

# Comportamiento mecánico de mezclas de resina furano-poxídica con polisulfuros para su uso como adhesivos de alta resistencia. Acción de las cargas estáticas.

**D. Díaz Batista, M. Dopico Paz, J.L. García González, M.E. Rodríguez Dorrego, A. Gómez Estévez, M. Torres Ferrer, A. Gutierrez Castrezana.**

Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar.  
Vía Blanca No. 804.. Apartado 4026. CP 11000. La Habana. Cuba.  
Tel: (537)98-6501. Fax: (537)33-8236. E-mail: icidca@ceniai.inf.cu.

( Recibido el 21 de diciembre de 1998; aceptado el 12 de febrero de 1999 )

## Resumen

La modificación de polímeros furánicos con otros de diferentes propiedades ha sido una vía para lograr el mejoramiento de estos impartiendo propiedades específicas. La incorporación de polisulfuros como tiokol caucho a la resina furfural-acetona modificada con grupos epoxídicos es estudiada en base a ensayos estáticos observándose un incremento discreto sobre la adhesividad de las mezclas y un aumento notable en el módulo elástico. Se estudió el comportamiento de estos adhesivos sobre un grupo de sustratos de uso estructural.

**Palabras claves:** resinas, polisulfuros, adhesivos de alta resistencia.

## 1. Introducción

La modificación de polímeros con otros de diferentes propiedades ha sido una vía para desarrollar productos con propiedades específicas.

En la literatura, se reporta el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las resinas epoxídicas en cuanto a la elasticidad y el aumento de la adherencia sobre los metales principalmente sobre aceros al carbono.(4) Se reportan también algunos trabajos sobre mezclas de polisulfuros con algunas resinas furánicas desarrolladas en la antigua URSS (3)

Los polisulfuros también conocidos comercialmente como tiokoles aparecen fundamentalmente en tres variantes . El tiokol líquido, el tiokol caucho y el tiokol látex (4). En este estudio se realizaron mezclas de tiokol caucho con resina FAM (1).

La resina FAM (1) tiene un comportamiento similar al de algunas resinas epoxídicas al tener una buena adhesividad, elevada resistencia a la tracción y compresión y una elevada rigidez.

El objetivo del siguiente trabajo es mostrar los resultados de un estudio exploratorio sobre la influencia que tiene la incorporación de polisulfuros en el comportamiento mecánico de uniones por adhesión de una resina furfural-

acetona modificada con grupos epoxídicos (FAM) del cual no existe referencia en la literatura.

*El trabajo se orientó a lograr mejoras en la adhesividad de la resina FAM sobre los sustratos metálicos con la adición de polisulfuros y explorar el comportamiento sobre un sustrato plástico de igual naturaleza en presencia de cargas estáticas.*

## 2. Estudio de la unión mediante adhesivo

En el diseño de una Unión Mediante Adhesivo (UMA) influyen diversos factores, en el caso de la unión de sustratos rígidos, metálicos o no, se distinguen tres aspectos de gran importancia. El primero es el comportamiento del polímero, su resistencia interna y su capacidad de transmisión de esfuerzos.(4)

Para la evaluación del primer aspecto se realizaron un grupo de ensayos sobre las mezclas entre los que sobresalen por su importancia los de resistencia a tracción y compresión.

En la continuación del estudio, que incluye la naturaleza del sustrato y la topografía de la superficie, se evaluaron tres sustratos metálicos y uno plástico, con dos tipos de tratamiento superficial.

### 3. Trabajo experimental

#### 3.1. Materiales y métodos

En la elaboración de las mezclas se emplearon la resina FAM sintetizada en el ICIDCA y Tiokol DA (Rusia). Se empleó el endurecedor HY-843 (CIBA-GEIGY).

Como materiales auxiliares se emplearon: Acetona grado técnico, solución detergente y hoja abrasiva de electrocorindón con tamaño de partícula de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

Se elaboraron las mezclas con tiokol caucho, añadiéndose 25 % de catalizador a cada una.

**Tabla 1.** Formulación de las mezclas.

Mezcla	FAM (% en peso)	Tiokol DA (% en peso)
M1	95	5
M2	90	10
M3	85	15
M4	80	20

En este estudio preliminar se le realizaron ensayos de tracción y compresión a las mezclas de resina y se realizaron ensayos de adhesividad a uniones sometidas a corte sobre distintos sustratos metálicos y sobre plástico.

#### 3.2. Ensayos

##### 3.2.1. Propiedades físico-mecánicas de las mezclas

Los ensayos de tracción se realizaron según se describe en la norma ISO/R 527:66(E), determinándose el valor de resistencia así como el módulo de elasticidad. Los ensayos de compresión se realizaron según la norma ISO 604:93(E).

La geometría de las muestras fue:

Para los ensayos de tracción (b x h x l) [mm]: 10x4x150

Para los ensayos de compresión (b x h x l) [mm]: 4x4x10

Un segundo aspecto se refiere al tipo de interacción del adhesivo con el sustrato o características de la interfase. Otro factor de interés es el referido a las proporciones de la unión desde el punto de vista geométrico, aspecto este que definirá el sistema de esfuerzos sobre la unión y la efectividad en la transmisión de la carga. Este último factor se mantuvo constante en este estudio con el objetivo de estudiar la influencia de los dos primeros.

Para la evaluación del primer aspecto se realizaron un grupo de ensayos sobre las mezclas entre los que sobresalen, por su importancia, los de resistencia a tracción y compresión.

En ambos casos se empleó una velocidad de 4.8 mm/min. para el desplazamiento de la cruceta.

##### 3.2.2. Ensayo de adhesividad

El ensayo de adhesividad se realizó con uniones a solape sometidas a corte por tracción (fig. 1), con un espesor de película de 0.2 mm, como se describe en la norma ISO 4587:95. Los sustratos escogidos se listan a continuación:

**Tabla 2.** Sustratos estudiados.

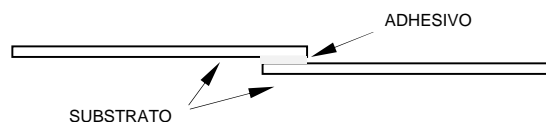
Substrato	Material
1	Acero de bajo carbono.
2	Latón. (Aleación Zn-Cu)
3	Aluminio.
4	FAM. (Laminados reforzados con fibra de vidrio).

La preparación de la superficie se realizó en dos etapas. La primera incluyó limpieza con solvente, desgrasado de la superficie con solución detergente y secado.

En la segunda etapa se preparó la superficie tal como se recomienda en la norma ISO 4588:95. El tratamiento consistió en un lijado hasta un nivel de rugosidad que se mantuvo estable para cada tipo de sustrato en específico (Tabla 2).

Los sustratos plásticos, laminados, se limpiaron y desgrasaron (9) pero no se les aplicó tratamiento con abrasivo.

El nivel de rugosidad se midió empleando un rugosímetro Hommel Tester Modelo T2D (Alemania).



**Fig. 1.** Muestra de unión a solape sometida a tracción.

Los ensayos de adhesividad se realizaron a las 48 horas, las muestras se climatizaron a una temperatura de 25 °C y humedad relativa entre 60 y 70 % durante 1 hora antes del ensayo. La velocidad empleada en la cruceta fue de 2.2 mm/min.

Tanto los ensayos de tracción - compresión como los de adhesividad se realizaron en la máquina universal de ensayos TIRAtest, Modelo 2300 (Alemania), empleando una celda de 10 kN.

El procesamiento estadístico de los datos se realizó empleando los sistemas STATGRAPHICS y STATISTICA.

### 4. Discusión de los resultados

Aunque se le aplicó el mismo tratamiento con abrasivo a todas las muestras metálicas, la rugosidad obtenida no fue la misma para todos los sustratos. En general se observa que no existe una gran dispersión en los datos. Se aplicó una prueba estadística para establecer la fuente de esta

diferencia. En la tabla 3 se observa que la rugosidad de los substratos 1 y 2 es similar en tanto que el 3 si presenta un valor algo mayor. En el substrato plástico no se aplicó abrasivo alguno buscando observar la interacción o reactividad de una superficie de resina FAM ya polimerizada con un adhesivo de similar naturaleza, las mezclas M1 a M4.

#### 4.1 Propiedades de las mezclas

Como se aprecia en el gráfico 1, a medida que aumenta el porcentaje de tiokol caucho, disminuye la resistencia a la tracción, siendo los valores menores que los de la resina

FAM. Para la resistencia a la compresión se obtiene un máximo con M3, disminuyendo después. Aun así los valores M1 y M4 son a su vez mayores que los de la FAM, (Gráfico 1).

**Tabla 3.** Prueba de rango múltiple para **Ras2** codificada por **sub**

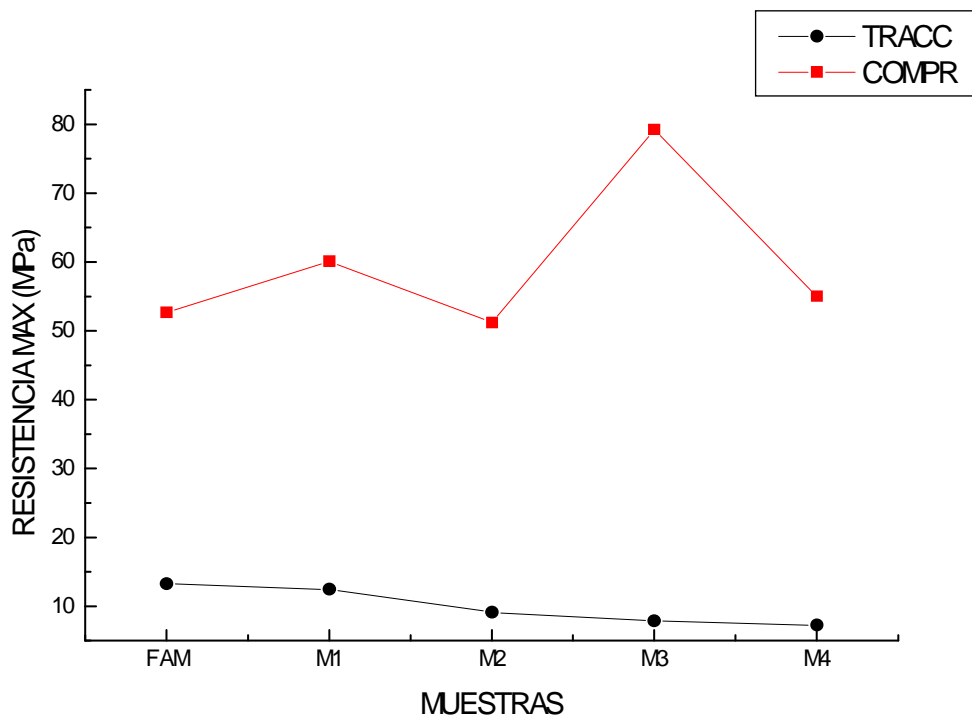
**Ras2:** Rugosidad.(Ra<sup>2</sup>) ISO 4207:97)

**sub:** Substrato.

Método: 95 Percent LSD

Nivel	n <sub>i</sub>	Promedio	Grupos Homogéneos
4	15	.0000000	X
1	15	.3866667	X
2	15	.3966667	X
3	15	1.0300000	X
contraste		diferencia +/-	limites
1 - 2		-0.01000	0.20529
1 - 3		-0.64333	0.20529 *
1 - 4		0.38667	0.20529 *
2 - 3		-0.63333	0.20529 *
2 - 4		0.39667	0.20529 *
3 - 4		1.03000	0.20529 *

\* indica una diferencia estadísticamente significativa.



**Fig. 1.** Variación de las propiedades mecánicas de las mezclas.

#### 4.2. Estudio de adhesividad

Se realizó la determinación de la adhesividad a todas las muestras en estudio, incluyendo las matriz FAM sobre cuatro substratos diferentes: acero [1], latón [2], aluminio [3] y plástico [4]. En la tabla 4 se presentan los resultados correspondientes a las muestras con tiokol caucho.

Realizamos un análisis de varianza múltiple (tablas 5 y 6) en el que incluimos la influencia conjunta de los factores muestra y tipo de sustrato. El mismo indicó una fuerte influencia de ambos factores en el comportamiento de la adhesividad.

#### *Influencia de la adición de polisulfuros.*

Del análisis del gráfico 2 y la tabla 5 se infiere que en el rango estudiado existe un aumento de la adhesividad. *pero la diferencia entre el comportamiento de la FAM y la muestra M3 no es significativa* no obstante el valor de la media para M3 es discretamente mayor.

La falla de la unión se produjo de modo mixto (interfase y adhesivo) hasta en un 40 % de las muestras presentando un mejor balance en los sustratos donde hubo mejor

adhesividad. El resto de las fallas ( 60 % ) se produjeron por la interfase.

#### *Comportamiento sobre cada uno de los sustratos.*

Del análisis de la tabla 6 donde se valora la influencia del factor tipo de sustrato, se evidencia que para todo el rango de mezclas estudiado el comportamiento sobre el sustrato 1 y 3 (Acero y Aluminio respectivamente) fue superior

En el caso del sustrato 4 se obtienen valores menores que los observados en los metálicos, (Gráfico 2) lo que nos indica una pobre reactividad de esa superficie con las mezclas e incluso con la resina FAM, lo que indica la necesidad de desarrollar rugosidad en este tipo de sustrato mientras no se disponga de otra vía para la activación de la superficie.

**Tabla 4:** Adhesividad de las mezclas de resina FAM con tiokol caucho.

Muestra	Sustrato	Adhesividad [MPa]	<i>s</i>	<i>cv</i>	E [MPa]	<i>s</i>	<i>cv</i>
FAM	1	8.74	0.82366	0.09428	968333	39126.	0.04041
FAM	2	7.02	0.27604	0.03932	310333	8576	0.02764
FAM	3	9.15	0.59008	0.06449	842333	111750	0.13267
FAM	4	4.90	0.63314	0.12921	238333	14884	0.06245
M1	1	7.72	1.29286	0.16754	643333	168831	0.26243
M1	2	6.55	0.60428	0.0923	328000	1632	0.00498
M1	3	7.80	0.19189	0.02459	439666	88545	0.20139
M1	4	1.84	0.15297	0.08314	182333	47443	0.2602
M2	1	9.18	1.40784	0.15342	897333	89904	0.10019
M2	2	6.75	0.65559	0.09712	278666	33369	0.11975
M2	3	9.65	0.2273	0.02355	749666	45492	0.06068
M2	4	1.79	0.0411	0.02292	249333	18856	0.07563
M3	1	9.32	0.33728	0.03618	677333	64546	0.09529
M3	2	9.82	0.27789	0.02831	328000	1632	0.00498
M3	3	10.98	0.46205	0.04207	513666	11440	0.02227
M3	4	2.25	0.32785	0.1455	162666	16759	0.10303
M4	1	10.36	0.34296	0.03311	177333	35490	0.20013
M4	2	8.53	0.18062	0.02117	85333	4496	0.0527
M4	3	6.60	0.15628	0.02369	256333	28639	0.11173
M4	4	1.47	0.23329	0.15834	166000	14352	0.08646

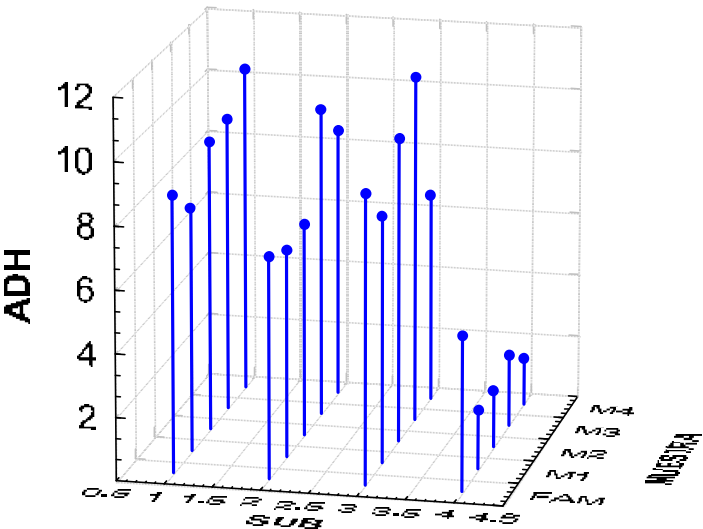


Fig. 2. Comportamiento de la adhesividad de las muestras FAM, M1, M2, M3 y M4 sobre los diferentes sustratos.

Tabla 5. Prueba de Rango Múltiple para **esf\_tg2** codificada por muestra

**esf\_tg2:** adhesividad al corte (ver texto)  
**muestra:**

Método: 95 Percent LSD			
Nivel	ni	MC Promedio	Grupos Homogéneos
M1	12	5.9766667	X
M4	12	6.7400000	XX
M2	12	6.8425000	XX
FAM	12	7.4516667	XX
M3	12	8.0941667	X

contraste	diferencia +/-	límites
FAM - M1	1.47500	1.03100 *
FAM - M2	0.60917	1.03100
FAM - M3	-0.64250	1.03100
FAM - M4	0.71167	1.03100
M1 - M2	-0.86583	1.03100
M1 - M3	-2.11750	1.03100 *
M1 - M4	-0.76333	1.03100
M2 - M3	-1.25167	1.03100 *
M2 - M4	0.10250	1.03100
M3 - M4	1.35417	1.03100 *

\* indica una diferencia estadísticamente significativa.

4.3. Módulo elástico

Este parámetro evalúa la rigidez del sistema adheriendo-adhesivo en su conjunto. No asociamos este dato con una propiedad intrínseca del polímero que se estudia ya que la UMA es un sistema complejo en el que se solapan varios efectos e incluye las características de la interfase. En adhesivos empleados para unión de partes estructurales es

Tabla 6. Prueba de rango múltiple para **esf\_tg2** codificada por sub.

**esf\_tg2:** adhesividad al corte (ver texto)  
**sub:** Substrato.

Método: 95 Percent LSD			
Nivel	ni	MC Promedio	Grupos Homogéneos
4	15	2.4520000	X
2	15	7.7333333	X
3	15	8.8366667	X
1	15	9.0620000	X

contraste	diferencia +/-	límites
1 - 2	1.32867	0.92215 *
1 - 3	0.22533	0.92215
1 - 4	6.61000	0.92215 *
2 - 3	-1.10333	0.92215 *
2 - 4	5.28133	0.92215 *
3 - 4	6.38467	0.92215 *

\* indica una diferencia estadísticamente significativa.

deseable una elevada rigidez . Aunque el módulo elástico no determina en el valor de la adhesividad, existe una tendencia a la fragilidad del polímero cuando este es muy rígido. En este estudio el criterio de selección primario fue la adhesividad. *Realizando una prueba estadística ( tabla 7 ) pudimos comprobar que en las mezclas que tuvieron mejor comportamiento de la adhesividad hubo un comportamiento favorable en la rigidez.* Las muestras M1 y M3 tuvieron un comportamiento superior al de las muestras de FAM. *En este estudio se evidencia que no existe diferencia en cuanto*

*a resistencia entre las muestras de resina FAM y las mezclas con tiokol pero de acuerdo al comportamiento elástico de las mezclas se espera un desempeño superior en cuanto a la resistencia al impacto y otras cargas dinámicas que se deben corroborar también mediante la experimentación.*

**Tabla 7.** Prueba de rango múltiple para E\_DTG codific. por muestra.

**E\_DTG:** Modulo elástico de la UMA sometida a cortante.

**muestra:**

Método: 95 Percent LSD

Nivel	ni	MC Promedio	Grupos Homogéneos
FAM	12	171250.00	X
M4	12	338416.67	X
M2	12	398333.33	X
M3	12	543750.00	X
M1	12	589833.33	X
<hr/>			
contraste		diferencia +/-	límites
FAM - M1		-418583.	112170. *
FAM - M2		-227083.	112170. *
FAM - M3		-372500.	112170. *
FAM - M4		-167167.	112170. *
M1 - M2		191500.	112170. *
M1 - M3		46083.3	112170.
M1 - M4		251417.	112170. *
M2 - M3		-145417.	112170. *
M2 - M4		59916.7	112170.
M3 - M4		205333.	112170. *

\* indica una diferencia estadísticamente significativa.

## 5. Conclusiones

Del estudio realizado mediante este grupo de parámetros estáticos podemos concluir que la incorporación de polisulfuros a la resina FAM no provoca un incremento significativo en la adhesividad aunque tiene una tendencia a aumentar.

Se produce una mejora notable en cuanto a la resistencia a la compresión. en la mayor parte de las muestras con polisulfuro.

La muestra M3 presentó un mejor comportamiento integralmente.

En general se obtuvo mejor adhesividad sobre acero y aluminio en ese orden.

La adhesión de estas mezclas a los sustratos de FAM fue limitada para el tipo de tratamiento aplicado.

## Bibliografía

- Gómez, A., Castillo, J., Padrón, A., Bermello, A., Cabrera, M. Patente cubana: “ Resinas furano-epoxídicas y su procedimiento de obtención”. Certificado No. 22355,6 Dic. ICIDCA (1994).
- Alvarez, A. Resinas derivadas del Furfural: Avances y Perspectivas. Subproductos derivados de la agroindustria azucarera. GEPLACEA. México 1988. pp 207-232.
- Mamatov, Y. et al. Morteros furánicos a base de resinas furfural acetona con distintas modificaciones, Betuni Zelezobeton No. 8 . 1974
- Houwink, R., Salomon, G. Adhesion and Adhesives. Vol. I. Elsevier Publishing Co. Amsterdam. 1965
- Norma ISO/R 527:66(E). Ensayo de tracción. Polímeros.
- Norma ISO 604:93(E). Ensayo de compresión. Polímeros.
- Norma ISO 4587:95(E). Adhesives- Determination of tensile lap-shear strength of rigid to rigid bonded assemblies.
- Norma ISO 4588:95(E). Adhesives-Guidelines for the surface preparation of metals.
- Norma ISO 13895:96(E). Adhesives- Guidelines for the surface preparation of plastics.
- Norma ISO 4287:97(E/F). Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters.

## Mechanical behaviour of epoxi-modified furan polymer blends with polysulfide for use as high strength adhesive. Static analysis

### Abstract

Modification of furan polymers with other ones having different behaviour has been an alternative to improve them developing specific properties. Blends of polysulfide in the rubbery form with epoxi-modified furan resin are studied based on static tests. It has been observed a small increase in adhesive strength and a higher elastic modulus. Four substrates commonly used in structural parts were evaluated.

**Key words:** Resin, polysulfide, high strength adhesive.