



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

“Estudio Monográfico de las Resinas  
Epoxi en Adhesivos”

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

HECTOR ALAMILLA FRANCO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis 1977  
ABO M-11  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROG \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



QUÍMICA

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE:            Prof. JULIO TERAN ZAVALAETA  
VOCAL:                    Prof. ANTONIO REYES CHUMACERO  
SECRETARIO:            Prof. FERNANDO ITURBE HERMANN  
1er. SUPLENTE:         Prof. ROLANDO BARRON RUIZ  
2do. SUPLENTE:         Profra. MARGARITA GONZALEZ TERAN

Sitio donde se desarrolla el tema:  
Biblioteca de la Facultad de Química  
Ciudad Universitaria

SUSTENTANTE:

HECTOR ALAMILLA FRANCO



ASESOR DEL TEMA:

QUIM. JULIO TERAN ZAVALAETA



A MIS PADRES HECTOR Y LUCRECIA

CON AMOR

A MIS HERMANOS RENE Y BEATRIZ

CON CARIÑO

Y A MI ADORADA ESPOSA

LUPITA

# I N D I C E

	Pag.
INTRODUCCION	1
I.- TEORIA DE LA JUNTA ADHESIVA	3
1.1.- Formación de la Junta Adhesiva	4
1.2.- Mojado	4
1.2.1.- Extendido	
1.2.2.- Mojado en términos de energía libre	
1.2.3.- Mojado en términos de parámetros de solubilidad	
1.3.- Teorías Adhesivas	8
1.3.1.- Factores básicos que contribuyen a la formación de la junta adhesiva	
1.3.1.1.- Adsorción Física	
1.3.1.2.- Energía superficial	
1.3.1.3.- Quimiadsorción	
1.3.2.- Factores que contribuyen a la formación de la junta	
1.3.2.1.- Húgosisdad	
1.3.2.2.- Teoría de la capa-límite-débil	
1.3.2.3.- Teoría de la Difusión	
1.3.2.4.- Otros factores	
1.4.- Curado	19
1.4.1.- Liberación del solvente	
1.4.2.- Enfriado de un fundido caliente	
1.4.3.- Curado por reacción química	
II.- FACTORES QUE MODIFICAN LA JUNTA ADHESIVA	20
2.1.- Desorción del adhesivo por el agua	23
2.2.- Esfuerzos internos en la interfase	25
2.2.1.- Discontinuidad de fase	
2.2.2.- Dilatación	
2.3.- Tratamiento superficial	27
2.4.- Diseño de uniones adhesivas	31
2.5.- Aplicación del adhesivo	38
2.5.1.- Inmersión	
2.5.2.- Aspersión	
2.5.3.- Brocha	
2.5.4.- Rodillos	
2.5.5.- Barril Rotativo	
III.- ADHESIVOS DE RESINAS EPOXI	41
3.1.- Generalidades	42
3.2.- Adhesivos epoxi tipo bisfenol A	46

- 3.2.1.- Obtención
  - 3.2.1.1.- Bisfenol A
  - 3.2.1.2.- Epiclorhidrina
  - 3.2.1.3.- Preparación de la resina
- 3.2.2.- Agentes curantes
  - 3.2.2.1.- Poliaminas ✓
  - 3.2.2.2.- Anhídridos de ácidos ✓
  - 3.2.2.3.- Resinas fenólicas ✓
  - 3.2.2.4.- Agentes de curado diversos ✓
- 3.2.3.- Cargas
- 3.2.4.- Flexibilizantes y Plastizantes
- 3.2.5.- Diluyentes
- 3.2.6.- Adhesivos epoxi modificados con otras resinas
  - 3.2.6.1.- Epoxi-polisulfuro
  - 3.2.6.2.- Epoxi-fenólicos
  - 3.2.6.3.- Epoxi-poliamidas
  - 3.2.6.4.- Epoxi-nylon
- 3.3.- Adhesivos epoxi distintos de los tipo bisfenol A 65
  - 3.3.1.- Eteres glicidílicos
  - 3.3.2.- Glicidilaminas
  - 3.3.3.- Eteres epoxialquílicos
  - 3.3.4.- Compuestos elefínicos epoxidados

#### IV.- PRUEBAS ADHESIVAS

- 4.1.- Introducción 71
- 4.2.- Pruebas en el Adhesivo 72
  - 4.2.1.- Viscosidad 72
  - 4.2.2.- Tiempo de gelificación
  - 4.2.3.- Pegajosidad
  - 4.2.4.- Contenido en sólidos (Pérdida en peso)
  - 4.2.5.- Contenido en volátiles
  - 4.2.6.- Penetración (mojado)
  - 4.2.7.- Velocidad de curado
  - 4.2.8.- Dureza
  - 4.2.9.- Determinación del pH
  - 4.2.10.- Estabilidad al hielo/deshielo
  - 4.2.11.- Contenido epoxi
- 4.3.- Pruebas en la Junta Adhesiva 77
  - 4.3.1.- Prueba de tensión
  - 4.3.2.- Prueba de los esfuerzos cortantes
  - 4.3.3.- Prueba de exfoliación (Pelado)
  - 4.3.4.- Prueba de impacto
  - 4.3.5.- Prueba de Despegue
  - 4.3.6.- Prueba de fatiga

	Pag.
V.- APLICACIONES DE LOS ADHESIVOS EPOXI	90
5.1.- Introducción	91
5.2.- Metales	91
5.2.1.- Aluminio y sus aleaciones	
5.2.1.1.- Tratamiento superficial	
5.2.1.2.- Diseño de la junta	
5.2.1.3.- Adhesivos epoxi uniendo aluminio	
5.2.2.- Acero	
5.2.2.1.- Tratamiento superficial	
5.2.2.2.- Diseño de la junta	
5.2.2.3.- Adhesivos epoxi uniendo acero	
5.2.3.- Plomo	
5.2.3.1.- Tratamiento superficial	
5.2.3.2.- Diseño de la junta	
5.2.3.3.- Adhesivos epoxi uniendo plomo	
5.2.4.- Magnesio	
5.2.4.1.- Tratamiento superficial	
5.2.4.2.- Diseño de la junta	
5.2.4.3.- Adhesivos epoxi uniendo magnesio	
5.2.5.- Berilio	
5.2.5.1.- Tratamiento superficial	
5.2.5.2.- Adhesivos epoxi uniendo berilio	
5.3.- Plásticos: Polietileno	116
5.3.1.- Tratamiento superficial	
5.3.2.- Adhesivos epoxi uniendo polietileno	
5.4.- Elastómeros	118
5.4.1.- Tratamiento superficial	
5.4.2.- Adhesivos epoxi uniendo elastómeros	
5.5.- Madera	119
 CONCLUSION	 121
REFERENCIAS	
BIBLIOGRAFIA	

## I N T R O D U C C I O N

Los adhesivos, en general, desempeñan un papel importante en la tecnología moderna por su amplia variedad de aplicaciones: tanto en un simple juguete como en transportes espaciales.

Dentro de éste extenso campo, los adhesivos epoxi tuvieron una refulgencia incipiente a partir de los primeros años de la década de los 50, por su gran capacidad adhesiva que nos brindan así como también por su sencillez al usarse. Prueba de ello, es el incesante incremento que año tras año han tenido en su consumo.

En los primeros dos capítulos de esta monografía, estudiaremos las diversas teorías que tratan de explicar el fenómeno de la adhesividad así como también una serie de factores que modifican la resistencia de la junta adhesiva, temas que se revisten de capital importancia en la formación de enlaces de alta calidad. Continuaremos en el estudio de los adhesivos de resinas epoxi, el quid de esta monografía, en que expondremos como se formula el adhesivo, para que sirva cada ingrediente y que propiedades adhesivas se ven favorecidas con el uso de un determinado ingrediente. Después, revisaremos las técnicas existentes para determinar la calidad de una junta adhesiva. Y por último las aplicaciones de los adhesivos de resinas epoxi, donde nos limitaremos únicamente a ubicar comparativamente la posición de éstos adhesivos al unir ciertos sustratos ya que las condiciones a las que están sometidas las juntas adhesivas dependen del tipo de servicio que están efectuando. Ca

be aclarar que éstos temas serán tratados sin entrar en muchos detalles, más bien debido a la falta de espacio que a la negligencia, pero cuidando celosamente el suministrar el o las referencias pertinentes en las cuales poder profundizar en el tema correspondiente.

Nuestro principal objetivo es que la persona que comienza a incursionar en ésta ciencia pueda tener ciertas bases en que fundamentarse, ayudándolo así, a tomar decisiones que lo conduzcan a la formación, lo mejor posible, de una junta adhesiva a base de resina epoxi.

I.- TEORIA DE LA JUNTA ADHESIVA.

### 1.1.- Formación de la junta adhesiva.

Generalmente hablando, toda junta adhesiva se forma en el siguiente orden: (1) un líquido adhesivo (2) íntimamente en contacto con las superficies que van a ser unidas (3) forma un sólido fuerte que (4) une a las superficies. Cada uno de los anteriores eventos se tratarán brevemente a continuación, dejando exclusivamente lo referente a "un líquido adhesivo" -- por describirse en el capítulo III (Adhesivos de resinas epoxi).

### 1.2.- Mojado.

El factor más importante que influye en la adhesión es la capacidad del adhesivo para mojar la superficie del sólido adherente, el cual debe de extenderse sobre la superficie sólida y formar una capa delgada y uniforme. Para mojar una superficie sólida lisa, el adhesivo líquido debe de producir un ángulo de contacto pequeño con la superficie sólida. El ángulo de contacto, es el ángulo formado entre la gota del adhesivo y la superficie sólida sobre la cual se encuentra (ver fig. 1.1).

#### 1.2.1.- Extendido.

Siempre y cuando el sustrato esté libre de contaminación, verdaderamente liso y plano, y que en el momento de la aplicación el adhesivo tenga una viscosidad baja, se puede poner una gota del adhesivo sobre el sustrato y en corto tiempo la orilla de la gota formará un ángulo de equilibrio después de que las fuerzas de la superficie, en la orilla de la gota, estén balanceadas. Estas fuerzas de la superficie, medidas en-

dinas/cm, son idéntica numérica y dimensionalmente a las energías libres de las mismas superficies, expresadas en erg/cm<sup>2</sup>.

El trabajo de adhesión entre dos líquidos inmiscibles es igual al trabajo necesario para separar la interfase líquido-líquido y formar dos interfases líquido-aire, y está dado por la ecuación de Dupré:

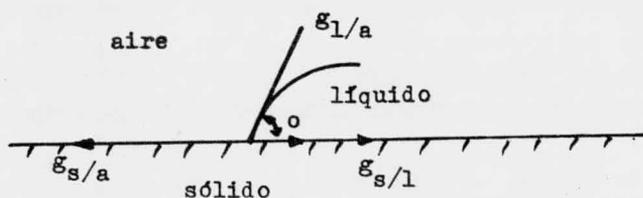
$$W_a = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad \dots\dots\dots ec.(1)$$

La ecuación de Dupré también puede definir la disminución de energía libre, cuando dos superficies, sólido y líquido, forman la interfase S-L. El trabajo de adherencia,  $W_{s/l}$ , se determina en éste caso por la relación:

$$W_{s/l} = \gamma_{s/a} + \gamma_{l/a} - \gamma_{s/l} \quad \dots\dots\dots ec.(2)$$

Donde  $\gamma_{s/a}$  representa la energía libre superficial del sólido en equilibrio con el aire. Las ecuaciones anteriores no son útiles para determinar  $\gamma_{s/a}$  ó  $W_{s/l}$ , que son extremadamente difíciles de medir. Sin embargo, el trabajo de adherencia puede estimarse a partir de la observación del ángulo de contacto "o", en líquidos que mojen incompletamente la superficie del sólido. Esto es, si se coloca una gota de líquido sobre una superficie sólida plana, ésta podrá extenderse sobre la superficie o, lo que es más probable, permanecer como tal formando un ángulo de contacto definido con la superficie sólida:

Fig.1.1



Suponiendo que las distintas fuerzas superficiales puedan representarse por las tensiones que actúan sobre la gota, se obtiene, igualando las componentes horizontales de éstas tensiones, la expresión:

$$g_{s/a} = g_{s/l} + g_{l/a} \cos \theta \quad \dots\dots\dots \text{ec.}(3)$$

que combinándola con la forma apropiada de la ecuación de Dupré, ec.(2), se obtiene:

$$W_{s/l} = g_{l/a} (1 + \cos \theta) \quad \dots\dots\dots \text{ec.}(4)$$

que se conoce como ecuación de Young (Ref.4). Según ésta ecuación, la (4), se obtiene un ángulo de contacto cero cuando las fuerzas de atracción entre el líquido y el sólido son iguales o mayores que las que hay dentro del líquido; y el ángulo de contacto tomará un valor determinado, cuando la cohesión del líquido es mayor que la adhesión al sólido.

Se favorece el extendido del adhesivo y el ángulo de contacto es bajo cuando (1) el sustrato está libre de contaminación y posee una alta energía superficial (alto  $g_{s/a}$ ); (2) que el adhesivo tenga una verdadera afinidad por el sustrato (bajo  $g_{s/l}$ ) y (3) que la tensión superficial del adhesivo,  $g_{l/a}$ , sea baja.

El conocimiento del extendido no tiene valor para determinar la resistencia de la unión. Desde éste punto de vista la humectación completa no es una condición necesaria para que exista buena adherencia. El estudio de los equilibrios de humectación no da lugar a una información específica sobre la resistencia de unión de los adhesivos líquidos, y menos aún en el caso de los adhesivos curados.

En tanto que el cálculo del equilibrio indica que la humectación absoluta o completa ( $\theta = 0^\circ$ ) no es una condición necesaria para una unión adecuada, las consideraciones prácticas hacen que sea muy deseable un ángulo de contacto pequeño; su importancia depende entre otras cosas, de las propiedades reológicas del adhesivo y de la unión realizada.

### 1.2.2.- Mojado en términos de energía libre.

La adhesión entre el adhesivo y el sustrato debe ser más fuerte que la cohesión del mismo adhesivo curado. Si el enlace entre el adhesivo y el sustrato es lo bastante fuerte, habrá una disminución en la energía libre como resultado de la combinación:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots ec.(5)$$

donde

F.- calor de mezcla

$\Delta H$ .- cambio de la energía libre

$\Delta S$ .- cambio de la entropía.

Cuando se mezclan dos materiales, S aumenta. Los materiales tenderán a combinarse siempre que el calor de mezcla ( $\Delta F$ ) no sea demasiado alto. Aumentando la temperatura (T) se hace la entropía más negativa, ayudando en ésta forma al mezclado.

Si  $\Delta H$  es igual a cero como resultado de enlaces de hidrógeno, u otras combinaciones químicas entre adherente y adhesivo, entonces el mojado es efectivo.

Para muchas sustancias no-polares y dipolos moderados,  $\Delta H = 0$ , ésto es,  $\Delta F$  aumentará sólo si  $\Delta H$  no es demasiado alto.

### 1.2.3.- Mojado en términos de parámetros de solubilidad (Z).

Está relacionado con la presión interna o densidad - de energía cohesiva, (Ref.5):

$$Z = (E/V)^{0.5} \dots\dots\dots \text{ec.}(6)$$

donde

E.- energía de vaporización

V.- volumen molar.

Entre más grande sea la diferencia entre los parámetros de solubilidad (Z) de dos materiales, más grande será el calor de mezclado:

$$H = V (Z_1 - Z_2)^2 f_1 f_2 \dots\dots\dots \text{ec.}(7)$$

donde

V.- volumen total

f.- fracción de volúmenes.

Es decir, el mojado es más probable que ocurra cuando el adhesivo y el adherente tengan parámetros de solubilidad muy parecidas.

En la tabla 1.1 se listan algunos polímeros y sus parámetros de solubilidad, además, se clasifican sus módulos. -- Los módulos bajos indican libertad de rotación a escala molecular, que permite al adhesivo conformarse con el adherente.

### 1.3.- Teorías adhesivas.

Las teorías de adhesión han tenido muy poca influencia en el desarrollo de los adhesivos, por la falta de acuerdo y de entendimiento. En otras palabras: el desarrollo de los adhesivos ha sido empíricos. Las teorías de adhesión son relati-

TABLA 1.1.- PARAMETROS DE SOLUBILIDAD Y MODULO DE HULES Y RESINAS

	Parámetro de solubilidad	Módulo a la tempe- ratura del cuarto. (Para termoestable después de curado)
Politetrafluoroetileno	6.2	Medio
Polidimetil Silicón	7.3	Medio
Hule Butilo	7.7	Bajo
Polietileno	7.9	Bajo
Hule Natural	7.9-8.3	Bajo
Estireno-Butadieno	8.1-8.5	Bajo
Polisobutileno	8.0	Bajo
Poliestireno	8.6-9.7	Alto
Hule Polisulfuro (Tiokol)	9.0-9.4	Bajo
Epiclorhidrina-Óxido de etileno	9.1	Bajo
Neopreno	9.2	Bajo
Butadieno-Acrilonitrilo	9.2-9.6	Bajo
Acetato de Poliivinilo	9.4	Bajo Medio
Epiclorhidrina	9.4	Bajo
Polimetil Metacrilato	9.0-9.5	Alto
Cloruro de Poliivinilo	9.5-9.7	Medio Alto
Resinas Amino	9.6-10.1	Alto
Resinas epoxi	9.7-10.9	Medio Alto
Etil Celulosa	10.3	Medio Alto
Acetato del Cloruro de Poliivinilo	10.4	Medio
Poliglicol Tereftalato	10.7	Alto
Acetato de Celulosa	10.9	Medio Alto
Nitrato de Celulosa	10.6-11.5	Medio
Fendlicos	11.5	Alto
Cloruro de Poliivinilideno (saran)	12.2	Medio Alto
Nylon	12.7-13.6	Medio Alto
Poliacrilonitrilo	15.4	Medio Alto

vamente pocas, pero esto no implica que se llegue a un entendimiento fácil. Muchas veces el desacuerdo ha sido más la regla que la excepción. Una de las razones de ésta discrepancia es - que los que proponen una teoría en particular tratan de explicar toda adhesión en base de un sólo concepto más que admitir un cierto grado de verdad en cada teoría. Las teorías adhesivas las enfocaremos desde éste punto de vista.

Las fuerzas responsables del fenómeno de adherencia han sido atribuidas a: enlaces químicos, a la adherencia mecánica, a la adsorción física y química, a fuerzas electrostáticas de atracción inherentes en toda materia, y a combinaciones de varias de éstas teorías. En las siguientes páginas estudiaremos brevemente los fundamentos de éstas teorías, a las cuales las hemos dividido en dos grandes grupos: en el primer grupo quedarán los factores básicos en la formación de la junta adhesiva, y en el segundo grupo, los factores que contribuyen a la formación de la junta adhesiva, siendo éstas últimas favorables o desfavorables a la resistencia de la unión.

### 1.3.1.- Factores básicos que contribuyen a la formación de la junta adhesiva.

Entre los factores básicos que contribuyen a la formación de la junta adhesiva tenemos la Adsorción Física, la Quimiadsorción y la energía superficial.

#### 1.3.1.1.- Adsorción Física.

Las fuerzas de atracción debidas a la adsorción física son llamadas fuerzas secundarias o de Van der Waals. Estas incluyen aquellas moléculas con dipolos permanentes descritas por Keeson (Ref.6), dipolos inducidos por dipolos permanentes en las moléculas adyacentes, conocidas como fuerzas de Debye (Ref.7), y finalmente las fuerzas de Dispersión de London (Ref. 8) que están presentes en cualquier molécula. Las fuerzas de dispersión son dipolos producidos por el movimiento de los electrones dentro de la molécula y son independientes de la polaridad de las moléculas. Estas fuerzas son suficientes para -

producir enlaces más fuertes que la fuerza cohesiva de muchos materiales utilizados como adhesivos. Eley estima que el valor teórico de la fuerza necesaria para arrancar una molécula de la superficie es aproximadamente de 4 000 Kg/cm<sup>2</sup> (Ref.9). Otros valores más altos han sido calculados (Ref.10). Las fuerzas de dispersión son consideradas las de mayor fuerza atractiva, aún en la presencia de grupos polares (Ref.11,12).

### 1.3.1.2.- Energía superficial.

Esta teoría supone que la ruptura de una junta adhesiva se efectúa a lo largo de la interfase (Ref.15).

Fundamentalmente considera el cambio de energía que sufre la junta adhesiva antes y después de realizarse la ruptura de la misma. Si tenemos que  $q_{12}$  es la energía superficial de la junta adhesiva y que  $q_1$  y  $q_2$  son las energías superficiales de la interfase adherente-aire y adhesivo-aire, por supuesto formada después de la ruptura, tenemos que el cambio de energía libre superficial ( $W$ ) del sistema es:

$$W = q_1 - q_2 - q_{12} \quad \dots\dots\dots ec.(8)$$

El trabajo efectuado en romper la junta adhesiva se supone que es igual a la ecuación anterior, pero es muy difícil de corroborar porque ninguno de los valores,  $q_1$ ,  $q_2$  y  $q_{12}$ , son medibles.

Sin embargo, se cree, que la ec.(8) tiene un valor entre 100 y 1000 erg/cm<sup>2</sup>. Un valor cercano al límite inferior se obtiene cuando se introduce la hipótesis de que la energía libre superficial del adhesivo ( $q_2$ ) es igual a la tensión superficial del mismo ( $g_2$ ), dando como resultado la ecuación de Young (secc. 1.2.1).

En adhesión, la regla de las energías superficiales para que un líquido moje y se extienda sobre una superficie sólida, es que la tensión superficial ( $g_s$ ) del sólido debe de ser mayor que la tensión superficial ( $g_1$ ) del adhesivo:

$$g_s > g_1$$

Esta condición es fácilmente conocida en el caso de sólidos polares como son los metales, óxidos metálicos y sales metálicas que tienen una energía libre superficial entre 100 y 300 erg/cm<sup>2</sup> (Ref.16). Los líquidos orgánicos y el agua tienen una tensión superficial de menos de 100 erg/cm<sup>2</sup>, estando incluidos dentro de los líquidos orgánicos las resinas termoplásticas fundidas, como el polietileno y otros adhesivos termoplásticos, que pueden formar buena unión con sólidos polares (Ref. 16). En la tabla 1-3 se anotan algunas energías superficiales en forma relativa.

TABLA 1-3.- Energía superficial relativa de algunos materiales

MATERIAL	ENERGIA SUPERFICIAL
Oxidos metálicos .....	Muy alto
Dacron .....	
Acrílicos .....	
Cloruro de polivinilo .....	
Polietileno .....	
Silicón .....	
Teflón .....	Muy bajo

En el caso de adhesivos que unirán materiales a base de resinas sintéticas, se sigue el mismo criterio ( $g_s > g_1$ ), es decir, el polietileno deberá utilizarse fundido como adhesivo para que moje superficies que tengan mayor energía superficial

que el mismo polietileno, como en el caso de los sustratos a base de resinas epoxi curadas (Ref.17). La situación inversa: se necesita un tratamiento superficial, como es la oxidación, a la superficie sólida del polietileno para aumentar su contenido energético y así poder ser mojado por un adhesivo epoxi.

A pesar de que el criterio de las superficies energéticas explican la habilidad del mojado y extendido sobre el adherente, esto no implica que la adsorción y adhesión resulten. Las resinas de silicón llenan todos los requisitos energéticos pero dan una adhesión insignificante a menos que sean utilizados con reforzantes (primers). Ver tabla 1-3

#### 1.3.1.3.- Quimiadsorción.

Admite la formación de enlaces primarios complejos - muy rígidos. Dichos enlaces son más fuertes y más direccionales que los de Van der Waals, aumentando la resistencia mecánica del área unida. Por supuesto, puede darse el caso de que se produzcan cambios químicos en la interfase, pero éste hecho en sí mismo no prueba que haya alguna contribución positiva a la resistencia mecánica de la unión. Si se admite que el puente de hidrógeno es un efecto de tipo químico, podría considerarse un ejemplo de ésta teoría. De lo contrario, la prueba es circunstancial, a menos que ya se hayan realizados experimentos adecuados y definitivos para sostener ésta teoría.

A pesar de esto, existen ciertos indicios de la presencia de enlaces químicos basados en la contradicción que presenta tanto la teoría de la Capa-Límite-Débil (estudiada más adelante en la secc. 1.3.2.2) y la teoría de la Energía Superfi

cial, en el caso de los reforzantes (primers) de la adhesión.- En los silicones, que no se adhieren a superficies polares o de alto contenido energético sin el uso de algún reforzante, - la presencia de trazas de silicón en la superficie sólida del silicón curado bien podría ser la razón que justificara la falta de adhesión. Sin embargo, el uso de un reforzante vence la presencia de cualquier capa límite débil en potencia y produce uniones durables, como se ve en la tabla 1-2. Este hecho implica la presencia de otras fuerzas atractivas, es decir, Quimiadsorción.

TABLA 1-2.- Efecto de un reforzante (A) en la prueba de pelado en T, utilizando un adhesivo a base de silicón-hu\_ le (B). Sustrato: aluminio

TRAT.SUPERFICIAL	EXPOSICIÓN	PELADO EN T (Kg/cm <sup>2</sup> )	TIPO FALLA
Acido, sin reforzante	ninguna	despreciable	adhesiva
Acido, con reforzante	ninguna	5.27	100% Coh.
Acido, con reforzante	20 días con humedad (C)	4.71	100% Coh.
Acido, con reforzante	24 hrs. a 500°F	4.50	100% Coh.
Acido, con reforzante	24 hrs. a 600°F	4.50 (D)	100% Coh.

(A) Dow Corning Primer A 4094

(B) Dow Corning RTV 93-067, curado 24 hrs. a 160°F

(C) Humedad relativa mayor de 90% con ciclos de temperatura de 89°F, 24 hrs. - 149°F, 24 hrs.

(D) Promedio de cuatro valores; los demas son de cinco.

[Otro ejemplo, de importancia práctica, que parece -- ser que está regido por la Quimiadsorción es la unión de los hilos de cobre a los polímeros] (Ref.13). Se comienza produciendo una capa reactiva de óxido cúprico sobre la aleación de cobre, la cual oxida al polímero, quedando firmemente unido a la

superficie de la película de óxido. Aunque en trabajos recientes (Ref.14) se ha dudado del mecanismo anterior, proponiéndose que la base del proceso de unión al hilo se debe más bien a la formación de un óxido de cobre dúctil, que a la oxidación del polímero.

### 1.3.2.- Factores que contribuyen a la formación de la junta.

Algunos de los factores que aquí consideramos como contribuyentes a la formación de la junta, entre los que se cuentan a la rugosidad, a la capa límite débil, a la difusión, a la energía mecánica, al calor y a la presión, son considerados por otros como básicos.

#### 1.3.2.1.- Rugosidad (Ref.1).

Bikerman (Ref.18) establece que la adhesión es debida a la rugosidad inherente a todas las superficies. Las fuerzas moleculares de atracción ocasionan que un adhesivo moje y se extienda en una superficie, pero Bikerman establece que una vez que éstas han sido alcanzadas, el aparejamiento mecánico entre el adhesivo y la rugosidad inherente del sustrato es más que suficiente para mantener la fuerza de la unión.

Si hubiese un perfecto acoplamiento entre el adhesivo y el adherente, la versión mecánica de la adhesión podría, quizás, ser aceptada. Sin embargo, la rugosidad superficial -- tiene factores limitantes como son las burbujas de gas atrapadas (Ref.19) y moléculas imperfectas (Ref.20). Bascom (Ref.21) contabilizó de  $10^6$  a  $10^8$  microespacios/cm<sup>2</sup> en una resina epoxi reforzada. Puesto que no es factible de preparar un enlace en el vacío, la rugosidad se hace indeseable, ya que ello implica

vacíos inherentes que originan un mojado incompleto. Por otra parte, la rugosidad superficial implica una mayor área de contacto en que las fuerzas de Van der Waals pueden operar. Esto se consideraría como un factor benéfico a la resistencia de la unión, como se demuestra en la tabla 1-4 de la Ref.22, en que un aumento en la rugosidad aumenta la fuerza del pelado.

TABLA 1-4.- Efecto de la rugosidad en la superficie del níquel en la prueba del pelado.

Rugosidad, micras	Fuerza del Pelado, gramos
4.25	90
5.00	90
6.25	105
11.25	135
15.00	180
19.25	250

ancho de la unión 15.875 mm

### 1.3.2.2.- Teoría de la Capa-Límite-Débil.

El fundamento básico de esta teoría, es que la separación interfacial (falla adhesiva) prácticamente nunca ocurre, como lo hace evidente la experiencia (Ref.15).

Cuando se realizó una serie de pruebas con el fin de detectar contaminaciones posibles en el adherente o en el adhesivo después de la ruptura (Ref.23,24), se comenzó a sospechar de la existencia de las capas límites débiles, ya que se encontró que en mucho de los casos la ruptura se continuaba muy cercana al adherente; este tipo de ruptura se creía que era la "falla adhesiva". En realidad, la separación muy cercana a los límites de una fase se deben, o porque la concentración de es-

fuerzos allí es particularmente alta, o porque una capa límite débil está presente.

Esta teoría fué descrita primero por Bikerman (Ref.-25) y más tarde por Schonhorn (Ref.26), y establece que la poca adhesividad o falla de una junta adhesiva es debido a la -- presencia de fracciones líquidas de bajo peso molecular o posiblemente a fracciones líquidas no polimerizadas que están presentes en la interfase adherente-adhesivo.

Tres fases están presentes durante la formación de una junta adhesiva común, dando siete clases de capas límites débiles, originándose respectivamente: 1.- del aire, 2.- del adhesivo, 3.- del adherente, 4.- del aire y adhesivo, 5.- del aire y adherente, 6.- del adherente y adhesivo, y 7.- del aire, adhesivo y adherente conjuntamente.

De cada una de las siete clases son conocidos ejemplos, mencionaremos tan sólo dos. Cuando el adhesivo líquido no moja la superficie del adherente, el aire queda atrapado en los valles de la superficie sólida y constituye una zona de debilidad. Cuando el adhesivo contiene impurezas solubles en el estado líquido, pero insolubles en el adhesivo solidificado, las impurezas pueden permanecer en su fase (líquido o gas) durante la solidificación, originando ésta fase entre el adherente y el seno del adhesivo, una capa límite débil. Esta es la razón por la cual el polietileno comercial no pega (Ref.27), y cuando se eliminan esas impurezas, el polietileno se hace adherible; y cuando la contaminación (como el ácido oléico) se agrega al polietileno adherible, la mezcla no se pega a algo.

Sin embargo, ésta teoría no explica el porque de que el teflón, que solo tiene 0.5% de pérdida en peso a 423°C, sea un adherente difícil de unir. Además ésta teoría también falla con los adhesivos que contienen fracciones líquidas tales como los silicones, con 5% de volátiles (Ref.29), y los selladores de polisulfuro, con 10% de volátiles y plastizante, que pueden formar uniones bastante durables.

### 1.3.2.3.- Teoría de la Difusión.

Propuesta por Voyutskii (Ref.30) y sus colaboradores.

Establece que la resistencia de la unión viene determinada (en los polímeros) por la difusión de moléculas orgánicas a través de la interfase. Esto supone que los materiales orgánicos utilizados como adhesivos deberían de ser compatibles, en términos de difusión y miscibilidad, con muchos adherentes orgánicos. Esta suposición es completamente equivocada, a como queda demostrada por los recientes estudios sobre la miscibilidad de varios hules entre sí, realizadas por Gardiner (Ref.31)

### 1.3.2.4.- Otros factores. —

1).- Energía Mecánica.— Si suponemos que el trabajo mecánico utilizado en aplicar el adhesivo sobre la superficie del sustrato podría desplazar cualquier contaminante que se encontrara, entonces habría que considerar a éste tipo de energía como un factor importante. Al respecto (Ref.32), se han corrido una serie de experimentos tratando de correlacionar la resistencia de la junta con la energía mecánica gastada en aplicar el adhesivo sobre la superficie del adherente. Los resultados indican que cuando el adhesivo se talló el suficiente tiempo sobre el-

sustrato, las muestras fallaron en altos valores de esfuerzos con mayor frecuencia.

ii).-(Calor y Presión.- El calor aumenta la habilidad del adhesivo a absorberse, disolverse, dispersarse, o desorber impurezas, y a disminuir la viscosidad del adhesivo mejorando la capacidad del mojado y así ser adsorbido en el adherente. También aumenta la velocidad de reacción, de las posibles reacciones químicas en el adhesivo o entre el reforzante y el sustrato. La presión, junto con el calor, ayudan al mojado y extendido de adhesivos muy viscosos en forma de pastas.

#### 1.4.- Curado.

Los adhesivos se deben de aplicar al sustrato en una forma líquida de preferencia, para que mojen completamente la superficie y no dejen vacíos, aún siendo la superficie muy áspera. En consecuencia, el adhesivo debe de tener una viscosidad baja al ser aplicado.

Sin embargo, para que el adhesivo desarrolle una fuerza de cohesión alta, éste debe de ser curado, es decir, convertirse en una fuerte película sólida.

La transición de líquido a sólido puede llevarse a cabo por uno, o combinación, de los siguientes tres mecanismos:

##### 1.4.1.- Liberación del solvente.

Los látices contienen al adhesivo junto con una mezcla de agua o solventes orgánicos. Estos líquidos tienen la función de bajar la viscosidad lo suficiente como para alcanzar un buen mojado del sustrato, pero una vez que se ha logra-

do ésto, deben de ser desalojados. Los sustratos porosos, como el papel, admiten que éstos líquidos se salgan de la interfase adherente-adhesivo, pero si ambos sustratos son impermeables es necesario evaporar el agua o el solvente antes de unir los dos materiales, por lo que retardan la producción.

#### 1.4.2.- Enfriado de un fundido caliente.

En éste tipo de sistema un adhesivo polimérico fundido se enfría por debajo de su punto de fusión para formar un sólido. El calentamiento debe de dar por resultado una alta fluidez, suficiente, como para lograr un exitoso mojado.

#### 1.4.3.- Curado por reacción química.

Este sistema ha alcanzado el más rápido progreso tecnológico. Todas las resinas termoestables caen dentro de ésta categoría. La resina es aplicada en forma de monómero, o semipolimerizado, para formar posteriormente una red tridimensional durante el curado. El proceso, típico de los adhesivos epoxi, para la formación de la estructura tridimensional necesita que las moléculas reaccionen entre sí por el uso, o de un agente curante, o de un catalizador. Los agentes curantes pasan a formar parte de la estructura, a diferencia de los catalizadores que no forman parte significativa de la película adhesiva final, como se muestra en la figura.

Fig. 1-2.

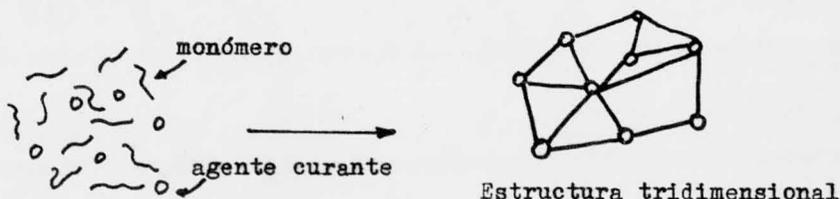
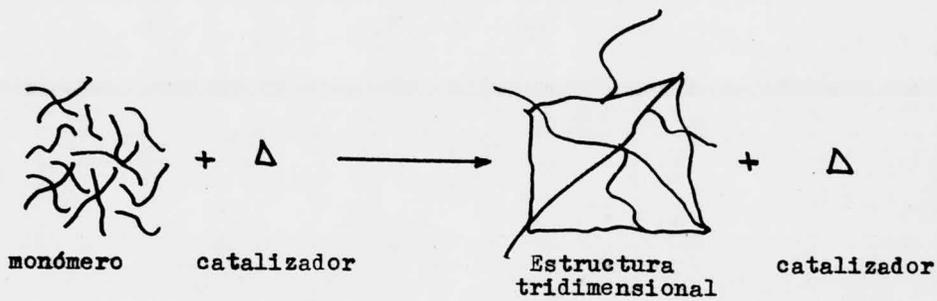


Fig. 1-2 (cont.)



## II.- FACTORES QUE MODIFICAN LA JUNTA ADHESIVA

## 2.1.- Desorción del adhesivo por el agua.

Es de gran importancia el entender el mecanismo de desorción del adhesivo por el agua, ya que cuando se llega a comprender, es posible anticipársele.

Se comenzó a sospechar de una posible desorción del adhesivo cuando se hacía un estudio acerca de la forma en que dos adhesivos estructurales fallaban. Estos dos adhesivos, uno del tipo hule nitrilo-fenólico muy conocido por su durabilidad y resistencia al agua y el otro del tipo epoxi-nylon muy sensible al agua, se utilizaron en empalmar y pegar muestras de aluminio. Los especímenes así preparados se sometieron, unos, a una alta humedad, y otros, a una inmersión continua en agua durante dos años.

La unión a base de hule nitrilo-fenólico exhibió en todas las muestras falla cohesiva en el adhesivo, con tensiones del orden de  $162 \text{ Kg/cm}^2$ . En cambio la unión a base de epoxi-nylon varió desde una falla cohesiva hasta falla adhesiva en los primeros dos meses de la prueba. La tensión decayó de cerca de  $77 \text{ Kg/cm}^2$  para aquellos especímenes expuestos a una continua humedad, hasta  $8.5 \text{ Kg/cm}^2$  en aquellas muestras sumergidas continuamente en agua. La apariencia del aluminio en estos casos indicó completa falla adhesiva, habiendo indicios de que el adhesivo había sido desorbido por la acción del agua, que fué preferentemente adsorbido en la superficie del aluminio. Ciertas evidencias que sostienen éste tipo de actividad acuosa son abundantes, entre las que contamos las observaciones realizadas por Falconer et al (Ref.33), quien demostró que u -

niones estructurales expuestas a 80 C y 100% de humedad relativa tienden a una tensión cero conforme se alarga el período de exposición de la junta. En ésta prueba la falla inicial fué cohesiva, mientras que la falla adhesiva se presentó después de los siete días de exposición. El autor sugirió que la desorción del adhesivo por el agua ocurrió en la superficie del adherente, siendo ocupado por el agua todos aquellos sitios disponibles de enlaces. Quizás la prueba más convincente e ilustrativa de la desorción del adhesivo por el agua se encuentre en el sistema vidrio-resina, estudiados ampliamente (Ref.34,35 36 y 37).

La desorción del adhesivo por el agua puede ocurrir por cualquiera de éstos dos mecanismos: (1) el adhesivo puede absorber el agua para después difundirse a través del adhesivo hasta la interfase, en donde el fenómeno de desorción se efectúa, o (2) el agua puede difundirse a lo largo de la interfase adhesivo-adherente. Laird (Ref.38) ha demostrado que la difusión del agua a lo largo de la interfase de una resina epoxi unida a vidrio se efectúa 450 veces más rápida, que la difusión a través de la resina misma. Cada vez más investigadores se inclinan a creer la posibilidad del desplazamiento del adhesivo por el agua, mientras mantienen la improbabilidad de falla de unión en adhesión.

Las evidencias que soportan el mecanismo de desorción son:

a).- Los datos de calores de inmersión reportados por Harkins y sus colaboradores (Ref.39,40,41) han demostrado que el agua-

desarrolla un trabajo de adherencia más grande para sólidos polares, como el  $TiO_2$  y  $SiO_2$ , que el que realizan líquidos tales como el propanol, acetona y benceno.

b).- En la adsorción de mezclas de líquidos el efecto desorbente del agua es el factor dominante. Harkins (Ref.42) ha demostrado que basta 0.02% de agua en el benceno para que dé casi el mismo calor de inmersión para sólidos polares como si se tratase de agua pura. Cuando uno considera que el agua desarrolla un trabajo de adherencia mayor sobre sólidos polares que cualquiera de los líquidos o polímeros antes citados, la implicación en términos de capacidad de desorber adhesivos no puede ser más clara. White (Ref.43) indicó que una vez que un líquido se encuentra adsorbido (otro distinto del agua) sobre un sólido puede ser preferentemente desorbido por el agua o cualquier líquido que desarrolle un trabajo de adherencia más grande, para ése sólido en particular.

c).- Experimentos utilizando técnicas de análisis de evaporación desarrolladas por John L. Anderson (Ref.44,45) describen la desorción del  $C^{14}$  radioactivo del aluminio por el agua.

## 2.2.- Esfuerzos Internos en la Interfase.)

Mostovoy (Ref.44) demostró que los esfuerzos internos en la interfase originados por la discontinuidad de fases, la dilatación y la corrosión, principalmente, son una de las causas que originan la falla de la junta adhesiva.

### 2.2.1.- Discontinuidad de fase.

La discontinuidad de las fases es el factor principal que introduce esfuerzos internos dentro de la interfase, y

casi siempre están presentes en toda junta adhesiva ya que generalmente existen diferencias entre la naturaleza del adhesivo y la del adherente. En la tabla 2-1 se ilustran éstas diferencias en algunos de los materiales más representativos.

TABLA 2-1.- Diferencias entre adherentes y adhesivos.

MATERIAL	MODULO	COEFICIENTE LINEAL DE EXPANSION (in/in C)	DENSIDAD
<b>Adherente:</b>			
Acero Inox.	29 000 000	17 x 10 <sup>-6</sup>	7.75
Aluminio	10 500 000	22 - 28	2.70
Alúmina	50 000 000	8 x 10 <sup>-6</sup>	3.80
<b>Adhesivo:</b>			
Epoxi (1)	500 000	50-60 x 10 <sup>-6</sup>	1.20
Epoxi (2)	2 000 000	25-40 x 10 <sup>-6</sup>	1.80
Hule nitrilo- fendlico	4 000	50 x 10 <sup>-6</sup>	1.00

(1) no modificado

(2) modificado.

Un adherente que tenga un módulo alto, junto a un adhesivo con diferencias en el coeficiente de expansión, provocará la creación de esfuerzos internos en la interfase durante cualquier aumento de la temperatura. La diferencia en las densidades tendrán como resultado reflexiones originadas por el choque de ondas en la interfase discontinua.

### 2.2.2.- Dilatación.

Otro de los factores que originan esfuerzos internos en la interfase es el dilatamiento debido a la absorción de algún líquido. Los adhesivos, normalmente orgánicos o semiorgánicos, pueden ser sensibles a los solventes orgánicos u acuosos. Cualquier absorción ocasionará hinchamientos, mientras que el-

adherente permanecerá inalterable en el caso de que sea metálico o cerámico, presentando a la misma vez el efecto de la discontinuidad de fases.

### 2.2.3.- Corrosión.

La corrosión del adherente por el adhesivo es una posibilidad que hay que tomar en cuenta, ya que no es posible -- predecirla por algún tipo de prueba especial. Es por ésto que la corrosión debe de ser admitida como una posibilidad, aún en los enlaces bien preparados. Sin embargo, puede argüirse que la corrosión del adherente por el adhesivo y/o el medio ambiente que los rodea, ocurre solamente después que el adhesivo ha sido desorbido, es decir, que la corrosión se efectúa en los sitios desalojados por el adhesivo. Un adhesivo quimiadsorbido podría proteger a la superficie del adherente del ataque corrosivo del medio circundante.

### 2.3.- Tratamiento Superficial.

El tratamiento superficial del adherente antes de aplicar el adhesivo tiene mucha importancia en la formación de juntas adhesivas adecuadas, ya que las superficies desnudas -- que no tengan otro constituyente que los del material básico -- son difíciles de hallar en la tecnología de la adherencia.

El tratamiento superficial se ha podido explicar en base a dos teorías diferentes. En base a la teoría de la Energía Superficial se dice que el tratamiento superficial es capaz de modificar, oxidándola químicamente, la naturaleza básica del adherente, dando por resultado una superficie con mayor

contenido energético. Cuando el polietileno es tratado con una solución de ácido sulfúrico-dicromato (Ref.45) el agua moja y se extiende sobre la superficie así tratada, por lo que muchos adhesivos convencionales se podrán entonces adherir al polietileno. Lo mismo sucede cuando el teflón es tratado con una solución de sodio-naftaleno-tetrahidrofurano por medio del método descrito en ASTM D 2093.

Se dice también que los tratamientos anteriores, y otros tratamientos como el Casing (Ref.46), mejoran la adhesión porque eliminan las capas límites débiles que supuestamente se hallan presentes en todos aquellos polímeros difíciles de pegar, como lo es el polietileno y el teflón.

Existen diversos tipos de tratamientos superficiales como es el desengrasado, pulido, lijado, decapado ácido, soplado con arena o vapor, que persiguen uno o varios de los siguientes objetivos:

- a).- remover el polvo, escamas, suciedad y líquidos que puedan atrapar aire, o evitar que el adhesivo tenga un contacto íntimo con la superficie del adherente.
- b).- hacer áspera la superficie para darle una mayor área de superficie al adhesivo y así tener un mayor enclavamiento con el sustrato.
- c).- lo contrario, allanar o alisar las superficies ásperas para llevarlas a un contacto más íntimo.
- d).- sellar la superficie, haciendo un tapón en los grandes poros que de otra manera sacarían al adhesivo fuera de la interfase. También para darle cuerpo a la superficie y que el adhe-

sivo no penetre demasiado rápido.

e).- recubrirlo con una capa ligante firme e inerte, por ejemplo un óxido (oxidación del sustrato por tratamiento químico).

f).- disolver de la superficie cualquier compuesto orgánico: aceites, mezclas de plastificantes, lubricantes de moldeo, etc, que les falte integridad mecánica o atracción por el adhesivo.

g).- para secar la superficie, no solo para remover las capas gruesas de agua, sino también para remover, tanto como sea posible, cualquier película de líquido adsorbida.

h).- para galvanizar la superficie y de ésta manera recubrirlo con un metal que tenga mayor atracción por el adhesivo.

Después de cualquier tratamiento químico es conveniente enjuagar la superficie cuidadosamente, para eliminar cualquier sustancia residual corrosiva, o sales solubles.

A pesar de que ésta es una lista formidable, está claro que sólo algunos puntos se alcanzarán dependiendo del tipo de tratamiento empleado, ya sea químico y/o mecánico. Los objetivos necesarios dependerán del sustrato, del adhesivo, del comportamiento de la junta que se desea en el servicio, de los ciclos subsecuentes del ligamento, y de la probable naturaleza de los contaminantes.

Los metales pueden presentar tres complicaciones adicionales:

i).- Las superficies de bases metálicas rápidamente se recubren de óxidos, los que algunas veces están demasiado flojos o son demasiado inestables químicamente para ser ligados.

ii).- Algunas veces será necesario que sean protegidos o inhibidos en contra de la corrosión producida por el adhesivo, el-

agua o de otros vapores que lo rodeen.

iii).- Los sustratos de metales delgados pueden doblarse, por lo que es importante la resistencia a la exfoliación.

Para los metales relativamente inertes, como el acero inoxidable y el titanio, que no presentan problemas de óxidos los primeros dos puntos anteriores no son muy serios. Para éstos, el desengrasado seguido de un sopleteado con arena, o vapor, puede ser suficiente. Con los sustratos metálicos que rápidamente forman óxidos, el ardid es formar en su superficie un óxido que ligue bien fuerte y que sea inerte a la hidratación y al ataque corrosivo.

Schlieckelmann (Ref.47) expone con gran detalle la influencia del tratamiento superficial sobre la resistencia de juntas adhesivas a base de metales. En la tabla 2-2 se presenta una lista de sustratos y el tratamiento químico y/o mecánico sugerido, aunque en el capítulo V se detallarán tratamientos más serios que se utilizan en aplicaciones especiales.

TABLA 2-2.- Tratamiento superficial

SUSTRATO	TRATAMIENTO MECANICO	TRATAMIENTO QUIMICO
Acero, bajo en C.	-Lijado, arena o $Al_2O_3$ seguido de	-Enjuague con ácido ó álcali. Fosfataza, y ácido crómico.
Acero inoxidable	-Lijado, arena o $Al_2O_3$ seguido de -Decapado con agua fuerte seguido de	-limpiar con ácido- o álcali a 150 F -limpiar con perclo roetileno.
Aluminio	-Lijado, $Al_2O_3$ o arena -limpiar con MEC arena y enjuague en MEC.	-----
Bronce	-Lijado, $Al_2O_3$ o arena -Decapado con agua fuerte seguido de	-Persulfato de amonio o ácido pítrico. - limpiar con perclo

TABLA 2-2.- Tratamiento superficial (cont.)

SUSTRATO	TRATAMIENTO MECANICO	TRATAMIENTO QUIMICO
Cobre	-Lijado, $Al_2O_3$ o arena	roetileno. -ác. pícrico o persulfato de amonio.
Zinc	-Lijado, $Al_2O_3$ o arena	-limpiar con ácido.
Magnesio	-Lijado, $Al_2O_3$ o arena -cepillar con cepillo de cerdas de alambre seguido de.	-limpiar con álcali; enjuagar; limpiar con ácido pícrico; enjuagar. -álcali; enjuagar con agua.
Titanio	-Lijado, $Al_2O_3$ o arena	-ácido fluorhídrico.
Plomo	-tallar con cepillo de alambre.	
Plata	-esmerilado ligero	
Platino	-esmerilado ligero	
PLASTICOS	---	-lavar con uno de sus solventes.
termoestables	-arenado	
Nylon	-ligero sopleteado con arena	
Epoxi	-ligero sopleteado con arena	
Teflón	---	-Proceso sodio-naftaleno-tetrahidrofurano
PVC rígido/flex.	---	-enjuagar con percloroetileno.

MEC.- metil-etil-cetona.

#### 2.4.- Diseño de Uniones Adhesivas.

El diseño de las uniones adhesivas debe ser considerado conjuntamente con los demás factores que influyen en la resistencia de la junta, tanto del miembro estructural como del adhesivo mismo, y está íntimamente relacionado con las tensiones que seguramente encontrará la unión en el servicio.

El diseño de una junta adhesiva puede ser muy simple

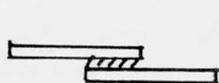
o muy complicado, dependiendo de la función del adhesivo. Por ejemplo, en el caso de una etiqueta el diseño de la unión es muy simple, pero no sucede lo mismo en las uniones de un aeroplano donde se requieren muchos cálculos. Para un máximo de efectividad y de éxito, las uniones adhesivas deben de ser diseñadas con los siguientes principios generales:

- (1) asegurar una distribución uniforme de los esfuerzos en toda el área de contacto;
- (2) reducir al mínimo las concentraciones de esfuerzos sobre los extremos de la línea del adhesivo;
- (3) hacer trabajar al adhesivo en la dirección del esfuerzo máximo;
- (4) proveer de una área máxima de unión;
- (5) hacer la capa del adhesivo tan uniforme como sea posible;
- (6) mantener una capa delgada y continua del adhesivo.

Es esencial para cualquier análisis estructural reducir los principios del diseño de uniones a tres tipos básicos:

- i).- Unión por Traslape, que tiene un amplio uso y existe una gran cantidad de estudios teóricos sobre el efecto del traslape; se comporta bien frente a esfuerzos cortantes.
- ii).- Unión a Tope, aumenta su resistencia con el área de la superficie útil de la interfase, y se emplean en piezas sometidas a esfuerzos de tracción o compresión, pero son sensibles a rotura por exfoliación a lo largo de la línea de interfase.
- iii).- Unión Biselada, posee características de los dos tipos de uniones anteriores.

FIG. 2-1.- Tipos básicos en el diseño de uniones.



traslape simple



unión a tope



unión en bisel

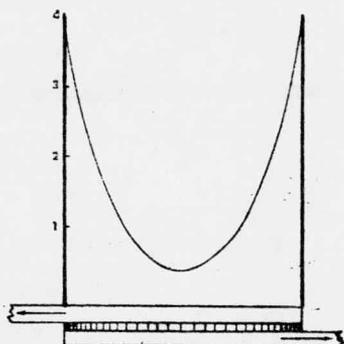
La elección de un diseño de unión es en gran parte - cuestión de experiencia (Ref.48). Como las uniones se hallan - expuestas a una combinación de esfuerzos, el proyectista habrá de tenerlos todos en cuenta.

El tipo de unión más común es el de traslape simple, que tiene la tendencia de sujetar al adhesivo a esfuerzos de - tensión en las extremidades del traslape conforme se carga la - unión. Los puntos en que se concentran los esfuerzos se ve en - la figura 2-2. La resistencia de una unión de traslape a los - esfuerzos cortantes, es directamente proporcional a la anchura de la junta. También se aumenta la resistencia del traslape -- con el tamaño del sobrelapado (Ref.49). La relación del espe - sor y sobrelapado con la resistencia de la junta fué analizada por De Bruyne (Ref.50).

Los esfuerzos que soporta la unión a tope, bajo trac - ción, es bastante semejante a los que soporta un ensayo de --- tracción convencional, el cual suministra esencialmente infor - mación sobre la fuerza de cohesión del adhesivo.

El espesor óptimo de la capa de adhesivo es, en cier - tos casos, decisivo para obtener la máxima resistencia de la u - nión. La teoría elástica (Ref.51) llega a la conclusión de que

FIG. 2-2.- Distribución de esfuerzos en una unión de traslape.



las capas gruesas deberían de ser más resistentes que las delgadas, en tanto que la experiencia demuestra lo contrario. Sin embargo, Wake (Ref.52) al calcular la influencia de tensiones radiales sobre un ensayo de tensión encontró una corrección negativa que crece en forma directa cuando aumenta el espesor de la capa adhesiva.

Hay un número de diseños de uniones que pueden ser adaptados a problemas de diseños específicos, de los cuales se ilustra un grupo en la Fig. 2-3. La junta biselada, que es la más eficiente de las uniones simples, permite una distribución de esfuerzos bastante uniforme sobre el área total de unión, eliminando las concentraciones de esfuerzos que se presentan en la unión de traslape. La junta de traslape achaflanado también tiene una buena distribución de tensiones.

La Fig. 2-4 presenta diversos diseños de ángulos de-

unión evaluados por su resistencia al despegue. Cada diseño se analiza por su efectividad en contra de tensiones aplicadas en cuatro direcciones. Cuando se ligen secciones pesadas, las partes deben diseñarse de tal manera que el adhesivo sea resistente a los esfuerzos cortantes que generalmente se encuentran -- presentes, ya que el mismo diseñador tratará de trabajar únicamente con éste tipo de esfuerzo. Siempre que sea posible, las tensiones de despegue deben de evitarse o minimizarse en el diseño de uniones. Las uniones angulares, tales como las esquinas, también están sujetas a esfuerzos de exfoliación y despegue. Los diseños que se ven en la Fig. 2-5 describen como se pueden reforzar las esquinas para mejorar su resistencia y durabilidad en el servicio.

La junta plana de varillas sólidas redondas, pueden ser afectadas por los esfuerzos de despegue. Con el objeto de mejorar el comportamiento de éste tipo de unión, se recomiendan los diseños que se ilustran en la figura 2-6. Finalmente, las uniones cilíndricas o tubulares tienen áreas de contacto limitadas, a menos que se diseñen con paredes gruesas y pesadas. En éste caso, la resistencia de la unión puede mejorarse maquinando una área de ligadura más adecuada utilizando diseños adecuados o similares a los que se muestran en la figura 2-7. En éste tipo de unión debe de haber un espacio libre para el adhesivo. Con algunos diseños, pueden requerirse adhesivos de alto contenido en sólidos, o adhesivos para unión entre superficies separadas.

FIG. 2-3.- Tipos de uniones de traslape.

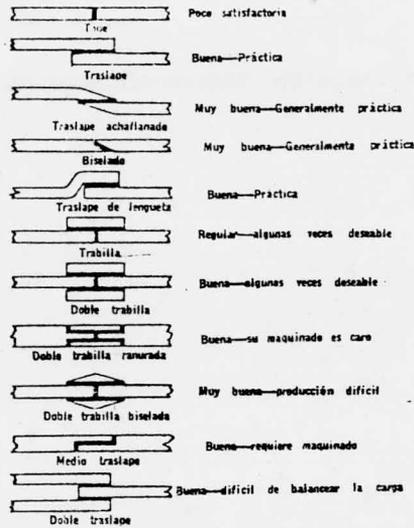


FIG. 2-4.- Evaluación de la fuerza de la unión

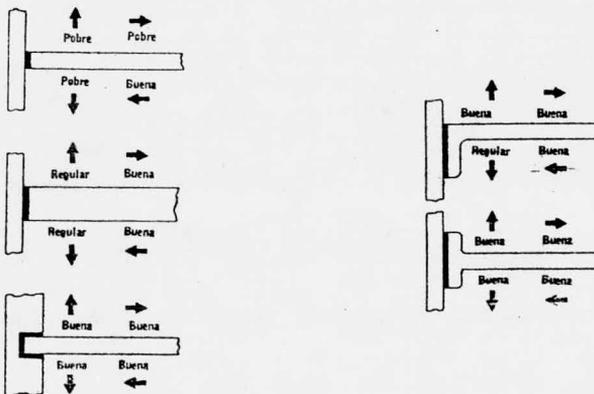


FIG. 2-5.- Unión en esquina.

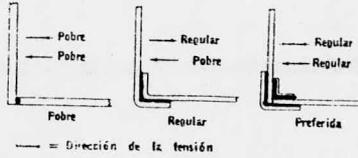
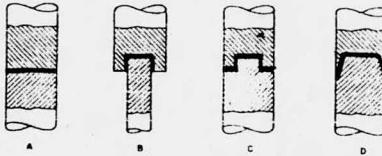
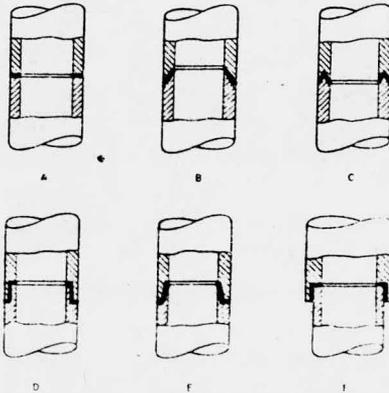


FIG. 2-6.- Unión de varillas sólidas



	A	B, C, D
Tensión	Buena	Buena
Compresión	Buena	Buena
Torsión	Buena	Buena
Curvatura	Pobre	Buena

FIG. 2-7.- Unión para formas tubulares.



	A	B, C, E, F
Tensión	Buena	Buena
Compresión	Buena	Buena
Torsión	Pobre	Buena
Deslizamiento	Pobre	Buena

## 2.5.- Aplicación del adhesivo (Ref.53).

El método para aplicar un adhesivo es tan importante como la misma elección del adhesivo. La capa adhesiva deberá ser aplicada como un fluido, en una capa delgada y uniforme, evitando la formación de burbujas. El método más económico y fácil dependerá de varios factores.

La configuración de las partes a ser cubiertas por el adhesivo y la mecánica seguida en juntar y curar la resina, determinará si una línea de producción es práctica. El tamaño de la producción (número de unidades manipuladas en un cierto tiempo) controlará la decisión final de si el gasto de una línea de producción está justificada.

A continuación se describe una breve discusión de las ventajas y desventajas de los métodos comunes para aplicación de adhesivos, entre los que contamos: la inmersión, aspersión, brocha, rodillos y barril rotativo.

### 2.5.1.- Inmersión.

Permite un control sobre el espesor de la película, asegurando un total recubrimiento y un bajo consumo de adhesivo. Una vez establecido el equipo, se requiere de un mínimo de supervisión y mantenimiento. Para aquellos materiales en que solo algunas partes necesitan estar sumergidas en el adhesivo, la inmersión manual generalmente es el más conveniente y necesita muy poco equipo. En gran escala, la línea de inmersión puede ser mecanizada y combinada con la preparación y curado del adhesivo. Esto asegura una máxima economía y automatización de la operación.

### 2.5.2.- Aspersión.

Este método es utilizado cuando se necesita un recubrimiento uniforme por parte del adhesivo. Minimiza flexiones y desgarres en la junta, asegurando un trabajo de alta calidad y control excelente. Sin embargo, éste método necesita más equipo y supervisión. Para un completo recubrimiento, las partes deberán rotarse. Para obtener costos de operación bajos en sistemas de transmisiones, las pistolas de aire automáticas se utilizan en conjunto con las unidades de limpieza y curado. Las pistolas de aire manuales son utilizadas en pequeña escala.

### 2.5.3.- Brocha.

Es recomendado ocasionalmente en trabajos a pequeña escala. Se obtienen recubrimientos extremadamente gruesos. Sin embargo, presentan el inconveniente de que las partes recubiertas con la brocha fácilmente se contamina con las huellas de los guantes o los dedos.

### 2.5.4.- Rodillos.

Son ventajosos para grandes áreas planas u objetos cilíndricos. El estampado es también utilizado en telas cuando se desea aplicar el adhesivo únicamente sobre la superficie, más que una penetración. Si se utilizan rodillos de pintura, el adhesivo deberá de ser lo suficientemente espeso. Se deberá tener cuidado en tomar la cantidad necesaria de adhesivo para asegurar un recubrimiento uniforme. Cuando se trate de columnas o tuberías, el adhesivo se puede aplicar por medio de dos rodillos de fieltro sumergidos en el adhesivo.

### 2.5.5.- Barril rotativo.

En un barril rotativo se carga tanto el adhesivo como las partes que se van a recubrir de adhesivo. Ofrece costos bajos y recubrimientos uniformes en materiales muy pequeños. - Los materiales ya recubiertos por el adhesivo pueden ser descargadas en las charolas de secado o curado, o también se puede hacer pasar una corriente de aire caliente a través del barril. Las formas geométricas de los materiales que se van a cargar en el barril, así como la abrasión durante la aplicación del adhesivo por éste método, son factores importantes. - Las puntas agudas y las esquinas de los materiales que se necesitan recubrir, hacen impracticable éste método.

### III.- ADHESIVOS DE RESINAS EPOXI.

### 3.1.- Generalidades.

La palabra epoxi proviene del griego "ep" que significa "entre" o "sobre", más "oxi" por oxígeno y se utiliza para denominar al grupo epoxi. El grupo epoxi, o unidad básica, es un anillo de tres miembros muy reactivo:



El grupo epoxi también es llamado grupo epóxico, epóxido, etoxilénico u oxirano. Un adhesivo epoxi está constituido por un líquido, o un sólido fusible, que contiene grupos epoxi (resina) más una serie de compuestos modificantes (cargas, diluyentes, flexibilizantes, etc.) y un agente de curado, que contiene grupos funcionales con los que pueden combinarse los grupos epoxi para formar un sólido fuerte.

Las epoxi tienen ventajas especiales sobre otras resinas como adhesivos (Ref.54):

(a) Adhesión.- Los adhesivos epoxi bien formulados son uno de los mejores adhesivos que unen una amplia variedad de sustratos, como metales, plásticos, madera, vidrio, concreto, cerámica, etc. Esto es debido a su habilidad de mojado y penetración a su baja viscosidad, y a la presencia de grupos altamente polares en la molécula que provocan un contacto íntimo con el adherente y buena afinidad entre sustratos disímiles.

(b) Cohesión.- Cuando la resina está adecuadamente preparada y aplicada, la fuerza cohesiva dentro del adhesivo epoxi curado es tan grande, y la adhesión de los adhesivos epoxi a casi to-

dos los materiales es tan buena, que con frecuencia la falla ocurre en uno de los adherentes. Esto sucede en uniones con metales de espesor delgado, plásticos, vidrios, concreto y madera. En cambio con adherentes metálicos gruesos, y una superficie bien preparada, la fuerza de cohesión será menor que la -- fuerza adhesiva, convirtiéndose aquella en el factor limitante.

(3) 100% en sólidos. A diferencia de los adhesivos fenólicos, y de otros adhesivos resinosos, los adhesivos epoxi se curan sin liberar agua u otros subproductos. Esto reduce la probabilidad de atrapar gases, oquedades, o porosidad dentro del adhesivo que perjudicarían la resistencia de la unión. Los solventes y la humedad atrapada ocasionan serios problemas de corrosión en los sustratos metálicos. Los adhesivos epoxi son convenientes para la unión de superficies metálicas, vidrio, y -- cualquier otro adherente impermeable, porque no hay agua que eliminar (como en la emulsiones elastoméricas) y no hay solventes volátiles (como en los cementos de nitrocelulosa), excepto en casos especiales.

d (4) Encogimiento bajo.- Los adhesivos epoxi se curan con solo una fracción del encogimiento que sufren los adhesivos vinilo, como los poliéster y acrílicos, y por consecuencia la unión es más fuerte y duradera. La diferencia en coeficientes de expansión entre materiales disímiles introducen esfuerzos internos que estarán casi siempre presentes en toda junta adhesiva, por lo que es necesario eliminar, lo más que se pueda, los otros factores que también provocan esfuerzos internos en la interfase y entre los que se cuenta el encogimiento del adhesivo.

(5) **Termodeformación baja.**- Los adhesivos epoxi curados, como las otras resinas termoestables, mantienen mejor su forma bajo tensiones prolongadas que las termoplásticas, como el acetato de polivinilo, nitrocelulosa y butiral polivinilo.

(6) **Resistencia hacia la humedad y solventes.**- A diferencia de muchos otros adhesivos, los adhesivos epoxi son insensibles a la humedad. También su resistencia en contra de los solventes es sorprendente y da la razón de su rápido avance en el campo de recubrimientos. Además, son barreras efectivas al calor y a la corriente eléctrica.

(7) **Pueden modificarse.**- Esta es la mayor razón por la que los adhesivos epoxi han crecido rápidamente como agentes de unión.

Su gran compatibilidad con muchos modificadores les permite -- ser formulado para un amplio campo de aplicaciones, no solo en nuevos diseños sino también para mejorar los ya existentes.

Los adhesivos epoxi no-modificados, es decir, la resina epoxi-unicamente, curan en un estado duro y quebradizo que les restringe utilidad. Es por ésto que generalmente son modificados por uno o más de los siguientes métodos:

1).- **Modificación química de la resina base y/o agentes curantes.** Muchas resinas epoxi comerciales son diepóxidos, producto de la reacción entre el bisfenol A y la epíclorhidrina. La modificación química en éste tipo de resina consiste en variar el equivalente epoxi o la viscosidad. Cuando se utilizan otros reactivos en prepara la resina epoxi se obtiene una gran variedad de propiedades muy diferentes de las que tienen las resinas epoxi tipo bisfenol A. Por ejemplo, usando resinas novola-

cas resultan adhesivos con gran estabilidad a temperaturas altas, pero también tienen una viscosidad alta. Usando dioles y trioles dan resinas flexibles, con buena resistencia al impacto pero poca resistencia a la temperaturas altas. Usando reactivos halogenados resulta una epoxi que se autoextingue al sacarla de la flama, pero tienen una densidad alta y son caros.- Usando ingredientes multifuncionales dan resinas con 3 o 4 grupos epoxi que originan un mayor entrecruzamiento durante el curado, pero reduce la resistencia al impacto y aumenta los costos. Reactivos cicloalifáticos producen excelentes propiedades conductoras, pero reducen su capacidad de ser curadas a la temperatura ambiente. Cada resina epoxi diferente ocupa un lugar en el campo de los adhesivos, siendo utilizadas sus ventajas y toleradas o evitadas sus limitaciones.

ii).- Incorporando cargas, plastizantes, diluyentes y aditivos especiales.- A parte del agente curante que se añade a la resina epoxi, se pueden agregar una gran cantidad de compuestos -- que alteraran, favorable o desfavorablemente, las propiedades que se obtendrían de utilizar unicamente la resina y el agente curante. Estos compuestos se llaman comunmente modificadores, y se pueden agrupar por grupos bien definidos, como son las -- cargas, plastizantes, flexibilizantes, diluyentes, antioxidantes, etc.

iii).- Mezclando la resina epoxi con otras resinas.- Las epoxi a veces son mezcladas con otras resinas para ganar ventajas en alguna propiedad física, para simplificar el manejo, o para obtener alguna ventaja durante su procesado.

Las resinas epoxi se pueden preparar por medio de -- dos métodos diferentes. En el primer método, reacciona una sustancia que ya contiene un grupo epoxi, tal como la epíclorhidrina, con una sustancia que tenga átomos de hidrógeno reemplazables. En el segundo método, se usa ácido peracético ( u otro compuesto apropiado donante de hidrógeno) para efectuar la epoxidación de un compuesto olefínico. El producto del primer método es un compuesto de glicidil, que en los casos más importantes es un glicidil éter, amina o éster. Los glicidil éteres incluyen las resinas epoxi tipo bisfenol A. En la actualidad -- muchas resinas epoxi comerciales (cuando menos el 95%) son preparadas por la reacción del bisfenol A y la epíclorhidrina, -- que son las llamadas resinas epoxi tipo bisfenol A, utilizadas ampliamente en el campo de la adherencia. Es por ésta razón -- que los adhesivos epoxi tipo bisfenol A serán estudiados en -- forma individual y especialmente. Las otras resinas glicidílicas y las resinas epoxi obtenidas por el segundo de los métodos, serán estudiados en forma más general, ya que no se utilizan mucho, actualmente, como adhesivos. ||

### 3.2.- Adhesivos epoxi tipo bisfenol A.

Se adhieren a la mayoría de los adherentes, y son -- probablemente los más versátiles de todos los adhesivos estructurales.

Las epoxi fueron descubiertas independientemente por Trey Freres (Ref.55,56) y Ciba (Ref.57,58,59), en Suiza, y por Devoe & Reynolds (Ref.60 a 62) y Shell (Ref.64), en E.U.A., en

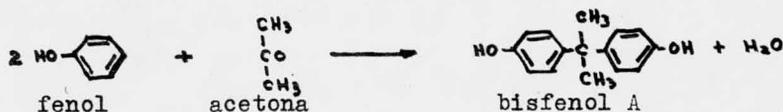
los primeros años de la década de 1940.

### 3.2.1.- Obtención.

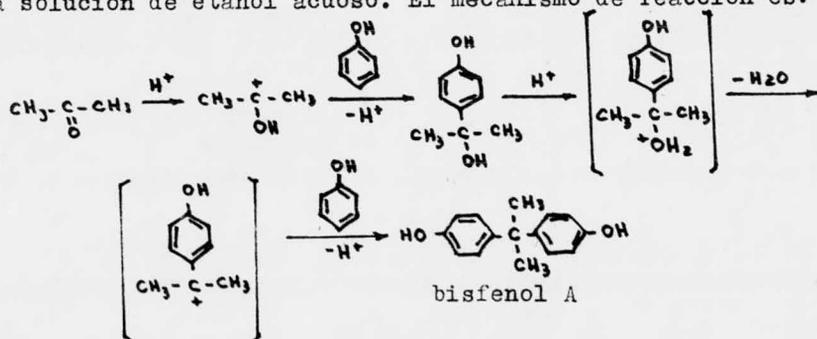
Las principales materias primas necesarias para la producción de la resina, es el bisfenol A y la epiclorhidrina.

#### 3.2.1.1.- Bisfenol A.

El bisfenol A, ó 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propano, se conoce así porque se forma de 2 moles de fenol y 1 mol de acetona.



Aunque teóricamente se necesita una proporción de reactivos de 2 : 1, se obtiene un mejor rendimiento de bisfenol A si un exceso de fenol está presente en la reacción. La proporción óptima es 4:1. El proceso típico es : el fenol y la acetona son --mezclados y calentados a 50°C. Acido clorhídrico (catalizador) es burbujeado en la mezcla por cerca de 8 horas, durante la --cual la temperatura se debe de mantener abajo de 70°C para evi--tar la formación de productos isoméricos. El bisfenol A precipitado se lava con tolueno para eliminar todo el fenol que no--reaccionó, y luego se filtra. El producto se recristaliza de u--na solución de etanol acuoso. El mecanismo de reacción es:

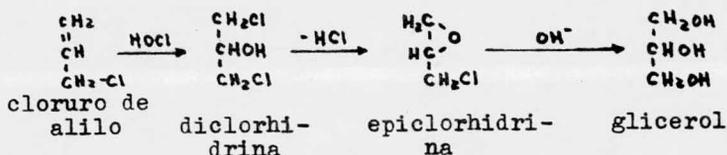


### 3.2.1.2.- Epiclorhidrina.

La epiclorhidrina, ó 1-cloro-2,3-epoxi propano, se obtiene como un producto intermedio en la preparación del glicerol, el cual se puede obtener por cloración u oxidación del propileno. En la cloración, se clora en caliente el propileno para dar cloruro alílico:



Una mezcla de propileno y cloro (4:1) es calentado a 500°C y presión de 2 atm. Bajo éstas condiciones se efectúa principalmente una reacción de sustitución por radicales libre, más que la reacción de adición al doble enlace, produciéndose principalmente el cloruro de alilo. El cloruro de alilo puede convertirse a glicerol por dos caminos (Ref.65), uno de los cuales:



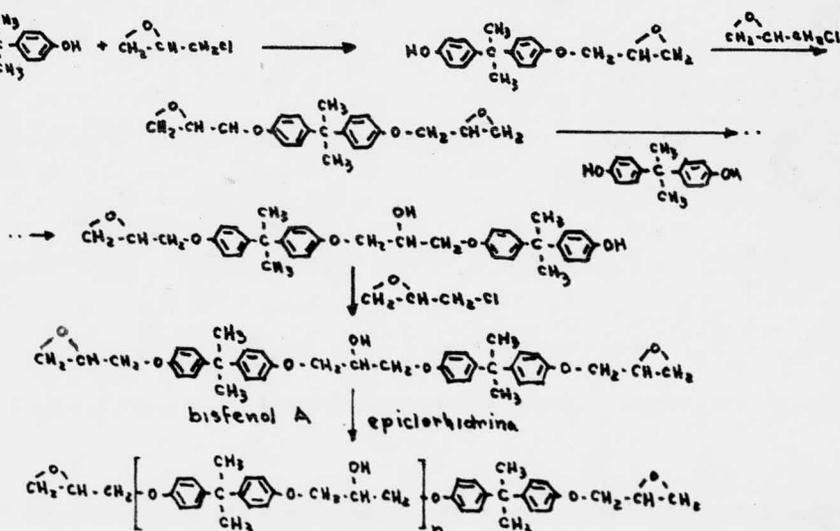
El cloruro de alilo es tratado con ácido hipocloroso (formado por separado haciendo pasar  $\text{Cl}_2$  en agua) a 30°C para dar el producto de adición, diclorhidrina. La mezcla reaccionante se separa en dos capas. Se extrae la capa acuosa y se deja la diclorhidrina que es entonces agitada con cal apagada para dar la epiclorhidrina.

### 3.2.1.3.- Preparación de la resina.

En un proceso típico para la preparación de una resina epoxi líquida, una mezcla de bisfenol A y epiclorhidrina-

(cerca de 1:4) es calentado a 60°C con agitación. Hidróxido de sodio sólido (2 moles por mol de bisfenol) se añade lentamente a una velocidad tal, que la mezcla reaccionante permanezca neutra. La reacción es exotérmica, por lo que se necesita un sistema de enfriamiento para mantener la temperatura a 60°C. El exceso de epíclorhidrina se elimina por destilación a presión-baja. El residuo consiste de la resina epoxi mezclada con cloruro de sodio. Este último es filtrado de una mezcla conteniendo tolueno, el cual se ha añadido para facilitar la filtración. El remanente de tolueno se elimina por destilación al vacío y la resina es calentada a 150°C/5 mm Hg para eliminar las trazas de materia volátil. Finalmente la resina es clarificada al pasarla a través de un filtro fino.

En la preparación de una resina epoxi sólida, el proceso anterior es ligeramente modificado (Ref.66). El mecanismo de reacción en la obtención de una resina epoxi es:



### 3.2.2.- Agentes curantes.

La resina epoxi producida por el método anterior no puede ser polimerizada a una velocidad razonable por calor únicamente; aún calentándola a 200°C el efecto es muy pequeño. El adhesivo epoxi debe de ser convertido (polimerizado) de un estado líquido a un sólido fuerte y duro por la adición de compuestos reactivos conocidos como agentes curantes. Un agente curante puede ser un verdadero catalizador que induce la polimerización, propiamente dicho, en la resina epoxi o un compuesto que participa directamente en la reacción, pasando a formar parte de la estructura tridimensional. Los agentes curantes son de gran importancia debido a que las resinas epoxi no curadas tienen baja resistencia mecánica, y son por sí mismas de poco valor como adhesivos.

Cuando el agente curante es de alto peso molecular con respecto a los grupos funcionales que contiene, será necesario una gran cantidad para curar la resina. El producto curado contendrá un gran porcentaje de agente curante, quizás, más de la mitad. Como resultado, la naturaleza del agente curante influirá mucho en la molécula de la resina final y contribuirá en gran parte en sus propiedades físicas (incluidas las mecánicas) y químicas. Esta es la razón por la cual los agentes curantes tienen gran importancia en los adhesivos.

Desde el punto de vista teórico se requiere una cantidad de agente curante estequiométrica y, por lo tanto, calculable; pero la cantidad que confiere óptimas propiedades puede ser mayor o menor que ésta. Pero alcanzar el punto óptimo con respecto a una propiedad puede significar apartarse de él con-

respecto a otra, por consiguiente, la proporción correcta es una cantidad arbitraria que depende de lo que se exige del adhesivo curado.

En las aplicaciones adhesivas los agentes curantes más efectivos son las poliaminas, y en menor proporción los anhídridos de ácidos policarboxílicos y las resinas fenólicas.

### 3.2.2.1.- Poliaminas.

Este tipo de agente curante pueden ser: alifáticas o aromáticas.

Las poliaminas alifáticas son capaces de curar a las resinas epoxi a temperatura ambiente, o poco elevadas. El mecanismo químico que comprende el curado de las resinas epoxi de bisfenol A con aminas (y otros compuestos) ha sido discutido por Narracott (Ref.67,68), Bruin (Ref.69) y Shechter (Ref.70). Soldatos (Ref.71) y Smith (Ref.72) también han publicado trabajos sobre éste tema.

En éste grupo es interesante la serie homóloga de poliaminas de alquilleno, en especial la dietilentriamina y la trietilentriamina. En ésta serie, conforme aumenta la longitud de la cadena, el agente curante se hace menos reactivo y así con la dietilentriamina el curado es más rápido que con la trietilentetramina, y con la etilendiamina es todavía más rápido, en realidad demasiado rápido para la mayoría de los trabajos y su empleo no es conveniente en modo alguno. En el otro extremo de la serie, la tetraetilenpentamina necesita de una temperatura ligeramente elevada para curar satisfactoriamente. Ciertos compuestos hidroxílicos pueden tener un efecto acele-

rante sobre el curado (Ref.73), como el alcohol y el agua (Ref. 74,75). La proporción en que se añaden las aminas en una formulación es entre 6 y 12% del peso de la resina, dependiendo de su contenido epoxi. Estas aminas son higroscópicas y pueden -- causar irritación de la piel y dermatitis, sin embargo, su toxicidad puede disminuirse hasta cierto punto empleando un derivado N-hidroalquílico de éstas poliaminas (Ref.76,77,78). En la tabla 3-1 (Ref.79) se dan la resistencia de unión que se obtiene con dos poliaminas alifáticas diferentes.

TABLA 3-1.- Efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia de unión (Kg/cm<sup>2</sup>) de un adhesivo tipo bisfenol A (valor epoxi 5.2 eq/Kg).

TRIETILENTETRAMINA				N,N'-DIETILAMINOPROPILAMINA			
curado a				curado a			
20-25°C	95°C	145°C		40°C	40°C	95°C	145°C
3 días	15 días	30 min	30min	16h.	16h(A)	5h	30 min
82	119	222	239	49	58	225	283

(A) más 14 días a temperatura ambiente.

sustrato: aleación de aluminio 24 ST-3 de 1.625 mm de espesor traslapadas 12.7 mm.

Las versamidas (Ref.80) forman otro grupo de agentes curantes del tipo amina, y son fabricados por la reacción de -- un ácido dimerizado de aceite secante y una poliamina (Ref.81), particularmente ácido dilinoleico y etilendiamina, que al reaccionar con las resinas epoxi (Ref.82,83) forman adhesivos versátiles. A diferencia de algunas de las alquilen poliaminas -- son menos irritantes y no higroscópicas. Estas propiedades lo hacen adecuado como el agente curante del pegamento doméstico que se venden en dos tubos. Las versamidas son sustancias poli

méricas complejas que tienen pesos moleculares relativamente altos comparados con su contenido de amina, por lo que se utiliza en gran cantidad y la proporción con el contenido de equivalentes epoxi no es muy crítica. (Ref.84,85). Como tienen una larga cadena carbonada entre grupos funcionales, aumentan la flexibilidad de un adhesivo y también, por lo tanto, aumentan su resistencia a la exfoliación. Son muy útiles las versamidas líquidas, en especial la versamida 115 (viscosidad a 25°C, 1000 poises aprox.), versamida 125 (500 poises aprox.) y versamida 140 (120 poises aprox.), y aunque son capaces de curar las resinas de bisfenol A a temperatura ambiente, siempre es necesario una temperatura más alta para alcanzar el óptimo curado, por ejemplo 60°C durante una hora. La velocidad de curado puede acelerarse añadiendo una de las aminas más reactivas, algunos ácidos orgánicos, fenoles, y ciertos compuestos obtenidos por la reacción de Mannich (Ref.86,87,88). En la tabla 3-2 se muestran las resistencias de un adhesivo epoxi curado con versamida 115 a diferentes temperaturas y tiempos.

TABLA 3-2.- Efecto de la temperatura de curado sobre la resistencia de unión (Kg/cm<sup>2</sup>) de un adhesivo tipo bisfenol A (valor de epoxi 5.2 eq/Kg) curado con versamida 115

VERSAMIDA 115			
Curado a temperatura ambiente		curado a	curado a
20-25°C		95°C	145°C
2 1/2 días	15 días	30 min	30 min
112	160	360	420
Aleación de aluminio 24 ST-3 de 1.625 mm traslapadas 12.7 mm.			

Las poliaminas aromáticas son de peso molecular más alto en relación a su funcionalidad que las alifáticas por lo que la cantidad que se debe de añadir a la resina es mucho -- más grande. Los dos agentes curante más importantes de éste -- grupo son : meta-fenilendiamina (Ref.127) y 4,4'-diaminodifenilmetano (Ref.128). Las aromáticas son menos higroscópicas -- que las alifáticas, y en condiciones normales requieren calor para el curado (más de 100 C), excepto algunas diaminas aromáticas, en particular la 4,4'-diaminodifenilmetano, que pueden curar a temperatura ambiente incorporando junto con la resina y la amina aproximadamente un 20% de plastificante, como el dibutil ftalato. Una pequeña cantidad de un ácido monocarboxílico, tal como ácido acético, acelerará el curado con poliaminas aromáticas. La reactividad relativa por orden decreciente de 3 aminas aromáticas utilizadas frecuentemente son: meta-fenilendiamina, diaminodifenilmetano y diaminodifenil sulfona.

TABLA 3-3.- Algunas aminas utilizadas como agentes curantes.

AMINAS	PESO MOLECULAR	PUNTO DE EBULLICION
Etilendiamina	60	116°C
diétilentriamina	103	206
triétilentetramina	146	277
tetraetilenpentamina	189	134
dimetilaminopropilamina	102	134
diétilaminopropilamina	130	169
monoetanolamina	61	170
p-p'-metilendianilina	198.3	265 (25 mm)
aminoetilpiperazina	129	217
diaminodifenilsulfona	248	170 (fusión)
mentanodiamina	170	115
meta-xililen diamina	136	250
diciandiamina	84.08	210 (fusión)
poliamidas	-	-
poliamidoaminas	-	-
diétanolamina	105.14	268
piperidina	85.15	106
piridina	79.10	115

### 3.2.2.2.- Anhídridos de ácidos.

El mecanismo de reacción entre los anhídridos y las resinas epoxi fué estudiado por Fisch y Hofmann (Ref.129,130), quienes averiguaron que la temperatura de curado afecta las propiedades de la resina curada. El anhídrido más importante usado como agente curante es el anhídrido ftálico, pero en aplicaciones adhesivas no se usa mucho. Este anhídrido da una resistencia adhesiva ligeramente más baja que la diciandiamida, pero con un ciclo de curado más largo. Entre los anhídridos más valiosos tenemos el anhídrido dodecenilsuccínico y el metilendometilentetrahidroftálico (metil nadic) por ser líquidos a temperatura ambiente. Otros tienen la ventaja de tener bajos puntos de fusión, como el anhídrido tetrahidroftálico y el hexahidroftálico. Algunos tienen el inconveniente de tener altos puntos de fusión, haciendo difícil la disolución en la resina, como el anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico (anhídrido cloréndico o HET) y el anhídrido piromelítico. Este último agente da resistencia en caliente extraordinariamente altas con resinas de bisfenol A, probablemente más altas que cualquier otro agente de curado, ya sea anhídrido o amina.

La proporción óptima que se debe añadir, para fines adhesivos, está entre 0.85 y 1.0 de grupo anhídrido por grupo epoxi, pero la cantidad varía con el anhídrido, y en el caso del dianhídrido piromelítico la proporción adecuada es 0.55. En general los anhídridos tienen ciclos de curado más largos, pero al igual que cantidades pequeñas de ácido aceleran el curado por amina, también pequeñas cantidades de amina aceleran

el curado por anhídrido. Las aminas terciarias han demostrado ser las más efectivas (Ref.131), como la bencildimetilamina.

TABLA 3-4.- Anhídridos de ácidos como agentes curantes.

ANHÍDRIDO	PESO MOLECULAR	PUNTO DE EBULLICIÓN
Ftálico	148.11	132
maleico	98.06	52
tetrahidroftálico	154.2	35
metil nadic	178.2	12
dodecenil succínico	266.4	12
nonil succínico	226	206 (16 mm)
dicloromaleico	167	118 (fusión)
cloréndico	371	140 (fusión)
piromelítico	218	285 (fusión)

### 3.2.2.3.- Resina fenólicas.

El mecanismo de las reacciones entre resina epoxi y resina fenólica fué estudiada por Bruin (Ref.134). Con algunas resinas fenólicas la estabilidad es baja y pueden utilizarse con o sin agente curante. En términos generales, el componente de resina fenólica excede considerablemente al epoxi, por lo que en principio son más adhesivos fenólicos.

### 3.2.2.4.- Agentes de curado diversos.

El trifluoruro de boro utilizado como un simple catalizador de resinas epoxi, carece de importancia. En cambio es un enérgico catalizador de las reacciones entre la resina epoxi y el agente curante, ya sea anhídrido (Ref.132) o amina (Ref.133).

Otras sustancias que han sido propuestas como agentes curantes son los alcoholatos de metales polivalentes (Ref. 135), por ejemplo, el butóxido de aluminio y sales de metales polivalentes de ácidos secantes (Ref.136), como el naftenato -

de aluminio. Los quelatos metálicos también tienen interés como agentes curantes, entre los que se encuentra el borato de - trietanolamina (Ref.137) y el difluoruro de boro.

### 3.2.3.- Cargas.

Las cargas son bastante utilizadas en los adhesivos-epoxi y pueden ser muy baratos, como la arena; de un precio moderado, como el óxido de aluminio; costosos, como las hojuelas de plata; hasta excesivamente caros, como las fibras de boron. Aunque la razón principal de utilizar las cargas en adhesivos- es el de reducir costos, hay también otras razones por las que se añaden, como es el de alterar el estado físico de los adhesivos aún sin curar, haciéndolos más espesos, creando en algunos casos tixotropía parcial, etc.

Las cargas reducen, por desplazamiento, el encogimiento del adhesivo y al mismo tiempo aumenta la resistencia de la unión hasta en un 100%. Ciertas cargas inorgánicas como el óxido de aluminio, asbesto y silicatos, aumentan la resistencia de la unión y al mismo tiempo le dan estabilidad a temperaturas altas.

Las cargas pueden aumentar o disminuir la densidad.- Añadiéndole a la resina epoxi microbalones fenólicos se logra crear un adhesivo de baja densidad, pero el mismo volumen de óxido de hierro aumenta la densidad 3 ó 4 veces.

Se puede reducir también el coeficiente de expansión térmica en un amplio rango de temperatura. A pesar de todo esto, las propiedades físicas disminuyen con la cantidad de carga contenida. Por lo tanto muchas formulaciones contienen uni-

camente la cantidad de carga necesaria para mantener la resistencia de la unión lo suficientemente fuerte como para soportar los esfuerzos a que se someterá la junta adhesiva.

La resistencia química puede ser mejorada por ciertas cargas, principalmente los silicatos. Otras cargas, como el carbonato de calcio en un medio ácido, reducen la resistencia química notablemente.

Controlan las propiedades eléctricas del adhesivo (Ref.138,139). Cargas metálicas como el aluminio, fierro, cobre y níquel reducirán el aislamiento de un epoxi, pero la mica lo aumentará. La resistencia al arco se mejorará con el silicato de zirconio.

Otras propiedades que pueden modificarse por medio de las cargas son: su color y opacidad, el tiempo de servicio de servicio de la junta, el módulo y esfuerzo de tensión, dureza, resistencia a la abrasión, maquinabilidad, etc., las cuales aumentarán o disminuirán dependiendo del tipo de carga, volumen y grado utilizado en el adhesivo.

Existen por supuesto algunos inconvenientes de utilizar ciertas cargas. Por ejemplo, algunas cargas son corrosivas para los metales; otras, harán a la junta más sensible a la humedad y pueden degradar la fuerza cohesiva del adhesivo; y algunas otras, atacan químicamente al adherente

TABLA 3-5.- Algunas cargas utilizados en adhesivos epoxi.

CARGA	GRAVED. ESPECIF.	PROPIEDAD
Aluminio .....	2.7	Impacto.
Óxido de aluminio .....	4.0	Resistencia Abras.
silicato de aluminio ..	3.2	Extendedor.

TABLA 3-5.- (cont.)

CARGAS	GRAVED. ESPECIF.	PROPIEDAD
trióxido de antimonio ..	5.7	Retarda la flama.
fibras de asbesto .....	3.0	Reforzante.
sulfato de bario .....	4.5	Extendedor.
carbonato de calcio ....	2.7	Extendedor.
sulfato de calcio .....	2.3	Extendedor.
negro de humo .....	1.8	Reforzante y color
cobre .....	8.9	Maquinabilidad.
fibra de vidrio .....	2.6	Reforzante.
grafito .....	2.2	Lubricidad
hierro .....	9.0	Resistencia Abras.
óxido de fierro .....	2.9	Magnetismo,color.
caolín .....	2.5	Extendedor.
plomo .....	11.3	contra radiación.
mica .....	2.8	Resistencia elect.
plata .....	10.5	Conductividad elec
zinc .....	7.1	Adh. y resist corros
dióxido de titanio .....	4.0	color
carburo de silicón .....	2.4	Resistencia Abras.

### 3.2.4.- Flexibilizantes y Plastizantes.

Normalmente los sistemas epoxi pueden hacerse más flexibles añadiéndoles moléculas de cadenas largas, que pueden ser no-reactivas (plastizantes) o escasamente reactivas (flexibilizantes). Las cadenas largas reactivas de los flexibilizantes le dan flexibilidad interna a las cadenas moleculares, mientras que los plastizantes, no-reactivos, permiten un resbalaamiento entre las moléculas y distorsión temporal.

Los compuestos de tiocol polisulfuro que son compatibles con las resinas epoxi, son polímeros líquidos utilizados como flexibilizantes y se incorporan a un adhesivo al cual se añade también un agente curante. La resistencia a temperatura ambiente de un adhesivo endurecido con amina/tiocol (curado a 120° C) con una relación de tiocol a resina epoxi de 1:3 (Ref.-

140) es :  $30 \text{ Kg/cm}^2$  bajo esfuerzos cortantes,  $6.4 \text{ Kg/cm}^2$  al -- despegue y 102 Kg en resistencia a la flexión. Ciertas versami -- das también actúan como flexibilizantes, a parte de ser agen -- tes de curado eficaces.

Un gran número de líquidos orgánicos de punto de ebu -- llición alto, muchos de los cuales se clasifican como plasti -- zantes, son compatibles con las resinas epoxi de bisfenol A, -- aunque sustancialmente inertes. Tienen un efecto flexibilizan -- te menor o mayor en proporción a la cantidad añadida y se uti -- lizan sobre todo en aplicaciones no estructurales para aumentar la resistencia a los esfuerzos de exfoliación. Son ejemplos tí -- picos los polipropileno glicoles, el ciclohexanol, la diacetona alcohol y el fenil "cellosolve". Entre los ésteres se encuen -- tra el dibutil ftalato y el dioctil ftalato, entre otros.

### 3.2.5.- Diluyentes.

Los diluyentes son utilizados principalmente para re -- ducir la viscosidad de un adhesivo epoxi, y pueden ser : reac -- tivos y no-reactivos. Los diluyentes reactivos son aquellos -- que quedan confinados dentro del sistema curado y tienen efec -- to degradantes sobre las propiedades de la junta. Los diluyen -- tes no-reactivos no reaccionan químicamente, ni con la resina -- epoxi ni con el agente curante, y pueden alterar seriamente -- las propiedades de la junta. Los diluyentes pueden utilizarse -- también para: aumentar o disminuir la resistencia al impacto y la flexión, aumentar o disminuir la estabilidad del adhesivo -- curado a temperaturas altas o bajas. Mejorar o modificar la re -- sistencia química, las propiedades eléctricas y la resistencia

a la flama. Reducir o aumentar la duración de la junta en servicio.

Un diluyente reactivo es un líquido de baja viscosidad conteniendo generalmente grupos epóxidos, como los éteres de glicidilo, que incluyen alil y butil glicidil éter; el óxido de octileno y el óxido de estireno, también se utilizan como diluyentes. Otros diluyentes son el 1,4-butanodiol diglicidil éter, fenil y cresil glicidil éteres. Algunas de las cicloolefinas epoxidadas con perácido, como el dióxido de butadieno y el dióxido de limoneno, son diluyentes reactivos muy útiles.

Aquellos diluyentes que son diepóxidos tienen solamente un ligero efecto sobre la resistencia en caliente cuando se añaden en cantidades pequeñas, pero suficiente, para disminuir la viscosidad de los adhesivos epoxi. En cambio los monoepóxidos pueden reducir mucho la resistencia de la junta a temperaturas elevadas. Por ejemplo, en el caso del alil glicidil éter se ha demostrado (Ref.141) que la resistencia de la junta disminuye en 1/6 aproximadamente, cuando se ensaya a 150°C.

TABLA 3-6.- Diluyentes reactivos.

NOMBRE	VISCOSIDAD (cp a 25 C)	(°C) PUNTO DE EBULLICION
Alil glicidil éter	1	154
butil glicidil éter	3	170
fenil glicidil éter	6	245
cresil glicidil éter	25	265
alcohol furfural	5	170
butirolactona	-	-
trifenil fosfato	15	260
vinil ciclohexeno dióxido	20	227
alifáticos (C <sub>3</sub> a C <sub>10</sub> ) glicidil éteres	4	-

TABLA 3-7.- Diluyentes no-reactivos.

N O M B R E	PUNTO DE EBULLICION (°C)
Dibutil ftalato .....	340
dioctil ftalato .....	386
bifenil clorinado .....	390
polietilen glicol .....	300
alquitrán de hulla .....	-
aceite de pino .....	215
aceites del petróleo .....	290
metil etil cetona .....	79
tolueno .....	110
xileno .....	144
2-nitropropano .....	120
dimetil formamida .....	153
alcohol butírico .....	99

### 3.2.6.- Adhesivos epoxi modificados con otras resinas.

En algunas ocasiones, los adhesivos epoxi se constituyen a partir de una mezcla de la resina epoxi con otras resinas para promover alguna propiedad física en especial. Algunos de los sistemas más utilizados son:

#### 3.2.6.1.- Epoxi-polisulfuro

Tienen mucha aplicación en la industria constructora de barcos, ballestería, juguetes, autos, aviones, etc. Sus propiedades varían considerablemente dependiendo de la proporción de epoxi/polisulfuro, agente curante, cargas y modificadores.- Generalmente son materiales viscosos, muchos en el rango tixotrópico. Algunas de sus propiedades: resistencia al impacto y a los esfuerzos de exfoliación, cura a la temperatura ambiente, sensible a la humedad y a los productos químicos (dependiendo del agente curante), se adhiere bien a muchos sustratos con el solo contacto o con bajas presiones, precio moderado, buena pe

pegajosidad y fácil aplicación. Algunos inconvenientes son: su coeficiente térmico relativamente alto, temperatura máximo en servicio 70-80°C, absorbe fácilmente la humedad, corroe algunos metales, olor.

### 3.2.6.2.- Epoxi-fenólicos.

Estos sistemas son el resultado de investigaciones dirigidas a mejorar la capacidad de las resinas epoxi a temperaturas elevadas. Sus propiedades son: buena resistencia a las tensiones arriba de 600°F, a la humedad y a los productos químicos; baja resistencia a los esfuerzos de exfoliación, buena adhesión, bajo encogimiento, buena pegajosidad, falla al impacto a la fatiga y a las vibraciones a temperaturas moderadas y altas. Tiene el inconveniente de necesitar de calor y presión para su curado, el tiempo que puede permanecer éste adhesivo almacenado es limitado y su manejo en una línea de producciones es difícil.

Los epoxi-fenólicos generalmente tienen mejor adhesión que propiedades cohesivas y son utilizados ampliamente en uniones metal-metal, en las estructuras tipo sandwich (Ref.100) en la aviación y en la fabricación de misiles. Se utilizan en uniones que trabajarán a temperaturas altas con plásticos reforzados, cerámicas y otros materiales.

### 3.2.6.3.- Epoxi-poliámidas.

Las poliámidas caen en tres categorías diferentes: (1) bajo peso molecular, líquidas o sólidas, utilizadas como agentes curantes de las epoxi. (2) peso molecular intermedio, -

sólidos, utilizados como termoplásticos. (3) Alto peso molecular, sólidos, utilizados como termoestable.

Con el contenido de poliamida el sistema se hace más flexible, y cuando se tiene módulos altos y buena resistencia a los esfuerzos de exfoliación se obtiene baja resistencia a la tensión y a los esfuerzos cortantes. A veces, se añade un segundo agente curante para impartirle al sistema más rigidez y buena resistencia al impacto.

Los epoxi-poliámidas pueden curar a la temperatura ambiente, aunque algunos pueden necesitar de calor moderadamente. Una vez preparado el adhesivo debe utilizarse inmediatamente, no más de 60 minutos aproximadamente, pues se corre el peligro de que el adhesivo cure en su envase o contenedor. La resistencia al calor, humedad y solventes es más baja que el de otros sistemas epoxi. Ofrecen fácil manejo y no ocasionan irritaciones a la piel. Estos adhesivos son utilizados para unir metales, plásticos, vidrio, cerámica y casi cualquier otro sustrato en donde las condiciones de operación lo permitan.

#### 3.2.6.4.- Epoxi-nylon.

Los adhesivos epoxi-nylon son los más duros y más resistentes en la industria adhesiva y generalmente se aplican en forma de película. Se ha sabido de adhesivos que resisten hasta 9000 psi (632 Kg/cm<sup>2</sup>) en especímenes traslapados bajo esfuerzos de tensión. Tienen gran resistencia al impacto y a la vibración, manteniendo sus propiedades muy bien por debajo de -155° C.

De todos modo también tienen sus limitaciones: poca-

resistencia a la humedad y a los productos químicos, limitada-resistencia al calor (no más de 108°C), necesita de calor y -- presión para curar (de 0.7 a 1.4 Kg/cm<sup>2</sup> y de 150° a 175° C), es-sensible al espesor de la película adhesiva aplicada, y tienen poca pegajosidad.

Los adhesivos epoxi-nylon son ampliamente utilizados en las estructuras panel tipo sandwich (Ref.100), en donde las condiciones a las que opera el adhesivo están de acuerdo con - las propiedades de los epoxi-nylon, especialmente en la indus-tria aeronáutica, electrónica y en las computadoras. Principal-mente unen a los metales, y su uso está limitado en el campo - de los plásticos debido a las temperaturas elevadas que necesi-tan para su curado.

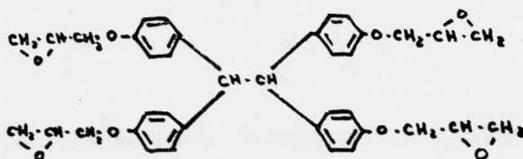
### 3.3.- Adhesivos epoxi distintos de los tipo Bisfenol A.

Mucha de la información presentada anteriormente tam-bién puede aplicarse a éste tipo de adhesivos, es decir, el ad-hesivo, a parte de la resina base y el agente curante, también puede ser modificado por las cargas, flexibilizantes, plasti-zantes, diluyentes, etc., y las funciones que desempeñan den-tro del adhesivo son las mismas que señalamos anteriormente.

#### 3.3.1.- Eteres glicidílicos.

Entre los más importantes tenemos al glicidil polié-ter de tetrafeniloletano (Ref.142,143), obtenido por reacción-del fenol ordinario con glicoxal, un dialdehído. Su fórmula se-presenta a continuación y en la Fig 3-1 se muestra la relación entre resistencia y temperatura de ésta resina curada con dos-

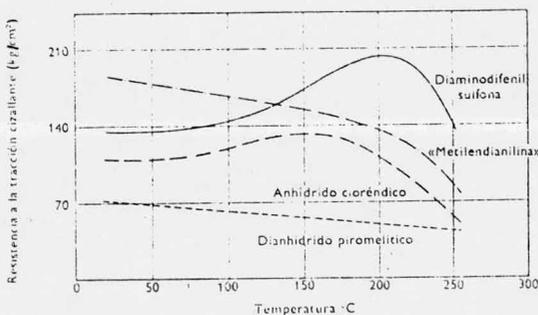
aminas diferentes y dos anhídridos diferentes.



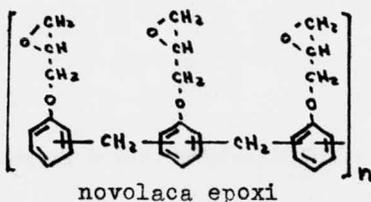
tetraglicidil éter de 1,1,2,2,tetrakis(hidroxifenil) etano.

Se ha prestado atención a las propiedades adhesivas de ésta resina cuando se cura con diaminodifenil sulfona, y también cuando se modifica incorporando un polivinil acetal.

FIG. 3-1.- Relación resistencia temperatura del glicidil éter de tetrafeniloleetano curado con 4 agentes diferentes, en uniones de aluminio (MIL-A-5090E).



Las resinas fenólicas del tipo novolaca son de gran interés, y los poliepóxidos de novolaca de orto-cresol-formol son de significativa importancia como adhesivos en el intervalo de temperatura de 260-316°C (Ref.144). La fórmula de la novolaca epoxi se presenta a continuación:



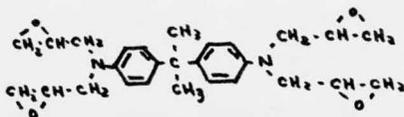
En un trabajo de Janis (Ref.145) se describen las propiedades de un adhesivo novolaca epoxi curado con dianhídrido piromelítico. Las aplicaciones adhesivas de las resinas epoxi procedentes de novolacas fenólicas de baja condensación han sido estudiadas por George y Rao (Ref.146): las resinas se curaron con una diamina aromática a temperatura elevada y luego probadas en juntas de madera, aluminio, y madera a aluminio. Se obtuvieron buenas resistencias pero no mejores que las conseguidas -- con un bisfenol A curado en forma similar. Por lo general responden a los agentes de curado casi de igual forma que los éteres glicídlicos de bisfenol A.

Otros adhesivos que han sido estudiados a base de resinas epoxi son los epóxidos de fenolftaleína (Ref.147), los productos de condensación de resorcina y acetona (Ref.148), el glicidil/metacrilato (Ref.149), y las resinas epoxi preparadas a partir de dihidroxidifenil sulfona (Ref.150).

### 3.3.2.- Glicidilaminas.

De la misma forma en que reacciona con grupos hidroxilos para formar éteres glicídlicos, la epíclorhidrina reacciona también con una amina primaria o secundaria para formar una glicidilamina. Como ejemplo se presenta aquí la amina análoga-

al bisfenol A:



Se pueden preparar resinas de alta funcionalidad a partir de la gran variedad de poliaminas aromáticas, alicíclicas y alifáticas de que se dispone. Las glicidilaminas son de considerable interés en la formulación de adhesivos de alta resistencia en caliente (Ref.151).

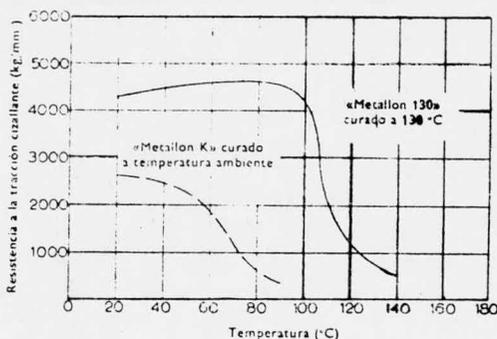
### 3.3.3.- Esteres epoxialquílicos.

Los compuestos glicídlicos pueden obtenerse por reacción de la epíclorhidrina con una sustancia distinta de un compuesto amino o hidroxilo, y ofrecen interés los productos de reacción con ácidos policarboxílicos o anhídridos, conocidos como ésteres epoxialquílicos (Ref.152). Pueden prepararse reaccionando un haluro de un ácido carboxílico polibásico aromático con un compuesto epoxi que contenga un grupo hidroxilo, tal como el glicidol; también haciendo reaccionar una sal de tal ácido, o el ácido o anhídrido en presencia de un catalizador con epíclorhidrina.

Estos adhesivos muestran buena adherencia a una amplia variedad de materiales, incluido el vidrio, mármol, porcelana, caucho y metales, y son resistentes al agua fría o caliente. En la Fig. 3-2 se muestra la relación resistencia/temperatura de un adhesivo epoxi-alquí éster curado a temperatura ambiente y a 130°C; uniones de ensayo de aleación de aluminio du

ro de 2 mm de espesor, 20 mm de ancho y 10 mm de traslape.

FIG. 3-2.- Relación resistencia/temperatura de un adhesivo epoxi-álquil éster curado a diferentes temperaturas.



### 3.3.4.- Compuestos olefinicos epoxidados.

Tienen poca importancia como adhesivos. Las resinas-epoxi de éste grupo son los productos resultantes de la epoxidación efectuada mediante una sustancia donante de oxígeno. Los epóxidos comprenden dentro de éste grupo estructuras cicloalifáticas y alifáticas. Como ejemplo tenemos al dióxido de dicitlopentadieno (Ref.153), al dióxido de vinil ciclohexeno (Ref. 154), estructuras que contienen anillos de óxido de ciclohexeno (Ref.155) y resinas de butadieno epoxidadas (Ref.156).

La importancia de los epóxidos cicloalifáticos están disminuidas por el hecho de que su reactividad con aminas es baja, por lo que no son curados a temperatura ambiente. En lo que concierne al curado en caliente, el agente curante por excelencia es el anhídrido, pero una mezcla anhídrido/poliol ace

lera el curado. La resistencia a temperatura ambiente de los - epóxidos cicloalifáticos es por lo general menor que la de los éteres glicídlicos, pero debido a la resistencia en caliente- de éstos epóxidos es casi seguro que irán subiendo de importan- cia.

**IV.- PRUEBAS ADHESIVAS.**

#### 4.1.- Introducción.

Un gran número de métodos de pruebas estándar han sido desarrolladas por varios departamentos gubernamentales, industrias e investigadores universitarios en los E.U.A. muchos de éstos métodos han sido preparados o adoptados por la ASTM, en su libro D-14 sobre adhesivos, en donde podrán encontrar -- las especificaciones de los métodos de pruebas, las prácticas recomendadas y las definiciones en forma detallada. Algunas de las pruebas presentadas aquí pueden ser aplicadas de una forma provechosa practicamente a todos los adhesivos, mientras que otros son específicos para un determinado tipo de adhesivo.

#### 4.2.- Pruebas en el Adhesivo.

Los adhesivos antes de alcanzar las áreas de producción, son sometidas a un gran número de pruebas físicas y químicas estando aún sin curar. Estas pruebas son efectuadas por el fabricante del adhesivo, y algunas veces por el usuario de éste adhesivo, para asegurarse una calidad uniforme en sus productos. Describiremos algunas de éstas pruebas.

##### 4.2.1.- Viscosidad.

La propiedad más importante y de gran importancia -- práctica es la viscosidad (Ref.157). La medida de ésta propiedad es el método más conveniente para detectar cambios en la densidad, la estabilidad, y el peso molecular de los adhesivos, así como también sus propiedades de mojado.

Para ensayos de rutina y control de adhesivos solo son necesarias cifras comparativas, de aquí que muchos instru-

mentos del mercado no proporcionen lecturas en unidades de viscosidad absoluta. Se describirán algunos de éstos instrumentos de uso más general:

- a).- Viscosímetro de tubo en forma de U: es pequeño y sencillo, pero solo para líquidos de baja viscosidad. La viscosidad se determina por el tiempo empleado (en segundos) por un volumen de líquido dado, en pasar a través de la sección capilar del instrumento.
- b).- Viscosímetro de bola que cae: es el más sencillo y barato, y conociendo la densidad del líquido es un instrumento absoluto. Es un tubo de cristal convenientemente calibrado más una bola de acero patrón, que se observa el tiempo (en segundos) que tarda en caer a través de una cierta distancia.
- c).- Viscosímetro de burbuja de aire Gardner-Holdt: Se anota el tiempo invertido por una burbuja de aire en ascender por el líquido. Se puede repetir la operación invirtiendo los tubos. Se usan juegos de tubos patrones conteniendo aceites de viscosidades diferentes como medio para establecer el intervalo de viscosidad buscado.
- d).- Viscosímetros rotacionales: tales como los del tipo Ferranti, Brookfield, Stormer y DeBrie-McInnes. Son muy útiles cuando se mide la viscosidad de líquidos no newtonianos. Básicamente, consiste en un cilindro exterior que gira a una velocidad constante, siendo transmitido el impulso rotativo a través del líquido a un cilindro inerte, que de ése modo actúa -- contra la resistencia de un muelle calibrado.

#### 4.2.2.- Tiempo de gelificación.

El tiempo de gelificación, o vida útil de la mezcla, es el lapso de tiempo transcurrido desde que el agente curante se añade hasta que el sistema adhesivo no es "aprovechable". - En algunos casos en que el tiempo de gelificación es muy largo, el punto de transición no se puede detectar claramente, por lo que se ha estipulado que la vida útil del adhesivo termina - - cuando la mezcla alcance una viscosidad de 600 poises. Los cronómetros mecánicos de la gelificación emplean instrumentos ligeros que operan cuando un émbolo encuentran una cierta resistencia a su movimiento (Ref. 158).

#### 4.2.3.- Pegajosidad.

Es la propiedad de un adhesivo de adherirse a otra superficie por el sólo contacto y puede determinarse con una máquina de prueba de la tensión y unos bloques patrón. Los resultados se reportan en lb/in<sup>2</sup> necesarias para separar los bloques de prueba.

#### 4.2.4.- Contenido en sólidos (Pérdidas en peso).

El contenido total en sólidos generalmente se determina mediante el secado en estufa de una muestra de 2 a 5 g. - en un disco Petri, o similar, hecho de acero inoxidable o aluminio, previamente pesado. El calentamiento, o curado, es hasta peso constante. Se pesa de nuevo y el por ciento de sólidos puede ser determinado por:

$$\text{Por ciento en sólidos} = \frac{\text{Pese antes del calentamiento} \times 100}{\text{Pese después del calentamiento.}}$$

#### 4.2.5.- Contenido de volátiles.

El por ciento de volátiles es definido como el contenido de materiales gaseosos, por peso de adhesivo, que son li-

berados durante la reacción de polimerización del adhesivo curado. Naturalmente que se desea que el porcentaje de volátiles sea bajo para evitar el problema de gas atrapado en el adhesivo curado. Una pequeña cantidad del adhesivo se coloca en el disco de Petri previamente pesado y se expone durante 10 min a 125°C en un horno de convección. Se enfría a la temperatura del cuarto y se vuelve a pesar. Los resultados son calculados con la fórmula:

$$\text{Por ciento en volátiles} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

en donde:

A.- peso de la muestra antes de la prueba

B.- peso de la muestra después de la prueba.

#### 4.2.6.- Penetración (Mojado).

Puede determinarse colocando una cantidad pesada de adhesivo en la parte superior de una pila de cuatro a seis hojas de papel Whatman No. 4 (papel filtro de laboratorio) y a continuación se presuriza a 7.0 Kg/cm<sup>2</sup> de 10 a 15 seg. Se examina la penetración del adhesivo en el papel filtro y se compara con patrones de adhesivos cuyas propiedades de mojado sean bien conocidas.

#### 4.2.7.- Velocidad de curado.

Los adhesivos generalmente necesitan para su curado calor ó la adición de un agente curante, o ambos, con o sin presión. Es conveniente, por lo tanto, estar enterado de la variación de la resistencia de la unión con la velocidad de curado, es decir, la fuerza desarrollada en la junta adhesiva cuando se cura a diferentes ciclos de tiempo (y temperatura varian

te). Esto puede ser determinado por muestras de traslape estradas en una máquina de prueba, que han sido curadas a diferentes ciclos de tiempo y temperatura. (Ref.159) y con los resultados se construyen gráficas de Esfuerzo  $\text{Kg/cm}^2$  vs. tiempo o temperatura. (ASTM D 1144).

#### 4.2.8.- Dureza.

Puede indicar también el grado de avance del curado. Una muestra curada comunmente es probada para dureza con un durometro (Olsen o Shore), y la escala y lectura es reportado.

#### 4.2.9.- Determinación del pH.

El pH de algunos adhesivos especialmente los tipos termoestables, es un factor importante en cuanto que afecta la estabilidad o la duración de almacenamiento y se mide y se ajusta como una parte de los procedimientos de ensayo de rutina en la etapa de fabricación. El valor normal de pH varía de acuerdo con el tipo de adhesivo, pero no son convenientes una acidez o una alcalinidad extremas.

#### 4.2.10.- Estabilidad al hielo/deshielo.

Este es una prueba importante como control para asegurar la estabilidad de los adhesivos de tipo emulsión en los cambios climáticos. Se exige que el adhesivo se ajuste a ciertos requerimientos de viscosidad y resistencia después de 5 ciclos, consistiendo cada ciclo en un almacenamiento a 20 C durante 18 hrs. y dejando que se deshiele durante 6 hrs. sin agitación.

#### 4.2.11.- Contenido epoxi. (Ref.160,161,162)

El equivalente epoxi de un adhesivo epoxi, que es el

peso de la resina, expresado en gramos, que contiene un equivalente gramo de grupo epóxido, debe determinarse experimentalmente y puesto que influye sobre las propiedades físicas y químicas de la resina es importantísimo evaluarlo. El método convencional de valoración está basado en la hidrocioración de los grupos de óxido de etileno. Con frecuencia se usa la piridina como disolvente, pero es preferible la dimetilformamida.- El dodecanotiol es un reactivo rápido que se aplica también a resinas epoxi de peso molecular alto. La valoración rápida con ácido perclórico en ácido acético requiere un operador experimentado para juzgar el cambio de color del violeta de cristal, que sirve como indicador. (Ref.163)

#### 4.3.- Pruebas en la Junta Adhesiva.

Durante muchos años las propiedades mecánicas, Módulo, Elongación y Tensión, de los materiales estructurales han sido medidas por una serie de pruebas o ensayos. Tales evaluaciones son hechas, no solo en tensión, sino también en compresión, esfuerzos cortantes, y bajo varias condiciones de esfuerzos multiaxiales. Una serie de pruebas similares han sido desarrolladas para evaluar las juntas adhesivas. Al someter una junta adhesiva a éstos métodos de prueba no solo se evalúa el material adhesivo sino que también la técnica de unión que incluye la preparación de la superficie, aplicación del adhesivo, y curado del adhesivo.

Casi sin excepción, estos métodos utilizan especímenes de dimensiones estandarizados, formas y diseños preparados

específicamente para éste propósito. El comportamiento de éstos especímenes no están necesariamente relacionadas al comportamiento del adhesivo en la estructura, donde generalmente aparece como una delgada película, aunque es lo más práctico y usual. Aún cuando sea posible cortar especímenes de la estructura, la prueba de éstos especímenes no pueden ser una base para revelar el probable comportamiento del mismo objeto integral. Reconociendo la dificultad de la evaluación poco digna de confianza del probable comportamiento de una junta adhesiva sobre la base ya sea de las pruebas con especímenes estandarizados o pruebas de especímenes cortados del artículo mismo, -- uno debe de llegar a un método de prueba que pueda ser adaptable al caso específico que tiene uno en mano, y a un diseño -- especímen que se asemeje lo más posible al artículo particular en donde se va a usar.

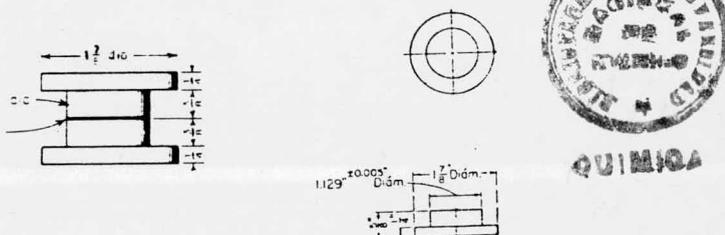
La finalidad que se persigue con éstas pruebas destructivas de las juntas adhesivas pueden ser de dos tipo:

- (1) aquellos a partir de los cuales se espera determinar el -- comportamiento de los adhesivos en servicio, por ejemplo, bajo una forma predeterminada de esfuerzos o de medio ambiente, y -
- (2) aquellos realizados con fines de control de calidad. Estos últimos se efectúan aunque se lleven a cabo diversas pruebas - físicas y químicas del adhesivo antes de usarse, ya que no se pueden correlacionar las pruebas físicas y químicas con los fenómenos de adherencia. En los últimos 20 años se han desarrollado un gran número de pruebas a las juntas adhesivas, por lo discutiremos unicamente las más utilizadas.

#### 4.3.1.- Prueba de Tensión.

Un adhesivo está bajo esfuerzos de tensión cuando -- las fuerzas actuantes son aplicadas perpendicularmente al plano del adhesivo. La fuerza de tensión de una junta adhesiva es la máxima carga de tensión, por unidad de área, requerida para romper la unión. La prueba de tensión de una junta adhesiva se encuentra estandarizada en el método D 897 de la ASTM. La forma del espécimen utilizado en ésta prueba se muestra en la figura 4-1, teniendo una pulgada cuadrada el área de unión.

FIG. 4-1.- espécimen para la prueba de tensión.



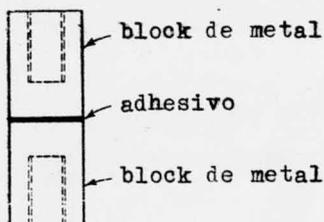
La junta adhesiva así preparada puede estirarse en una máquina de ensayos para su ruptura, en que los especímenes son sujetos por medio de dos mordazas en forma de U que se ajustan a los refuerzos anulares al extremo de cada mitad del espécimen.

Una variante de éste método puede ser adaptado para determinar la fuerza de tensión de adhesivos entre materiales disímiles, interponiendo el material de prueba entre las dos mitades del espécimen. En éste caso se aplica el adhesivo en ambos lados del material para hacer el sandwich de prueba. Una

modificación más sería el de preparar un sandwich doble para determinar la fuerza de unión entre dos materiales que tienen poca adhesividad con el adhesivo utilizado o difíciles para la máquina. Por ejemplo, se une un disco de hule delgado a la mitad de un espécimen y un disco de vidrio delgado a la otra mitad, y a continuación se unen entre sí obteniéndose de esta manera la fuerza de tensión de la junta adhesiva entre el hule y el vidrio. El único requisito de éste método es que la unión entre el metal y el vidrio y entre el metal y el hule, sean más resistente que la unión adhesiva entre vidrio-hule.

Otro espécimen utilizado en la prueba de tensión es el tipo carrete, ver fig 4-2, que tienen el inconveniente de introducir esfuerzos de exfoliación al probar los especímenes, dando por resultado una sustancial baja en las fuerzas de tensión. Se ha comprobado que ésta diferencia es significativa cuando se usa un adhesivo rígido, más sin embargo, cuando se usa un adhesivo que no es rígido o de bajo módulo, no es grande la diferencia entre los especímenes tipo carrete y de carga central (ver fig. 4-1).

FIG. 4-2.- Especimen tipo carrete para la prueba de tensión.



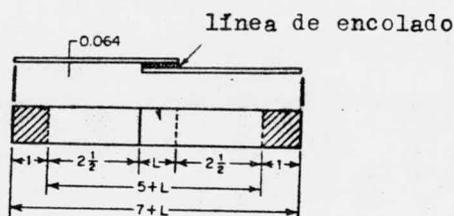
Como las fuerzas de tensión de los adhesivos estructurales son relativamente bajas comparadas con el de los metales estructurales, raramente se emplean juntas adhesivas para soportar éste tipo de esfuerzo. Además como la capa de adhesivo, que es la menos rígida, está sometida a tensiones transversales considerables, éstas tienen una marcada influencia sobre el comportamiento de la junta, observada principalmente por la dependencia de la resistencia a la tensión y de la rigidez aparente, al espesor inicial de la capa adhesiva; dicha dependencia la hemos señalado anteriormente en las uniones a tope.

#### 4.3.2.- Prueba de los esfuerzos cortantes.

Este es el tipo de prueba más común y útil, no solo por su sencillez y economía, sino que analiza el tipo de esfuerzo a que con mayor frecuencia se encuentran sometidos los adhesivos estructurales durante su servicio.

Los esfuerzos cortantes, son aquellas fuerzas que actúan en el plano de la capa adhesiva, y reflejan la tensión total ejercida por los adherentes sobre el plano de los adhesivos, que tiende a deslizar a los adherentes en direcciones opuestas. En realidad, no se puede obtener un esfuerzo cortante puro con los especímenes comúnmente utilizados para ésta prueba, pero como tampoco se encuentra un esfuerzo cortante puro en la práctica, éstos tipos de especímenes convencionales son adecuados para nuestros propósitos. La prueba de esfuerzos cortantes para adhesivos uniendo metal-metal, se encuentra descrito en el método D-1002 de la ASTM, y las dimensiones del espécimen se muestra en la fig.4-3.

FIG. 4-3.- Especimen para la prueba de esfuerzos cortantes.



Pueden usarse los especímenes de traslape para determinar las tensiones de esfuerzo cortante de materiales diferentes de una manera similar a aquella que fué presentada para especímenes de tensión. Es importante mantener el espesor del sobrelapado a un mínimo con el objeto de reducir la deflexión del espécimen durante la prueba.

También se pueden determinar las tensiones de esfuerzos cortantes de los adhesivos por cargas de compresión. El método ASTM D-905 describe un espécimen estandarizado para determinar las tensiones de esfuerzos cortantes por compresión de adhesivos para madera y otros materiales similares. El espécimen y la máquina de prueba se ven en la fig.4-4.

Se ha mencionado un ensayo de doble traslape como si estuviese normalizado o se emplease comúnmente, y que utiliza tres bloques y, por lo tanto, no requiere ningún posicionador para aplicar el esfuerzo cortante, fig.4-5 (Ref.164).

Un ensayo recientemente normalizado es la prueba del disco bajo esfuerzos cortantes (ASTM D 21-82-63F). Consiste en un disco metálico de una pulgada cuadrada de superficie pegado a una tira rectangular, e insertado en una máquina de es-

FIG. 4-4.- Especimen y máquina de prueba para la prueba de esfuerzos cortantes a la compresión.

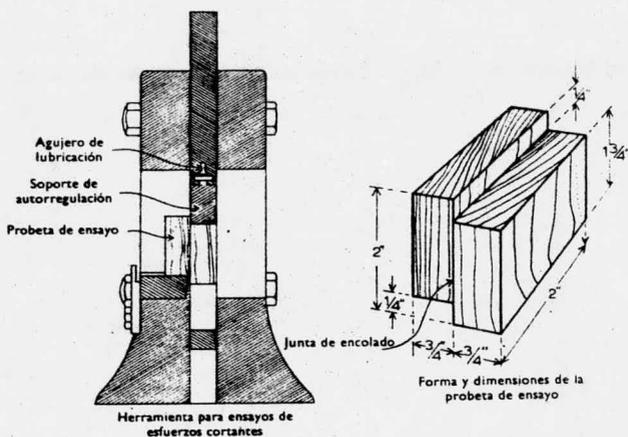
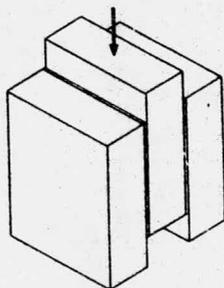
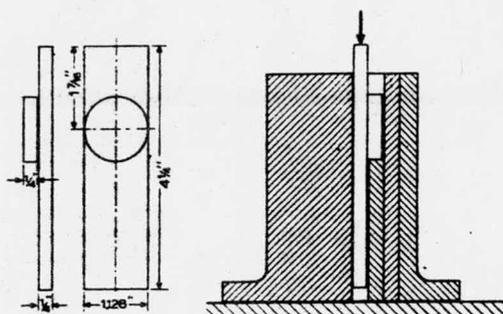


FIG. 4-5.- Prueba a los esfuerzos cortantes en compresión.



fuerzos cortantes que soporta el disco según su periferia, ver fig.4-6. En una máquina de ensayo a compresión, la tira se - - fuerza hacia abajo a través de una ranura en la herramienta, y el área pegada se somete a un esfuerzo cortante.

FIG. 4-6.- Prueba a los esfuerzos cortantes a compresión sobre disco.



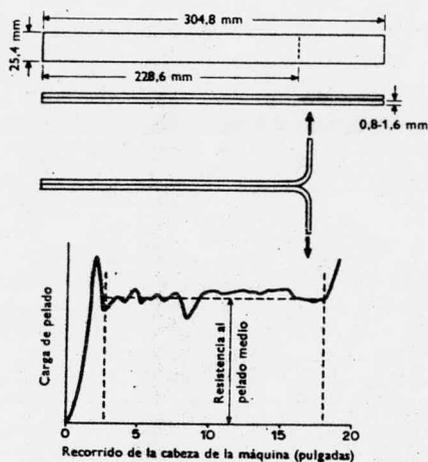
#### 4.3.3.- Prueba de Exfoliación. (Pelado)

La resistencia a los esfuerzos de exfoliación de un adhesivo es una medida de su resistencia a la propagación de la rotura a lo largo de la capa adhesiva. La prueba de Exfoliación envuelve la separación de un miembro flexible de un ensamble que ha sido unido por un adhesivo a otro miembro que puede ser flexible o rígido. Por ejemplo, puede ser probada en exfoliación la ligada a tela o tela ligada a metal. La prueba consiste en jalar el miembro flexible a un ángulo de 90 ó 180 grados de tal manera que lo induzca a exfoliarse.

La prueba de exfoliación más simple es probablemente el ensayo a 90 grados descrito en el método ASTM D 1876-617. - Los dos extremos se estiran simplemente a una velocidad específica, y se registra automáticamente la carga de exfoliación en función del recorrido de la cabeza de la máquina. (Fig.4-7)

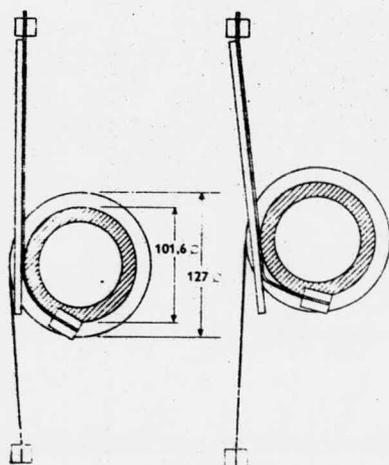
La prueba de exfoliación en el tambor ascendente está aceptado como la norma ASTM D 1781-62. Aquí, la exfoliación se produce por la acción del momento que resulta de la dife-

FIG. 4-7.- Prueba de exfoliación a 90 grados.



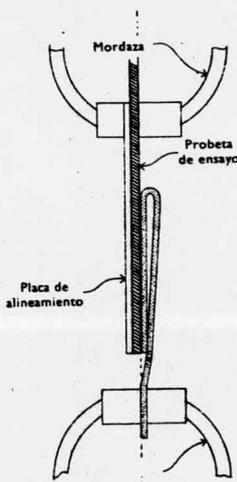
rencia entre el radio del tambor y sus llantas, donde se aplican fuerzas tangenciales, ver Fig. 4-8. El tambor rueda hacia arriba a lo largo de una probeta montada verticalmente.

FIG. 4-8.- Prueba de exfoliación en tambor ascendente.



La prueba de exfoliación a 180 grados está diseñada para materiales flexibles, ASTM D 903-49, Fig.4-9. Uno de los adherentes debe de tener un módulo de elasticidad y espesor adecuado que le permita resistir la tensión aplicada sin fractura o excesiva pérdida de sus propiedades mecánicas, ya que el ángulo de exfoliación es de 180 grados.

FIG. 4-9.- Prueba de Exfoliación a 180 grados.

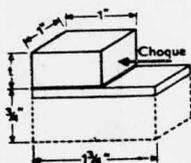


#### 4.3.4.- Prueba al Impacto.

El método para evaluar la resistencia al impacto de los adhesivos se describe en el método ASTM D 950. El espécimen consiste en dos bloques, que pueden ser de madera o metal, unidos entre sí tal como se ve en la Fig.4-10. Al hacer la prueba, el bloque interior más largo es detenido por un tipo semejante a un tornillo de banco que está en la máquina y se

golpea el bloque superior con un martillo de péndulo que **viaja** a una velocidad de 11 pies/seg. en una dirección paralela a la capa del adhesivo.

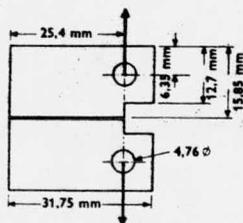
FIG. 4-10.- Especimen para la prueba de Impacto.



#### 4.3.5.- Prueba de Despegue.

La prueba de despegue se lleva a cabo introduciendo una fuerza de palanca en uno de los extremos del espécimen ligado para romper la unión. ASTM 1062-D, describe un método en que se emplean bloques especiales que permite aplicar una carga de tracción a lo largo de la línea normal a un borde de unión, Fig.4-11. La unión, por lo tanto, está sometida a tensión y a flexión.

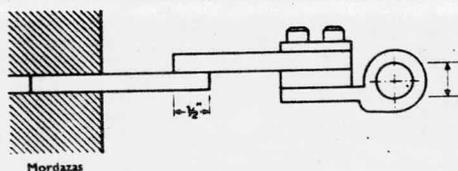
FIG. 4-11.- Prueba de Despegue.



#### 4.3.6.- Prueba de Fatiga.

La aplicación repetida de una carga dada o una deformación impuesta a un espécimen de adhesivo, que se conoce como la prueba de fatiga, es la medida de la habilidad de un adhesivo para resistir que falle. Se ha desarrollado una variedad de máquinas de prueba de fatiga para determinar los límites de resistencia a la fatiga de un material. En éstas máquinas un espécimen apropiado es detenido de tal manera que se pueda aplicar una carga axial cíclica o se apliquen esfuerzos de flexión alternados. La prueba de fatiga más comúnmente empleada para juntas unidas con adhesivos ha sido un simple solape a una tensión oscilante.

FIG. 4-12.- Prueba de fatiga por flexión.



## REFERENCIA ADICIONALES AL CAPITULO IV

- Meissner, H. P., and Baldauf, G. H., "Strength Behavior of -- Adhesive Bonds, "Trans, ASME, 73,697 (1951).
  
- Koehn, G. W., "Behavior of Adhesives in Strength Testing," - Adhesion and Adhesives, p.123, New York, John Wiley & Sons,- Inc., 1954.
  
- De Bruyne, N. A., and Houwink, H., "Adhesion and Adhesives,"- p.98, London, Elsevier Publishing Co. 1951.
  
- Goland, M., and E. Reissner: The Stresses in Adhesive Joints, J. Appl. Mech., March 1944.
  
- DeBruyne, N. A.,: Aero Research Limited, Duxford, Cambridge,- England, Tech. Notes, no. 61, 1948.
  
- ASTM Standards, Part 16, section "Adhesives", 1964.
  
- Standard Analytical Methods of the Members of CIRF ( Corn. -- Industries Research Foundation ) Inc.: 1001 Connecticut Ave., Washington 6, D. C.

**V.- APLICACIONES DE LOS ADHESIVOS EPOXI**

### 5.1.- Introducción.

Existen solamente unos pocos materiales que no pueden unirse satisfactoriamente con adhesivos epoxi, entre los cuales se encuentran: el polietileno, polipropileno, poliestireno, polifluoruros de carbono, plásticos y cauchos de silicón. Incluso en el caso de éstas excepciones puede obtenerse una satisfactoria adherencia tratando de manera especial las superficies, lo que generalmente significa que una de ellas se pega finalmente a una sustancia más bien diferente. Pero las propiedades del adhesivo en la junta, así como la adherencia a un sustrato determinado, depende de la composición adhesiva total, es decir, del tipo de resina, del agente curante, y de los modificantes. Igualmente, las propiedades del adhesivo se hacen muy significativas solamente cuando se refieren a un sustrato determinado en una aplicación particular; sin embargo, a veces es imposible reunir todos los datos pertinentes.

Es importante volver a resaltar el hecho de que, a menos que vaya acompañado de datos completos, tales como el tipo de metal, tipo de junta, tipo de esfuerzos a que se somete la junta, el agente curante, la temperatura de curado, etc., la resistencia de unión de un adhesivo tiene un significado limitado. Por ésta razón nos limitaremos a ubicar, comparativamente, la posición de los adhesivos epoxi al unir los diferentes sustratos que a continuación describimos.

### 5.2.- Metales.

La aplicación más importante de los adhesivos epoxi-

es la unión de metales. Todos los metales corrientes pueden -- unirse, algunos mejor que otros. Los metales estructuralmente- importantes, como el aluminio y el acero, afortunadamente son- fáciles de unir; el cobre y el plomo no lo son tanto.

La unión de metal con metal en la fabricación de a-- viones es la aplicación más espectacular que se ha hecho de un adhesivo, en donde se pueden encontrar durante el servicio va- riasiones de temperatura extremadamente pronunciadas y en el - caso de los cohetes, la resistencia a temperaturas bajas es -- muy importante. En éstas condiciones de trabajo ciertos adhesi- vos epoxi (Ref.91) dan buena resistencia adhesiva y buena te- nacidad.

#### 5.2.1.- Aluminio y sus aleaciones.

La relación entre la densidad y los esfuerzos capa- ces de resistir, colocaron al aluminio como el principal mate- rial en la fabricación de aviones. Cuando aceptaron que los ad- hesivos fueran el medio de unión de algunas partes del avión, - mucho más investigadores se dedicaron a estudiar los problemas concernientes a la resistencia de unión que daba el aluminio - con diferentes adhesivos, entre los que se encontraban los epo- xi, y las condiciones para mejorarlas; por eso en la actuali-- dad existe una copiosa información acerca de juntas adhesivas- hechas con éste sustrato. (Ref.92)

#### 5.2.1.1.- Tratamiento superficial.(Ref.94)

Los métodos de "limpieza" química utilizados para el aluminio y sus aleaciones tendrán diferentes efectividad de -- de una aleación a otra. Se ha demostrado que el tratamiento --

más efectivo, en general, es el ataque con ácido crómico (Ref. 93). El metal se desengrasa en un disolvente orgánico, como el tricloroetileno, y a continuación se sumerge durante 30 min. - en una solución, a 65-70°C, de la composición siguiente:

ácido sulfúrico (conc.).....	22.5 partes en peso
dicromato sódico.....	7.5 partes en peso
agua.....	70.0 partes en peso

Otro método (Ref.95), recientemente desarrollado en Alemania y que tiene la ventaja que solo requiere de 2 min, consiste de - un desengrasado preliminar con disolvente orgánico y a conti - nuación se sumerge el metal durante un minuto, a la temperatu - ra ambiente (20 a 25°C), en una solución de:

fluoruro de sodio.....	1 parte en peso
ácido nítrico (conc.).....	15 partes en peso
agua.....	84 partes en peso.

Se saca el metal de ésta solución y se enjuaga con agua co -- rriente; después el metal se pasiva sumergiéndolo durante un - minuto en una solución, a 65°C, de la siguiente composición:

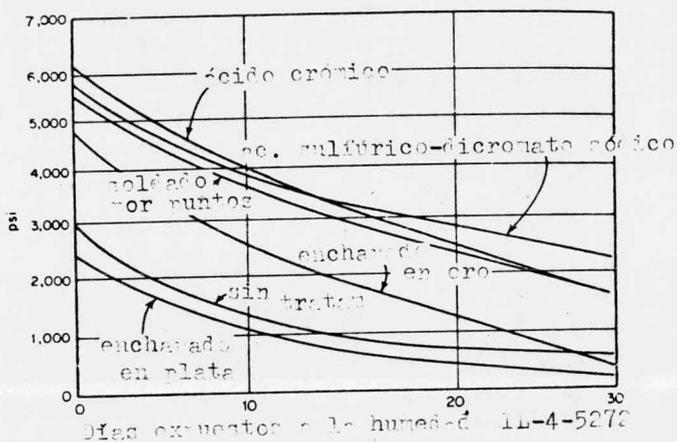
ácido sulfúrico (conc.).....	30.0 partes en peso
dicromato de sodio.....	7.5 partes en peso
agua.....	62.5 partes en peso

En éste último tratamiento superficial, al sacar el metal de - la primera solución y enjuagarlo con agua corriente, se deberá formar una delgada capa de agua continua. Si ésta se rompe, el pretratamiento deberá repetirse.

En la Fig. 5-1 se muestran los resultados experimen - tales de varios tratamientos superficiales que realizó la Hug-

hes Aircraft Company (Ref.96) utilizando un adhesivo epoxi-nylon. Las muestras tratadas con sulfocromato muestran una degradación rápida, pero son las que muestran una mayor resistencia a la humedad.

FIG. 5-1.- Resistencia de diversos tratamientos superficiales del aluminio utilizando un adhesivo epoxi-nylon.



#### 5.2.1.2.- Diseño de la junta.

El diseño de cualquier junta adhesiva, prescindiendo del adherente, involucra seleccionar la geometría y dimensiones de la junta, el adhesivo, medidas del control de calidad, secuencia de enlace; más los diseños de las herramientas y técnicas de procedimiento. Los conceptos básicos de diseños discutidos previamente en la secc.2-3, pueden aplicarse a cualquier tipo de adherente. Ningún conjunto de reglas absolutas pueden dictarse para el diseño, pues están involucrados muchos cálculos numéricos y conocimiento ingenieril completo. Otras consideraciones que hay que tomar en cuenta antes de diseñar una --

junta son (Ref.97)

- (1) El tipo de material que va a ser unido. Qué aleación. Qué dureza y terminado (acabado) de la superficie.
- (2) Cuál es el espesor del adherente.
- (3) Cuáles son las condiciones de servicio a que será sometido la junta adhesiva. Si forma parte de una estructura.
- (4) El intervalo de temperatura en el servicio. Si la temperatura será constante o intermitente. El período de duración de esas temperaturas.
- (5) Si la junta será expuesta a humedad. Si es así, cuánta humedad, que tiempo y a que temperatura.
- (6) Los diferentes solventes u otros líquidos que entren en -- contacto con la junta. Qué temperatura y que tipo de exposición.
- (7) Si se necesita continuidad eléctrica. Cuánta. Si se necesita aislamiento.
- (8) Cuánto esfuerzo debe de resistir la junta. Qué tipo de esfuerzos: de tensión, esfuerzos cortantes, exfoliación, compresión, impacto u otros esfuerzos. En qué límites de esfuerzos.
- (9) Qué condiciones de curado, temperatura y presión, pueden ser tolerados por los adherentes.
- (10) Cuál es el tipo de control de calidad más adecuado.

Sin embargo, las características del sustrato también influyen en la resistencia de la unión, ya que en una unión de traslape puede verse aumentada por el espesor del adherente. Para el aluminio y el acero inoxidable se pone de manifiesto en la Fig.5-2, y en la Fig.5-3 se muestra una curva tí

pica para el aluminio cuando se compara el espesor contra el -  
esfuerzo cortante a la que falla el adherente o el adhesivo.

FIG. 5-2.- Esfuerzos cortantes vs. espesor.

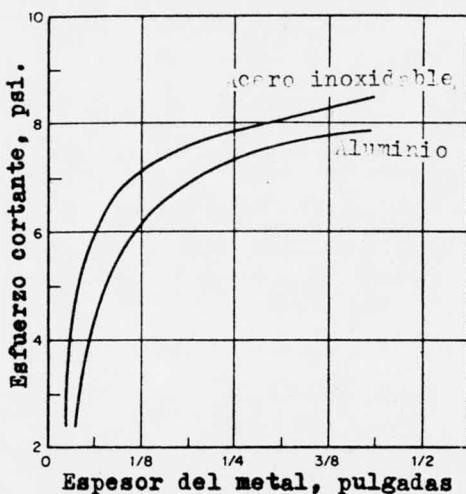
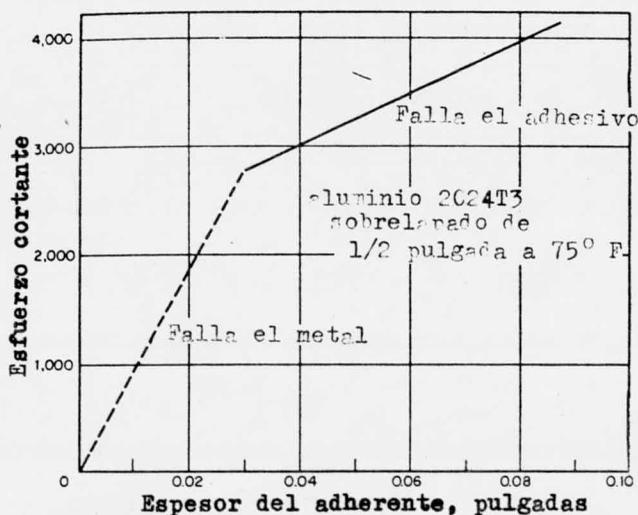


FIG. 5-3.- Ultimo esfuerzo cortante vs. espesor.



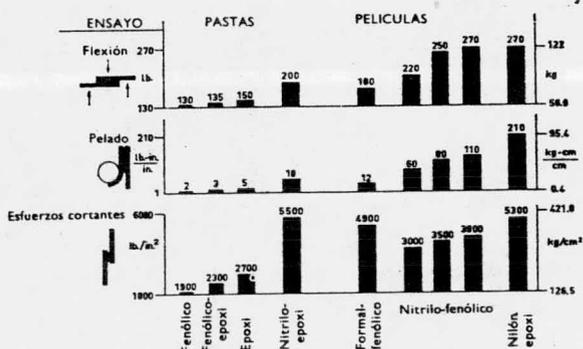
Debe quedar aclarado de que las curvas aquí presentadas se aplican exclusivamente a un adhesivo en particular, utilizado en unir los sustratos por medio de un proceso específico y refiriéndose únicamente al metal o aleación de la prueba.

### 5.2.1.3.- Adhesivos epoxi uniendo aluminio.

La más importante aplicación de los adhesivos epoxi-modificados, al unir aluminio, es en la industria aeroespacial (Ref.98,99). Cada adhesivo epoxi tendrá sus propias características que son el resultado, no solo de la fórmula y método de fabricación del adhesivo, sino también de los detalles del proceso de unión que se decida utilizar. La comparación siguiente está basado esencialmente en el ensayo de esfuerzos cortantes es una unión de traslape ASTM D 1002-64 por las modificaciones introducidas por MIL-A5090D (ahora MM-A-132) (Ref.100). Se siguió el tratamiento normalizado americano de preparación superficial (Ref.101). Las uniones fueron curadas siguiendo un ciclo con presión suficiente (normalmente 1.7 a 10.5 Kg/cm<sup>2</sup>) para formar una capa adhesiva densa aplicadas a las probetas frías. Después se elevaba la temperatura a una velocidad de 5.6°C/min hasta la temperatura de curado de 177°C. Se mantiene esta temperatura de curado durante una hora. En la Fig.5-4 se comparan los adhesivos tipo pasta, que son reactivos líquidos-100% al aplicarlos al metal. Los adhesivos fenólicos-epoxi son ligeramente superior a los fenólicos. La principal aplicación-útil de los adhesivos fenólicos-epoxi no es en forma de pastas sino como película para pegar paneles tipo sandwich de núcleo-perforado (Ref.100) La parte epoxi, una resina curada con calor que contiene un endurecedor latente es algo frágil, pero -

da unos valores muy elevados en el ensayo de exfoliación. Los-epoxi-nitrilos muestran una mejora significativa en la resistencia a la exfoliación y también en la resistencia a los esfuerzos cortantes. Esta nueva categoría está logrando una aplicación muy amplia en la industria y en la fabricación de protecciones de equipos electrónicos. La parte derecha de la Fig. 5-4 muestran los adhesivos que originalmente se encuentran en forma de película. Es evidente la mayor resistencia de la clase nylon-epoxi. Todos éstos adhesivos cubren las especificaciones de la MIL-A-5090D (MM-A-132).

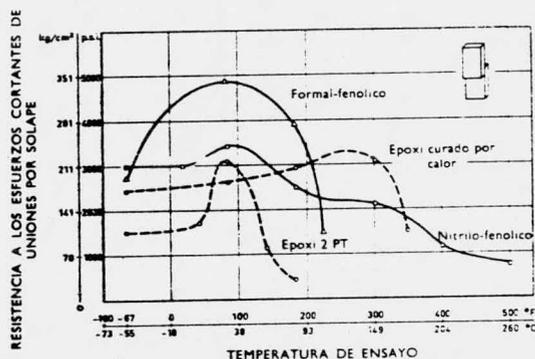
FIG. 5-4.- Propiedades de algunos adhesivos estructurales. sustrato: aluminio 2024-T3; espesor: 1.6 mm.; curado: 1 hr a 177 C; temperatura de ensayo: 27 C.



La zona de temperatura de importancia práctica en aviación --- (tripulada) está comprendida entre  $-55^{\circ}\text{C}$  y  $260^{\circ}\text{C}$ . En la Fig. 5-5 se muestra la resistencia a los esfuerzos cortantes de uniones en traslape de dos adhesivos epoxi comparadas con otros

dos adhesivos. Se aprecia claramente que los adhesivos epoxi - tienen una resistencia limitada a temperaturas elevadas.

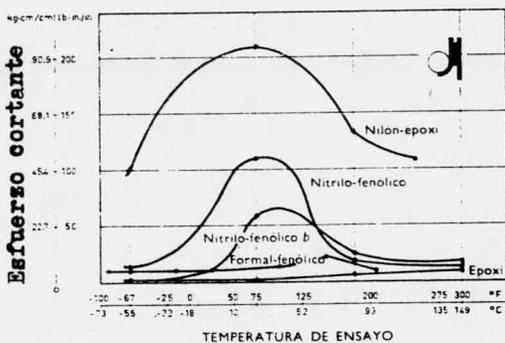
FIG. 5-5.- Efecto de la temperatura sobre la resistencia a los esfuerzos cortantes de uniones de traslape. traslape: 12.7 mm; espesor: 1.6 mm; sustrato: aluminio 2024-T3



La resistencia a los esfuerzos cortantes de los adhesivos epoxi permanecen frágiles en toda la zona de temperaturas, ver Fig. 5-6. Además se aprecia fácilmente la superioridad de los nylon-epoxi.

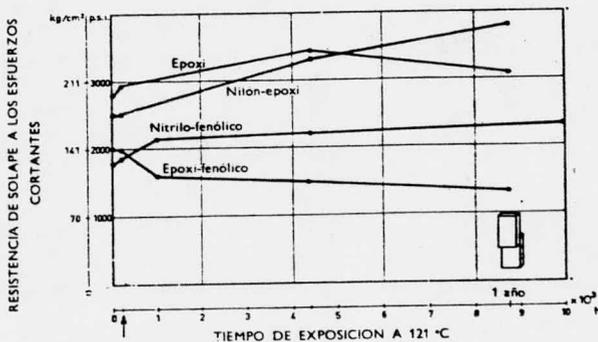
Para el uso de adhesivos epoxi en transportes supersónicos, se hace necesaria la obtención de datos de envejecimiento para un mínimo de 10 000 hrs. La temperatura de interés es de 121°C, que está relacionado con el calentamiento aerodinámico correspondiente a Mach 2.0-2.2. En la Fig.5-7 se observa que los adhesivos epoxi retienen casi completamente su resistencia original durante un año. Los nylon-epoxi, considerados útiles solamente para prestar servicio hasta 100°C, experi

FIG. 5-6.- Efecto de la temperatura sobre la resistencia a los esfuerzos cortantes en tabor ascendente de uniones de aluminio 2024-T3.



mentan un notable aumento de la resistencia al envejecimiento a 121° C.

FIG. 5-7.- Efecto de la exposición prolongada en aire a 121° C sobre la resistencia a los esfuerzos cortantes.



### 5.2.2.- Acero.

Es un adherente común en el campo de las juntas adhesivas, pero existen muchos problemas en unir éste material. Se han estudiado diversos procedimientos de unión y diferentes -- técnicas de tratamiento superficial con el sustrato acero. Trataremos de presentar información de varias fuentes de consulta y de establecer alguna guía, o sentido de dirección, para aquellos que estén interesados en ésta área.

#### 5.2.2.1.- Tratamiento superficial.

El tratamiento superficial del acero es crítico, mucho más que en cualquier otro adherente metálico. Inicialmente se obtiene buena adherencia, pero se deteriora rápidamente bajo condiciones ambientales rígidas. Por ésta razón se recomienda utilizar reforzantes en las uniones con acero, pues aumentan la resistencia contra los factores degradantes. El lapso entre el tratamiento superficial y la unión de los sustratos no es tan crítico. Información general sobre los tratamientos superficiales se halla en la literatura (Ref.94,96, de 102 a 107). A continuación se presenta una secuencia general del tratamiento superficial en acero:

- (1) Desengrasado. Etapa común en todos los procesos de limpieza del acero.
- (2) Decapado ácido o en álcali. Depende, entre otros, de las condiciones de servicio de la junta.
- (3) Enjuague. Las opiniones difieren en si el agua de enjuague debe estar fría o caliente, desmineralizada, desionizada, destilada; si se aplica por inmersión o por aspersion, etc.

- (4) Secado. Esta etapa será omitido siempre que sea posible.
- (5) Condicionador de superficie. Algunas veces utilizado. Elimina la película corroída.
- (6) Imprimación. O acción de poner algún reforzante sobre la superficie. Entre más tiempo transcurra entre la limpieza de la superficie y la imprimación, o unión de los sustratos, mayor probabilidad de contaminación existe.

A continuación se presentan algunos de los tratamientos superficiales para el acero más practicados:

Método A:

- a).- Desengrasado con vapor o solvente, para eliminar óxidos, grasas u otros contaminantes.
- b).- Sumergir en una solución, a 75-85° C, de la siguiente composición:

Acido clorhídrico (35%).....	83.8% en volúmen
Acido fosfórico (85%).....	12.5% en volúmen
Acido fluorhídrico (60%).....	4.2% en volúmen.

- c).- Enjuagar con agua desmineralizada.
- d).- Secar en horno a 60-65° C, de 20 a 40 minutos.

Método B (Ref.108):

- a).- Desengrasado, lavado con solvente.
- b).- Sumergir de 5 a 10 minutos en la siguiente solución manteniendo la temperatura entre 70-85° C:

Nacconal NR.....	5 partes en peso
Hidróxido de sodio.....	15 partes en peso
Agua.....	2400 partes en peso.

- c).- Enjuagar y secar
- d).- Sumergir en una solución de agua con 0.5 partes en peso -

de Nacconal NR durante 5-10 minutos, a 65-70°C.

e).- Enjuagar.

f).- Sumergir de 5 a 10 minutos, a la temperatura ambiente, en:

Agua.....	100 partes en peso
Acido nítrico.....	20 partes en peso
Acido fluorhídrico.....	2.5 partes en peso.

g).- Enjuagar y secar.

Método C:

a).- Desengrasado.

b).- Acondicionar la superficie con la siguiente solución, sumergiéndola durante 5-10 minutos a la temperatura ambiente:

Acido clorhídrico.....	50% en volúmen
Agua.....	50% en volúmen.

c).- Enjuagar en agua desionizada a 93°C.

d).- Secar a 93°C.

Existen otros tantos métodos reportados en la literatura (Ref.109 a 111).

5.2.2.2.- Diseño de la junta.

También es válido para éste sustrato las indicaciones hechas en la secc. 2-4 y parte de la secc. 5.2.1.2.

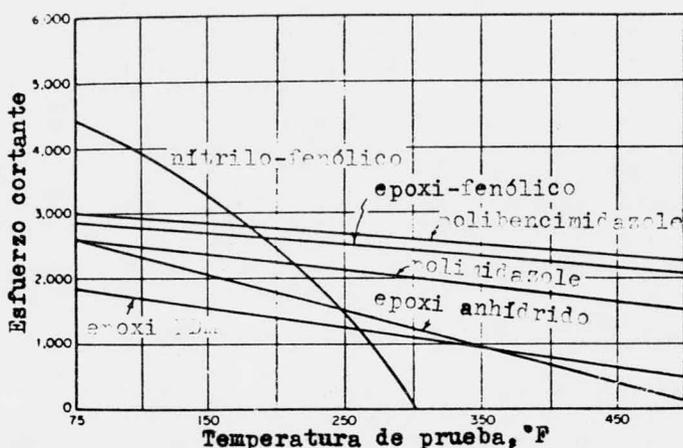
5.2.2.3.- Adhesivos epoxi uniendo acero.

Las propiedades que se pueden obtener de un adhesivo epoxi, para unir acero u otro sustrato, son cientos. Esto se debe a la gran cantidad de agentes curantes disponibles, más de 120 conocidos; a los cientos de cargas, modificadores, etc. que se pueden añadir; a las diferentes técnicas de formulación a la naturaleza del sustrato, método de curado, condiciones de



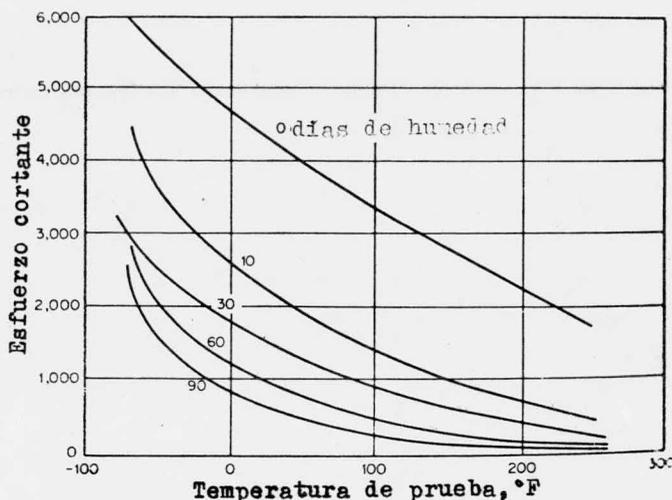
dos no implican necesariamente degradación del adhesivo.

FIG. 5-9.- Efecto del envejecimiento y la temperatura sobre la resistencia de una junta con acero.



Uno de los problemas más serio que presentan las juntas adhesivas de acero es la falla en adhesión que se presenta después de someter la junta adhesiva a una alta humedad relativa. Este efecto nocivo se muestra en la Fig. 5-10, donde los resultados de varias muestras en traslape acero-acero, construidas y probadas según el procedimiento MMM-A-132, se anotan. - El tratamiento superficial utilizado en el sustrato fué un ataque alcalino. El envejecimiento de las juntas adhesivas duró 18 meses a una temperatura de 25°C. Las fallas que resultaron fueron 100% adhesivas, con la excepción de las muestras que no sufrieron exposición a la humedad.

FIG. 5-10.- Efecto de la humedad sobre la resistencia de una unión de acero.



### 5.2.3.- Plomo.

Este sustrato se une principalmente en forma de láminas. Las láminas de plomo son utilizadas como pantallas protectoras contra los rayos X, barreras sónicas (paredes, puertas, aislamiento de equipos), y en Inglaterra es un material para techos. Se utiliza, como mesa, en aquellos lugares donde se manipulan productos químicos corrosivos. Existen 4 grados de plomo (Ref.54) y uno de ellos, el grado "duro" que contiene de 4-8% de antimonio, tiene las mejores propiedades mecánicas.

La resistencia del plomo a la corrosión depende de una película de óxido de plomo con que se recubre, es por eso que el plomo no puede ponerse en contacto con productos químicos que formen compuestos solubles de plomo, como los ácidos acético y nítrico, álcalis fuertes y blanqueadores que corroen-

el plomo. Esta película generalmente no reacciona químicamente con los adhesivos. Cuando existe reacción entre el adhesivo y el óxido de plomo, en la película, parece ser que provoca la falla de la junta. Por ésta razón es una buena práctica el darle un tratamiento superficial al plomo antes de formar la junta adhesiva, y sobre todo en aquellos casos en que el adhesivo reacciona con el óxido de plomo.

El plomo es utilizado raramente como un material estructural ya que sus fibras soportan una tensión de 7 a 35 Kg/cm<sup>2</sup>, dependiendo del tipo de plomo y de la temperatura. Un adhesivo capaz de formar una junta adhesiva que resista tensiones arriba de las que el plomo puede resistir debe solo considerarse como un factor de seguridad. Muy raras veces se justifica el utilizar adhesivos epoxi en unir al plomo, ya que forma juntas adhesivas muy fuertes. Los trabajos experimentales han demostrado que los mismos adhesivos que son capaces de unir al aluminio lo hacen muy bien con el plomo.

#### 5.2.3.1.- Tratamiento superficial.

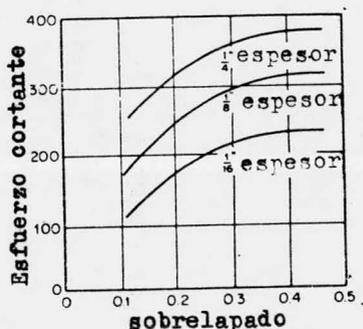
En el caso de que los sustratos están cubiertos de pátina se recomienda su limpieza. El tratamiento mecánico, con viruta de acero o cepillo de alambre, se recomienda ocasionalmente por su poca confianza. Si la superficie se halla también contaminada con aceites y grasas se necesitará entonces de tratamiento químico. El aceite y la pátina son eliminados con una solución de fosfato trisódico en agua caliente. Este y los limpiadores alcalinos son ampliamente utilizados. Es necesario -- que después del tratamiento químico se lave perfectamente la -

superficie tratada con agua caliente para eliminar todas las trazas del agente químico utilizado, para prevenir la corrosión en el plomo.

#### 5.2.3.2.- Diseño de la junta.

Las mismas observaciones descritas en secciones anteriores son también aplicadas a las uniones con plomo. Para el plomo, la relación entre la longitud del sobrelapado y el espesor se muestra en la Fig. 5-11:

FIG. 5-11.- Efecto del espesor del plomo y sobrelapado en la resistencia de la junta.



#### 5.2.3.3.- Adhesivos epoxi uniendo plomo.

En caso de que se llegara a justificar el uso de los adhesivos epoxi para unir plomo, éstos poseen buena compatibilidad con el plomo produciéndose una junta adhesiva de lo más fuerte que se logra con éste sustrato, como se puede observar en los resultados de las tablas 5-1 y 5-2.

TABLA 5-1.- Esfuerzos cortantes de una unión plomo-plomo, como % de los valores reportados de una unión de aluminio.

TIPO DE ADHESIVO	Esf. cortantes aluminio-aluminio	% de los valores ant.
Poliuretano: dos partes (varios tipos)	500-2500	70
Epoxi: dos partes (varios tipos)	1200	87
	2000	50
	2500	50
	3000	40
	4000	30
una parte	2000	50
	3000	30
	5500	30
	4700	90
Polisulfuro una parte	800	60
Hule sintético-fenólico	2000	50
Epoxi-fenólico	3500	20

TABLA 5-2.- Resistencia de juntas de traslape formadas con láminas de plomo unidas por varios adhesivos.

ADHESIVO	Espesor 1/8"	Espesor 1/16"	Espesor 1/32"
	lb/pulg <sup>2</sup>	lb/pulg <sup>2</sup>	lb/pulg <sup>2</sup>
Uretanos	30	25	20
Epoxi	9	9	6
	10	9	5
	10	8	6
	10	10	10
	13	9	5
	16	13	8
	22	9	6
	25		
	30	17	10
	33	22	19
Elastómeros	5	5	4
	8	7	4
	10	4	1
	10	7	5
	11	5	3

#### 5.2.4.- Magnesio.

Los enlaces adhesivos del magnesio están muy relacionados con la protección contra la corrosión. El magnesio es u-

no de los metales más activos por lo que la selección del adhesivo y del tratamiento superficial, que afectan la capacidad de protección y la resistencia de la unión, debe de hacerse cuidadosamente. Existe un gran número de tratamientos superficiales para el magnesio, y cada uno de ellos sirve para un propósito específico que hay que considerar en el momento de escoger el más adecuado.

#### 5.2.4.1.- Tratamiento superficial.

Cualquiera de los tres métodos siguientes pueden ser aplicados juntos o separadamente:

- a).- Desengrasado por solvente: elimina los contaminantes como los aceites, grasas, lubricantes, etc. La poca reactividad del magnesio con muchos solventes orgánicos origina pocas restricciones. Sin embargo debe evitarse usar el alcohol metílico.
- b).- Tratamiento mecánico: el sopleteado de arena es utilizado para eliminar las escamas o productos de corrosión.
- c).- Tratamiento químico: se utiliza una solución ácida, generalmente, después de un tratamiento mecánico para eliminar partículas incrustadas, óxidos u otros compuestos de la superficie del metal por acción química.

Existe un gran número de tratamientos superficiales para el magnesio, y todos son valiosos y proveen cierto grado de protección. Los constituyentes menores en las aleaciones de magnesio juegan un papel importante en los enlaces adhesivos - (Ref.95) y su tratamiento superficial varía un poco (Ref.113, - 114). El principal tratamiento superficial para muchas aleaciones, si no todas, es el siguiente:

**Pretratamiento alcalino:**

1.- Sumergir la aleación durante 10 minutos, a 70-85°C, en la solución siguiente:

Metasilicato de sodio.....	24.65 g/lt
Pirofosfato tetrasódico.....	12.33 g/lt
Hidróxido de sodio.....	12.33 g/lt
Detergente.....	4.10 g/lt
Agua, desmineralizada.....	3.785 lts.

2.- Enjuagar en agua desmineralizada a la temperatura ambiente.

**Tratamiento:**

Una vez completado el pretratamiento, cualquiera de los siguientes métodos puede utilizarse:

**Método A:**

- a).- Sumergir durante 10 min a 65-70°C en una solución acuosa de 20% en peso de trióxido de cromo.
- b).- Enjuagar en agua desmineralizada a la temp. ambiente.
- c).- Secar al aire.

**Método B:**

- a).- Sumergir durante 2 min a la temperatura ambiente en:
 

Trióxido de cromo.....	197.22 g/lt.
agua desmineralizada.....	3.785 lts.
- b).- Enjuagar en agua desmineralizada a la temp. ambiente.
- c).- Secar al aire.

**5.2.4.2.- Diseño de la junta.**

El aspecto crítico en el diseño de una junta en que el magnesio es el sustrato, es evitar la corrosión. Este factor particular del magnesio, debe conjugarse con las considera

ciones mencionadas anteriormente. Para minimizar la corrosión- debe tomarse en cuenta que:

- 1.- El diseño de la junta debe aislar los metales disímiles.
  - 2.- Se remueva o elimine las partículas intermetálicas.
  - 3.- Se seleccione lo más compatible los materiales disímiles.
  - 4.- Evitar la condensación de la humedad.
  - 5.- Evitar daños en la superficie ya tratada.
  - 6.- Usar un adhesivo que evite el contacto metal-metal.
- 5.2.4.3.- Adhesivos epoxi uniendo magnesio.

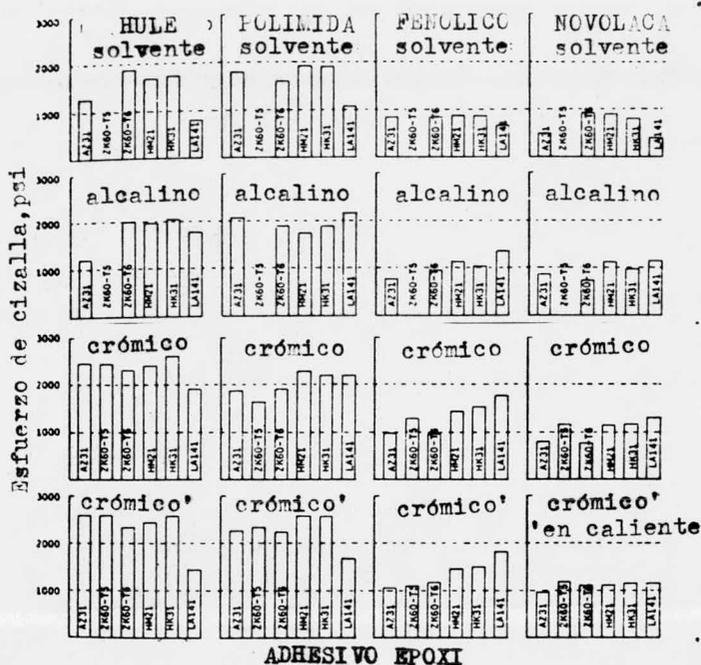
En vista de la sensibilidad del magnesio a la humedad, los adhesivos epoxi son bastante apropiados para formar juntas adhesivas con éste sustrato. Es por éso que existen gran cantidad de datos en la literatura (Ref.115). Los datos mostrados en la Fig.5-12 (Ref.113) compara el esfuerzo cortante de cuatro adhesivos epoxi con 4 tratamientos superficiales diferentes y 6 aleaciones de magnesio.

#### 5.2.5.- Berilio.

En los últimos años, el Berilio se ha convertido en el más fuerte candidato para ser utilizado como material estructural. Esto se debe al uso de los adhesivos que han eliminado muchos problemas asociados al unir éste material por medio de los métodos convencionales (soldadura, remache, etc), como son su sensibilidad al corte y baja ductibilidad. El uso de adhesivos produce una distribución uniforme de cargas en el área de unión con lo que se elimina o minimiza la concentración de esfuerzos totalmente indeseables en las juntas de Berilio.

La investigación acerca de las juntas adhesivas de -

FIG. 5-12.- Esfuerzos cortantes de cuatro diferentes adhesivos epoxi vs. cuatro tratamientos superficiales, usando seis diferentes aleaciones de magnesio.



Berilio, aún se encuentra en pañales. Las compañías aeroespaciales son las más interesadas en ésta área, pero mucho de la información todavía no está lista y muchos programas no se han completado (Ref.119,120,121).

#### 5.2.5.1.- Tratamiento superficial.

El problema del envejecimiento también existe en las juntas de Berilio con adhesivos, es decir, que la preparación de la superficie es crítica. Muchas técnicas para preparar la superficie del Berilio han sido estudiadas superficialmente y-

ninguna puede considerarse ideal. El tratamiento que parece -- ser el más adecuado es a base de ácido sulfúrico-dicromato de sodio (Ref.122). Otros tratamientos superficiales muy prometedores que han sido estudiados se encuentran en la Ref. 94 y -- 123.

Tratamiento Superficial: ácido sulfúrico-dicromato sódico.

a).- Desengrasado con vapor.

b).- Aplicar la siguiente pasta sobre la superficie que se va a unir, a la temperatura del cuarto durante 3 ó 4 min.

Acido sulfúrico..... 10 partes en peso

Dicromato sódico..... 1 parte en peso

agua..... 30 partes en peso

Añadiéndole Cab-o-Sil (Cabot Corp) para hacer una pasta tixotrópica, o en su defecto, utilizar la solución en caliente a 65-70°C.

c).- Enjuagar y secar.

En la Fig.5-13 se muestran los resultados obtenidos cuando la pasta a sido aplicada con varios adhesivos.

5.2.5.2.- Adhesivos epoxi uniendo Berilio.

Las juntas adhesivas con Berilio presentan problemas que aún están vigentes, como la adhesión, prevención de la corrosión, seguridad y economía, y los adhesivos epoxi no son la excepción a éstos problemas. En la Fig.5-14 se muestra la resistencia de unión de una junta de traslape constituidas con Berilio y unidas con dos adhesivos, epoxi y polimidazol, en que muestra comparativamente el papel que desempeña el adhesivo epoxi al unir éste sustrato. El tratamiento superficial no es especificado (Ref.123)

FIG. 5-13.- Resistencia de una junta de traslape berilio-berilio usando varios adhesivos y tratamiento superficial: ácido sulfúrico-dicromato sódico.

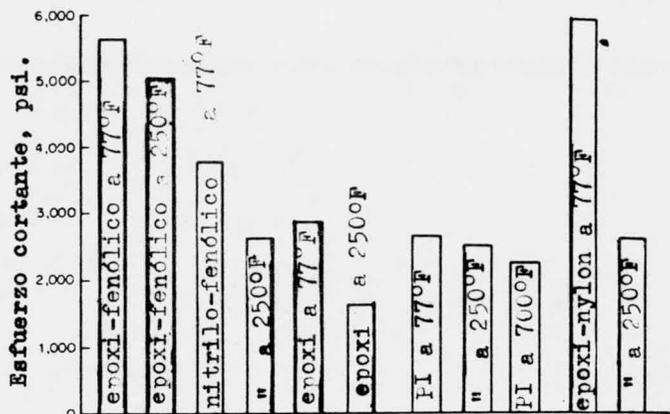
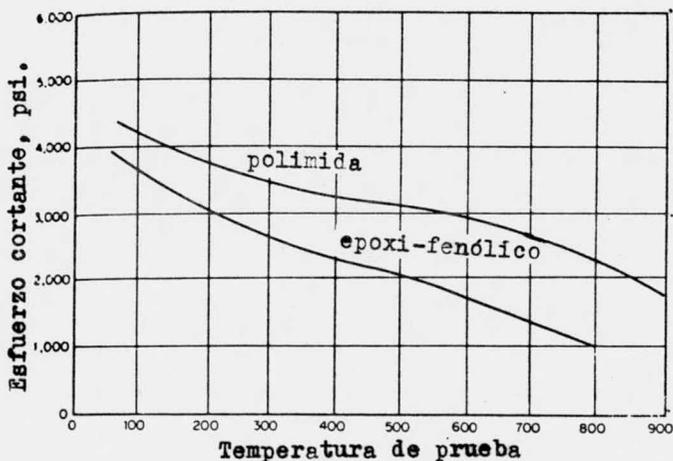


FIG. 5-14.- Berilio-berilio, unida con epoxi vs. polimidazol.



### 5.3.- Plásticos (Ref.124.125): Polietileno.

Los polietilenos no son fáciles de unir por su propiedad de ser pobremente mojado, que es atribuido a su superficie no-polar.

#### 5.3.1.- Tratamiento superficial.

Lo primordial en el polietileno para obtener una junta adhesiva es el tratamiento superficial que promueva el mojado. El tratamiento superficial del polietileno (Ref.126) a sido investigado en años recientes. Muchas técnicas aún se encuentran en fase experimental y otras son consideradas imprácticas económicamente. Se menciona a continuación algunos de los tratamientos químicos que han sido utilizados para aumentar la adhesión y durabilidad.

#### Método A:

a).- Desengrasado con acetona, metil-etil-cetona, o xileno.

b).- Sumergir durante 5-10 min a 65-70° C en:

Dicromato sódico..... 15 partes en peso

Acido sulfúrico (conc.).....250 partes en peso

Agua destilada..... 25 partes en peso

c).- Enjuagar con agua destilada y secar a 45-50° C durante 30-min. Aplicar el adhesivo o reforzante tan pronto como sea posible.

#### Método B:

a).- Sumergir de 5 a 8 min a 70-75° C en :

Acido sulfúrico (conc.)..... 150 partes en peso

Dicromato potásico..... 8 partes en peso

Agua destilada..... 10 partes en peso

b).- Enjuagar en agua destilada, secar rapidamente y aplicar el adhesivo o reforzante inmediatamente.

Otro proceso utilizado para preparar la superficie del polietileno es sometiénola al calor de una flama por unos pocos segundos, ésto es, oxidando la superficie hasta que la superficie aparece brillante.

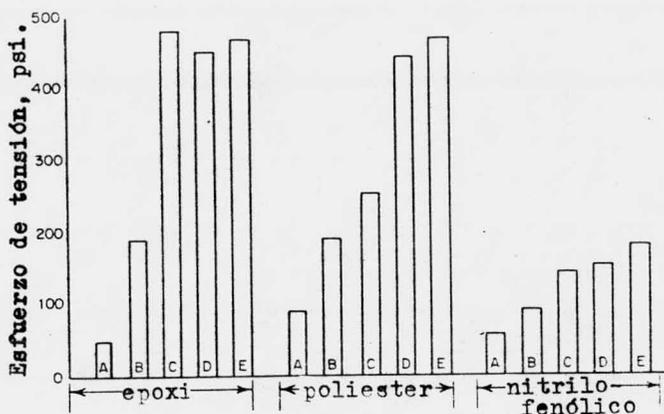
### 5.3.2.- Adhesivos epoxi uniendo polietileno.

Los adhesivos más utilizados para unir polietileno son los epoxi, poliésteres, nitrilo-fenólicos, epoxi-fenólicos, epoxi-polisulfuros, poliuretanos y termoplásticos. Claramente se observa la primacía de los adhesivos epoxi, modificado o no, al unir éste sustrato, ver Fig. 5-15. La selección del adhesivo dependerá sobre todo del servicio que vaya a prestar la junta adhesiva ya que cualquiera de los adhesivos anteriormente mencionados pueden desarrollar una fuerza adhesiva mayor que la cohesiva del sustrato en condiciones adecuadas. El polietileno espumoso es unido por pastas epoxi modificadas, polisulfuros-epoxi y poliuretanos, preferentemente, curados a temperatura ambiente y con presión.

### 5.4.- Elastómeros.

Nos referimos tanto al hule natural como sintético.- La selección de un determinado adhesivo está basado en generalizaciones hechas de experiencias pasadas, en realidad es todo un arte empírico. Sin embargo la mejor regla a seguir es probar la resistencia de la junta por medio de las pruebas de cegumbre (tensión, esfuerzos cortantes, impacto, etc.). La junta-

FIG. 5-15.- Resistencia de algunos adhesivos utilizados en -- unir al polietileno.



adhesiva por probarse debe de ser preparada por los mismo materiales y proceso de construcción que el del producto donde se piensa utilizar el adhesivo.

#### 5.4.1.- Tratamiento superficial.

La superficie que va a ser enlazada, unicamente se sumerge en una delgada capa de ácido sulfúrico concentrado aproximadamente 10 min. Se lava a continuación con agua limpia y se neutraliza sumergiendo en una solución de NaOH muy diluida. Finalmente se lava con agua destilada. Este proceso se conoce como "ciclización".

#### 5.4.2.- Adhesivos epoxi uniendo elastómeros.

Para polímeros insaturados: la unión más fuerte se logra por medio de un adhesivo epoxi rígido en los elastómeros orgánicos (cadena carbón-carbón). Los adhesivos epoxi dan excelente adhesión comprobadas con NBR, NR, SBR, y hule natural en que la --

fuerza adhesiva es muy próxima, o excede, la fuerza cohesiva - del elastómero, siendo adecuado para muchos diseños estructura les. Sí se necesita cierta flexibilidad en la capa adhesiva, - los adhesivos epoxi rígidos no desempeñan un buen papel. Sin - embargo, pueden hacerse en cierto grado flexibles añadiéndoles flexibilizantes de polisulfuros o poliamidas, aunque éstos di gminuyen la resistencia de la junta.

Para polímeros saturados: en éste tipo de polímeros, la ciclización no es muy efectiva y existe muy poca información de la influencia que pueda ejercer sobre la resistencia de la junta, debido a que muchos de éstos polímeros son recientes y de uso limitado. Se a probado la cloración de las superficies que van a ser unidas, del EPDM y hule clorobutil, observándose que han mejorado la fuerza de unión (Ref.116).

#### 5.5.- Madera. (Ref.117,118)

Debido a la amplia variedad de formulaciones en los adhesivos epoxi, es difícil generalizar su aplicabilidad en unir madera. Algunas de las formulaciones que han sido estudiadas dan una unión bastante fuerte inicialmente, cuando la capa adhesiva se halla seca. Pero una vez que la junta se humedece, al exponerse al medio ambiente, la resistencia de la junta decae y por lo general es menor que la resistencia producida por un adhesivo tipo fenol-resorcinol. Su más alto costo y resistencia limitada, han sido los factores que limitan el uso de los adhesivos epoxi sobre madera. Los adhesivos epoxi deben de ser considerados más bien un adehsivo especial para unir madera, -

pués a pesar de todo son útiles para enlazar metales, y ciertos plásticos, con la madera para usos especiales.

## CONCLUSION :

La diferencia de los clavos, remaches, pernos, y tornillos, un adhesivo es capaz de mantener unidos entre sí a los materiales simplemente por atracción de las superficies. La capacidad de **Mojado** ayudará al adhesivo a extenderse sobre la superficie del adherente, siendo favorecido por una viscosidad y tensión superficial baja de parte del adhesivo.

Una vez que el adhesivo ha mojado completamente al sustrato el fenómeno de adherencia comienza a efectuarse. Existen varias teorías de como sucede este fenómeno a las cuales hemos distribuidas en dos grandes grupos para su estudio: en el primero, los **Factores básicos** que contribuyen a la formación de la junta adhesiva, se encuentran las teorías que hemos juzgado que tienen una participación importante dentro de la adhesión, como es la **Adsorción Física**, **Quimiadsorción** y la **Energía Superficial** del sustrato. En el segundo grupo, los **Factores** que contribuyen a la formación de la junta, tenemos las teorías menos importantes como es la **Teoría de la Capa-Límite Débil**, de la **Difusión**, la **Rugosidad** y otros factores que también colaboran, pero no en forma decisiva, en el fenómeno de la adherencia.

Los adhesivos, que se han aplicado al sustrato en forma líquida de preferencia deben de ser curados. El curado consiste en la transición del adhesivo líquido a un sólido fuerte con una fuerza de cohesión alta, y se lleva a cabo por medio de uno o varios de los mecanismos siguientes: **Liberación del Solvente**, **Enfriado de un fundido caliente** y curado por reacción química.

Durante la formación de la junta adhesiva, o después de formada, hay una serie de factores que modifican la junta adhesiva y que alteran la resistencia óptima que desarrolla la unión en contra de las tensiones externas, como es la Desorción del adhesivo por el agua, los esfuerzos internos en la interfase, el tratamiento superficial, el diseño de la unión adhesiva y por el método de aplicación del adhesivo. Comprendiendo y entendiendo las causas por las cuales disminuye la resistencia de la junta, puede evitárseles o minimizárseles. Todo lo contrario sucede con aquellos factores que fortalecen la resistencia de la unión, como el tratamiento superficial.

Los adhesivos epoxi tienen ventajas especiales sobre otras resinas como agentes de unión, principalmente, su compatibilidad con muchos compuestos, que los modifican.

Existen dos métodos de adición de un grupo epoxi en la preparación de las resinas epoxi: en el primer método reacciona una sustancia que ya contiene el grupo epoxi, y en el segundo método, se forma el grupo epoxi por epoxidación. Las resinas epoxi tipo bisfenol A pertenecen al primero de los métodos, y se obtiene por reacción entre la epíclorhidrina y el bisfenol A. Los compuestos más utilizados como Agentes Curantes de los adhesivos epoxi tipo bisfenol A son las Poliaminas, los Anhídridos de ácidos, las resinas fenólicas y otros. Además del agente curante, los adhesivos epoxi pueden ser modificados por Cargas, Plastizantes, Flexibilizantes, Diluyentes y también por ciertas resinas.

Todas las demás resinas epoxi distintas de las bisfenol A, como son los Eteres glicídlicos, Glicidilaminas, este-

res epoxialquílicos y los compuestos Olefinicos epoxidados, -- también son capaces de producir adhesivos que pueden ser modificados.

Los adhesivos antes de alcanzar las áreas de producción son sometidos a un gran número de pruebas físicas y químicas como es la Viscosidad, Tiempo de gelificación, Pegajosidad, Contenido en sólido, Contenido de volátiles, Penetración, Velocidad de curado, Dureza, Determinación del pH y Contenido epoxi. Las Pruebas en la junta adhesiva persigue dos finalidades distintas: determinar el probable comportamiento del adhesivo durante su servicio o controlar la calidad del producto. En el primer caso se prepara la junta adhesiva con probetas de ensayo de dimensiones estandarizadas, y en el segundo caso, se cortan especímenes del artículo terminado. Las pruebas en la juntas adhesivas más utilizadas son las de Tensión, Esfuerzos cortantes, Exfoliación, Impacto, Despegue y Fatiga.

Los adhesivos epoxi tienen un extenso campo de aplicaciones, pero por su gran fuerza cohesiva que desarrolla se utilizan principalmente como adhesivos estructurales en la unión de metales como el Aluminio, Acero, Plomo, Magnesio, y Berilio, aunque pueden ser utilizados, por su gran adhesividad, en unir otros sustratos como el Polietileno, Elastómeros y Madera.

## R E F E R E N C I A S

- 1.- Lee, H., and Meville, K., "Epoxy Resins", New York, McGraw-Hill Book Co., 1957.
- 2.- Skeist, Irving., and Somerville, G.R., "Epoxy Resins", New York, Reinhold Publishing Corp. 1958.
- 3.- Paquin, A. M. "Epoxydverbindungen", Berlin, Springer -- 1958.
- 4.- J.J. Bekeman, Proc 2nd International Congress Surface - Activity London 1957, Vol. 3 p 125 and unpublished data.
- 5.- Debye, P.J.W., Adhesion and cohesion Symposium 1962., - "Interatomic and intermolecular faces in Adhesion and cohesion."
- 6.- Keesom, W. H: Phys Z, Vol 22 p 129, 1921.
- 7.- Debye, P y W: Phys Z, Vol 2 p 178, 1920.
- 8.- London, F.: Trans Faraday Soc. vol 33 p 8 1937.
- 9.- Eley, D.D: Adhesion p32 Oxford University Press, Fair - Lawn, N.J., 1961.
- 10.- Bekeman, J.J: "The Science of adhesive Joints", Academic Press, Inc. New York 1961.
- 11.- Fowkes, F. M.: " Surface Chemistry Treatise on Adhesion - and Adhesives, p.p. 305-449, Marcel Dekker, Inc. New - - York 1967.
- 12.- Owens, D. K.: Estimation of Surface Free energy of Poly - mers, J. Appl. Polymer Sci, vol 13 , p p 1741-1747 ., - 1969.
- 13.- R.G. Bakker and A. T. Spencer: Structural Bonding of -- Polyolefins, Ind Eng.Chem 52 (1960) 1015.
- 14.- L.H. Sharpe, H Schonhom y Ch. J. Lynch, Adhesives Inten - Sei Technol (1964) 26.
- 15.- Philp Weiss (ed). "Proceedings of the Symposium on Adhe - sion and cohesion, "General Motors Research Lab." Wa - - rren, Mich., (1961) 37-39.
- 16.- De Lollis, N.J.: Structural Metal Bonding Corp. New - - York., in "Handbook of Adhesives", p 513, Reinhold Pu - blishing Cor., June 1962.
- 17.- Schonbom, H. and L. H. Sharpe: Surface Energetis., Adhe - sion and Adhesive Joints II, Polymer Letters vol 2 pp - 719-722., 1964.
- 18.- Bekeman, J.J.: The Fundamentals of Tackiness and adhe - sion J Colloid, vol 2, p 174., 1947.
- 19.- De Bruyne, N.A.: The Extent of contact between Glue and adherent the technical service Departament, Aero Research Ltd. Duxfor, Cambrige, England Bull 168 Dec., 1956.
- 20.- Eley, D.D.: Surface Chemistry Studies in Relation to Ad - hesion, Kolloid Z Poymer vol 197 nos.1-2, pp 129-134, - 1964.
- 21.- Bacom, "D.: The Origin and Removal of Microvoids in Fi - lament Wound Composites NRL Rept 6263 mayo 24, 1965.
- 22.- Reeyen, S. L. and G.A. Ilkka: Adhesion of Polyurethanes to metal p 163 Symposium on Adhesion and cohesion, Ge - neral Motors Research Lab.

- 23.- R. L. Patrick, C.M. Doede and W.a. Vanglin, J.Plys Chem. 61 (1957) 1036.
- 24.- J.J. Beckeman., J. Appl Chem. II (1961) 31.
- 25.- Bekeman J.J.: Effect of impurities on Polyethylene adhesión Appl Chem., vol 11 p p 31/35, 1961.
- 26.- Hansen, R. H. and H. Schonborn. A. New Technique for Preparing Low Surface Energy Polymer for Adhesive Bonding J. Polymer Sei, pt.B. pp 203-209., 1966 marzo.
- 27.- Huang C.K., Trans Soc. Rheol 3 (1959) 5
- 28.- Madorsky, S.L., Et al.: Thermal Degrallation of Tetra--fluoroethylene and Hedrofluoroethylene Polymer in a Vacuum J. Res Natl Bur Std. vol 51 No. 6., 1953.
- 29.- Black, Judith A., D.J. Lyman, and D.B. Parkinson: Rtv - Silicone adhesives and Potting compounds, SRI Project - FRD 5046, Spec Rept 2., J.F.L Contract NAS 7-100, julio 1965.
- 30.- Voyutski SS., and V.L. Vakula "The Role of Defusion Phenomena in Polymer-to-Polymer Adhesion, J Appl Polymer Sei, vol 7, pp 475/491., 1963.
- 31.- Gardiner, J.B.: Studies in the Morphology and vulcanization of Gum Rubber Blends, 96th meeting of ACS, Buffalo New York October 1969.
- 32.- Bryant R.W., and W.A. Dukes: The Effect of Joint Design and Dimensions on Adhesive Strength, Symposium on Structural Adhesive Bonding, Stevens Institute of Tech. Hoboken N.J. Sept. 1965., Intencience Publishers.
- 33.- Falconer, D. J., N. C. Mac Donald and F. Wakler: The Effect of High Humidity Environment on the Strength of Adhesives Joints, Chem. Ind. (London) p 1230 julio 1964
- 34.- Laird, J. A., and F.W Nelson: The Effect of Glass Surface chemistry on Glass epoxy systems. SPE Trans., Abril-1964.
- 35.- Erickson, F.W., A. Volpe, and E.R Cooper: Effect of Glass surface on Laminating Resins, Modern Plasties., 1969.
- 36.- Cutwater, J., and D. Kellogg: A simple experiment to show the origin of water influencing the Debonding of Resin against Glass. Rept for contract V-3219 (01)(X).., 1961 Sept.
- 37.- Zisman, W.A: Surface Chemistry of Glass Fiber Reinforced Plastics. NRL Rept 6083, Symposium on Glass-Resin Interface of the Society of Plastics Industry, Inc., 19th Annual Exhibit and conference Chicago, Feb 6, 1964.
- 38.- Laird, J.A: Glass Surface Chemistry for Glass Fiber Reinforced Plastics Final Rept Navy Contract W-0679-C (FBM) 1963.
- 39.- Boyd, G.E., and H.K. Livingston: J. Am. Chem. Soc. Vol 64 p 2383., 1942.
- 40.- Loeser, E.H., W.D. Harkins, and S.B Tiers J. Ply chem.- vol 57 p. 251., 1953.
- 41.- Basford, P.R., W.D. Harkins and SB Twiss: J Phy Chem. - vol 58 p 307., 1954.
- 42.- Gley, D.D., and R Rudhan: The influence of metal oxides-Film on the wetting of metal surface by adhesives. Symposium on adhesion--Fundamentals and practice, MacLaren and sons Ltd., London 1969.
- 43.- White, M.L., The protection and control of Organics --

- contaminants on surfaces, Marcel Dekker Inc. New York - 1969.
- 44.- Mostovoy S., and J. Aipling "Influence of Water on Stress corrosion cracking of Epoxy Bonds. J. Appl Polymer - Sei. vol 13. pp 1083-1111, 1969.
  - 45.- Tentative Recommended Practice for Preparation of Surface of Plastics Prior to adhesive Bonding ASTM D 2093-62 T ASTM "Book of Standards " pt 16, junio 1967.
  - 46.- Schonhorn H and R. H., Hansen: Surface Treatment of Polymers for adhesive Bonding, J. Appl. Polymer Sei. vol 11 pp 1461-1474., 1967.
  - 47.- Schliekelmann: Adherencia y Adhesivos" vol 2 cap. 15.
  - 48.- E.L Strauss y A. Mufalo, Fastening remfarced plastics - Mater. Design Eng., 57.
  - 49.- Irving Skeist: Handbook of Adhesives, Cia. Ed. Contineental, S.A. p83., 1966.
  - 50.- De Braye, N.A. and Houwink, H: Adhesion and Adhesives p 98, London, Elsevier Publishing Co. 1951.
  - 51.- J.N. Sneddon: The distribution of stress in adhesives - joints. In D.D. Eley (Ed) adhesion, oxford University - Press. 1961.
  - 52.- W.C. Wake the Rheology of Adhesives in D.D. Eley (Ed) - adhesion, Oxford University Press 1961., p 193.
  - 53.- D.G. Higgins: Continuous adhesive application Techniques - adhesives age, 3(6) (1960) 37.
  - 54.- Cagle, Charles V., Handbook of adhesive Bonding, Mc. -- Graw. Hill Inc. Chapter 3 y 13.
  - 55.- Brit. Patent 518,057 (1938), to De Trey Freres, S.A.
  - 56.- Brit. Patent 579,698 (1943), to De Trey Freres, S. A.
  - 57.- Brit. Patent 629,111 (1946), to Ciba Ltd.
  - 58.- Brit. Patent 630,647 (1947), to Ciba Ltd.
  - 59.- Brit. Patent 630,663 (1947), to Ciba Ltd.
  - 60.- U.S. Patent 2,521,911 (1946), to Devoe & Reynolds Co. - Inc.
  - 61.- U.S. Patent 2,521,912 (1946), to Devoe & Reynolds Co. - Inc.
  - 62.- U.S. Patent 2,582,985 (1950), to Devoe & Reynolds Co. - Inc.
  - 63.- U.S. Patent 2,615,007 (1950), to Devoe & Reynolds Co. - Inc.
  - 64.- U.S. Patent 2,500,600 (1948), to Shell Development Co.
  - 65.- Saunders, K. J.: Organic Polymer Chemistry, Ed. Chapman and Hall L.t.d. Secc. 10.5.2.1 London 1973.
  - 66.- Hutz, C.E. in Manufacture of Plastics, (Ed. Smith, W.M.) Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964., capitulo 13.
  - 67.- E.S. Narracott, The curing of epoxide resins, Brit. Plastics, 26 (1953) 120.
  - 68.- E.S. Narracott, Recent developments in the curing of -- epoxide resins, (Paper read to the Swedish Plastics Federation, Nov. 1954), Brit, Plastics, 24 (1955) 253.
  - 69.- P. Bruin, Chemical reactions involved in the curing of - epoxide&amine systems and their significance for various applications, F.A.T.I.P.E.C. 4th Congress, Laucernel 1957

- 70.- Shechter, L. and Wynstra, J., Ind. Eng. Chem. 48, 86 - - (1956).
- 71.- Soldatos, A.C. and Burhans, A.S., Ind Eng. Chem, Product Research and Development 6, 205 (1967).
- 72.- I. T. Smith, The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines, Polymer, 2(1961) 95.
- 73.- L. Shechter, J. Wynstra y R.P. Kurkky, Glycidyl ether - reactions with amines, Ind. Eng. Chem., 48(1956) 94.
- 74.- Shechter, L, et al, Ind. Eng. Chem. 48, 94 (1956).
- 75.- Home, W. H. and Shriner, R. L., J. Amer Chem Soc. 54, 29 25 (1932).
- 76.- U. S. Patent 2, 901,461 (1955), to Union Carbide Corp.
- 77.- A. K. Ingberman y R. K. Walton, Low toxicity aliphatic- amines as crosslinking agents for polyepoxide resins, - 130th Meeting, Am. Chem. Soc., Atlantic City, Sept. 1956
- 78.- C. F. Pitt y M. N. Paul, Low Toxicity aliphatic amines- for crosslinking polyepoxy resins, Modern Plastics, 34 - (1957) 125.
- 79.- Ciba (A.R.L.) Ltd., trabajo no publicado.
- 80.- Nombre registrado de General Mills Inc.: En Europa de - Sekering A. G.
- 81.- U. S. Patent 2,450,940 (1944), assigned to U.S.A. Secra tary of Agriculture.
- 82.- U. S. Patent 2,705,223 (1952), to General Mills Inc.
- 83.- D. E. Peerman, W. Tolberg y D. E. Floyd, Reaction of po lyamide resins and epoxy resins, Ind, Eng. Chem, 49, -- (1957) 1091.
- 84.- D. E. Floyd, D.E. Peerman y H. Wittcoff, Characteristics of the polyamideepoxy resin system, F. Appl. Chem. (Lon don), 7 (1957) 250.
- 85.- H. Niemann y J. Gunther, Versamidgehartete Epoxydharze- als Klebstoffe, Adhesion, 5 (1961) 449.
- 86.- Brit. Patent 874,970 (1957), to Ciba Ltd.
- 87.- Brit. Patent 873,224 (1958), to Bataafsche Petroleum Ma atschappij N.V.
- 88.- Brit. Patent 364,357 (1956), to Ciba Ltd.
- 89.- Ciba (A.R.L.) Ltd., trabajo no publicado.
- 90.- German Patent 1,102,391 (1958), to Farbenfabriken Bayer- Akt.
- 91.- Developed by Narmoco Corporation and reported at 1962 - U. S. Cryogenic Engineering Conference, Product Eng. 33 (17)(1962) 41.
- 92.- Epstein, G.: "Adhesive Bonding of Metales", Reinhold -- Publishing Corp. New York 1954. y bibliograffa.
- 93.- Cagle, Ch.: "Adhesive Bonding: Techniques and applica- tions", Chap. 5 Mc. Graw-Hill Book Company., New York - 1968.
- 94.- Cagle, Ch.: "Hanbook of Adhesive Bonding: Bonding Alumi nium"., Chap 11 Mc. Graw Hill Book Company., New York - 1968.
- 95.- K Krekeler, A. Matting y H Winter, Investigation of a - New surface pretreatment for the bonding of aluminium., Aluminium (Dusselderf) 35 (1959) 333.
- 96.- "Hanbook of Adhesives" American Cyanamid Company.

- 97.- Chessin, N. and V. Cuman: Preparation of Aluminium surface for bonding"., Structural Adhesive bonding Interscience Publishers a division of John Wily and Sons, Inc New York 1966.
- 98.- W.M. Frost Strengths of structural adhesives at temperature down to minus 424<sup>o</sup>F, NBS/WADC TR 59-260, abril, - 1959 (datos sobre epoxy-fenolico).
- 99.- M.B. Smith y S. E. Susman.: Adhesives for Crgogenic applications paper 582 C at S. A. E., National aerospace Engineering and Manufacturing Meeting, Los Angeles, - Oct. 1962 (nelon-up).
- 100.- Houwink y Salomon. "Enciclopedia de la Química Industrial": Tomo 4, Adherencia y Adhesivos" Vol. 11. capitulo- 23, secc 2.3., Ediciones Vrmco, S. A. 1973.
- 101.- Houwink y Salomon. "Enciclopedia de la Química Industrial": tomo 4, Adherencia y Adhesivos" Vol. II. capitulo 15, secc 5.2., Ediciones Vrmco, S. A. 1973.
- 102.- Kieth, M. E., D. C. Randall, and D. C. Martin: Adhesive Bonding of stells, MSFC Ret. NSIC-599, Batelle Memorial Institute, 1968.
- 103.- Bodner, M. J. (Ed): "Structural Adhesive Bonding" pp279 297., Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons Inc, New York., 1966.
- 104.- Adhesive in Modern Manufacturing "Society of Manufacturing Engineers, 1970.
- 105.- Preparation of Sustrates for Adhesive Bonding" Hughson-Chemical Caompany.
- 106.- Adhesive Engineering, Tech Bull AE-100, San Carlos, Calif. junio 1964.
- 107.- Katz J., and C. Cagle: "Adhesives Materials, Theirs properties and Usage" Foster-Wilhams Publishing Co Long - Beach, Calif, 1971.
- 108.- Guttman, W.H.: Concise Guide to Structural Adhesive".- Remhold Publishing Corp. New York, 1961.
- 109.- Lindsey, R. Jr.: Treatment of Metal Surfaces for Adhesive Bonding, pt.VI., Franlin Institute, Philadelphia, Pa WADC-TR-55-87 Febrero 1953.
- 110.- Kempf, J. N.: Preclsan Metals and Plastics for Adhesive Bonding, Prod Eng. Agosto IV 1961.
- 111.- Krieger, R. B., Jr. and R. E. Polite: High Temperature-Structural Adhesives, 9th, National Symposium of aerospace materials and Process Engineers, Dayton, Ohio sept 14-15, 1965.
- 112.- Cagle C. V.: Shear Strength Properties of Elevated Temperature Resistant Adhesives, Techinsal Information Document 2784 401 628, Hughes Aircraft Co., Culver city, - calif. abril 1964.
- 113.- Jackson L.C.: Effects of Surface Preparations on Bond - Strenght of Magnesium, Applied Polymer Symposium on Structural Adhesives Bonding, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, Inc New York, 1966.
- 114.- Processing-Surface Preparation-Dow 17 Anodize Process - Bonding H K 31., Magnesium-Thorium alloy-process variables Investigation of, ASTIA Rept. AD 235150 sent 10, 1962.
- 115.- Emley, E.F.: "Principles of Magnesium Technology" Pergamon Press, New York, 1966.
- 116.- Unpublished wook of Richard C. Snogren While at Hughes-

- Aircraft Company, nov. 1966.
- 117.- Knight, R. A. G.: "Adhesives for Wood" Chemical Publishing Company Inc. New York 1952.
  - 113.- Stamm, A. J.: "Wood and Cellulose Science", The Ronald - Press Company New York, 1964.
  - 119.- MC Clure A.: Bonded Beryllium Inter-Stage, Boeing Co, -- Rept D 2-10121, mayo 1961.
  - 120.- Hutton, A., and L. Rubin: Adhesive Bonding Of Beryllium-Phase I, Roher, Corp Rept R-537 april 1963.
  - 121.- Finn, J.: Design Fabrication and Test of and Aerospace-Plane Beryllium Wing Box, AFFDL-TR-67-38, marzo 1967.
  - 122.- St. Cyr, M.: Adhesive Bonding of Beryllium, SAMPE J., - vol. 15, m Results of Symposium april 1970.
  - 123.- Data for Preliminary Analysis of Beryllium Structures, - Brush Beryllium Co., mayo 1, 1970.
  - 124.- Perry H.: Adhesive Bonding of Reinforced Plasties" Remhold Publishing Cor., New York, 1954.
  - 125.- Kerr, A.: Thermoplastic Bonding in New Aircraft Design - Furane Plastics Bull, Los Angles, Calif.
  - 126.- Devine, A., and M Bodner: Effects of Various Treatments on Adhesive Bonding of Polythylene, Adhesives age, may, 1969.
  - 127.- Brit Patent 759225 (1953), to Bataafsche Petroleum Maa-tschappij N.V.
  - 128.- U. S. 2773048 (1952) Minneapolis Honeywell Regulator Co.
  - 129.- W. Fisch y W Hofmann and J. Koskekallio: The curing Mecha-nism of epoxy resins, F Appl Chem (London)6(1956) 429.
  - 130.- W Hofmann y W Fisch: Reaction between carboxylic and -- epoxy groups and their influence on film foming proper-ties 6th FATIPEC Congress Wusbanden, may 1962.
  - 131.- K Cressy y J. Delmonte: Influence of amines on cure of-epoxy-anhidride systems 136th Meeting Am Chem Soc. Atl-antic City Sept 1959.
  - 132.- U.S. Patent 2839495 (1955) Ts Shell Development Co.
  - 133.- U.S. Patent 2824082 (1955) Ts Shell Development Co.
  - 134.- P Bruin: Chemistry of the reaction of fatty acids, diba-sic acid anhydrides and Phenol Phormaldehyde resins wit-h epoxy resins, Peintures, Pigments, Vernis 33(1957)622.
  - 135.- Brit Patente 722045 (1951) to Chemische Werese Albert
  - 136.- Brit Patent 729258 (1952) " " " "
  - 137.- S. H. Langer and I. N. Elbling: Triethanolamine borate, epoxy resins catalysis choise based on reaction mecani-gms, Ind. Eng. Chem. 49 (1957)148
  - 139.- Brit Patent 716243 (1951) to Standard Telephones and Ca-bles Ltd.
  - 138.- T. J. Kilduff and A. A. Benderly: Conductive Adhesives- for electronic application Elect. Manuf. 61(1958)148.
  - 140.- E. H. Sorg and C. A. McBurney: Polysulphide epoxy compo-sition; liquid polysulphide, polymer-epoxy resins formu-lations for coating and adhesives, Modern Plastics 34--(1957)187.
  - 141.- C. A. May and A. C. Nixon: Reactive Diluents for epoxy-adhesives. Ind. Eng. Chem. 53(1961)303
  - 142.- U.S. Patent 2806016(1954) to Shell Development Co.
  - 143.- U.S. Patent 2915490(1956) " " " "

- 144.- Koppers Company Technical Information Bulletin No.T-208 on Kopox epoxy resins.
- 145.- E.C. Janis: Elevated Temperature resistant metal to metal adhesives derived from organic-inorganic polymer system, ASTM Symposium on Adhesion and Adhesives, San Francisco, oct., 1959.
- 146.- J. George and P Ramanchandra Rao: Epoxy resins adhesives from low Stage novolaks, Paitindia 109(1960)115
- 147.- E. S. Lo, An epoxy resin from Phenolphthalein, Ind. Eng. Chem. 52(4)(1960)319
- 148.- C. L. Segal and J. B. Rust, Epoxy resins from resorcinol-acetone condensation products, Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 324.
- 149.- A.A. Berlin, G.L. Popova and T.A. Marsharova: Syntesis-Polymerization and Adhesives Properties of Co-polymers-of unsaturated glycidol esters. Vysokomolekul Soedin 1(1959)962.
- 150.- S. Stivala and A. Resnick, Synthesis of High Impact Strength adhesives from epoxy resins, Picatinny Arsenal - Tech. note No. 17 Report distributed as P.B. 151128 by-OTS., U.S. Dept of Commerce.
- 151.- Ciba (A.R.L.) Ltd, Unpublished data.
- 152.- Brit Patent 518057(1938)to De Trey Freres S.A.
- 153.- C.W.McGary Jr. and C.T.Patrick Jr.: High Temperature epoxy resins 134th Meeting Am. Chem. Soc. Chicago sept.58
- 154.- U.S. Patent 2541670 (1948) to Canadian Industries Ltd.
- 155.- C.T. Patrick Jr., C.W. McGary Jr. and Phillips: Resins forming reactions of certain cyclohexene oxide derivatives, 134th Meeting Am. Chem. Soc. Chicago, sep 1958.
- 156.- G.G. Fitzgerald, A.G. Carr, M. Marenthal and P.J. Franklin: Epoxy-Butadiene resins, Soc. Plastics Engrs F. 13(1957)22
- 157.- J.R. Van Wazer, J.W. Lyons, K.J.Kim and R.E.Colwell: Viscosity and Flow Measurement, Interscience, New York 1963
- 158.- W.J. Ross and C.H. Wright: An Apparatus for the measurements of gelation times, Brit Plastics 33 (1960)378.
- 159.- Adhesives, Heat Resistant, Airframe Structural, metal - to metal, Military Specification MMM-A-132.
- 160.- Research Work by U.S. Navy scientists, Epoxy content of resins, Chemical Processing 6(1969)8
- 161.- H.C. Anderson: A Method for determining the epoxy content of cured and uncured resins, Navord Rept 5738, Naval Ord Lab. (U.S.), Aug. 1957
- 162.- D.W. Knoll, D.H. Nelson and P.W. Kehres, Determination of epoxide equivalents, Chicago Meeting Am. Chem. Soc. sept. 1958.
- 163.- R. Dijkstra and E.A.M.F. Dahmen: An improved direct titration of alfa epoxy compounds using crystal violet as the indicator Anal Chem. Acta 31 (1964) 38.
- 164.- H.W. Perry: Adhesives Bonding of Reinforced Plastics, Mc Graw Hill, Londres 1959.

B I B L I O G R A F I A

- DeBruyne, N.A., : Adherencia y Adhesivos., Vol.I y Vol. II - Ed. R. Houwink y G Salomon., 1973.
- Irwing Skeist., : Manual de Adhesivos., 1966., Cfa.Editorial Continental, S. A.
- Cagle, Charles V.: "Handbook of Adhesive Bonding"., Mc. Graw Hill Book Company., New York 1973.
- Saunders, K. J.,: "Organic Polymer Chemistry., Editorial - - Chapman and Hall Ltd. London 1973.
- Robert V. Milby.,: "Plastics Techology., Mc Graw-Hill Book - Company., 1973.
- "Adhesion and Cohesion".,: Ed. Philip Weiss., Proceedings of the symposium on Adhesion and Cohesion, General Motors rese-- arch Laboratories., Warren, Michigan 1961.
- K. J. Saunders., : "An Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibres, Paints, Plastics and Rubbers., "Orga-- nic Polymer Chemistry"., Ed. Chapman and Hall. Ltd. London - 1973.
- Cook John Philip.,: Adhesives For Construcccion, Sealents, -- "Adhesives"., 1970.
- Hycar Nitrile rubber in Adhesives., Boletín Comercial de B.- F. Goodrich Chemical Company., A Division of the B. F. Good- rich Company., Manual HM-12 (AB 1.201)