayos de resistencia a la tracción en una máquina Instron 4204 usando una velocidad de separación de 1 mm/min, según la norma ASTM D638. Los valores se tomaron de un promedio de por lo menos cinco muestras.

La resistencia al impacto de las muestras fue determinada por ensayos de tipo Charpy utilizando un Tensiómetro Monsanto, usando muestras rectangulares de 50x10x5 mm, según la norma ASTM-D256. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y los valores reseñados son el resultado de un promedio de por lo menos diez muestras.

**Ensayos mecánicos con las uniones de aluminio-aluminio.** La adhesividad de las uniones del tipo extremo fue determinada en una máquina Instron 4204 usando una velocidad de separación de 0,5 mm/minuto, según la norma ASTM D-2095 para los sustratos de aluminio cilíndricos.

La adhesividad de las uniones de simple sobreposición (sustratos de aluminio en forma de láminas rectangulares) fue determinada en las mismas condiciones anteriores, en este caso según la norma ASTM D1002. Todas las pruebas de adhesividad se llevaron a cabo a la temperatura ambiente y los valores son el promedio de por lo menos diez muestras.

**Caracterización superficial del sustrato y de la capa adhesiva.** La capacidad de mojadura de las formulaciones adhesivas en el sustrato de aluminio fue determinada por

medidas del ángulo de contacto que se forma entre la superficie del sustrato y la gota del adhesivo. Las medidas se realizaron en un Goniómetro Ramé-Hart NRL, equipado con un programa de computo RHI 2001 para el tratamiento de imágenes, a 25°C y con una humedad relativa del 45%. Los valores son el resultado de tres análisis realizados en un período entre 180 y 210 segundos.

Los parámetros de rugosidad y área superficial del sustrato metálico utilizado en las uniones del tipo extremo y de la capa adhesiva después de la fractura fueron determinados usando un Rugosímetro Taylor de Hobson equipado con una aguja de 2  $\mu\text{m}$  de diámetro.

**Microscopia electrónica de barrido.** Se obtuvieron micrografías de las superficies de fractura de los materiales curados y de las superficies en las uniones adhesivas en un JEOL JSM-5610LV SEM con un voltaje de 15 kV. Antes del análisis las superficies fueron cubiertas con una capa delgada de oro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Propiedades de los materiales curados.** Los valores de resistencia al impacto, así como los resultados de los ensayos de flexión en tres puntos y de resistencia a la tracción de todos los sistemas se presentan en la Tabla 1. Todos los sistemas modificados, excepto el sistema con 15 % de NCOTPB, exhiben valores de resistencia al impacto más alto que el encontrado para el sistema epoxídico (ER). Los mejores resultados se logran con 10 % de modificador en todos los casos. Con relación a los sistemas modificados puede observarse que los mejores valores de resistencia al impacto, así como de tensión y de flexión corresponden al sistema ER-CTPB.

Estas diferencias de comportamiento mecánico entre los sistemas modificados fueron atribuidas a las diferencias en el grado de dispersión del modificador en la matriz. Como aparece ilustrado en la Figura 2, el sistema ER-HTPB corresponde a un sistema heterogéneo, en el cual aparecen partículas con una distribución de tamaños relativamente ancha, donde pueden ser observadas partículas grandes con diámetros en el intervalo de 11 a 32  $\mu\text{m}$ . El sistema ER-CTPB también es un sistema heterogéneo, pero en este caso, las partículas presentan una distribución más uniforme con diámetros pequeños en el intervalo de 0,5 a 3,0

μm. El sistema ER-NCOTPB no se manifiesta de igual modo, en este caso no se observan partículas dispersas, lo que justifica que este sistema sea visualmente transparente. En este caso, el tamaño de partículas es demasiado pequeño para ser observado por SEM. Esta característica fue confirmada anteriormente por microscopía de fuerza atómica (AFM) (12).

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los sistemas modificados con polibutadieno con diferentes grupos terminales.

ER %	HTPB %	CTPB %	NCOTPB %	Resistencia al impacto J/m <sup>2</sup>	Tensión máxima por flexión MPa		Tensión máxima por tracción MPa	
					Módulo de flexión MPa			
100	0	0	0	9,7 ± 0,4	83,8 ± 0,3	2536	54,3 ± 5,4	
95	5	0	0	11,4 ± 0,4	72,0 ± 0,1	2385	50,2 ± 4,2	
90	10	0	0	14,2 ± 0,4	62,2 ± 0,1	1912	50,4 ± 2,3	
85	15	0	0	11,2 ± 0,4	60,0 ± 0,2	1860	46,0 ± 5,0	
95	0	5	0	11,5 ± 0,3	92,0 ± 0,2	2350	90,4 ± 1,7	
90	0	10	0	16,1 ± 0,4	82,0 ± 0,1	2300	84,1 ± 0,7	
85	0	15	0	13,7 ± 0,3	66,0 ± 0,4	2166	63,5 ± 3,0	
95	0	0	5	13,6 ± 0,3	67,0 ± 0,2	1753	70,0 ± 7,0	
90	0	0	10	15,3 ± 0,4	70,0 ± 0,1	1776	52,6 ± 1,5	
85	0	0	15	9,0 ± 0,9	62,3 ± 0,3	1523	45,0 ± 2,3	

Las mejores propiedades mecánicas del sistema ER-CTPB se relacionan a la morfología caracterizada por pequeñas partículas de modificador distribuidas homogéneamente en la matriz epoxídica con buena adherencia entre las fases. En el caso del sistema ER-NCOTPB, las partículas también presentan buena adherencia con la matriz pero; el pequeño tamaño de las partículas impide que ocurra un efecto de tenacificación eficaz.

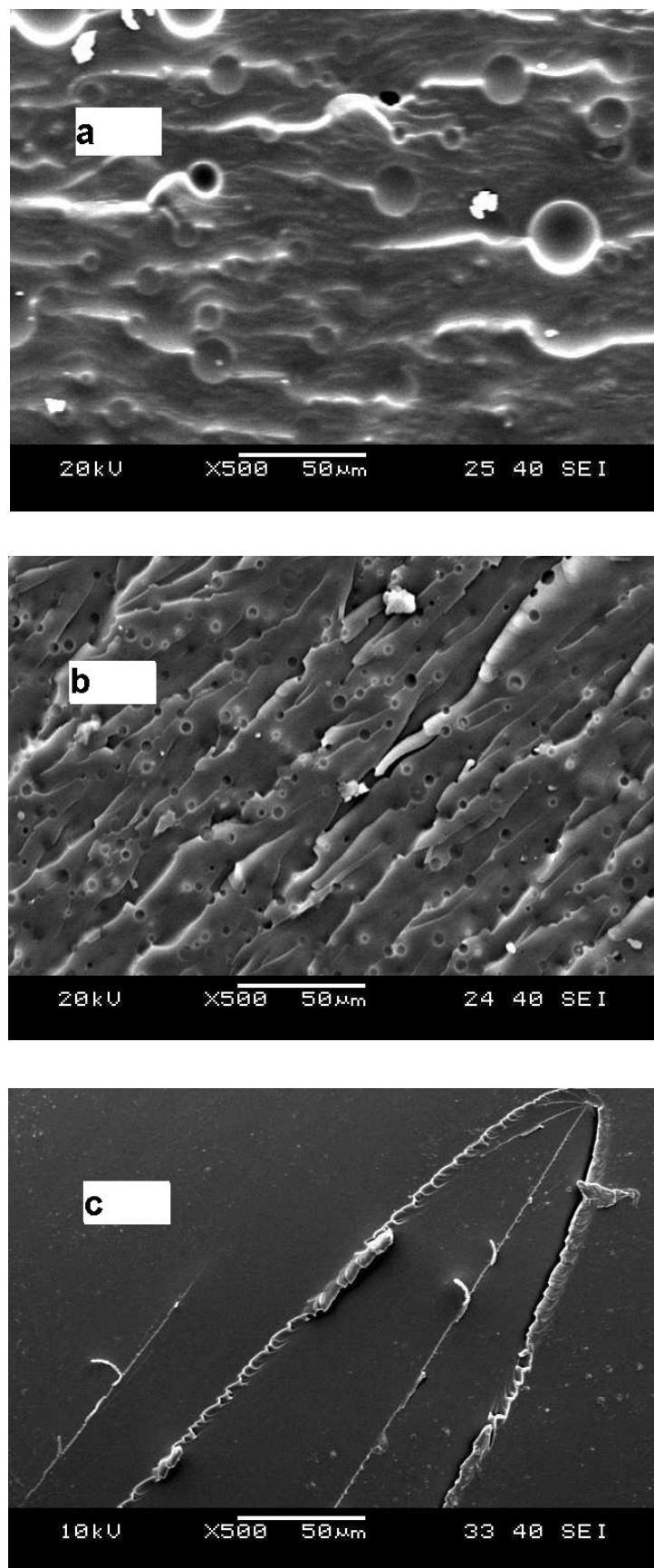


Figura 2. Micrografías de SEM de los materiales curados: (a) sistema ER-HTPB, (b) sistema ER-CTPB y (c) sistema ER-NCOTPB.

### Caracterización de la superficie de aluminio.

El tratamiento de la superficie metálica es de importancia fundamental para lograr una fuerte adhesión del adhesivo con el sustrato (13-14). En este trabajo, la superficie del sustrato de aluminio fue sometida primero a una técnica de abrasión mecánica usando micro esferas de vidrio, para eliminar la capa de óxido. En una segunda etapa, fue realizado un tratamiento químico para crear macro y micro depresiones que actúan como sitios favorables para el anclaje mecánico. Además, este tratamiento da lugar a una superficie químicamente activa que habilita la formación de enlaces químicos entre los átomos de la superficie adherente y los constituyentes del adhesivo (6).

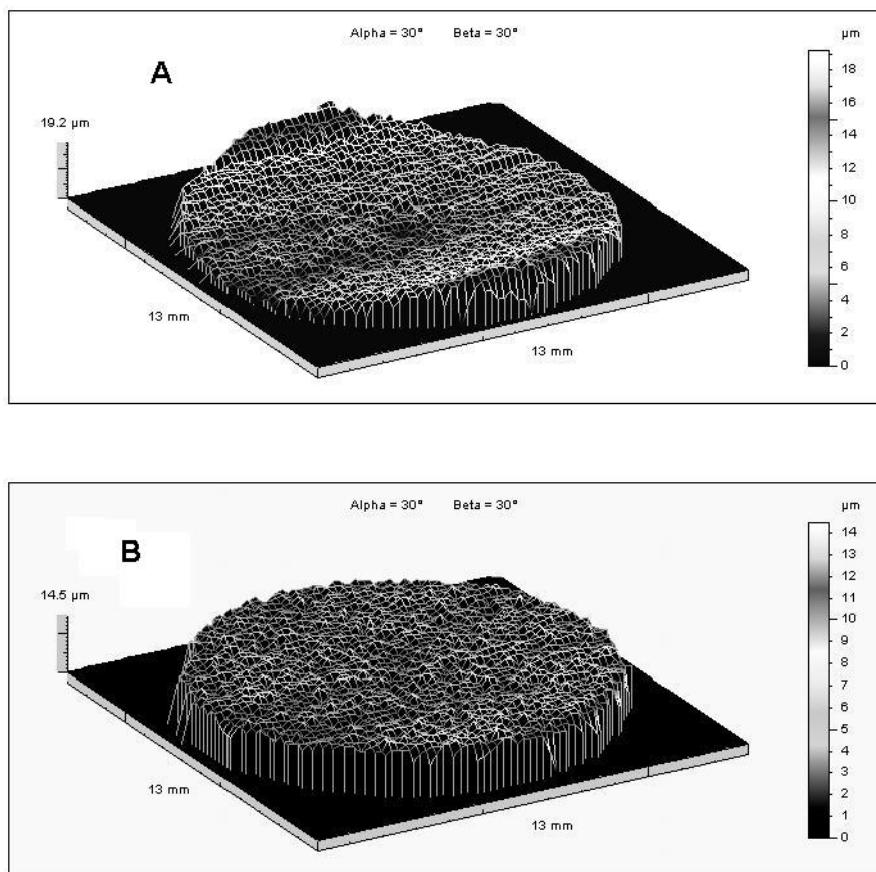


Figura 3. Imágenes del análisis rugosimétrico de la superficie del sustrato de aluminio sometido a: (a) tratamiento mecánico y (b) tratamiento mecánico y químico.

En la Figura 3 aparecen de modo comparativo las imágenes de las superficies del sustrato correspondientes a las uniones del tipo extremo con diferente tratamiento, tomadas del análisis rugosimétrico. Puede observarse que el tratamiento químico posterior es muy importante debido a que proporciona una superficie más uniforme, cuando comparada a la

superficie que fue sometida sólo al tratamiento mecánico. Una visión cuantitativa de estas superficies se muestra en la Tabla 2, en términos de parámetros de textura como rugosidad y área superficial. Los últimos datos brindan información sobre toda la superficie y se emplean para caracterizar superficies rugosas o ásperas (15). El sustrato después del tratamiento mecánico y químico (tratamiento completo) resulta en un valor medio de amplitud superficial ( $Sa = 0,67$  m) menor que el observado para el sustrato sin el tratamiento químico. Esto hace pensar que la rugosidad después del tratamiento completo sea menor que cuando se realiza sólo el tratamiento mecánico. El valor del parámetro de cresta a valle ( $St = 14,5$  m) después del tratamiento mecánico y químico es también más bajo que el obtenido después del tratamiento mecánico, lo que indica que el tratamiento completo logra una superficie más homogénea. Esto puede ser observado claramente en la Figura 3b.

Tabla 2. Parámetros de rugosidad y área superficial de la superficie del sustrato de aluminio obtenida del análisis rugosimétrico.

Parámetros	Rugosidad (mm)		Parámetros	Área superficial (mm)	
	A	B		A	B
Ra	0,18	0,16	Sa	2,50	0,63
Rq	0,28	0,30	Sq	3,19	0,91
Rt	1,36	3,40	St	19,20	14,50
Rsk	-0,29	2,57	Ssk	1,06	-2,71
Rz	0,62	0,52	Sz	19,20	14,50

A) tratamiento mecánico de la superficie de aluminio.

B) tratamiento mecánico y químico de la superficie de aluminio.

Un parámetro importante en el estudio de la rugosidad superficial es el parámetro de inclinación (Ssk) que es una medida de la densidad de crestas y de valles a lo largo de la superficie [15]. El valor negativo de Ssk observado después del tratamiento completo ( $Ssk = -2,71$  m) sugiere que la densidad de valles es más alta que las crestas. Esta característica es muy importante para que el adhesivo pueda penetrar en las cavidades y poros lo que puede facilitar una buena adhesión por anclaje mecánico.

Además del anclaje mecánico, la adhesión promovida por enlace químico proporciona una adhesión adicional que garantiza una mayor durabilidad de las uniones. La afinidad química entre el adhesivo y el sustrato está relacionada a la capacidad de mojadura del

adhesivo en el sustrato utilizado, lo que puede estimarse a partir de medidas del ángulo de contacto formado entre el sustrato y la gota del adhesivo. La Tabla 3 presenta los valores del ángulo de contacto medidos para una gota del adhesivo (no curado) expuesto en la superficie del sustrato de aluminio después de ser sometido a diferentes tratamientos. El sustrato con el tratamiento mecánico y químico presenta el valor mas bajo de ángulo de contacto, lo que indica un aumento de la capacidad de mojadura. El efecto del tratamiento fue más evidente para el sistema epoxídico (ER). Este resultado hace pensar que el tratamiento químico aumente la polaridad de la superficie del sustrato de aluminio.

Tabla 3. Valores de ángulo de contacto medidos entre la gota del adhesivo (no curado) depositada en la superficie del sustrato de aluminio.

Adhesivo	Tratamiento mecánico de la superficie de aluminio	Tratamiento mecánico y químico de la superficie de aluminio
ER	30	15
ER-HTPB	30	25
ER-CTPB	35	30
ER-NCOTPB	43	43

La presencia del modificador produce un aumento del ángulo de contacto, lo que significa una disminución de la capacidad de mojadura. Este fenómeno no sólo puede atribuirse a una disminución de la afinidad del adhesivo al substrato debido a la aparente naturaleza a polar del modificador, sino también al aumento de la viscosidad del adhesivo provocada por la presencia del modificador y por el aumento de la velocidad de reticulación. Este último efecto fue confirmado anteriormente por medidas del tiempo de gelificación (11). El orden encontrado para el ángulo de contacto de los adhesivos modificados corresponde a: ER-HTPB < ER-CTPB < ER-NCOTPB.

#### **Evaluación de las propiedades adhesivas de los sistemas modificados.**

Las propiedades adhesivas fueron evaluadas para las uniones de aluminio-aluminio con las configuraciones del tipo de extremo y de simple sobreposición. Todos los sustratos metálicos recibieron el tratamiento mecánico y químico (tratamiento completo) descrito anteriormente debido a que se logra una rugosidad superficial más homogénea y una mejor capacidad de mojadura para el sistema epoxídico (ER). Nosotros hemos escogido aquéllos

sistemas adhesivos con 10 % de modificador debido a que en estos sistemas se logran los mejores valores de resistencia al impacto y una mejor actuación mecánica (véase la Tabla 1).

Tabla 4. Adhesividad de los diferentes sistemas obtenidos en los ensayos con las uniones del tipo extremo.

Adhesivo	Tensión máxima MPa	Deformación máxima %	Módulo Young GPa	Tenacificación MPa
ER	31 ± 7	0,7 ± 0,1	6,1 ± 0,4	0,14
ER-HTPB	26 ± 7	0,6 ± 0,1	6,4 ± 0,5	0,06
ER-CTPB	36 ± 2	0,7 ± 0,2	6,2 ± 0,3	0,12
ER-NCOTPB	50 ± 6	0,9 ± 0,1	6,2 ± 0,2	0,21

La Tabla 4 muestra las propiedades adhesivas de los diferentes sistemas utilizando las uniones del tipo extremo. El adhesivo ER-HTPB presentó una fuerza de adherencia más baja cuando comparada a la del adhesivo puro (ER). Este comportamiento fue también observado en los ensayos de resistencia a la tracción para los materiales curados (ver Tabla 1). El adhesivo ER-CTPB presentó una pequeña mejora en la adhesividad cuando comparado al adhesivo ER-NCOTPB, que manifestó un aumento pronunciado de la adhesividad. La tenacificación de las uniones del tipo extremo con este adhesivo fue mejorada significativamente, este valor fue estimado a partir del área bajo la curva obtenida de los ensayos de resistencia a la tracción. Este comportamiento se ilustra en la Figura 4.

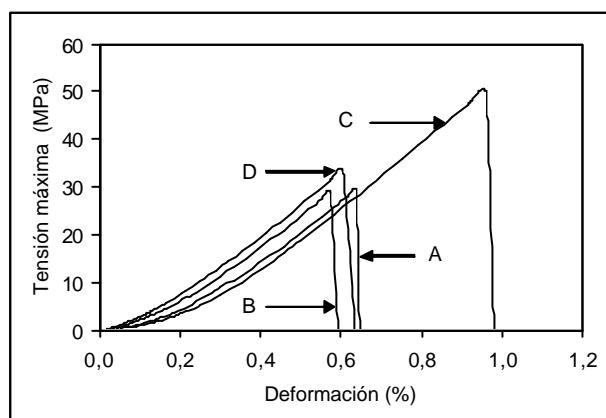


Figura 4. Curvas de tensión - deformación de los adhesivos: (A) resina epoxídica pura, (B) sistema ER-HTPB, (C) sistema ER-CTPB y (D) sistema ER-NCOTPB obtenidas de las uniones del tipo extremo.

La adhesividad de los sistemas adhesivos también fue evaluada para las uniones metálicas de simple sobreposición. Los resultados aparecen resumidos en la Tabla 5. En estos ensayos, el sistema ER-HTPB presentó también una disminución de la tensión cuando comparada a la del adhesivo puro (ER) y el sistema ER-CTPB consigue sólo un pequeño aumento. En el último caso, fue observado un aumento considerable de la deformación, lo que aparece bien ilustrado en la Figura 5. Algo sorprendentemente fue la adhesividad del sistema ER-NCOTPB en estas uniones. La adhesividad fue tan alta que no ocurrió la fractura a través de la capa adhesiva, en este caso la fractura ocurrió en la lámina metálica del sustrato.

Tabla 5. Adhesividad de los diferentes sistemas obtenidos en los ensayos con las uniones de simple sobreposición.

Adhesivo	Carga en la fractura Newton	Deformación máxima en la fractura	
		%	
ER	1100 ± 66	5,3 ± 0,5	
ER-HTPB	1000 ± 71	5,4 ± 0,4	
ER-CTPB	1200 ± 24	9,5 ± 0,8	
ER-NCOTPB	1700 ± 24*	10,0 ± 0,3*	

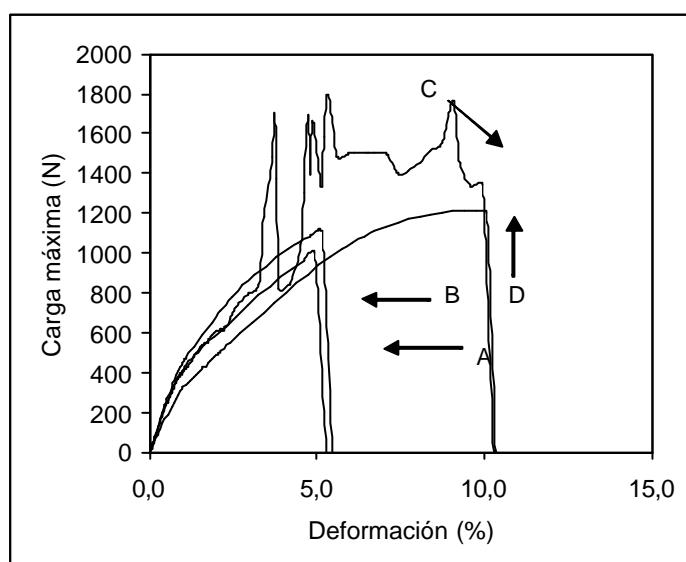


Figura 5. Curvas de tensión – deformación de los adhesivos; (A) resina epoxídica pura, (B) sistema ER-HTPB, (C) sistema ER-NCOTPB y (D) sistema ER-CTPB obtenidas de las uniones de simple sobreposición.

Los resultados obtenidos para las uniones con diferentes configuraciones prueban la excelente actuación del sistema ER-NCOTPB como adhesivo para uniones de aluminio-aluminio. El peor adhesivo corresponde al sistema ER-HTPB, lo que fue explicado por la presencia de partículas de grandes del modificador, como fue observado en la Figura 2. Además las partículas del sistema con HTPB son francamente a polares y presentan débiles interacciones con la matriz epoxídica. Estas partículas grandes no adheridas fracasan en el intento de actuar como centros disipadores de la tensión durante la fractura y causan una disminución tanto de las propiedades mecánicas como de las propiedades adhesivas.

En el sistema ER-CTPB las partículas del modificador se adhieren bien a la matriz epoxídica y las partículas son de pequeño tamaño con una distribución relativamente homogénea (Figura 2b). Estas características favorecen la disminución de la naturaleza quebradiza de la matriz y mejoran moderadamente la adhesividad. En este caso las partículas moderadamente polares pueden ejercer un efecto adicional en la adhesividad.

Las excelentes propiedades adhesivas del sistema ER-NCOTPB no pueden ser explicadas por un aumento de la tenacificación de la matriz epoxídica debido a que el material curado presentó valores de tensión y de resistencia al impacto más bajos que los del sistema ER-CTPB. Sin embargo, de todos los sistemas estudiados en este trabajo este sistema presenta la morfología más homogénea con las partículas más pequeñas. En este caso las partículas nanométricas del modificador no pueden actuar como centros disipadores de tensión durante la fractura. Además, las partículas tan pequeñas no afectan la capacidad adhesiva de la matriz y todo indica que la modificación de la resina epoxídica con grupos uretanos resulta en un aumento de la polaridad de la matriz lo que promueve una adhesividad significativa al sustrato metálico.

### **Inspección de la superficie de fractura.**

La fractura de las uniones adhesivas puede ocurrir dentro de la capa adhesiva (fractura cohesiva - con residuos del adhesivo en ambas superficies) o en la interfase formada entre la capa adhesiva y la superficie del sustrato (fractura adhesiva), como aparece ilustrado en la Figura 6.



Figura 6. Tipos de fractura en las uniones adhesivas

En este trabajo fue investigado el tipo de fractura de los adhesivos por el análisis superficial de las uniones del tipo extremo después de la fractura de las muestras en los ensayos de resistencia a la tracción usando el análisis rugosimétrico y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Inicialmente, las superficies fueron analizadas por SEM utilizando un detector electrónico que puede distinguir regiones que contienen átomos de número atómico diferente como carbono y aluminio. En la Figura 7 se muestran las micrografías de las superficies de fractura de los adhesivos ER-CTPB y ER-NCOTPB. La composición química de cada región de la micrografía fue determinada utilizando un detector EDS cuyos espectros se muestran en la Figura 8. La región clara corresponde básicamente a la superficie del aluminio y la región oscura contiene predominantemente los átomos de carbono relacionados con la capa adhesiva. Luego la presencia de regiones claras indica fractura adhesiva y las regiones oscuras fractura cohesiva.

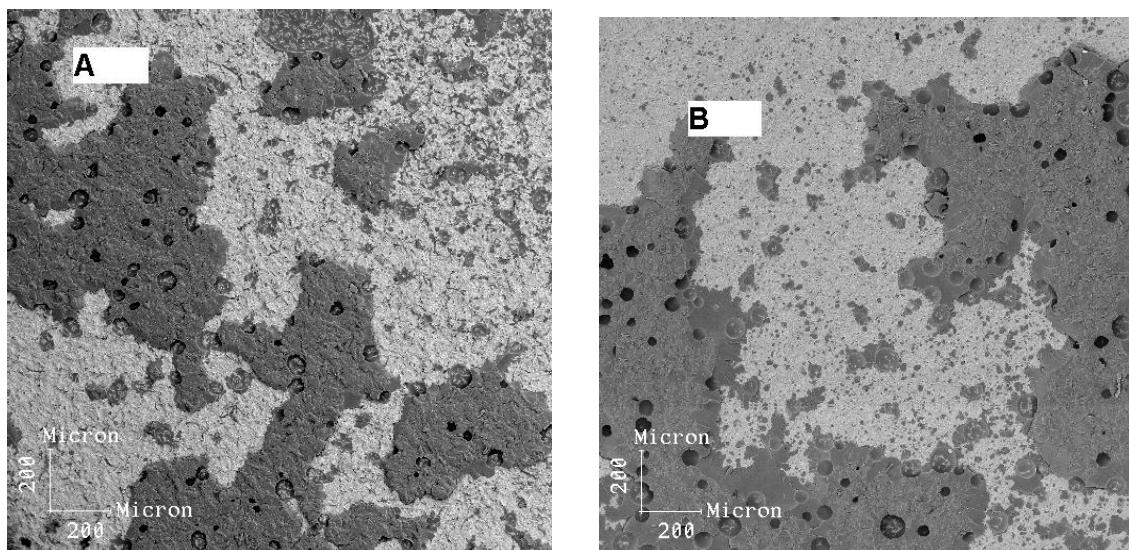


Figura 7. Micrografías de SEM de las uniones del tipo extremo preparadas con: (A) ER-CTPB y (B) ER-NCOTPB.

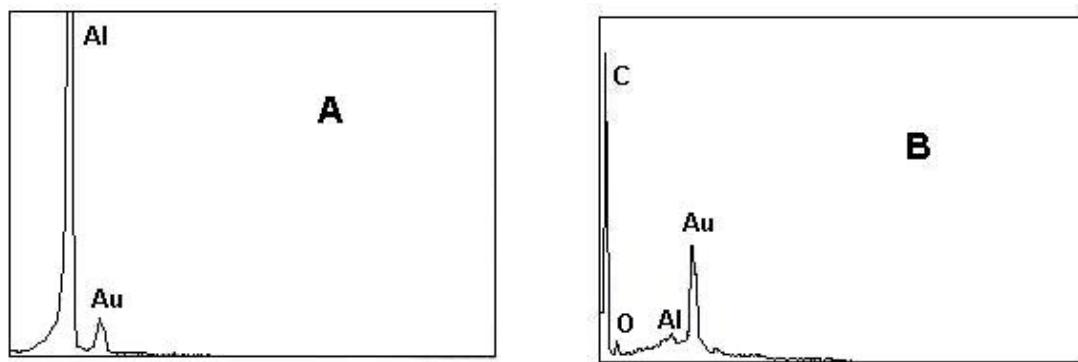


Figura 8. Espectro EDS de las regiones observadas en las micrografías de SEM: (A) región clara y (B) región oscura

La región de fractura adhesiva en las imágenes obtenidas del análisis rugosimétrico corresponde a la región donde aparece alguna depresión. Por lo que para la proporción de fractura cohesiva fueron consideradas todas las regiones donde aparece alguna elevación. Estos resultados se resumen en la Tabla 6. La fractura cohesiva fue observada en todos los sistemas en una proporción mayor al 90 % lo que indica buena adherencia entre el adhesivo y el sustrato de aluminio. Los adhesivos modificados producen la proporción más alta de fractura cohesiva. El sistema ER-NCOTPБ que ha demostrado los resultados más prometedores de adhesividad manifiesta una proporción más baja de fractura cohesiva. La diferencia no es significativa pero; hace pensar en algún problema durante la preparación de las uniones, probablemente debido a la mayor viscosidad de esta formulación.

## CONCLUSIONES

Las resinas epoxídicas modificadas con polibutadieno líquido con diferentes grupos funcionales en los extremos presentan diferentes propiedades adhesivas que dependen de la morfología y del grado de interacción entre las partículas del modificador y la matriz. El sistema ER-HTPB presenta débiles interacciones entre el elastómero y la matriz con tamaños de partículas grandes, resultando un sistema ineficaz tanto para la mejora de las propiedades adhesivas como de las propiedades mecánicas. El sistema ER-CTPB presenta una buena interacción entre el modificador y la resina epoxídica promovida por reacciones químicas entre los grupos carboxílicos del modificador y los grupos epoxídicos de la resina, además de presentar una morfología de dos fases con tamaños de partículas pequeñas que son normalmente exigidas para una buena tenacificación. Estas características producen una

mejora sustancial de las propiedades del material, pero no producen una mejora significativa de la adhesividad.

El sistema ER-NCOTPB demuestra ser el adhesivo más eficaz para las uniones de aluminio-aluminio tanto del tipo de extremo como las de simple sobreposición. Este sistema presenta fuertes interacciones entre la resina y el modificador promovidas por la reacción entre los grupos isocianato del modificador e hidroxilo de la matriz, como fue informado previamente (15). El alto grado de dispersión de partículas con tamaños de diámetros en la escala manométrica, dan lugar a un material transparente. Estas características no eran importantes para la mejora de la naturaleza quebradiza de la matriz epoxídica; pero es fundamental para lograr una elevada adhesividad. Otro rasgo importante de este sistema es que a pesar del aumento de la adhesividad, este material presenta una temperatura de transición de vítreo similar a la matriz epoxídica pura (11). Estos resultados hacen al sistema ER-NCOTPB un adhesivo estructural prometedor debido a su transparencia y excelente actuación adhesiva sin la reducción de la temperatura de transición de vítreo.

**Agradecimientos.** Nuestro agradecimiento al Consejo Nacional para el Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq), Proc. No. 500092/02-8, a la Coordinación y Perfeccionamiento del Personal de Nivel Superior (CAPES), la Fundación y Amparo de las investigaciones del Estado de Río de Janeiro (FAPERJ), así como al PADCT/CNPq por el apoyo financiero recibido.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Pizzi A, en “Handbook of Adhesive Technology”. Pizzi A. y Mittal K.L. (Editores). Marcel Dekker, New York, 1994; pag. 329.
2. Pacanovsky J., Adhesive Age, May 27 (1999).
3. Kinloch AJ., Shaw S.J., Tod DA., Adv. in Chem. Series 208, “Toughened Plastics” editado por C.K Riew y J. K. Gillham. American Chemical Society, Washington DC, 1984, pag. 101.
4. Paul N.C., Richards D.H., Thompson D., Polymer, **18**, 945 (1977).
5. Yee A.F., Pearson R.A., J. Mater. Sci., **21**, 2462 (1986).
6. Kinloch A.J. “Adhesion and Adhesive”. Science and Technology, Chapman Hall, London, 1987.

7. Ratna D, Banthia AK. *Polym. Int.*, **49**, 281 (2000).
8. Rezaifard A.H., Hodd K.A., Tod D.A., Barton J.M., *Int. J Adhesion & Adhesive*, **14**, 153 (1994).
9. Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A., Hunston D.L., *Polymer*, **24**, 1346 (1983).
10. Barcia F.L., Abrahão M.A., Soares B.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 838 (2002).
11. Barcia F.L., Amaral T.P., Soares B.G., *Polymer*, **44**, 5811 (2003).
12. Soares B.G., Barcia F.L., Leyva M.E., Moreira V.X., Khastgir D, Simão R, aceptado en *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2004).
13. Schmidt RG., Bell J.P. en “Epoxy Adhesion to Metals” *Adv. Polym. Sci.*, **75**, 33 (1986) editado por K. Dusek.
14. Davis M, Bond D., *Int. J Adhesion & Adhesives*, **19**, 91 (1999).
15. Dagnall H en “Exploring surface texture”, Taylor Hobson Limited, Great Britain, 1998, 3<sup>ra</sup> edición.