



## Asimetría en el comportamiento mecánico de dos adhesivos epóxicos estructurales

Ignacio Estrada Royval, Rubén Castañeda Balderas, Alberto Díaz Díaz

**Resumen.** El objetivo de este trabajo es poner en evidencia la diferencia del comportamiento en tensión de aquél en compresión (asimetría en el comportamiento) para adhesivos epóxicos estructurales a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Dos adhesivos epóxicos comerciales bicomponentes son estudiados: el E20HP y el D609, ambos de la marca Hysol. Para el adhesivo D609, se demuestra que el comportamiento en compresión es viscoplástico inclusive para bajos niveles de carga mientras que en tensión, existe un rango elástico y después un rango viscoplástico precedido por fenómenos de daño en el material. Estos fenómenos no han sido estudiados ni modelados a la fecha.

### 1. Introducción

El interés particular de reducir tanto costos y peso en estructuras, especialmente en la industria aeroespacial, obliga a tener un conocimiento más profundo en el comportamiento mecánico de los materiales empleados. Es evidente que el comportamiento de los adhesivos estructurales es más complejo que el de metales. La viscoplasticidad es un fenómeno presente en polímeros termofijos a temperaturas cercanas a su  $T_g$  y es de suma importancia considerarlo en el estudio del comportamiento de los adhesivos [1]. Este trabajo se dedica a mostrar el comportamiento de los adhesivos D609 y E20HP tanto de la parte elástica como viscoplástica prestando especial interés en esta última zona, así como poner en evidencia el diferente comportamiento tanto a tensión y compresión. Adicionalmente, se propone un proceso de curado y de post curado para obtener un curado casi completo del adhesivo y estable a temperaturas debajo de los 70° C.

### 2. Materiales y métodos

El D609® Hysol y el E20HP® Hysol son ambos adhesivos bicomponentes. Para el D609 se tiene una resina compuesta por epoclorohidrina-4, 4'-isopropilideno difenol, y el E20HP contiene una resina epóxica con polímeros acrílicos. El catalizador del D609 está compuesto por un polimecaptano y una amina terciaria, para el E20HP se compone de: poliamina, poliglicol diamina, ácido salicílico, glicerol, aminofenol, dietilenglicol-monoetil-éter y glicol etileno. Se trata de adhesivos estructurales. Las probetas para pruebas mecánicas se elaboraron mediante moldes (ver figura 1) de acuerdo al tipo de pruebas que se fueran a realizar (tensión, compresión, DMA, TGA).



Figura 1. Ejemplo de molde de teflón para probetas a tensión.



### Pruebas DSC

La finalidad de utilizar esta técnica fue para determinar la temperatura de poscurado y un intervalo de tiempo para el mismo con la finalidad de asegurar propiedades mecánicas estables. Se depositó una pequeña muestra de adhesivo en un crisol de aluminio (mezclando la resina y el catalizador), después se pesó para posteriormente depositarla en una cámara que censa la energía liberada por la reacción. Durante la prueba se grafica la potencia calorífica por unidad de masa (W/g) con respecto al tiempo o a la temperatura según sea el tipo de experimento. Se realizaron tres tipos de experimentos con esta técnica. El primero consistió en determinar el tipo de reacción que se realizó en el proceso de curado a temperatura ambiente mediante el análisis de la isoterma que se registró en el aparato. El segundo tipo de prueba consistió en aplicar una temperatura mayor (temperatura de poscurado) a la temperatura de curado con la finalidad de estimular reacciones remanentes debido al proceso de curado. En el tercer experimento se realizó un barrido de temperatura para observar si la temperatura de poscurado fue capaz de estimular la mayor parte de las reacciones remanentes en la mezcla.

### Pruebas TGA

Esta técnica se utilizó con el propósito de determinar un intervalo de temperaturas de trabajo dónde el material no se degradara por completo. Se depositó resina y catalizador por separado y también se hizo con la mezcla de ambos sobre crisoles de aluminio.

### Pruebas DMA

Esta técnica se utilizó para determinar de forma cuantitativa la variación de las propiedades mecánicas del material en función de la temperatura. Las muestras destinadas para esta técnica se depositaron sobre moldes de uretano y después del curado y poscurado seleccionado se rectificaron las caras en una fresadora para poder obtener probetas de 12mm de ancho  $\times$  3mm de espesor  $\times$  50mm de largo. Posteriormente, se realizó un barrido de temperatura en el DMA modelo DMA TA instruments RSA3® a una frecuencia de prueba de 1Hz y recorriendo un intervalo de temperaturas que va desde los -30 °C hasta los 100 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

### Pruebas mecánicas uniaxiales

Para observar la respuesta mecánica uniaxial del adhesivo, se realizaron ensayos tanto a tensión como a compresión en una máquina universal a diferentes velocidades de carga con el propósito de observar el fenómeno de viscoplasticidad y diferente comportamiento tanto a tensión como a compresión. Se utilizaron inyectores para mezclar adaptables a los cartuchos de adhesivo que a su vez se colocaron en un dispensador especial para extruir la mezcla de la resina junto con catalizador y así generar el adhesivo.

### 3. Resultados y discusión

Las pruebas realizadas en DSC, TGA y DMA permitieron definir el proceso de curado a seguir para obtener propiedades mecánicas estables en el tiempo para ambos adhesivos: 24 horas a 20°C y un tratamiento térmico a 70°C durante 2 horas. Adicionalmente, se obtuvieron valores de  $T_g$  de 30 °C y 45 °C para el D609 y el E20HP, respectivamente. La figura 2 muestra curvas de esfuerzo contra deformación en pruebas monotónicas a tensión para los dos adhesivos a diferentes velocidades de carga. Es evidente que existe una zona lineal independiente de la velocidad y una zona no lineal dependiente de la velocidad de carga. No se trata de viscoelasticidad sino de viscoplasticidad. Las velocidades de prueba utilizadas para realizar estos ensayos son 6 %/min (rápida), 2 %/min (intermedia), 0.2 %/min (lenta). El módulo de Young calculado para el D609 y el E20HP fue de 3.43 GPa y 2.54 GPa respectivamente. El coeficiente de Poisson fue de 0.31 para el D609 y 0.4 para el E20HP.

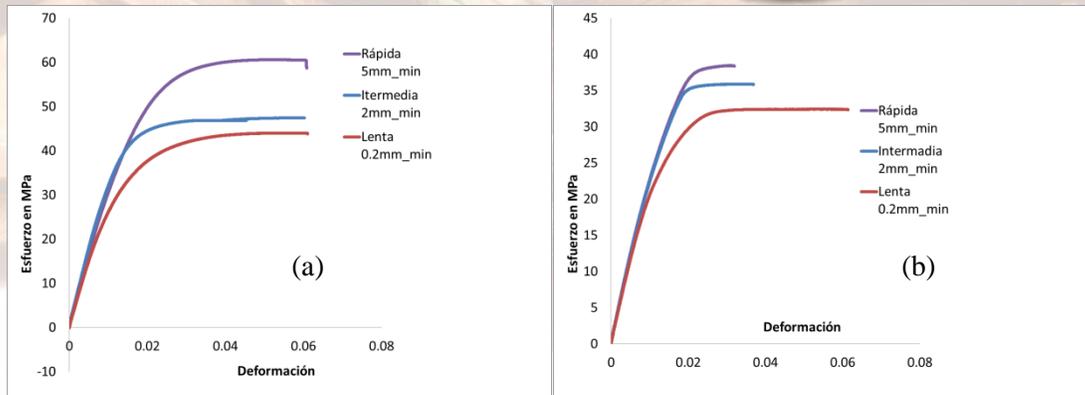


Figura 2. Curva esfuerzo-deformación en tensión monotónica para el D609 (a) y el E20HP (b).

La figura 3 muestra curvas de esfuerzo contra deformación en pruebas monotónicas a compresión para los dos adhesivos a diferentes velocidades de carga. Las velocidades de prueba utilizadas fueron 12%/min (rápida), 2%/min (intermedia) y 0.2%/min (lenta). En la figura 3a se puede observar que el D609 no presenta una zona elástica y que desde el principio de la carga el comportamiento es dependiente de la velocidad, a diferencia de lo observado en tensión. Existe entonces viscoplasticidad desde el inicio de la prueba para el D609 en compresión. Para el E20HP, se mantiene como en tensión una zona lineal independiente de la velocidad seguida por una zona no lineal (ver figura 3 (b)).

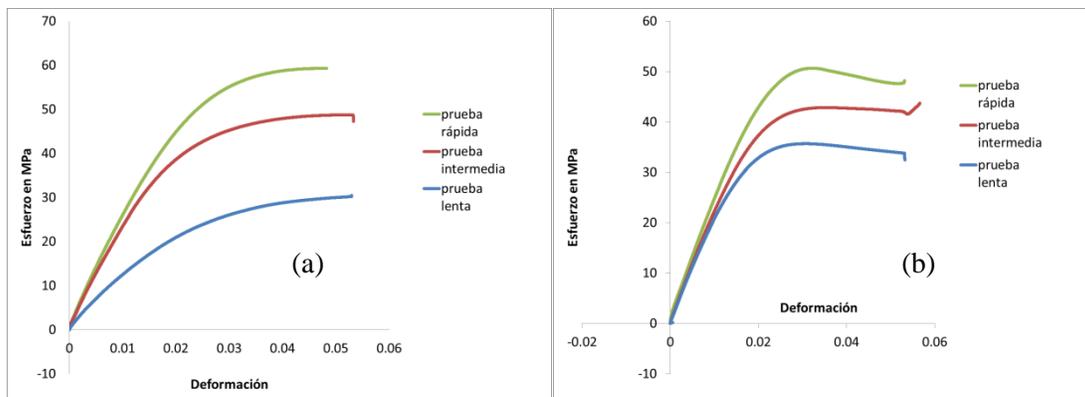


Figura 3. Curva esfuerzo-deformación en compresión monotónica para el D609 (a) y el E20HP (b).

Analicemos ahora en una misma gráfica las curvas en tensión y compresión. En la figura 4 (a) se puede observar claramente que existe una asimetría en el comportamiento del D609: en compresión el comportamiento es viscoplástico sea cual sea el valor de carga pero en tensión el comportamiento debajo de los 10MPa es lineal elástico y arriba de este nivel de carga el comportamiento es viscoplástico. Para el E20HP (ver figura 4 (b)), existe tanto en tensión como a compresión un rango lineal elástico y después de que el esfuerzo rebasa un cierto umbral el comportamiento es viscoplástico. Cabe señalar que para este adhesivo en el rango viscoplástico se alcanzan esfuerzos más altos en compresión que en tensión. Existe nuevamente asimetría en el comportamiento.

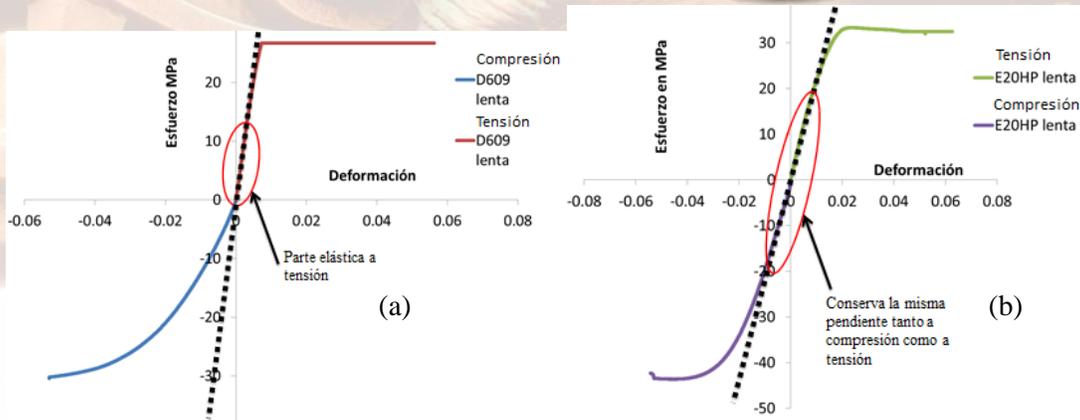


Figura 4. Comportamiento uniaxial del D609 (a) y del E20HP (b).

La figura 5 muestra las gráficas esfuerzo-deformación de pruebas cíclicas a tensión para el D609 y el E20HP. En la figura 5 (a) se observa la parte elástica del D609 mediante una línea continua y la línea punteada muestra la zona elástica en la recarga. Es evidente que ambas pendientes son diferentes, esto es atribuible al hecho de que al rebasar el límite elástico se activa el “daño” en el material. Sin embargo, para el E20HP se observa que aun rebasando el umbral elástico mantiene la pendiente inicial (ver figura 5 (b)).

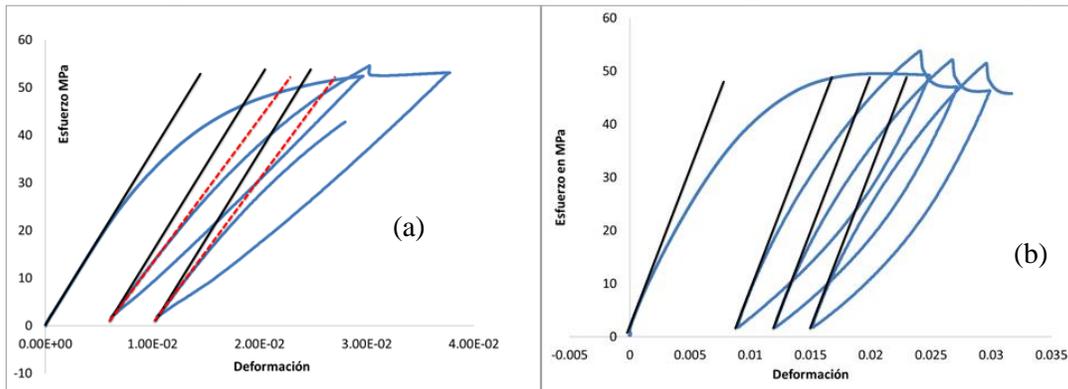


Figura 5. (a) Pruebas cíclica a tensión del adhesivo D609. (b) Pruebas cíclica a tensión del adhesivo E20HP.

Finalmente la figura 6 muestra dos pruebas de fluencia realizadas al D609 a diferentes niveles de carga. Las pruebas consistieron en llegar a cierto nivel de carga a velocidad constante (35 MPa y 40 MPa ambos a altas velocidades de carga), luego mantener ese nivel hasta llegar a la falla. En la figura 6 se puede observar que a mayor nivel de carga, la velocidad con la que aumentan las deformaciones plásticas con respecto al tiempo es mayor. También, se puede apreciar que a partir de una curva a un cierto nivel de carga no se puede deducir la otra por un simple factor de proporcionalidad entre los niveles de carga, por lo tanto, el comportamiento no es viscoelástico. Los recuadros punteados en la figura 6 muestran una zona donde se pueden relacionar proporcionalmente las deformaciones plásticas con respecto al tiempo de cada curva. Lo anterior sugiere la aplicación de la clásica “ley de Norton” [2] para modelar la evolución de las deformaciones viscoplásticas con respecto al tiempo.

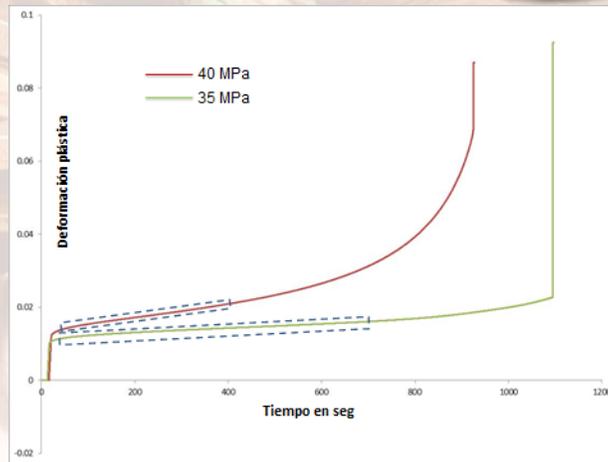


Figura 6. Gráfica de deformación vs tiempo a diferentes niveles de carga del adhesivo D609.

#### 4. Conclusiones

Las secciones anteriores ponen en evidencia que a pesar de que ambos adhesivos estudiados son considerados polímeros termofijos y ambos son bicomponentes, el comportamiento mecánico a tensión puede ser semejante al comportamiento que presenta a compresión (E20HP) o comportarse totalmente diferente a compresión que a tensión (D609). Existen modelos para polímeros termoplásticos que predicen el comportamiento a tensión de manera aceptable [3] y que no pueden aplicarse a los adhesivos aquí estudiados porque presentan un comportamiento diferente a compresión. Es de suma importancia el considerar esta diferencia en el comportamiento del material, debido a que en las aplicaciones ingenieriles éste se encuentra sometido tanto a tensión como a compresión. Para proponer un modelo que prediga de forma correcta el comportamiento de los adhesivos estructurales, es necesario tomar en cuenta los resultados expuestos en este trabajo y no ignorar el hecho de la “asimetría en el comportamiento” de este tipo de polímeros.

#### Referencias

- [1] J.Y. Cognard, P. Davies, L. Sohier, R. Créac’hcadec. **A study of the non-linear behaviour of adhesively-bonded composite assemblies**. 2006. Composite Structures. Mechanics of Naval and Offshore Structures, ENSIETA, 2 rue F. Verny, 29806 Brest, France. Materials and Structures group, IFREMER Brest Centre, 29280 Plouzané, France. Laboratoire d’Ingenierie Me´canique et Electrique, UBO, 29285 BREST Cedex, France.
- [2] J. Lemaitre, J. L. Chaboche. **Mechanics of solid materials**. 2002. Cambridge University Press.
- [3] Markus Kastner, Martin Obst, Jorg Brummund, Karin Thielsch, Volker Ulbricht. **Inelastic material behavior of polymers. Experimental characterization, formulation and implementation of a material model**. 2012. Mechanics of Materials.