

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



EFFECTO DE ALTAS PRESIONES EN EL
MOLDEO DE PLASTICOS REFORZADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

DAVID CRUZ MENDOZA

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

LAS Tesis 1977
DES M-102 100
FECHA _____
TROC _____
• _____



QUÍMICA

ANEXO

TOMO

DE

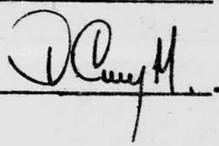
1977

Jurado asignado originalmente según el tema.

PRESIDENTE,	Julio Terán Zavaleta.
VOCAL,	Víctor Pérez Amador.
SECRETARIO,	Ricardo Vera Graziano.
1er. SUPLENTE,	Fernando Iturbe Hermann.
2o. SUPLENTE,	Rolando A. Barrón Ruiz.

Sitio donde se desarrolló

el tema: Centro de Investigación de Materiales.
UNAM.

Nombre completo y firma
del sustentante: David Cruz Mendoza. 

Nombre completo y firma
del asesor del tema: Ricardo Vera Graziano.

A mis padres:

Guadalupe Mendoza y

José Cruz.

A mis hermanos.

A Raquel.

Agradezco a todas aquellas personas que con su ayuda hicieron posible la realización de las diferentes etapas de mi -
carrera universitaria, a:

Apolinar M. Aguirre

Jorge Espinoza

Salvador Rocha

Alfonso Herrera

Abraham Ceballos.

A Ricardo Vera cuya guía, correcciones y discusiones contribuyeron a forjar --
este trabajo.

Al Centro de investigación de Materia--
les en cuyas instalaciones realicé la -
investigación alma de esta tesis.

I N D I C E

DEDICACION.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS	ix
I.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
II.- GENERALIDADES	5
A.- Descripción de un plástico reforzado.....	5
B.- Aplicaciones de los plásticos reforzados.....	5
C.- Ventajas y desventajas de los plásticos reforzados.	7
III.- ANTECEDENTES.....	9
A.- Refuerzos para plásticos.....	9
1.- Fibra de vidrio.....	9
2.- Asbestos.....	18
3.- Refuerzos especiales.....	20
B.- Polímeros.....	24
1.- Resinas Termoplásticas.....	24
1.1.- Visión de conjunto sobre los principales compuestos termoplásticos reforzados con fibra de vidrio.....	24
* 1.2.- Polietileno de baja densidad.....	28
1.3.- Poliéstireno.....	36
2.- Resinas Termoestables.....	37
2.1.- Poliésteres.....	38
2.2.- Epoxi.....	38
2.3.- Fenólicas.....	39
2.4.- Silicones.....	40
2.5.- Melamina.....	40
2.6.- Dialilftalato.....	41

C.- Métodos de Moldeo.....	41
1.- Sistemas intermitentes.....	42
1.1.- Sistemas de moldeo abierto.....	42
1.2.- Sistemas de moldeo cerrado.....	48
2.- Sistemas continuos.....	56
2.1.- Proceso de laminado continuo.....	56
2.2.- Extrusión con tiraje forzado o pultrusión.....	57
D.- Ciencia de las juntas adhesivas y fundamentos de los plásti	
cos reforzados.....	57
1.- Adhesión entre sólidos secos. Formación de la interfase	
polímero sustrato.....	59
2.- Humidificación y espreamiento de un líquido sobre un s <u>ó</u>	
lido.....	63
a.- Angulos de contacto.....	63
b.- Trabajo reversible de adhesión.....	65
c.- Efecto de la constitución sobre la humidificación..	67
3.- Adhesión a superficies no-planares.....	68
4.- Concentración de esfuerzos en juntas adhesivas.....	71
5.- Películas ligantes débiles.....	71
6.- Efecto de la presión sobre la compresibilidad de los po	
límeros.....	73
7.- Comportamiento mecánico de juntas adhesivas.....	76
IV.- EXPERIMENTAL.....	80
A.- Investigación Bibliográfica.....	80
B.- Materiales.....	80
C.- Equipo.....	81
D.- Ciclos de moldeo.....	82
E.- Formación de placas de polietileno y poliestireno puros....	85
F.- Pruebas mecánicas.....	87

V.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	90
A.- Propiedades mecánicas de los polímeros puros.....	90
B.- Propiedades mecánicas de los polímeros reforzados.....	95
1.- Resistencia a la tensión.....	96
2.- Curvas de esfuerzo-elongación para PE y PS reforzados....	100
3.- Módulos de elasticidad.....	102
C.- Comparación de los resultados experimentales.....	102
1.- Polietileno reforzado.....	109
2.- Poliestireno reforzado.....	112
VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	114
VII.- BIBLIOGRAFIA.....	117

LISTA DE FIGURAS.

Figura	Página
1.- Relación entre el porcentaje en peso y el porcentaje en volumen de vidrio en el plástico reforzado.....	15
2.- Grado de aprovechamiento del refuerzo de fibra de -- vidrio (en porcentaje) para orientaciones diversas..	17
3.- Relación entre la resistencia y el arreglo del refuerzo.....	19
4.- Propiedades del polietileno. a) Esfuerzo-alargamiento. b) Módulo de elasticidad-densidad. c) Esfuerzo - máximo-densidad. d) Densidad-temperatura.....	32
5.- Sistemas de moldeo abierto. a) Proceso manual. b) -- Proceso de aspersión. c) Filamento dirigido. d) Bolsa de presión.....	46
e) Bolsa de vacío. f) Autoclave. g) Vaciado Centrifugo.....	49
6.- Sistemas de moldeo cerrado. a) Prensado en frío. b) Preforma mediante fibra dirigida. c) Cámara plena.--	54
d) Preforma por el método de suspensión.....	54
f) Moldeo cerrado por inyección. g) Moldeo rotacion--	58
nal. h) Moldeo cerrado por alimentación de resina -- por inyección.....	58
7.- Sistemas de moldeo continuo por extrusión o pultrusion.....	58
8.- Superficies de contacto. a) Superficie ideal. b) <u>Jun</u> tas reales.....	61

9.- Humidificación de superficies. a) Pobre humidificación. b) Humidificación amplia.....	61
10.- Representación del ángulo de contacto.....	64
11.- Modelo de región transcristalina. a) Nucleación en una fase de alta energía superficial. b) Nucleación y cristalización del volumen total del polímero.....	76
12.- Una prueba de la improbabilidad de fallas reales en adhesión.....	78
13.- Diagrama de presión-temperatura, ciclo I para: a) polietileno. b) Poliestireno.....	84
14.- Diagrama de presión-temperatura, ciclo II para: a) polietileno. b) Poliestireno.....	86
15.- Dimensiones (en cms.) de la probeta utilizada en las pruebas mecánicas.....	88
16.- a) Curva de esfuerzo-elongación para polietileno de baja densidad moldeado a 25 kg/cm^2 y 170°C	92
b) Curva de esfuerzo-elongación para poliestireno puro moldeado a 25 kg/cm^2 y 165°C	93
17.- a) Estructura de una "craze" en comparación con una fractura. b) Límites de comportamiento de carga crítica al cuadrado contra el recíproco de la longitud de la discontinuidad para materiales poliméricos.....	94
18.- Resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo para el sistema polietileno-fibra de vidrio.....	98
19.- Resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo para PS-FV.....	99
20.- Curvas de esfuerzo-elongación para polietileno-fibra de vidrio a diferentes presiones de moldeo.....	104
21.- Curvas de esfuerzo-elongación para poliestireno fibra de vidrio a diferentes presiones de moldeo	105

22.- Módulo de elasticidad para PE-FV en función de la presión de moldeo.....	107
23.- Módulo de elasticidad para poliestireno-fibra de vidrio en - función de la presión de moldeo.....	108

LISTA DE TABLAS.

Tabla	Página
1.- Propiedades mecánicas y térmicas de los termoplásticos reforzados con fibra de vidrio.....	27
2.- Tensiones superficiales críticas de humidificación, r_c , de sólidos poliméricos a 20°C	69
3.- Fricción de polímeros (metal sobre polímero).....	74
4.- Propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad.....	91
5.- Propiedades mecánicas del poliestireno puro.....	91
6.- Resistencia a la tensión (σ_T) como función de la presión de moldeo (P) para el sistema PE-FV.....	97
7.- Resistencia a la tensión (σ_T) como función de la presión de moldeo (P) para PS-FV.....	97
8.- Incremento de la resistencia a la tensión del polietileno reforzado con respecto el PE puro.....	101
9.- Incremento en la resistencia a la tensión del poliestireno reforzado con respecto al PS puro.....	101
10.- Datos de esfuerzo-elongación para PE-FV a diferentes presiones de moldeo.....	103
11.- Datos de esfuerzo-elongación para PS-FV moldeado a diferentes presiones.....	103
12.- Módulos de elasticidad para polietileno reforzado en función de la presión de moldeo.....	106
13.- Módulos de elasticidad para poliestireno reforzado en función de la presión de moldeo.....	106
14.- Propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio en forma multidireccional.....	110

15.- Propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio en forma multidireccional.....	110
*16.- Propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad reforzado con fibra de vidrio en forma multidireccional.....	111
17.- Resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo para poliestireno reforzado.....	111
18.- Resistencia a la tensión para poliestireno reforzado en -- función de la presión de moldeo, obtenidos en esta <u>investi</u> gación.....	113

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

Independientemente de la naturaleza química de dos fases en contacto puede obtenerse una buena unión adhesiva a base de un contacto intermolecular íntimo en la interfase. Pero observando a escala molecular la superficie de estas dos fases en contacto que son rugosas, el área real de contacto entre las dos superficies es únicamente una pequeña fracción -más o menos el 1 %- del área nominal o aparente. Si los **espacios vacíos** entre estas dos superficies se llenan completamente -- con un líquido humectante se aumenta el área de contacto y ayuda a que las fases permanezcan unidas cuando se les aplica una carga tensil externa. Aún así no hay seguridad plena de que exista un contacto perfecto a escala molecular, entre el adhesivo (que puede solidificarse por enfriamiento) y el adherente.¹ En torno a este problema -¿cómo lograr un contacto perfecto en la interfase que mejore ampliamente las propiedades mecánicas de las juntas adhesivas?- giran muchas investigaciones sobre plásticos reforzados.

Se ha demostrado que la disminución de las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, módulo de elasticidad...) de las juntas adhesivas obedece a dos causas principales,³ que son:

- a.- La ocurrencia de pequeñas imperfecciones estructurales debidas a una pobre humidificación del adhesivo sobre el adherente, y a películas ligantes débiles provocadas ya sea por oclusión de aire o por la presencia de moléculas extrañas -adsorbidas que hacen que el contacto entre ambas superficies no sea continuo.² Estas imperfecciones provocan por lo menos una zona débil entre el adhesivo y el adherente de modo

que cuando se aplica una fuerza externa, la ruptura se produce dentro de esta zona.

- b.- El desarrollo de esfuerzos interfaciales. Estos son formados primeramente por la contracción diferencial del adhesivo y el adherente cuando solidifica el adhesivo, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de las dos fases, -- así como a la fracción de la mayoría de los polímeros de importancia con respecto a la adhesión que constituye una zona libre, a escala molecular, que no forma la estructura cristalina. En segundo lugar pueden ser causados por la deformación desigual que experimentan los dos materiales cuando se someten a cargas externas.

Los efectos negativos sobre las propiedades mecánicas de las juntas adhesivas de los dos factores mencionados anteriormente, han tratado de -- contrarrestarse lo más que se pueda mediante diferentes métodos como: protección y limpieza de las superficies adherentes, promoción o espreamiento de los adhesivos, uso de rellenos, empleo de agentes acoplantes y optimización del espesor de la película adhesiva;³ ninguno de los cuales da resultados completamente satisfactorios.

Recientemente se ha desarrollado un método de moldeo a alta presión y temperatura basado en la ecuación de Tait para polímeros amorfos (explicada en el Capítulo de Antecedentes) que persigue dos metas fundamentales:

- a.- Lograr la humidificación completa de la superficie del adherente por el adhesivo, forzando a un contacto más íntimo mediante la -- aplicación de altas presiones. Evitando así el desarrollo de imperfecciones estructurales.
- b.- Eliminar la expansión térmica del polímero durante su procesamiento por medio de la aplicación adecuada de altas presiones y tiempo

raturas. Evitando los cambios de volumen del adhesivo se minimiza la formación de esfuerzos interfaciales.

El moldear a temperaturas elevadas, entre 160 y 170°C, tiene como finalidad el que la masa fundida del adhesivo humedezca completamente la superficie del adherente llenando sus partes porosas, las depresiones superficiales, obteniéndose una junta cuyo funcionamiento adhesivo sea eficiente.

Esta técnica se aplica aquí para muestras de polietileno de baja densidad y poliestireno atáctico, reforzadas con 20 % en peso de colchoneta de fibra de vidrio, moldeadas a diferentes presiones en orden creciente.

Objetivos de esta investigación.

La mayoría de los plásticos, especialmente los usados como partes estructurales, se encuentran disponibles como compuestos reforzados con vidrio, ya sea suministrado como materia prima o convertido y la tendencia es a multiplicar los tipos de materiales variando la concentración de vidrio hasta llegar a un máximo. Estas tendencias han aumentado la demanda de datos de propiedades mecánicas (como resistencia a la tensión, módulo de elasticidad, curva de esfuerzo-alargamiento, rigidez, fractura, etc.) de los termoplásticos reforzados con vidrio, cuya falta se hace evidente en el volumen total de literatura afín a este tipo de materiales.²⁹

Esta necesidad de propiedades mecánicas se acentúa debido a que el uso de los plásticos, hules, fibras y plásticos reforzados, está determinado principalmente por éstas más que por su comportamiento químico.³⁰ Siendo de importancia capital para los ingenieros de diseño y fabricantes de partes plásticas.

En el caso específico de termoplásticos se posee información sobre

sus propiedades mecánicas en función de la concentración del refuerzo¹³ pero no en función de las dos principales variables de proceso: presión y temperatura de moldeo, sobre esta base la presente investigación tiene por objetivos:

- a.- La obtención de datos de resistencia a la tensión, módulos de elasticidad y curvas de esfuerzo-alargamiento, en función de la presión de moldeo, para muestras de polietileno y poliestireno reforzados con fibra de vidrio.
- b.- Llevar a cabo las metas derivadas de la aplicación apropiada de la técnica de moldeo como son: la minimización de esfuerzos interfaciales, eliminación de películas ligantes débiles y evitar la oclusión de aire a lo largo de la interfase adhesivo-adherente.
- c.- Comprobar que la técnica de moldeo empleada funciona eficazmente tanto para el moldeo de polímeros amorfos -poliestireno-, como cristalinos -polietileno-.
- d.- Explicar los principios involucrados en el comportamiento a la tensión de tales sistemas adhesivos y aplicando un procedimiento deductivo, ver la funcionalidad de la técnica de moldeo para cualquier sistema particular de plásticos reforzados con fibra de vidrio.

Las muestras de plástico reforzado fueron sometidas a pruebas de tensión uniaxial para determinar el incremento en resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y variación en la curva de esfuerzo-alargamiento en función de la presión de moldeo.

CAPITULO II
GENERALIDADES.

A.- Descripción de un plástico reforzado.

Plástico reforzado es un término genérico para un grupo de procesos diferentes pero relacionados entre sí. Dichos procesos consisten en combinar de algún modo una matriz polimerizable pero débil con un medio de reforzamiento de gran resistencia mecánica. La combinación aprovecha las mejores propiedades de cada uno, obteniéndose un material superior, cuyas propiedades generales no son igualadas por ninguno de los materiales simples.⁴

B.- Aplicaciones de los plásticos reforzados.

La industria de los plásticos reforzados se empezó a desarrollar -- industrialmente hace 35 años, debido principalmente al acontecimiento -- factores: la comercialización de la fibra de vidrio en diferentes formas y la invención de resinas poliéster insaturadas polimerizables a -- bajas presiones. Puede decirse que esta industria ha mostrado la mayor velocidad de crecimiento comparada con cualquier otra empresa mercantil.⁴ El volumen total alcanzado en 1972 fue de 1 billón de libras manufacturadas y vendidas.

Lo más favorable a esta industria es que continuamente se fomentan nuevos métodos de reforzamiento de plásticos y mejoras posteriores, que aparecen en el escenario industrial con una regularidad admirable.

Los plásticos reforzados han sido afortunados al establecerse alrededor del patrón de mercado para los productos plásticos existentes.

Existen nueve mercados cuyos efectos repercuten singularmente en la industria de los plásticos reforzados y cuyo orden de consumo es el siguiente:

- 1.- Transporte. Debido a la gran adaptabilidad para el diseño, fácil

- moldeo, resistencia a la deteriorización y corrosión, los mayores volúmenes de materiales reforzados tanto termoplásticos como termofijos, se utilizan en el transporte y en los automóviles como partes, equipo, asientos para automóviles, carros-tanque, ferrocarriles, trenes subterráneos...
- 2.- Industria marina. Se fabrican pequeños botes, botes a presión, tanques comerciales, los plásticos reforzados proveen menos costo que la madera y el acero.
 - 3.- Construcción. Paneles corrugados y arquitectónicos, láminas, alambres, puertas translúcidas para garage, componentes integrados del baño, lavatorios, estructuras para agricultura, torres de enfriamiento.
 - 4.- Equipo de corrosión. La resistencia a la corrosión es una función del contenido de resina. A mayor contenido de resina mayor resistencia a la corrosión.⁶ Se fabrican tanques de almacenamiento y proceso, reactores, ductos, tuberías, torres de enfriamiento de agua, el límite real para su uso lo constituye la temperatura de operación.
 - 5.- Objetos de consumo. Cajas de transporte, recipientes, equipo para deporte...
 - 6.- Otros mercados. Barcos industriales, materiales para manejar equipo, cascos de seguridad...
 - 7.- Industria eléctrica. Se aprovechan sus propiedades de alta resistencia y su baja dielectricidad.
 - 8.- Herramientas y equipo. Alojamiento, engranes, tapas...
 - 9.- Aeroplanos, aviones y aeroespacio. Se emplean principalmente resinas fenólicas debido a que conservan sus propiedades aún a altas temperaturas. Se utilizan en misiles, hélices de helicópteros, planeadores.

C.- Ventajas y desventajas de los plásticos reforzados.

Los plásticos reforzados se mueven de los mercados militares a los civiles con una lista impresionante de ventajas cuando se comparan con los materiales convencionales tales como acero, aluminio o concreto:

- a.- Buen balance de propiedades físicas.
- b.- Excelente relación de peso-esfuerzo. Como regla podemos decir que para el mismo esfuerzo, los plásticos reforzados con fibra de vidrio pesan aproximadamente un séptimo de lo que pesaría el acero y la mitad del peso del aluminio. Esto es importante cuando se considera el costo y facilidad de instalación.⁶
- c.- Fácil de prefabricarlos y ligeros de peso.
- d.- Buenas propiedades eléctricas.
- e.- Bajos costos de mano de obra.
- f.- Resistentes a la corrosión. La mayor ventaja es su bajo costo cuando se comparan con materiales para servicios corrosivos, como el hule, titanio, Monel, Hastelloy, Carpenter 20 y los materiales exóticos de acero.
- g.- Son atractivos en su apariencia y contribuyen a la belleza arquitectónica de la estructura.
- h.- Son aislantes térmicos.
- i.- Versatilidad-flexibilidad. Se puede moldear cualquier configuración o pieza de equipo ya sea con un moldeo temporal o permanente.

Absorbiendo en forma masiva un conjunto de materiales y procesos, cada vez más encontrarán nuevas aplicaciones esta familia de plásticos reforzados.

Los obstáculos para este crecimiento de la nueva familia de mate--

riales, incluye el alto costo relativo de las materias primas, lentos ciclos de moldeo, necesidad de labor manual en una era de crecimiento de la automatización, costosas operaciones de terminado para lograr un terminado a espejo requerido para muchos productos, una serie de desventajas que se refieren a sus propiedades mecánicas como su bajo módulo de elasticidad -del orden de $7.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ en termofijos y de $3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ en termoplásticos-, posibilidad de un comportamiento anisotrópico -los laminados con hilo cortado en pequeñas longitudes o con colchoneta son isotrópicos, laminados reforzados con mecha o petatillo presentan ortotropía-, influencia negativa de la temperatura, ruptura bajo carga con el tiempo, reducción del esfuerzo máximo con el tiempo, influencia de las condiciones ambientales en sus propiedades -pueden ser atacados por solventes químicos en forma gaseosa, algunos plásticos sufren el fenómeno llamado ruptura ambiental por --esfuerzo, el calor y la humedad pueden acelerar el desgastamiento, se ha sugerido que un incremento de 10°C en la temperatura dobla la velocidad de reacción química entre la superficie y su medio ambiente-, - las curvas de esfuerzo-alargamiento no son siempre lineales, falta de resistencia al fuego cuando se usan los plásticos con fines estructurales, superando esta objeción con el uso de aditivos baratos que --- transforman los plásticos en autoextinguibles o retardantes del fuego, aunque causen una reducción en las propiedades mecánicas, así como la inevitable necesidad de disponer de datos ingenieriles a largo plazo. 1,4,6.

CAPITULO III
ANTECEDENTES.

A.- REFUERZOS PARA PLASTICOS.

Existe una variedad de reforzamientos para encontrar los múltiples requerimientos de un determinado producto. El vidrio en forma de fibra es uno de los materiales de refuerzo más comúnmente empleados.

1.- Fibra de vidrio.

Técnicamente, el vidrio puede definirse como un producto inorgánico de fusión, enfriado al estado sólido sin cristalizar; y desde el punto de vista físico, como un líquido subenfriado, ya que presenta la estructura amorfa característica de los líquidos.

Las características innatas de la fibra de vidrio que la hacen un reforzamiento ideal son:⁷

- a.- Gran esfuerzo de tensión.
- b.- Elasticidad perfecta. Obedece la ley de Hooke. Sus deflexiones son directamente proporcionales a la fuerza aplicada y retornan a su configuración original después de que cesa -- la fuerza.
- c.- Propiedades térmicas atractivas. Son incombustibles. Mantienen aproximadamente el 50 % de su esfuerzo a 370°C y más del 25 % a 540°C. Tiene un bajo coeficiente de expansión y una -- alta conductividad térmica.
- d.- Resistente a la humedad. No absorbe humedad. No sufre cambio químico al contacto con la humedad.
- e.- Notable estabilidad dimensional. La fibra de vidrio no se -- contrae ni se alarga.
- f.- Excelente resistencia a la corrosión. Resisten todos los solventes orgánicos y la mayoría de los ácidos y álcalis.
- g.- Bajo costo: Comparado con otros reforzamientos de alta funcio

nalidad, las fibras de vidrio tienen un costo relativamente más bajo.

h.- Excelentes características eléctricas. Posee altos esfuerzos dieléctricos y constantes dieléctricas bajas.

i.- Ventajas de peso. Otra ventaja es su relación de bajo peso/esfuerzo.

1.1.- Formas comerciales de la fibra de vidrio.

Comercialmente se presenta en varios tipos, siendo los más utiliza-- dos los siguientes: 5, 7, 8 y 10.

- a.- Mecha (roving).
- b.- Colchoneta (mat).
- d.- Petatillo (woven roving).
- d.- Velo superficial (surfacing mat).
- e.- Hilo cortado (chopped strand).
- f.- Hilo torcido (vitrofil).

a.- MECHA.

La mecha de fibra de vidrio es un haz de hilos continuos sin torsión agrupados paralelamente formando una bobina. El conjunto de estos hilos lleva una ligera torsión. Se proporciona con diversos grados de a-- listonamiento (grado de adhesión entre los hilos) logrado con distintos - tratamientos térmicos, para diferentes aplicaciones. Va acompañado de a-- prestos compatibles para los diferentes procesos que se siguen al empleo de la mecha.

Su uso más común es como elemento reforzante de resinas termofijas, principalmente del tipo poliéster. La orientación de la mecha puede hacer se de los siguientes modos, de acuerdo al tipo de pieza y proceso usado:

- Unidireccional (paralela). Empleada normalmente en procesos de - extrusión y en general se usa para la fabricación de formas de - sección constante.

- Embobinado continuo. En tanques, tuberías, en general en --
cuernos o superficies de revolución. Tiene una orientación
helicoidal.
- Multidireccional. Mecha cortada. En cualquier pieza que no
sea pequeña, cuyo volumen sea de cierta consideración y don
de el espesor no sea crítico.

Básicamente se emplea en sistemas de moldeo abierto, el más común es el proceso de esparado; obteniéndose un resultado similar al logrado con el empleo de fieltro o colchoneta. Otros procesos que utilizan mecha son: el embobinado continuo, el de extrusión con tiraje forzado y - el de moldeo cerrado o doble moldeo. Para este último proceso la mecha se convierte en una preforma antes de utilizarse en el moldeo, mediante los procesos llamados de fibra dirigida, cámara plena y suspensión.

b.- COLCHONETA.

Es la forma más común y conocida de la fibra de vidrio y está - compuesta por monofilamentos de fibra de vidrio cuya longitud es aproximadamente de 5 cms., distribuidos uniformemente al azar y mantenidos -- juntos por medio de un aglutinante adhesivo resinoso.

Para la fabricación de colchoneta, se parte de uno o varios devanados de monofilamentos tomados directamente a la salida de los crisoles de platino. Los monofilamentos son guiados a uno o varios cortadores que se encuentran colocados en la parte superior de una cabina, por la que atraviesa una banda sin fin. Los cortadores seccionan los filamentos de fibra de vidrio en tramos de aproximadamente 5 cms. y caen a una banda, donde se les aplica un aglutinante en polvo o en solución, - siendo presionados posteriormente por un rodillo de hule, la banda pasa a un horno en donde se evapora el disolvente del aglutinante si se aplicó en solución o funde si fue aplicado en polvo, de esta manera queda - formada la colchoneta que es enrollada en carretes de cartón, encontrán

dose lista para su uso.⁸ Debido a que los filamentos están colocados al azar, este tipo de presentación tiene la propiedad de repartir las cargas y esfuerzos mecánicos en todas direcciones. Puede ir sólo o aundo a otros elementos reforzantes como petatillo y velos de fibra de vidrio.

Se usa en el proceso de impregnación manual empleando el sistema de molde abierto, así como también en el moldeo cerrado.

Entre las aplicaciones más usadas tenemos lámina acanalada y plana, muebles, juguetes y embarcaciones, partes para autos y camiones.

c.- PETATILLO.

Esta forma de presentación de la fibra de vidrio, consiste en cabos de mecha tejidos en forma entrecruzada y con ángulos de 90° con respecto a sus ejes. Combinado con colchoneta se usa como refuerzo secundario en la fabricación de grandes estructuras.

Debido a su presentación, este material refuerza bidireccionalmente. Una variedad de petatillo son las telas Boeat que están hechas con cabos que contienen 5, 10 ó 15 filamentos cada uno.

Se emplea básicamente en el proceso de impregnación manual en el sistema de moldeo abierto.

d.- VELO SUPERFICIAL.

Es el producto de un filamento continuo que se hace correr de un lado a otro sin ningún orden, formando de esta manera una capa muy delgada de vidrio. Posteriormente se le aplica un tratamiento (normalmente Silane) y se plancha. El material así obtenido puede adquirir espesores desde 5 hasta 20 milésimas de pulgada. Aunque con menor peso por unidad de área que la colchoneta, se emplea principalmente para mejorar el acabado superficial de los artículos resistentes a la intemperie, ya que al ser colocado sobre el material de refuerzo, generalmente colchoneta, no permite que la fibra aflore, además de que al absorber resina, aumen

ta la tersura del acabado. Se emplea en procesos tales como moldeo a mano y en sistema de filamento continuo.

e.- HILOS CORTADOS.

El hilo cortado es un refuerzo de fibra de vidrio formado por filamentos que han sido fragmentados a longitudes determinadas, que van desde 0.64 cms. a 5.08 cms. Interviene en la preparación de premezclas de todo tipo, que se usan en el proceso de moldeo a alta presión y temperatura. Se emplea también para el refuerzo de termoplásticos inyectados. En este caso se incorpora la fibra durante el peletizado (o granulación) empleando extrusora de gusano, o bien, se combina directamente la fibra con el plástico en la tolva de alimentación de la máquina inyectora.

f.- HILO TORCIDO.

El vitrofil es un hilo continuo de fibra de vidrio simple o combinado ya que consta de uno o más cabos torcidos y doblados entre sí. Se presenta enrollado en bobinas de material plástico. Comercialmente se dispone de varias construcciones estándar de acuerdo al número de cabos o extremos que forman el hilo torcido. Lleva normalmente un apresto a base de almidón, dándose manejabilidad para el procesamiento textil como es el tejido. Este apresto es a menudo eliminado después del proceso de tejido y substituido por otros aprestos según los usos que tendrá la tela.

Se usa en la fabricación de telas que se emplearán como refuerzo de resinas plásticas, sobre todo del tipo poliéster termoc estable.

1.2.- Principios para el uso de fibras de vidrio en el reforzamiento de plásticos.⁷

Son cuatro los puntos más importantes que deben considerarse en el uso de fibra de vidrio como reforzamiento:

- 1.- Las propiedades mecánicas dependen del efecto combinado de la cantidad de reforzamiento de fibra de vidrio

usado y de su arreglo en el compuesto final.

- 2.- El funcionamiento químico, eléctrico y térmico está influenciado por la resina usada como matriz.
- 3.- La selección de materiales, más el diseño y requerimientos de producción determinan el proceso de fabricación más adecuado.
- 4.- El costo final del producto terminado depende del buen diseño y una selección juiciosa de las materias primas y procesos.

Para los propósitos de este trabajo, únicamente se tratan los dos primeros principios.

Primer principio.

a.- Cantidad de vidrio.

La resistencia del objeto terminado está relacionado directamente con la cantidad de vidrio en el mismo. Este, a su vez, es limitado, ya que la transformabilidad de la resina no debe quedar excesivamente perjudicada (en caso de los termoplásticos). El límite práctico del contenido de vidrio referido al peso, es de aproximadamente de 55 a 60 %. En general el contenido de vidrio está entre 20 y 30 %. Dado que la densidad del vidrio (2.5 g/cm^3) es mucho más alta que la de la resina ($0.9 \text{ a } 1.2 \text{ g/cm}^3$), la proporción de volumen de vidrio es también mucho menor que la del peso, --

Fig. 1. El porcentaje volumétrico en vidrio, que constituye una medida de la sección reemplazada por fibra de vidrio, es el factor responsable del efecto del refuerzo.¹³

Generalizando se puede decir que la resistencia se incrementa en relación directa a la cantidad de vidrio. Una parte que contenga 80 % de vidrio y 20 % de resina en peso es casi cuatro veces más fuerte -- que otra parte que contenga cantidades opuestas de estos materiales.

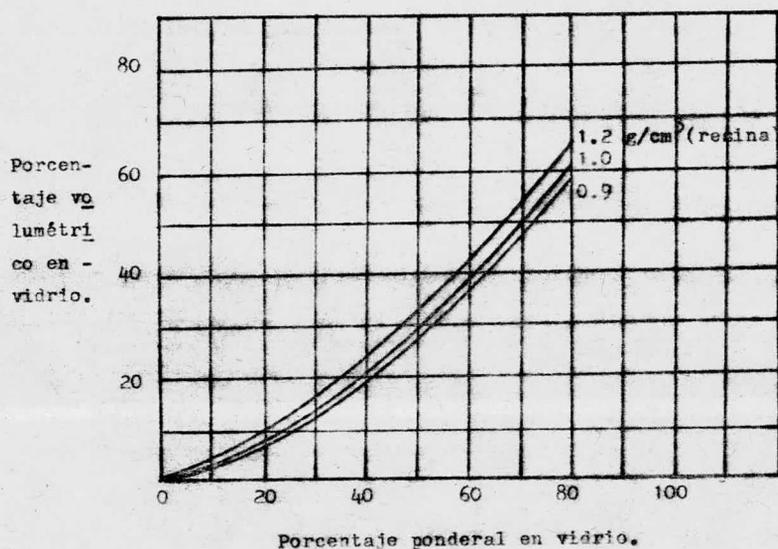


Fig. 1. Relación entre el porcentaje en peso y el --
 porcentaje en volumen de vidrio en el plásti
 co reforzado. (Densidad del vidrio = 2.5 g/cm^3).

b.- Arreglo del vidrio.

La resistencia está relacionada con el arreglo del vidrio en el objeto terminado. Se consideran tres casos:

- Cuando todas las mechas de vidrio se colocan paralelas entre sí.
- La mitad de las mechas se arreglan en ángulos rectos con respecto a la otra mitad.
- Las mechas se arreglan al azar.

En el primer caso se obtiene la máxima resistencia y el mayor módulo en la dirección del refuerzo. Cuando la mitad del refuerzo se coloca a ángulos rectos de la otra mitad, la resistencia es mayor en esas dos direcciones. No obstante la resistencia es menor que en el arreglo unidireccional. En el tercer caso el esfuerzo no se concentra en forma notable en una o dos direcciones. Este arreglo al azar produce una resistencia igual pero no es en todas direcciones. Esta condición es llamado isotropía.

En la Fig. 2, se representa el grado de aprovechamiento del refuerzo aportado por la fibra, para diversos tipos de orientación. En consecuencia, los valores de las propiedades mecánicas de las fibras, que superan, en aproximadamente, por un factor de 30 a las del plástico, únicamente actúan en la forma deseada en una proporción sumamente reducida, cuando se refuerza con colchoneta de fibra de vidrio. En este caso un porcentaje en peso de 30 % produce un incremento en los valores de resistencia y módulo de elasticidad en un factor de, aproximadamente 3 a 4.

c.- Relación entre el arreglo y el contenido de vidrio.

Existe una relación entre el modo en que se arregla el vidrio y la cantidad de vidrio que puede ponerse en un objeto dado. Entre más ordenado es el arreglo mayor la cantidad de vidrio que puede colocarse en un volumen dado. Colocando mechas continuas una junto a la otra en el arreglo unidireccional, se puede colocar más vidrio en un determinado volumen. ---

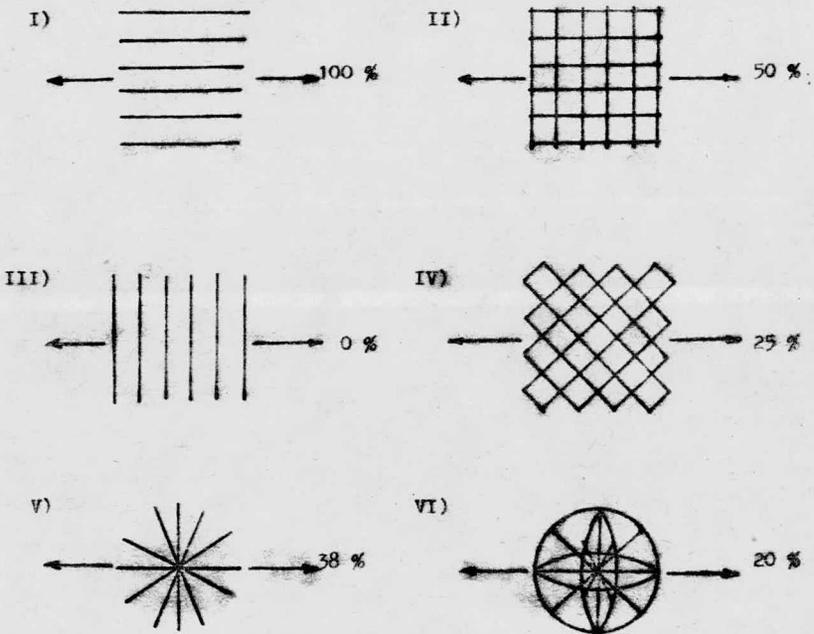


Fig. 2.- Grado de aprovechamiento del refuerzo de fibra de vidrio (en porcentaje) para orientaciones - diversas.

Los contenidos están entre el rango de 45 a 90 % en peso, para este arreglo. Cuando la mitad de las fibras son puestas a ángulos rectos de la otra mitad, los porcentajes de fibra de vidrio en peso están entre 55 y 75 %. En arreglos al azar (multidireccional) se utilizan contenidos de vidrio entre el 15 y 50 % en peso.

La relación entre la cantidad de vidrio, resistencia a la tensión y arreglo del vidrio, se ilustra en la Fig. 3. Nótese que el arreglo unidireccional (fibras paralelas continuas) cae dentro del rango de resistencias mayores, el bidireccional está en el rango de resistencias intermedias y el multidireccional se encuentra en el rango menor de resistencias.⁷

Segundo Principio.

La mayoría de las resinas usadas como plásticos reforzados con fibra de vidrio varían en resistencia al calor y a la corrosión. La variación en los ingredientes constitutivos, tales como rellenos, pigmentos y el sistema catalítico, para resinas termofijas, puede también variar el funcionamiento del plástico reforzado.

Las resinas previenen la abrasión y ruptura de las fibras de vidrio manteniéndolas en su posición y separadas. Las resinas poliéster ocupan aproximadamente un 85 % del volumen de los plásticos reforzados, por su economía. Otras resinas usadas son epóxicas, fenólicas, silicones, melaminas, acrílicos y poliéster modificados con acrílicos. Algunas resinas termoplásticas como el nylon, poliestireno, policarbonatos, fluorocarbonos y polietileno, son reforzados con fibra de vidrio.

2.- Asbestos.^{7,9}

Asbestos es un término genérico usado para describir los grupos serpentinos y anfíboles de fibras minerales inorgánicas, la chrysotile, un silicato de magnesio hidratado, es su forma más importante.

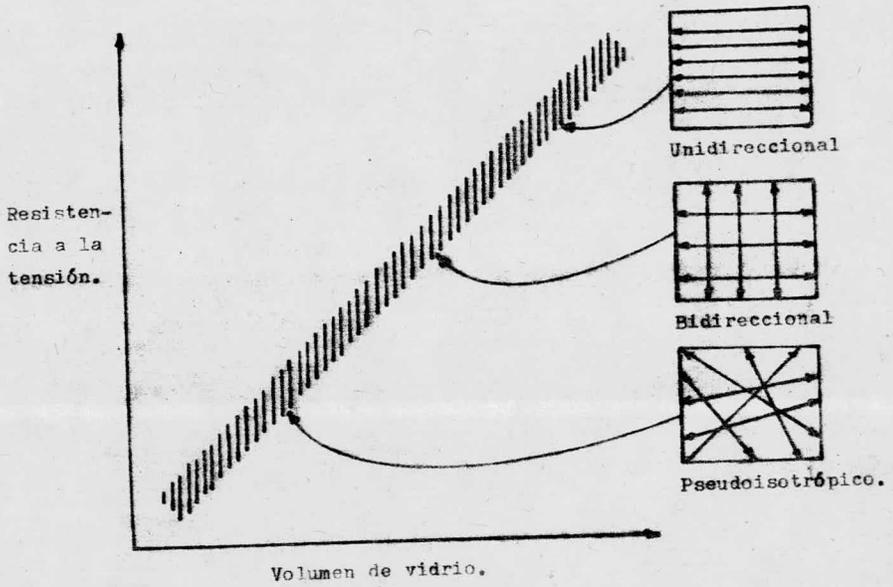


Fig. 3.- Relación entre la resistencia y el arreglo del refuerzo.

La importancia y valor comercial de los asbestos se debe tanto a su incombustibilidad como a su estructura única. Es fibrosa, siendo creada por un proceso natural que la ciencia no ha podido reproducir.⁷ En un sentido, es un tejido mineral que no se desgasta o altera con el tiempo o lo que sea. Resiste el calor, la flama, los agentes químicos, ácidos y la humedad. Pueden fibrerizarse y manejarse de manera similar a otras fibras. Se dispone de asbestos en forma de fibras cortas, mechas, hebras, tejidos, cintas, fieltros y papel.

Los asbestos en forma de fibra corta se usan generalmente en compuestos moldeados en frío, moldeo por compresión y operaciones de moldeo por transferencia. Puede ser extruido o inyectado junto con una variedad de materiales (resinas fenólicas, poliésteres, fluorocarbonos...). En forma de mecha se usa en partes cilíndricas que requieren alta resistencia al calor y propiedades relativas en aplicaciones aeroespaciales. En colchoneta y forma tejida se fabrican plásticos reforzados por los procedimientos de moldeo a mano para estructuras que requieran retención de esfuerzos a elevadas temperaturas y resistencia a la corrosión. En muchos casos los asbestos se usan juntamente con fibra de vidrio y resinas fenólicas en mezclas de plásticos reforzados.

3.- Refuerzos Especiales.

Otros refuerzos empleados para propósitos especiales incluyen vidrio rico en sílice y cuarzo, grafito, boro, filamentos de estructura cristalina pura, destinados más que nada a resistir altas temperaturas o cumplir con las demandas de esfuerzos elevados de la era del espacio.

3.1.- Alta Sílice y Cuarzo.⁷

El término alta sílice puede usarse para describir un vidrio de alta pureza. Para el uso en plásticos reforzados se define al alto --

Sílice como un vidrio de una pureza de más del 95 % de SiO_2 producido por el proceso de lixiviación. Las fibras y tejidos de alto sílice son materiales flexibles similares en apariencia a las fibras de vidrio. Las fibras de vidrio con un contenido de sílice de 65 % se sujetan a un tratamiento térmico con ácido que remueve todas las impurezas y deja el sílice intacto. Comercialmente existe en la mayoría de las formas textiles (fibras cortadas, colchonetas, hilos y tejidos).

La palabra cuarzo puede también significar cualquier vidrio de alta pureza, pero se define una fibra de cuarzo como aquella producida a partir de un cristal natural de cuarzo de alta pureza (99.95 % de SiO_2). Comercialmente existen las diferentes formas textiles semejantes a las de alta sílice.

Los materiales de alto sílice y cuarzo tienen una relación de resistencia a peso, mayor que la mayoría de los materiales para altas temperaturas. La resistencia a la tensión del cuarzo es aproximadamente cinco veces mayor que la del alto sílice. Ambos son perfectamente elásticos y su elongación a la ruptura es aproximadamente el 1 %. No son afectados por los halógenos o ácidos comunes en estado líquido o gaseoso, a excepción de los ácidos fluorhídrico y fosfórico y soluciones débiles de álcalis.

Ambos materiales funden o vaporizan a temperaturas que exceden los 1650°C . A temperaturas continuas mayores de 980°C empiezan a devitrificarse. Tienen excelente resistencia a cambios bruscos de temperatura. Pueden calentarse a 1090°C y enfriarse rápidamente sin un cambio aparente. Se usan juntamente con acoplantes para resinas fenólicas, epóxicas, poliamidas, silicones, poliésteres y fluorocarbonos.⁷

3.2.- Grafito.¹¹

Recientemente se han empleado fibras de grafito para reforzar -- plásticos en compuestos con fines ablativos y estructurales. No obstante que las fibras de vidrio tienen notables características de alta resistencia y baja densidad, son relativamente bajas en rigidez elástica. Comparadas con la fibra de vidrio, las nuevas fibras de carbón tienen una rigidez cinco veces mayor. El esfuerzo a altas temperaturas en aplicaciones ablativas para compuestos reforzados con fibra de vidrio está también limitado por el bajo punto de fusión del vidrio.

Las fibras de grafito poseen un número interesante de propiedades de las cuales destacan su alta rigidez específica y su alta resistencia a la tensión --alrededor de 2×10^5 kg/cm²--, módulo de Young superior a los 7×10^6 kg/cm², químicamente inertes, alta conductividad eléctrica, alta resistencia a cambios térmicos bruscos, resistencia a las radiaciones nucleares. Y además la superficie de las fibras de carbón es impregnada rápida y ampliamente por la mayoría de las resinas termoestables de uso común, proporcionando un buen enlace fibra-resina. Las resinas que pueden usarse incluyen poliéster, epóxicas y fenol-formaldehído.

Al momento el factor principal que afecta el uso de las fibras de carbón es el costo.

3.3.- Filamentos de Boro.¹¹

Es otro de los materiales de refuerzo desarrollados para superar las limitaciones de los plásticos reforzados convencionales (aquellos -- basados en fibra de vidrio) desde el punto de vista de su rigidez.¹¹ La adición de pequeñas cantidades de filamentos de boro a compuestos de fibra de vidrio incrementan significativamente la rigidez (módulo de flexión). La manufactura de estas fibras es restringida ya que su desenvolvimiento se basa en el hecho de que su demanda depende de la industria --aeroespacial.

Las propiedades esenciales de los filamentos de boro son su alto módulo de elasticidad, alta resistencia, buena durabilidad química, estabilidad contra degradación sobre un amplio rango de temperaturas, junto con la baja densidad del material. Además dicho material exhibe excelentes características de superficie para ligarse a resinas epóxicas y a algunos metales.

Las fibras de boro tienen la misma resistencia a la tensión que las fibras de vidrio E, pero tienen la ventaja de un mayor módulo y menor densidad. La principal desventaja de las fibras de boro es su gran diámetro y reducida elongación.

3.4.- Otros materiales de refuerzo.^{7,12.}

Existen otros materiales de refuerzo, que aunque no son ampliamente usados se están desarrollando dentro del campo de los plásticos reforzados. Entre estos se cuentan: fibras cerámicas, yute, fibra de Acrílico (Orlon y Dynel), fibra de Nylon, fibra de Poliéster (Dacrón), fibra -- Polipropileno, filamentos finísimos (whiskers) de óxido de Aluminio (Saffiro), nitruro de Aluminio, óxido de Berilio, carburo de Sílice.

Las fibras poliéster y polipropileno se usan ampliamente en laminados de vidrio-resina para proveer una mayor resistencia química y abrasiva en aplicaciones donde se manejan álcalis. La fibra de polipropileno se usa también como agente reforzante de pared en estructuras de plástico reforzado.

El uso de tejidos de yute como material de refuerzo es de considerable interés en naciones asiáticas, principalmente. Normalmente, el precio de la tela laminada de yute es más o menos la tercera parte de la colchoneta de hilo cortado de fibra de vidrio. Además, un laminado de poliéster-yute pesa menos del 25 % que un laminado vidrio-poliéster. Sin embargo, normalmente las telas de yute se usan como reforzamientos centrales en construcciones sandwich juntamente con reforzamiento de vidrio. --

Esto proporciona la rigidez necesaria. El laminado de fibra de vidrio - en la superficie resguarda al yute. En el presente, el yute no es usado ampliamente en la industria química.

Los filamentos finísimos son una nueva clase genérica de materiales que tienen resistencias mecánicas equivalentes a las fuerzas de átomos adyacentes. Son fuertes debido a que son esencialmente cristales perfectos y porque tienen diámetros extremadamente pequeños. Ya que están formados por cristales se aproximan a la perfección estructural y - eliminan todo defecto. Combinan las dos mejores propiedades del vidrio y el boro. Tienen la elongación de la fibra de vidrio (3 a 4 %) y el módulo del boro (entre 4 y 7 x 10⁶ kg/cm²). Estos materiales se encuentran en etapa de planta piloto.⁷

B.- Polímeros.

Los polímeros empleados en la fabricación de plásticos reforzados - pueden ser termoplásticos, termofijos o elastómeros.

1.- Resinas Termoplásticas.

Una serie de inconvenientes de estos materiales, en comparación con los metales, ha restringido el campo de aplicación de los mismos.-- Sin embargo, combinando los compuestos termoplásticos con fibras de vidrio de muy corta longitud, se obtienen materiales que reúnen las buenas cualidades de los plásticos con las de las fibras de vidrio de alta tenacidad, rígidas y estables al calor y al frío.

1.1.- Visión de conjunto sobre los principales compuestos termo---- plásticos reforzados con fibra de vidrio.

En principio, todas las masas de moldeo termoplásticas pueden ser reforzadas con fibra de vidrio muy cortas, aproximadamente de 0.30 - cms. a 1.20 cms. de longitud. Empero, sólo han adquirido importancia --

los termoplásticos que "per se" poseen elevado nivel de propiedades. Entre ellos se encuentran: los tipos de Poliamida 6 y 6.6, (PA 6 y PA 6.6), Policarbonato (PC), Polipropileno (PP), Polioximetileno (POM), Polietilentereftalato (PETP), Politetrametileneraftalato (PTMT), mezclas a base de Óxido de Polifenilo y Poliestireno (PP)/PS, Poliestireno (PS), Acetal, Polisulfonas, Acrílico, Fluorocarbonos TFE ó FEP, Nylon 6.6, 6, 6.10, y 11, Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), Cloruro de Polivinilo (PVC), Estireno-Acrilonitrilo (SAN), Polietileno de alta densidad, Uretanos, -- Poliéster clorinados.

El mayor campo de aplicaciones lo tienen las masas termoplásticas a base de poliamida 6 y policarbonato.¹³

La influencia que el contenido de vidrio ejerce sobre las propiedades de las masas termoplásticas puede resumirse como sigue:

- a.- El módulo de elasticidad aumenta sensiblemente aún para pequeños porcentajes de fibra de vidrio en peso, de acuerdo con -- las curvas de esfuerzo-alargamiento.
- b.- La resistencia a la tensión sólo experimenta incrementos considerables a mayores contenidos de vidrio (entre 25 y 30 %).- Existiendo una relación lineal entre la resistencia y la cantidad de refuerzo.
- c.- A medida que aumenta el porcentaje de fibra de vidrio se reduce el alargamiento a la ruptura en forma drástica. Se aumenta su rigidez y su resistencia al calor, a la abrasión y se incrementa su dureza.
- d.- Se mejora su estabilidad dimensional, ya que no existen contracciones posteriores a la etapa de desmoldeo. A excepción -- de los plásticos reforzados a base de poliamidas y nylons, -- no existe variación en la longitud por absorción de agua.

e.- Debido al bajo coeficiente de dilatación del vidrio, $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, la dilatación del termoplástico reforzado disminuye considerablemente en virtud de la adición del vidrio, disminución que es de, aproximadamente, un tercio del valor inicial.

Tales mejoras en las propiedades han conducido a la adición de fibras de vidrio a un gran número de materiales termoplásticos y el rango se incrementa diariamente.

La tabla I, contiene un resumen de las principales propiedades mecánicas de estos materiales. La diferencia más acusada de los mismos, reforzados con fibra de vidrio, en comparación con los no reforzados estriba en un marcado aumento de la resistencia a la tracción y del módulo de elasticidad. Se alcanzan alargamientos a la rotura entre el 2 y 9 %. Una consecuencia de este reducido alargamiento a la ruptura consiste en una resistencia inferior al choque de los materiales termoplásticos reforzados con respecto a los no reforzados, sobre todo en el ámbito de temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Las propiedades eléctricas de las masas termoplásticas, apenas son modificadas por la adición de fibra de vidrio, ya que también este material es muy buen aislante.

Otro material de gran interés es el propileno reforzado con asbesto. Su éxito es debido a que se usa en una variedad de aplicaciones, especialmente cuando se necesita resistencia a alta temperatura y una alta rigidez. Puede usarse en equipo eléctrico a una temperatura superior a 95°C en forma continua. Su rigidez se conserva sobre un amplio rango de temperatura. Bajo carga sus propiedades son considerablemente menos afectadas por la temperatura o el tiempo que otros materiales.

Un paso importante en la tecnología de resinas olefinicas es el reforzamiento de polietileno ¹⁶ de alta densidad con fibra de vidrio, --

Termoplástico	Porcentaje de vidrio en peso.	Resistencia a la tracción.	Alargamiento a la ruptura.	Módulo de Elasticidad.	Coefficiente de dilatación lineal.
	%	B N/cm ²	R %	E _z N/cm ²	a x 10 ⁵ K ⁻¹
PA 6 Seco	30 - 35	150 - 190	3 - 6	8500 - 9500	3 - 4.5
PA 6,6 Seco	30 - 35	170 - 210	5	11000	-
PA 6 A humedad normal.	30 - 35	90 - 130	4.5 - 7	5000 - 7500	-
PA 6,6 A humedad normal.	35	160	5	10000	-
PC	30 - 35	90 - 130	2.5 - 3.5	5600 - 9500	2 - 3
PPO/PS	20 - 30	90 - 120	2 - 6	6500 - 9500	2.5 - 3.6
PP	20 - 40	30 - 110	-	4700 - 8900	-
POM	20 - 40	60 - 137	2 - 9	6500 - 11000	2 - 8.5
PETP	30 - 35	100 - 160	1.5 - 3	9000 - 12000	2.5 - 3
PTMT	30	110 - 150	1.5 - 3	9500 - 10000	3 - 4

Tabla 1.- Propiedades mecánicas y térmicas de los termoplásticos reforzados con fibra de vidrio. ¹³

con 30 % en peso. Lográndose un excelente compuesto homogéneo debido al contacto íntimo entre las fibras de vidrio y la resina. Con un refuerzo de 30 % en peso de vidrio la resistencia a la tensión se incrementó en un 300 a 400 %, lo mismo que la resistencia a la abrasión, a la fatiga, en su estabilidad dimensional, la resistencia al impacto y las propiedades de flexión. Su temperatura de distorsión por calor se elevó en 40°C.

El sistema polietileno de alta densidad-fibra de vidrio, compete en funcionamiento y costo con plásticos ingenieriles como acrilonitrilobutadieno-estireno, acetal, poliamida, policarbonato, polipropileno y copolímeros del propileno.¹⁶

Tiende a usarse en aplicaciones estructurales donde se requieren termoplásticos rígidos de bajo costo, y para aplicaciones que requieran un mayor esfuerzo y rigidez y servicio para altas temperaturas, que los que se obtienen del polietileno de alta densidad sin reforzar.

1.2.- Polietileno de baja densidad, (ramificado).

El primer polímero del etileno comercial fue el polietileno ramificado, comúnmente designado como material de baja densidad o de alta presión para distinguirlo del material esencialmente lineal: el polietileno de alta densidad.

a.- Polimerización.

Un factor importante que influye en las propiedades del polietileno de baja densidad es su método de elaboración. El monómero (etileno) se produce por cracking del etano o propano seguido de un proceso de purificación. Comercialmente se hacen polímeros de alto peso molecular a presiones entre 1000 y 3000 atm (15,000 a 45,000 psi) o más altas y a temperaturas cercanas a 250°C.

Trazas de oxígeno inicial la polimerización del etileno rápidamente, efectuándose una reacción exotérmica. Hidrógeno y acetileno, presentes como impurezas del etileno, actúan como agentes de transferencia intermolecular de cadenas y deben removerse si se desea obtener productos de alto peso molecular. Al lado del oxígeno, se usan como iniciadores peróxidos (benzoilo, dietilo), hidroperóxidos y compuestos azo.

La polimerización se lleva a cabo con benceno o clorobenceno como solventes. A las temperaturas y presiones de proceso, tanto el polímero como el monómero son disueltos, de tal forma que las reacciones constituyen una polimerización en solución.

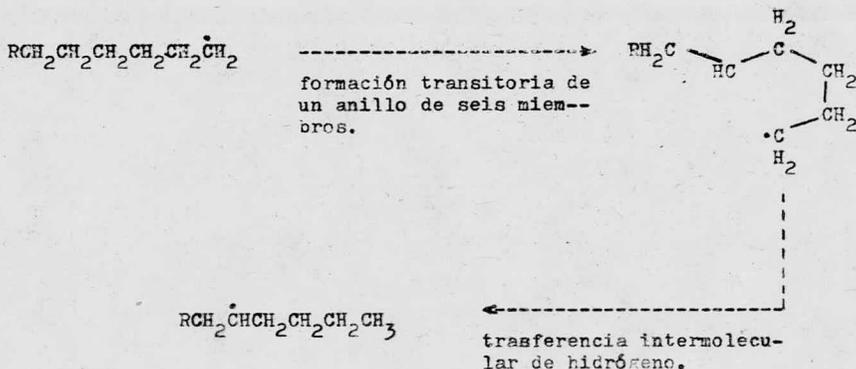
Se agrega agua u otros líquidos para disipar el calor de reacción. No se recomienda polimerizaciones batch, debido a que los grandes tiempos de reacción, junto con un buen control, no son económicos. Además, se producen cadenas ramificadas en exceso a altas conversiones, resultando el producto muy pobre en propiedades físicas. Se prefiere sistemas continuos de polimerización.²²

b.- Estructura.

El polietileno de baja densidad es un sólido parcialmente cristalino (50 a 60 %) que funde más o menos a 115°C, con un rango de densidad entre 0.91 y 0.94 g/cm³. Es soluble en muchos solventes a temperaturas arriba de 100°C, pero a temperatura ambiente no existen solventes.

Las cadenas moleculares del polietileno de baja densidad no son planas, tienen una forma tridimensional y los átomos de hidrógeno se distribuyen alrededor de espirales de cadenas de átomos de carbono, habiéndose demostrado que estas cadenas tienen ramificaciones de diferentes formas y tamaños que surgen en las tres dimensiones. Estas ramificaciones son principalmente grupos etilo y butilo y no se presentan en forma significativa en el polietileno obtenido a baja presión.¹⁹

Las ramificaciones de grupos butilo se explican por el mecanismo de ramificación llamado de "anillo transitorio", que produce ramificaciones de cadena corta por transferencia intermolecular:



Un mecanismo para las ramificaciones etilos supone una reacción de transferencia del tipo,



después de la adición de una unidad monomérica al radical resultante de la etapa de cadena ramificada corta por el mecanismo anterior.

c.- Efecto de la estructura en las propiedades.²¹

Las propiedades físicas de los polietilenos son función de tres variables estructurales independientes: peso molecular, distribución de peso molecular o ramificaciones de cadena larga y ramificaciones de cadena corta.

Las ramificaciones cortas son particularmente efectivas para reducir la simetría de la cadena polimérica y para disminuir las posibilidades de formar agrupaciones compactas, como resultado disminuyen la densidad y la cristalinidad del producto. Por lo tanto las propiedades que dependen

penden de la cristalinidad como la rigidez, resistencia a la rotura, dureza, resistencia química, temperatura de ablandamiento y yield point, se incrementan incrementándose la densidad o disminuyendo la cantidad de ramificaciones cortas en el polímero.

Uno de los efectos más marcados del incremento de densidad es el cambio en la forma de la curva de esfuerzo-alargamiento. Fig. 4.a. El material de alta densidad tiene tendencia a fallar al yield point y únicamente es completa la curva para bajas velocidades de alargamiento.

La relación entre la densidad y muchas de las propiedades físicas del polietileno es muy simple; esto es, un incremento dado en la densidad proporciona el mismo cambio en la propiedad física. Esto se ilustra claramente en la Fig. 4.b., que muestra un cambio lineal del módulo de tensión con la densidad. La Fig. 4.c., muestra la relación entre la resistencia máxima y la densidad, ésta se incrementa geométricamente con la densidad.

La Fig. 4.d, muestra que la masa fundida del polietileno de baja densidad tiene la misma densidad, sin tomar en cuenta la densidad del polímero frío, que el material de alta densidad. Esto significa que para alcanzar la densidad final cuando se enfría, el material de alta densidad debe contraerse en mayor cantidad.

El efecto del peso molecular se evidencia en las propiedades de la masa fundida y en las propiedades que involucran grandes deformaciones del sólido. A medida que se incrementa el peso molecular se incrementa la resistencia a la tensión, la resistencia a la ruptura, la resistencia a bajas temperaturas, la temperatura de ablandamiento, la resistencia al impacto, resistencia a la ruptura ambiental, mientras que disminuye la fluidez de la masa fundida, el coeficiente de fricción y el arreglo de la masa fundida.

El efecto de las ramificaciones largas sobre las propiedades del polietileno se evalúan siempre en términos de la amplitud de la distribución de peso molecular M_w/M_n . Un incremento en M_w/M_n causa una disminución en -

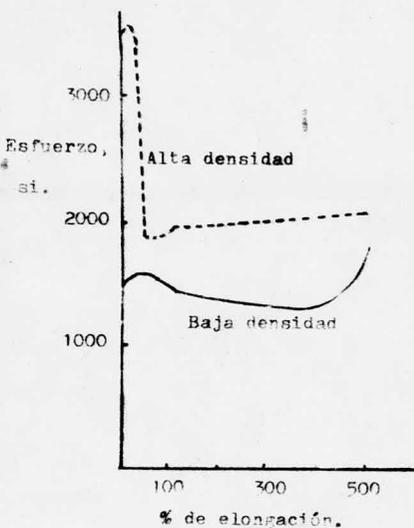


Fig. 4.a.- Cambio en la curva de esfuerzo-alargamiento entre polietileno de baja densidad y de alta densidad.

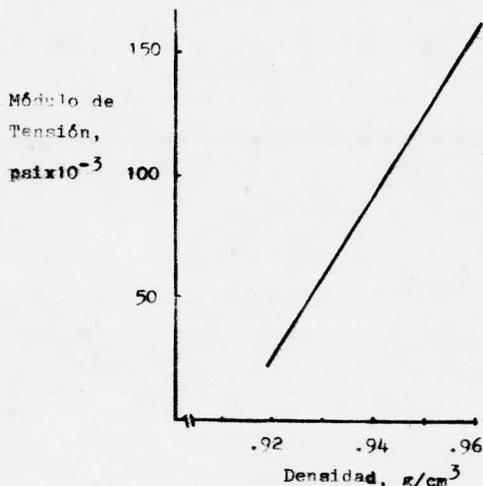


Fig. 4.b.- Cambio del módulo de tensión con la densidad.

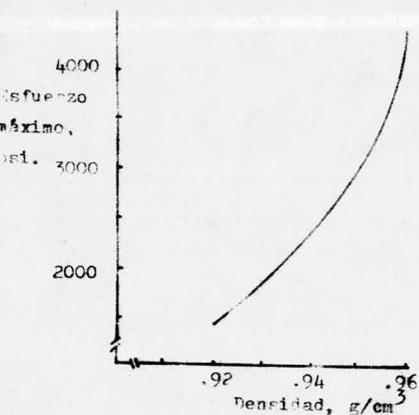


Fig. 4.c.- Cambio del esfuerzo máximo con la densidad.

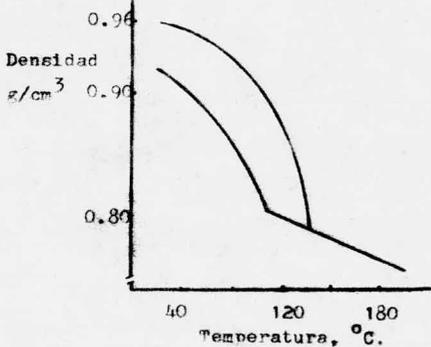


Fig. 4.d.- Cambio de densidad con la temperatura para dos muestras de PE con diferentes densidades a temperatura ambiente.

la facilidad de procesamiento, pero un incremento en la resistencia a la tensión, dureza, resistencia al impacto, temperatura de ablandamiento y en la resistencia a la ruptura ambiental.

Las propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad están entre las de los materiales rígidos como poliestireno y los polímeros -- plastificables flexibles como los vinilos. Su densidad disminuye rápidamente arriba de la temperatura ambiente y sus grandes cambios dimensionales resultantes causan dificultades en ciertos métodos de fabricación. Su bajo punto de fusión cristalino (más o menos 115°C para materiales -- típicos), limita el rango de buenas propiedades mecánicas.

Sus propiedades eléctricas son notablemente buenas, probablemente en orden ligeramente inferior a las del politetrafluoroetileno para usos de alta frecuencia.

Es químicamente inerte, no se disuelve en ningún solvente a temperatura ambiente, es ligeramente dilatado por el tetracloruro de carbono el cual junto con el benceno son solventes a más altas temperaturas. Tiene buena resistencia a los ácidos y álcalis.

Envejece con exposición a la luz y al oxígeno con pérdida de la resistencia, elongación y resistencia a la ruptura. Los puntos probables del ataque son los hidrógenos terciarios sobre la cadena cercana a puntos ramificados.

c.- Cristalización.^{21,22.}

La cristalización del polietileno es de considerable importancia en términos de propiedades físicas. Sobre la temperatura de transición de primer orden (105 a 132°C , conforme disminuye la ramificación), los cristales se funden para formar un material amorfo; conforme el polietileno se enfría, debajo de esta temperatura la cristalización se inicia. La -- velocidad de enfriamiento y el grado de trabajo mecánico afectan la velocidad y el tipo de cristalización. Estudios por difracción electrónica -- indican que las cadenas del polímero están arregladas normalmente hacia

la superficie del cristal, en forma plegada a 180°C .

El polietileno está compuesto de áreas cristalinas rodeadas por materiales amorfos. Se ha determinado la estructura del cristal del polietileno. La celda unitaria es rectangular con dimensiones de $a_0 = 7.41 \text{ \AA}$, $b_0 = 4.94 \text{ \AA}$ y $c_0 = 2.55 \text{ \AA}$. Y por el carácter difuso del patrón de rayos X se ha interpretado como debido a tamaños del cristal entre 100 y 300 Å.

Por analogía con los cristales inorgánicos la palabra cristal sugiere líneas rectas y ángulos exactos de moléculas de polietileno alineadas como troncos en una balsa, en un arreglo recto y ordenado. La configuración de la molécula de polietileno demuestra que esta descripción es imposible. De igual forma una cadena recta sin ramificaciones nunca tomará la forma de una línea recta. Las cuatro ligaduras del átomo de carbono, debido a su repulsión eléctrica natural tratarán de permanecer lo más separadas posible. Esto significa que su posición relajada, a la que siempre retorna cuando no es sometido a esfuerzo, puede representarse como los cuatro puntos de un tetrahedro. Un intento de conectar los puntos del tetrahedro para formar una cadena recta, mostrará rápidamente que si resulta una línea recta en un plano existirá un ángulo en otro. Dos cadenas pueden cristalizar únicamente por apareamiento en espirales tortuosas o con un patrón zig-zag. El cristal de polietileno puede ajustarse más a una masa enmarañada o a resortes finos, o más cercanamente a una pelota enrollada de partes finales de hebras, más que a una balsa de troncos.

El arreglo de las regiones cristalinas y regiones amorfas en polietileno no orientado no es al azar. Los cristales tienden a formar agregados esféricos burdos conocidos como esferulitas. El tamaño de estas esferulitas varían de submicroscópicas a unos pocos centésimos de milímetro. Es debido a esta tendencia de los cristales a crecer radialmente desde un punto -su núcleo, que puede ser una partícula extraña: nucleación heterogénea, o puede aparecer espontáneamente en la masa fundida: nucleación --

homogénea- en la esferulita, que el polietileno aparece translúcido y - las diferencias en transparencia están relacionadas más con el tamaño - de las esferulitas que con el grado de cristalinidad.

Se considera que estas esferulitas son formadas como productos de una cristalización primaria más que como un rearrreglo del material - previamente cristalizado. Estas esferulitas representan la porción cris- talina de la muestra, que crece a expensas de la masa fundida no crista- lina.

Las técnicas diferentes usadas para controlar la cristalinidad en metales tienen muy poco efecto sobre el polietileno. Un enfriamiento brusco de una masa fundida resultará en un sólido ligeramente claro, pe- ro dentro de un tiempo relativamente corto se encontrará que tiene casi el mismo grado de cristalización que una pieza enfriada gradualmente. - Enfriamientos extremadamente lentos o calentamiento a una temperatura - superior puede inducir un grado ligeramente mayor de cristalinidad y dife- rencias muy apreciables en propiedades, particularmente en ciertos ran- gos de densidad.

En general, puede decirse que no puede hacerse un cambio muy - útil en la cristalización del polietileno después que se ha producido - el polímero.

Debido a que la cristalinidad proporciona grandes mejoras del polímero en ciertos aspectos como rigidez y resistencia a la tensión, - se está realizando un gran esfuerzo en cambiar la molécula del polímero para hacerla inherentemente más cristalizabile (eliminación de cadenas - ramificadas por polimerización a alta presión y con catalizadores sele- ccionados y adición de agentes modificantes del etileno).

A pesar de esto, se ha encontrado que cuando la masa de un polí- mero es cristalizada en ausencia de fuerzas externas no existe una di- rección preferida en la muestra a lo largo de la cual se alinien las --

cadenas del polímero. Pero si tal polímero cristalino no orientado se sujeta a un esfuerzo externo, se produce un rearrreglo del material cristalino. Cambios en el patrón de difracción de rayos X sugieren que las cadenas del polímero se alinean en la dirección del esfuerzo aplicado. Al mismo tiempo cambian marcadamente las propiedades físicas. Para el polietileno se demostró que puede cristalizar la masa fundida en forma de cadenas extendidas de cristales en lugar del modelo de esferulitas, dependiendo de las condiciones de cristalización como son la presión aplicada y subenfriamiento. En esta morfología de cadena extendida el tamaño del cristal en la dirección de la cadena es esencialmente igual a la longitud de la cadena extendida.²² En otras palabras, la aplicación de altas presiones y el enfriamiento consiguiente de masas fundidas de polietileno puede ocasionar una orientación en los cristales del polietileno que mejoran sus propiedades físicas.

1.3.- Poliestireno.

El poliestireno es un termoplástico vinílico con muchas propiedades convenientes. Es claro, transparente, fácilmente coloreable y fácilmente procesable. Tiene propiedades mecánicas y térmicas razonablemente buenas, pero es ligeramente quebradizo y reblandece abajo de 100°C.

Se obtiene por polimerización de adición del estireno. El método de polimerización más común es el termocatalítico el cual corresponde a una reacción de adición por radicales libres. El método de polimerización tiene un efecto definido en el peso molecular y en la configuración del polímero.

Por el método termocatalítico se obtiene un poliestireno atáctico y una amplia distribución de pesos moleculares, en contraste el método aniónico proporciona un poliestireno con una polidispersidad más reducida, pero es más caro.

a.- Estructura y propiedades.^{5,22.}

El poliestireno es un polímero lineal, el producto comercial es atáctico y por lo tanto amorfo. El poliestireno isotáctico puede también producirse por la polimerización específica del tipo Ziegler-Natta; su tacticidad lo hace cristalizable, aunque la porción cristalina del sólido es relativamente menor comparada con la del polietileno o polioximetileno; -- pero ofrece una ventaja pequeña en sus propiedades con excepción entre la temperatura de transición vítrea (más o menos 80°C) -- la temperatura a la cual los materiales poliméricos sufren un marcado cambio en sus propiedades asociadas con el comienzo virtual del movimiento molecular sobre una -- escala local -- y su punto de fusión cristalina (más o menos 240°C), donde -- es más prometedor que otros plásticos cristalinos. El poliestireno isotáctico no existe comercialmente disponible.

Como la mayoría de los polímeros, el poliestireno es químicamente inerte. Es ampliamente resistente a los álcalis, ácidos de halógenos, y a agentes oxidantes y reductores. Se degrada a temperaturas elevadas en una mezcla de compuestos de bajo peso molecular de los cuales más o menos la -- mitad es estireno.

Es notablemente fácil de procesar, buen aislante eléctrico, su -- resistencia a la tensión alcanza el valor de 3,000 psi. Sus dos mayores -- defectos en sus propiedades mecánicas es que es muy quebradizo y su temperatura de deflexión es relativamente baja, entre 82 y 88°C, lo que hace -- que artículos de poliestireno no puedan ser esterilizados.

2.- Resinas Termoestables.

Desde el punto de vista grupo, las resinas termofijas son más ampliamente usadas que las termoplásticas, pero existe un creciente interés por las posibilidades de estas últimas. Entre las termofijas los poliésteres son -- los más populares para usarse como plásticos reforzados; las resinas epóxicas, fenólicas, silicones, melaminas y dialilftalatos forman un porcen-

taje más pequeño pero creciente e importante del total.

2.1.- Poliésteres. 7, 15, 17.

Las resinas poliéster usadas para plásticos reforzados son preparadas haciendo reaccionar ácidos dibásicos no saturados con dialcoholes y disolviendo esta mezcla en un monómero reactivo tal como estireno.- Otros disolventes son vinilos, tolueno, metil metacrilato y dialilftalato. La cantidad total del monómero reactivo usado viene a formar parte de la estructura de la resina curada durante la polimerización. La solución --- puede curarse o polimerizarse bajo la influencia de calor o un catalizador de peróxido para producir estructuras rígidas entrecruzadas. El tiempo de curado puede variar desde un minuto hasta varias horas, dependiendo del tipo de resina, la clase y cantidad de catalizador y de la temperatura y presión si existiesen.

Son las resinas dominantes para plásticos reforzados. Las razones para la popularidad de los poliésteres dentro de los plásticos reforzados incluye su versatilidad de uso, manuabilidad para moldeo a bajas temperaturas, relativamente bajo costo y buenas propiedades dieléctricas, mecánicas y químicas. No obstante, son relativamente débiles y quebradizas. El refuerzo más comúnmente usado es fibra de vidrio. Otros materiales de refuerzo son el nylon, yute, asbesto, boro y otros similares que ofrecen -- las propiedades deseadas.

Los poliésteres entran en cualquier mercado, desde lanchas hasta tuberías, desde carrocerías de autos y camiones hasta pequeñas partes de sus motores, desde paneles para edificios hasta implementos para el hogar y equipo para la industria química.

2.2.- Epoxi. 7, 15.

Una resina epoxi es un polímero que contiene dos o más grupos epoxi, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \end{array}$. Resina epoxi se usa para designar tanto el polímero termo--

plástico o material no curado como la resina termoestable curada. Versatilidad -en forma, modificación, propiedades, método de curado, condiciones de curado y aplicación- es probablemente la característica más notable de las resinas epóxicas.

Estas exhiben las siguientes propiedades y características: variedad de formas, amplitud de curado, baja contracción durante el curado, -rigidez (son siete veces más rígidas que las resinas fenólicas curadas), adhesión a una variedad de materiales, altas propiedades mecánicas, buena resistencia química a álcalis, ácidos y solventes, excelente material aislante, notable estabilidad dimensional y estabilidad térmica.

Al igual que los poliésteres, las resinas epóxicas no requieren presión para curar. Los agentes de curado usados con las resinas epóxicas no funcionan como catalizadores como en el caso de los poliésteres, pero intervienen en la reacción química de curado y por lo tanto pueden tener efectos marcados sobre las propiedades finales.

Los usos del epoxi reforzado incluyen aplicaciones eléctricas y -electrónicas, herramientas, componentes de aviones y cohetes, tubería, -equipo para proceso químico, tanques de almacenamiento y en la industria aeroespacial donde se necesita una alta resistencia a la temperatura.

Sus desventajas generales incluyen su mayor costo que los poliésteres y fenólicas y posibles peligros en el manejo de ciertas resinas y endurecedores.

2.3.- Fenólicas. 7, 15.

Las resinas fenólicas son las terceras en importancia en compuestos adhesivos usados en este campo. Debido a que la resina libera agua durante la polimerización, no es tan fácil de manejar como los poliésteres y epoxi que se convierten totalmente en polímeros. Composiciones moldeables especialmente hechas, han mejorado grandemente las características de manejo para fácil procesamiento. Las resinas fenólicas se usan en

aplicaciones donde se requiere alto esfuerzo y resistencia al calor (arriba de 350°C). Se necesitan altas presiones (prensa o autoclave) para curar los moldeados y laminados fenólicos debido a que se generan subproductos volátiles durante el curado.

Las resinas fenólicas se derivan de la condensación de fenoles y aldehydos tales como formaldehído, HCHO . Se disponen en forma de polvos, fibras granulares cortas y largas reforzadas, telas de hilo cortado tejidas impregnadas y líquidos de varias viscosidades.

2.4.- Silicones.^{7,15}

Los silicones, el primero de los polímeros inorgánicos, es el nombre dado al grupo de materiales que tienen una estructura esquelética de átomos alternos de sílice y oxígeno con varios grupos orgánicos unidos al sílice.

De las resinas empleadas como plásticos reforzados, son las más resistentes al calor, se tienen reportes de resistencia a 510°C , los silicones presentan también excelentes propiedades dieléctricas y resistencia al arco, así como una extremadamente grande resistencia a la absorción de agua.

A causa de su elevado costo, los silicones son usados únicamente cuando sus propiedades se equilibran con el precio. Aplicaciones típicas para los silicones reforzados comprenden barreras de calor en motores de jet y cohetes, usos militares a altas temperaturas y equipo electrónico de precisión.

2.5.- Melamina.¹⁵

Las características de curado de las resinas de melamina son similares a las de las resinas fenólicas y por lo tanto se requieren altas temperaturas y presiones durante el moldeo. Presentan buena resistencia al arco, al fuego y al calor, alta resistencia al impacto y en adición las ventajas de coloreabilidad. La melamina reforzada es ampliamente usada en aplicaciones eléctricas.

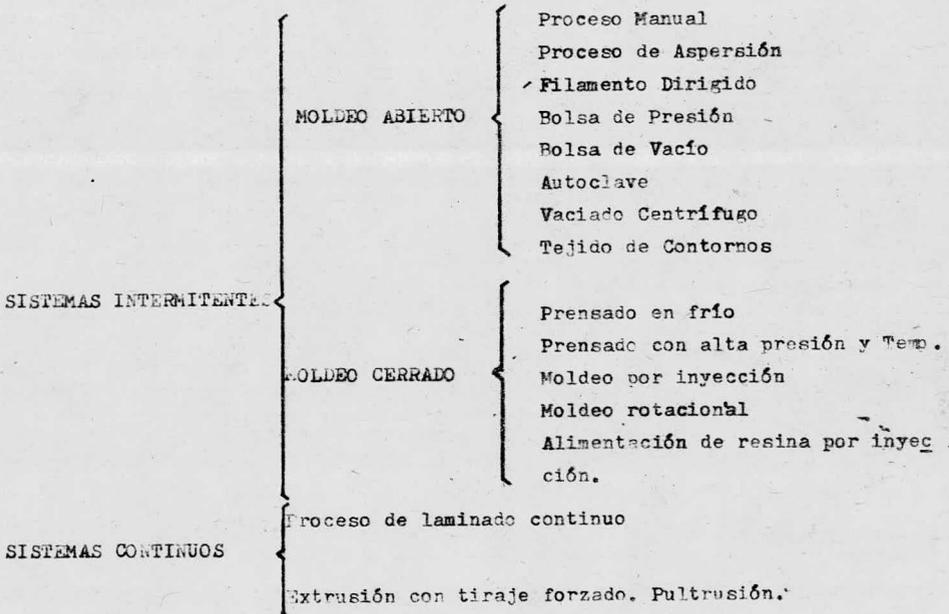
2.6.- Dialilftalato (DAP).¹⁵

Las resinas de alilo son resinas termofijas que curan por polimerización acitiva con peróxidos catalizadores. Forman productos con gran cantidad de enlaces cruzados resistentes química y térmicamente y con excepcional resistencia eléctrica, además de estabilidad dimensional.

Los prepolímeros de dialilftalato son usados en la producción de estructuras industriales de plásticos reforzados, las cuales se caracterizan por su alta resistencia mecánica y la capacidad de conservar sus propiedades eléctricas originales aún después de una prolongada exposición a altas temperaturas y humedad. Pueden ser moldeadas a presiones moderadas o altas.

C.- METODOS DE MOLDEO.

Los métodos de moldeo se clasifican en la forma siguiente:¹⁰



Cada método de moldeo se describirá e ilustrará brevemente, dando mayor importancia al moldeo cerrado bajo presión y temperatura.

1.- Sistemas Intermitentes. 7,9,10,15 y 17.

1.1.- Sistemas de moldeo abierto.

Se emplea un sólo molde, por lo cual los objetos obtenidos tienen el mejor acabado en uno de sus lados. Con el sistema de moldeo abierto o de contacto es con el que se inició la industria del plástico reforzado, siendo este el proceso que se emplea predominantemente y que se caracteriza --- por:

- 1.- Baja capacidad de producción.
- 2.- Mano de obra alta.
- 3.- Es ideal para piezas relativamente grandes y de formas sencillas.
- 4.- Requiere muy baja inversión en equipo.
- 5.- Produce piezas con una sola cara bien terminada, aquélla que está en contacto con el molde, quedando la otra rugosa.

Provocando limitaciones al sistema como:

- 1.- Bajo contenido de vidrio y por ello menos resistencia mecánica a la que se logra en otros sistemas.
- 2.- La calidad de la pieza, fluctúa bastante ya que intervienen errores humanos propios de la operación manual.
- 3.- Se requieren operaciones adicionales que involucran elevada mano de obra.

Dentro de este método de moldeo se encuentran los siguientes procesos.

a.- Proceso manual.

En el trabajo de aplicación manual se pueden usar por igual moldes macho o hembra. El refuerzo se dispone uniformemente sobre la superficie del molde o también en espesores variables para obtener resistencias adicionales en puntos predeterminados. Durante la aplicación manual, el re---

fuerzo puede ser cortado y ajustado a los contornos del molde.

A continuación se satura el refuerzo con resina catalizada, usualmente con una brocha para que se impregnen las fibras. En algunos casos la resina se esparce usando una pistola con esprea simple para resina catalizada o una pistola con esprea dual para mezclar la resina y el catalizador a medida que se hace el rosado. Con objeto de que la resina impregne mejor el refuerzo y hacerlo más compacto, se emplea un rodillo, obteniéndose buenos resultados.

Los moldeados por aplicación manual, normalmente son curados a temperatura ambiente y sin presión, aunque se puede usar el calentamiento de un horno para acelerar el curado. Las resinas que se emplean generalmente en aplicaciones manuales, son poliésteres y epóxicas. El molde se realiza normalmente con resina y fibra de vidrio y se obtiene de un objeto original o de un moldeo, pudiendo ser cóncavo o convexo. Fig. 5.a.

b.- Proceso de Aspersión.

Puede considerarse como una extensión mecanizada de la aplicación manual. La mecha de fibra de vidrio se alimenta a un dispositivo que la corta en longitudes predeterminadas y que proyecta estas secciones hacia una corriente de resina, de tal manera que la resina y el vidrio se depositan simultáneamente sobre la superficie del molde. Este proceso de mezclado asegura que cada hilo del refuerzo quede cubierto con resina. Sobre la mezcla depositada se puede pasar un rodillo y puede ser curada de la manera descrita en aplicación manual. En este método se usan tanto poliésteres como epóxicas. Fig. 5.b.

El moldeo por aspersión permite fabricar piezas en cantidades mayores a las que se obtienen con el procedimiento manual. Sus ventajas son:

- 1.- Moldeo económico de piezas grandes de forma sencilla.
- 2.- Menos mano de obra.
- 3.- Utilización de moldes de bajo costo.

- 4.- Emplea mecha de fibra de vidrio más barata que el fieltro.
- 5.- El equipo no es muy caro y es semiportable.
- 6.- Sobre la aplicación manual, tiene la ventaja de poder cubrir formas complejas.

Las desventajas que presenta este sistema de moldeo son:

- 1.- Poca precisión en el espesor de las piezas, esto implica diferencias en la resistencia mecánica del laminado. Para ayudar al operador en la apreciación del espesor del laminado a medida que va creciendo sobre el molde, se pueden emplear mechas con hilo coloreado; si el color resultante es uniforme, se puede presumir con cierta seguridad que el laminado es de espesor uniforme.
- 2.- Acabado solo por una cara por tratarse de moldeo abierto.

c.- Filamento Dirigido o embobinado continuo.

En este método las mechas de fibra son enrolladas en longitudes constantes sobre un molde o mandril con la forma de la pieza que se desea. El mandril puede ser fijo o giratorio sobre uno o más ejes. Deberá estar fabricado a base de un material estable dimensionalmente, así como suficientemente reforzado para resistir los diferentes pasos involucrados en la operación y en especial el embobinado. Por ejemplo, en el caso de una pieza de tubería embobinada, se utiliza normalmente un mandril metálico, rectificado cuyo diámetro exterior sea el diámetro interior de la tubería deseada. El filamento es usualmente guiado por un sistema mecánico de levas.

Dado que la tensión sobre el vidrio puede ser perfectamente controlada durante el embobinado, es necesario hacer un pretensado que asegure que cada hilo soporte la misma tensión al encontrarse bajo cargas de trabajo posteriores y que el esfuerzo a la tensión del producto terminado sea lo más alto posible. Aplicado el refuerzo bajo normas precisas y controladas, la abrasión entre los filamentos de vidrio puede reducirse al mínimo.

Las mechas pueden ser alimentadas al mecanismo de control de embobinado a través de un baño de resina poliéster o epoxi, o puede usarse hilo preimpregnado. Cuando se han aplicado las capas necesarias para tener el espesor requerido el material puede curarse a temperatura ambiente, en horno, o en una cámara de moldeo al vacío. Las formas de las piezas embobinadas están obviamente restringidas a superficies de revolución, redondas, ovaladas, cónicas y aún cuadradas.

En este sistema de moldeo el material reforzante está orientado en la dirección de la carga a soportar en el trabajo que vaya a efectuar la estructura, además presenta una serie de ventajas sobre los demás procesos manuales, en principio, los productos son fácilmente reproducibles en cuanto a calidad y cantidad de materiales, las propiedades del producto pueden ser controladas y predecidas con gran exactitud. Fig. 5.c.

d.- Moldeo abierto por bolsa de presión.

Quando se usa el método de moldeo con bolsa de presión pueden ser aplicadas tanto presión y temperatura al laminado en el período de curado. Este método consiste en colocar sobre el laminado una bolsa manufacturada con hule delgado, la cual se cubre con un plato sellado a presión. A continuación se introduce aire o vapor a presiones hasta de 50 psi. constantes hasta que la resina cure. El mismo tipo de laminados que pueden ser moldeados por formado al vacío, pueden ser moldeados con bolsa de presión. Comparando ambos sistemas, se obtienen mayores ventajas en el moldeo con bolsa de presión en cuanto a distribución uniforme de la resina, eliminación de burbujas de aire, mayor densidad del laminado y acabados más finos. Fig. 5.d.

e.- Bolsa de vacío.

En el moldeo por formado al vacío se aprovecha el trabajo de la presión atmosférica. Fig. 5.e. El laminado hecho va sea por aplicación manual,

sistemas de moldeo abierto.



Fig. 5.a.- Proceso manual.

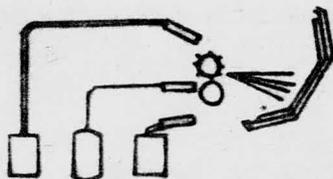


Fig. 5.b.- Proceso de aspersión.

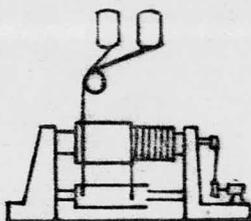


Fig. 5.c.- Proceso de filamento dirigido.



Fig. 5.d.- Bolsa de presión.

espreado o embobinado continuo, se cubre con una hoja de celofán o acetato de polivinilo y se sellan las juntas, se aplica vacío por abajo de la hoja y de esta manera la presión atmosférica obliga al aire ocluido y al excedente de resina a salir del laminado. Esto mejora la uniformidad de distribución de la resina y al mismo tiempo produce una mejor superficie en la cara no acabada de la pieza moldeada.

f.- Moldeo abierto por autoclave.

En este método de moldeo el laminado completo se coloca en una autoclave de vapor y se eleva la presión hasta 100 psi. Esta extensión del método de la bolsa de presión, presenta todas las ventajas de éste, aunadas a la capacidad de manejo de partes de alto contenido de vidrio y aún así mantener una impregnación uniforme con la resina. Fig. 5.f.

g.- Vaciado Centrifugo.

El método consiste en aprovechar la fuerza centrífuga originada al someter un cuerpo a rotación. La pieza se forma contra la superficie interior de un mandril hueco. Se coloca resina y refuerzo cortado en secciones dentro del mandril, distribuyéndose uniformemente a medida que éste gira dentro de un horno.

Durante el proceso de impregnado y fraguado, se hace girar el molde al girar éste, las partículas más pesadas que en este caso son las de fibra de vidrio, tienden a pegarse a la superficie del molde quedando una parte de la resina alimentada formando una capa de resina pura y expulsando así las burbujas de aire ocluidas en la masa de la resina y el refuerzo.

Algunas de las ventajas que se obtienen con el proceso de centrifugado para producción de tubo y formas similares de plástico reforzado son los bajos costos de mano de obra y maquinaria, la posibilidad de automatización y la producción de piezas con espesores de pared uniformes, con buenas

superficies tanto interiores como exteriores y con una capa de alta resistencia química en el interior.

Los poliésteres se usan en el método de moldeo por centrifugado para fabricar tanques y tubo de todos tamaños y espesores de pared. El mandril pueda ser hecho de plástico reforzado o de cualquier otro material. Fig. 5.g.

h.- Tejido de Contornos.

Otra variación de la aplicación manual es el tejido de contornos con el refuerzo, esto particularmente es necesario en la producción de partes de contornos irregulares, donde la colchoneta y el petatillo no se pliegan bien o requieren una delicada y extensiva intervención manual. El refuerzo es tejido sobre telares especialmente adaptados a la forma del objeto final, a continuación se coloca en el molde y se impregna con resina, ya sea con brocha o rociéndola.

Las resinas y los métodos de curado para refuerzos con tejidos de contornos son los mismos que en el caso de aplicación manual.- Las ventajas de este método de moldeo son entre otras, el control del contenido de vidrio en toda la parte tejida, la eliminación del tiempo perdido en detalles de mano de obra durante la aplicación, la reproducción de propiedades de pieza a pieza con un mínimo de variación, libertad de diseño en la especificación de áreas especiales y una rápida recuperación de los moldes.

1.2.- Sistemas de Moldeo Cerrado.

En estos sistemas se emplean dos moldes (hembra y macho). Las resinas y el refuerzo se moldean bajo calor y presión para obtener piezas con excelente uniformidad interior y superficial. Las presiones de moldeo pueden variar de 100 a 2000 psi, dependiendo del material de que se trate, las temperaturas pueden variar de 110°C a 150°C .

Sistemas de moldeo abierto.

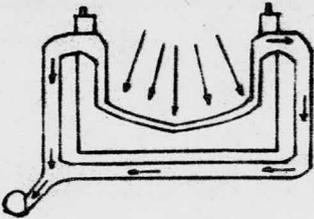


Fig. 5.e.- Bolsa de vacfo

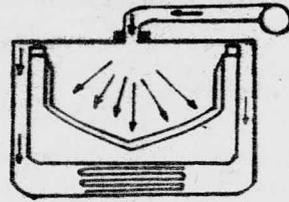


Fig. 5.f.- Autoclave.

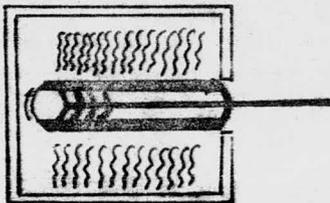


Fig. 5.g.- Vaciado Centrifugo.

Los procesos de moldeo clasificados como sistemas de moldeo cerrado se tratarán brevemente a excepción del prensado con alta presión y temperatura el cual será tratado más a fondo.

a.- Prensado en frío.

Este proceso permite fabricar piezas terminadas por ambas caras mediante prensas de baja presión (3.5 a 6 kg/cm²) y a temperatura ambiente usando una pareja de moldes macho-hembra hechos de plástico reforzado. La fibra de vidrio y la resina se colocan entre los moldes y ahí se forma y cura la pieza. El tiempo de duración del ciclo de curado depende del tipo de pieza.

A través de este proceso se obtienen las siguientes ventajas:

- 1.- Dos caras terminadas, lisas.
- 2.- Costo relativamente bajo de los moldes en comparación con los moldes metálicos y maquinados que se requieren en el proceso de alta presión y temperatura.
- 3.- Los moldes se fabrican en cosa de semanas en vez de varios meses como es el caso de los moldes metálicos.
- 4.- Mejor control dimensional que el que se logra en el moldeo abierto.

El proceso resulta costeable para rangos intermedios de volumen (2000 a 3000 piezas).

No obstante, tiene algunas limitaciones al margen:

- 1.- Se requiere acabar la pieza al sacarla del molde. Es necesario recortar el excedente de material de las orillas. Fig. 6.a.

b.- Prensado con alta presión y temperatura.

Este sistema requiere de una prensa costosa y una pareja de moldes metálicos maquinados cuidadosamente. Para la obtención de mejores resultados estos moldes se fabrican en acero de alto contenido de carbono o bien con aleación de hierro fundido endurecido a la flama directa. Generalmente -

son calentados con resistencias eléctricas, vapor o circulación de aceite. Usualmente el molde macho se sitúa en la platina inferior de la prensa, la cual permanece fija y sobre él se coloca la fibra de vidrio y resina.

Al calentar los moldes, se licúa o se reduce la viscosidad de la resina haciendo posible que humedezca la fibra y hace salir el exceso de aire. Debido a que el aire la mayoría de las veces es soluble en líquidos bajo presión, y debido a que estas condiciones existen en el molde, parte del aire se disuelve permanentemente en la resina, dando resultado a un producto no poroso. Sin embargo, la cantidad de aire que puede disolverse es limitada, y los moldes deben diseñarse para que no atrapen grandes cantidades de aire.

Las presiones en este tipo de moldeo varían de 1 a 70 kg/cm^2 o más, con el rango usual de 3.5 a 14 kg/cm^2 . El rango de temperaturas de curado va de 115° a 140°C para poliésteres, 130° a 180°C para epóxicos y más de 150°C para fenólicos y silicones.

Para plásticos reforzados, generalmente no se requiere enfriamiento a menos que la parte esté tan intrincada que se deforme si se remueve del molde, en tales casos, los moldes pueden enfriarse a temperatura ambiente por agua antes de sacar la pieza.

El moldeo de alta presión, se utiliza para producción de partes en gran escala con las siguientes ventajas:

- Alto contenido de vidrio.
- Buen acabado en ambas superficies.
- Alta densidad de las piezas.
- Reproducción perfecta de dimensiones, características y apariencia.
- Prácticamente no se requieren trabajos adicionales en el terminado de las piezas.
- Pocas piezas fuera de especificaciones.
- Bajo desperdicio de materias primas.

- Bajo costo de mano de obra.
- Corto bajo por unidad, si los volúmenes de producción son altos.

La desventaja principal de este sistema con respecto a los otros -- más usuales, es el alto costo del equipo y de los moldes para estampado metálico. Las prensas que se utilizan trabajan entre 15 a 100 kg/cm² de presión. Los ciclos de moldeo van de 30 segundos a 5 minutos, dependiendo del espesor, del tamaño de la forma y de la pieza.

La fibra de vidrio puede alimentarse a la prensa en las siguientes formas:

A.- Directa. Como colchoneta y tela, cortadas con plantilla para - formas simples.

B.- Premezcla.

Que puede ser en masilla y en hojas. Antes del moldeo, el refuerzo usualmente en forma de mecha de fibra de vidrio seccionada, se mezcla perfectamente con la resina, pigmentos, catalizados, etc. Se obtiene así un compuesto moldeable que puede ser dividido exactamente en cargas uniformes para moldes y posteriormente formado como producto final bajo calor y presión en moldes de metal.

Las resinas termofijas comúnmente usadas en moldeo por premezcla son poliésteres, epóxicas, fenólicas y dialilftalatos. El refuerzo más ampliamente usado son las fibras de vidrio cortas; otros refuerzos también usados son, el henequén, el asbesto y fibras sintéticas. Los compuestos, ya sean hechos en la planta moldeadora o suministrados por formuladores externos, pueden ser ajustados para alcanzar muchas especificaciones de --

acuerdo con el uso final a que estén destinados, al mínimo costo posible por kilogramo.

C.- Preforma.

El término se aplica realmente a masas frágiles de refuerzo construidas como colchonetas o fieltros adoptando formas lo más aproximadamente posible a las del molde final. La masa se hace permanecer unida mediante una pequeña cantidad de resina aglutinante. La manufactura de la preforma es llevada a cabo ya sea soplando o aspirando secciones cortas o una mecha continua de fibra de vidrio sobre la superficie de la preforma, o también haciendo una suspensión en tramos de hilo impregnados previamente con resina en agua, y haciendo pasar esta suspensión a través de la preforma. De aquí se derivan en consecuencia los tres métodos principales para fabricar preformas:

1.- Fibra dirigida.

Sobre la fibra depositada en la malla se rocía un aglutinante y el conjunto se hornea, dando como resultado una preforma de fibra de vidrio que alimentada a la prensa e impregnada con resina dará origen a la pieza deseada. Fig. 6.b.

2.- Cámara plena.

La mecha se alimenta a una cámara plena, que la corta y por succión se deposita sobre las preformas (moldes perforados), en su caída el vidrio recibe un apresto líquido, que fija las fibras entre sí, posteriormente se hornean las preformas en una estufa separada o acoplada a la cámara plena, con objeto de secar el disolvente del apresto. Fig. 6.c.

3.- Suspensión.

Este sistema requiere que la fibra se suspenda en agua --

Sistemas de moldeo cerrado.

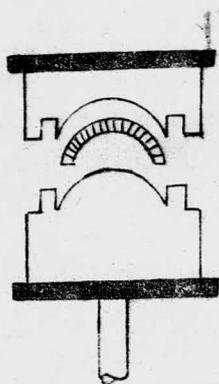


Fig. 6.a.- Prensado en
frío.

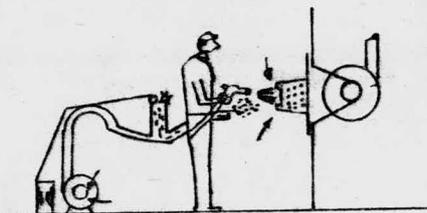


Fig. 6.b.- Preforma por el método
de fibra dirigida.

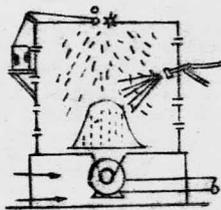


Fig. 6.c.- Preforma mediante
cámara plena.

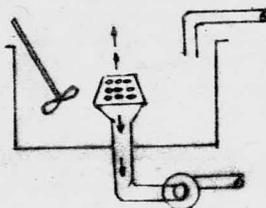


Fig. 6.d.- Preforma por el método
de suspensión.

junto con fibra de celulosa. La suspensión se vierte en un tanque con agitación, en el fondo del cual se encuentra la preforma. Al pasar el agua por los orificios de la forma, deja la fibra adherida a la misma. Posteriormente, debe colocarse en una estufa a fin de eliminar la humedad. Fig. 6.d.

D.- Compuesto de Moldeo.

Este material se presenta en rollos de resina en pasta, laminados entre capas de polietileno, estando la resina reforzada con fibra de vidrio. Basta cortar un pedazo de este laminado eliminando la película de polietileno y colocarla entre los moldes para obtener la pieza deseada. El material resulta muy satisfactorio para la fabricación de piezas con diferentes espesores en sus distintas zonas.

El método de preforma es perfeccionado en moldes cerrados. Después que el aglutinante ha curado, la preforma se coloca en una mitad del molde en la prensa, se vierte una cantidad perfectamente medida de resina, siguiendo normas establecidas de antemano y se cierra el molde. La resina fluye mediante el calor y la presión, hasta impregnar completamente la masa de la preforma.

C.- Moldeo por Inyección.

La mezcla de vidrio-resina, normalmente en forma de gránulos, se introduce en una cámara de calentamiento donde la resina se ablanda, siendo el conjunto fibra-resina inyectado dentro de la cavidad de un molde. La parte se forma, se enfría y solidifica. El molde se abre para que la pieza sea extraída y el ciclo se repite. El moldeo por inyección es un proceso de alto nivel de producción, originalmente diseñado para trabajar termoplásticos con o sin refuerzos de fibra de vidrio. Recientemente los avances en la tecnología han permitido la inyección de materiales termofijos o termoestables.

Entre las ventajas, se enumeran las siguientes:

- Alta producción.

- Acabado por los lados de la pieza sin necesidad de operaciones posteriores.
 - Baja mano de obra directa.
 - Gracias al uso de la fibra de vidrio, pueden mejorarse las características de las resinas de bajo costo.
 - La fibra de vidrio también reduce el costo y mejora las características de muchas resinas de alto precio.
 - Alto grado de flexibilidad de diseño.
- Como limitaciones, posee:
- Alto costo de los moldes.
 - Las piezas no pueden ser muy grandes. (Fig. 6.f.)

d.- Moldeo Rotacional.

Un termoplástico en polvo es usado en este proceso. La fibra de vidrio --- puede añadirse en forma de hilo cortado a un tiempo determinado durante el ciclo. El termoplástico y la fibra son cargados en un molde hueco calentado, con posibilidad de ser rotado en uno o en dos planos. Una vez que el material está completamente fundido, el molde es enfriado de manera que el producto pueda -- ser sacado. Fig. 6.g.

e.- Alimentación de resina por inyección.

La fibra de vidrio en forma de colchoneta y/o tela, se coloca entre los -- dos moldes, que son cerrados a continuación y la resina es inyectada a través de una abertura en uno de los moldes, mediante una pistola que se le adapta -- un tubo para esta finalidad. Los artículos fabricados con este proceso tienen características muy similares a los producidos por prensado. Fig. 6.h.

2.- SISTEMAS CONTINUOS. 7,9,10 y 15.

2.1.- Proceso de laminado continuo.

Una o varias capas de fieltro de fibra de vidrio unidas una sobre -- otra son impregnadas con resina, pasándolas por un tanque de inmersión y cu-- biertas con una película de celofán en ambas caras. A continuación son pasa--

das en un horno, donde reciben forma en caso de que se desee producir lámina corrugada. El espesor de la lámina y el contenido de resina son controlados por rodillos de compresión.

El laminado continuo es obviamente un proceso automatizado y como tal, resulta económico solamente cuando se opera en horario continuo. Se pueden producir láminas de 120 cms. de ancho a razón de más de 3 m/min. Pueden fabricarse lámina plana y corrugada para paneles de construcción, vitrales transparentes, techos, aislamientos eléctricos...

2.2.- Extrusión con tiraje forzado o pultrusión.

La mecha y otras formas de fibra de vidrio, ya impregnadas en un baño de resina son jaladas por un sistema de tiraje haciéndolas pasar en medio de un dado que proporciona la forma (perfil) que debe tener el material, su diámetro, controla el porcentaje de resina y remueve el aire atrapado. Inmediatamente el material mixto es pasado a un horno de curado y luego es cortado a la longitud deseada.

Con este proceso pueden producirse económicamente longitudes grandes de hoja plana o lámina, así como perfiles de plástico reforzado.

En la pultrusión se usan poliésteres y epóxicos, para producir perfiles planos y curvos que se usan en la construcción de interiores y fachadas de edificios, cañas de pescar, palos de golf, flechas, tubos, etc. Es una operación continua que puede ser corrida a 1.4 o 1.8 m/min. para producir hasta 900 m. de material en un turno de 8 horas. Fig. 7.a.

D.- CIENCIA DE LAS JUNTAS ADHESIVAS Y FUNDAMENTOS DE LOS PLASTICOS REFORZADOS.

Adhesión (adherencia) es el fenómeno en el cual las superficies se mantienen juntas por fuerzas interfaciales. La adhesión puede ser mecánica, electrostática, o por atracción molecular, dependiendo de si resulta de una acción de fijación, a partir de atracción entre cargas eléctricas, o de fuerzas de valencia, respectivamente. 18.

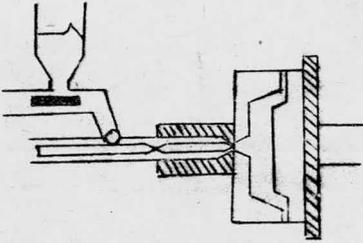


Fig. 6.f.- Moldeo cerrado por
inyección.

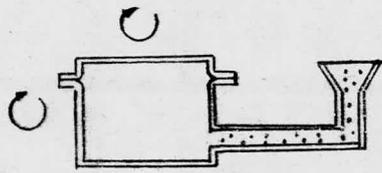


Fig. 6.g.- Moldeo rotacional.

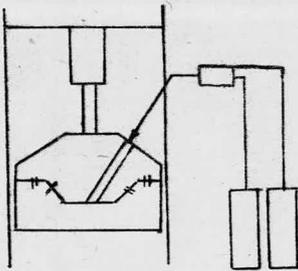


Fig. 6.h.- Moldeo cerrado por -
alimentación de resina
por inyección.

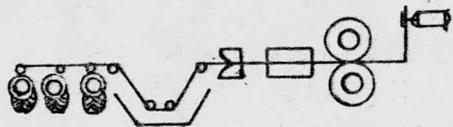


Fig. 7.a.- Sistema de moldeo continuo-
por extrusión con tiraje --
forzado o pultrusión.

Se tratará únicamente la adhesión por atracción molecular, la teoría de juntas, o enlaces, y los aspectos prácticos de la formación de estas - juntas. Un aspecto fundamental de este tema es la naturaleza química de - los adhesivos (sustancia capaz de ayudar a mantener juntos los materiales por unirse a la superficie) y el adherente (los cuerpos que son manteni-- dos juntos por el adhesivo). Tanto el adhesivo y el adherente pueden ser materiales de alto peso molecular.

1.- Adhesión entre sólidos secos. Formación de la interfase polímero-sustra- to.¹⁸

Dos materiales se adhieren, por lo menos inicialmente, debido a las - fuerzas de van der Waals entre los átomos de las dos superficies. Los es- fuerzos interfaciales, basados únicamente en estas fuerzas, exceden amplia- mente a los esfuerzos reales de uno u otro de los materiales adherentes. - Utópicamente, cuando se logra un contacto interfacial completo no sería -- posible una separación interfacial cuando se usarán fuerzas mecánicas para separar un par de materiales.

Para que los materiales se adhieran, es decir que operen las fuerzas de van der Waals, es necesario que los átomos de las dos superficies estén lo suficientemente juntos.

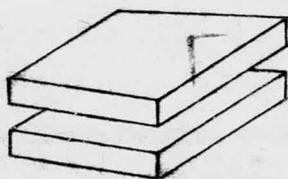
Adhesión, es decir, la junta de dos superficies, es únicamente un re- querimiento parcial para formar una fuerte junta adhesiva. Al juntar las - dos superficies debe hacerse en ausencia de películas ligantes débiles que son regiones superficiales de baja resistencia mecánica. (Este tema se dis- cutirá detenidamente más adelante).

Si un sólido A y un sólido B, cada uno con una superficie plana, abso- lutamente lisa (sobre una escala atómica) y no tengan en su superficie re- giones mecánicamente débiles y cuando se juntan a un vacío perfecto, todos los intentos por separarlas mecánicamente fallarán tanto en A como en B. - Fig. 8.a. Sin embargo, las superficies reales difieren de estas superfi---

cies ideales en que son rugosas y contaminadas. Estas imperfecciones contribuyen a disminuir grandemente el área real de contacto entre las superficies A y B. Fig. 8.b.

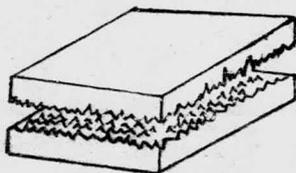
En general, cuando se ha establecido un contacto interfacial (v.gr. operan las fuerzas de van der Waals entre A y B) se adhieren las dos superficies.

Por lo tanto, para formar juntas fuertes entre A y B se necesita incrementar el área real de contacto como también eliminar las películas ligantes débiles, constituidas principalmente por burbujas de aire en la interfase. Para lograr esto, uno o ambos de los materiales a juntarse debe conformarse lo mejor posible a la rugosidad del otro. Esto implica, en un sentido práctico, que uno de los materiales debe ser fluido cuando se pone en contacto con el otro. Es necesario, pero puede no ser una condición suficiente, que uno de los materiales sea fluido. Por ejemplo, si un fluido de alta viscosidad forma un gran ángulo de contacto (es el ángulo, en el líquido, comprendido entre la interfase aire-líquido y la interfase líquido-sólido) con el sólido. Fig. 9.a. Su tendencia a crear una gran área de contacto interfacial es relativamente pequeña. El resultado es que tratará de formar un puenteo (aire -- atrapado y poca penetración dentro de la rugosidad superficial del sólido) -- que provoca una importante concentración de esfuerzos debido al gran ángulo de contacto, cuando el fluido solidifica. Sin embargo, si el fluido se difunde espontáneamente sobre el sólido (posee un pequeño ángulo de contacto), se incrementa el área de contacto interfacial debido a que el fluido puede fluir más completamente dentro de los micro o submicroscópicos poros y hendiduras de la superficie del sólido y puede serplazar las burbujas de aire y otros contaminantes, así como también puede disolver películas ligantes débiles. Fig. 9.b. Es decir, el ángulo de contacto cercano a cero tiende a minimizar la concentración de esfuerzos en la solidificación. El efecto de crear una situación de difusión espontánea es doble: se incrementa el área de con-



a.- Superficies ideales.

Contacto completo. Junta fuerte.



b.- Juntas reales.

Contacto incompleto.

Junta débil.

Fig. 8.- Superficies de contacto.

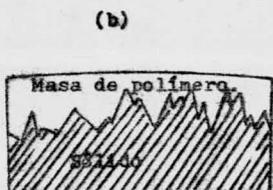


Fig. 9. a.- Superficie pobremente humidificada. Fluido de alta viscosidad que forma una baja área de contacto interfacial.

b.- Contacto intermolecular amplio, fluido de baja viscosidad y ausencia de vacíos de aire atrapado en poros y hendiduras.

tacto real (mayor humidificación) y se minimiza la concentración de esfuerzos, factores determinantes en la disminución del esfuerzo de tensión de la junta adhesiva.

Para explicar matemáticamente el funcionamiento del adhesivo considérese que el área de contacto del líquido adhesivo con el sólido es circular y de radio R , y espesor d , y que la película es tan delgada que el menisco -- puede tratarse como un toroide circular de radio $r = d/r$, resulta la ecuación de capilaridad de Laplace, ec. 1. Si $r \ll R$, entonces $p_L - p_A$ será una cantidad negativa y habrá una mayor presión p_A en el aire exterior al líquido -- que el valor de p_L dentro; por lo que, las dos placas serán presionadas bajo la diferencia de presión $p_A - p_L$.

$$p_L - p_A = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \dots\dots\dots(1).$$

En otras palabras, una película delgada de líquido que humedece completamente dos sólidos planos puede servir como adhesivo. Para líquidos que no tienen muy grandes ángulos de contacto se logra una acción adhesiva con el adherente presionando ambos hasta que estén separados por una película muy delgada de líquido. De aquí, que se formará una junta más fuerte y más útil si la viscosidad de la película del líquido se incrementa grandemente a través de cualquier mecanismo, tales como evaporación del solvente, polimerización o enfriamiento hasta que ocurra la solidificación.

Pudiendo establecer que, cualquier fluido que humedezca una superficie particular y que pueda convertirse en una masa tenaz por enfriamiento, -- evaporación, oxidación, etc. debe considerarse como un adhesivo para esa superficie. A esta consideración se añade que el adhesivo debe ser capaz de -- deformarse durante su solidificación para liberar esfuerzos elásticos desarrollados en la formación de la junta. Son evidentes tres requerimientos para un adhesivo:

- a.- Humidificación.
- b.- Solidificación.
- c.- Suficiente deformabilidad para reducir esfuerzos elásticos desa-

rollados en la formación de la junta.

2.- Humidificación y espreamiento de un líquido sobre un sólido.

Como la mayoría de las juntas adhesivas son hechas en presencia de aire, éste es probablemente la sustancia más común de las películas ligantes débiles. Para desplazar el aire de la superficie de un sólido, el líquido adhesivo debe humedecer este último. El grado de humidificación se expresa cuantitativamente en términos del ángulo de contacto.

a.- Angulos de contacto.^{2,18.}

Básico para el tema de humidificación es el concepto de Young sobre ángulo de contacto Θ entre una gota de líquido y una superficie sólida plana. Fig. 10. Cuando $\Theta > 0^\circ$, el líquido no se difunde libremente. Cuando $\Theta = 0^\circ$ se dice que el líquido moja al sólido completamente, y puede esparcirse libremente sobre la superficie a una velocidad que depende de la viscosidad y rugosidad de la superficie. Cualquier líquido moja cualquier sólido en cierta extensión, esto es, para $\Theta \neq 180^\circ$. Siempre hay alguna adhesión de cualquier líquido a cualquier sólido.

En un sólido con una superficie uniforme, el ángulo Θ es independiente del volumen de la gota del líquido. Debido a la tendencia de incrementarse el espreamiento del líquido a medida que Θ disminuye, el ángulo de contacto es una medida inversa muy usada para la humidificación; obviamente, el $\cos \Theta$ es una medida directa.

La rugosidad r de una superficie sólida está relacionada con el ángulo de contacto aparente, o medido Θ' entre el líquido y la superficie del sólido y el ángulo de contacto real Θ . Aquí se define un factor de rugosidad macroscópica que se define como la relación del área real a el área aparente (o cubierta) del sólido.

$$r = \frac{\cos \Theta'}{\cos \Theta} \dots\dots\dots(2).$$

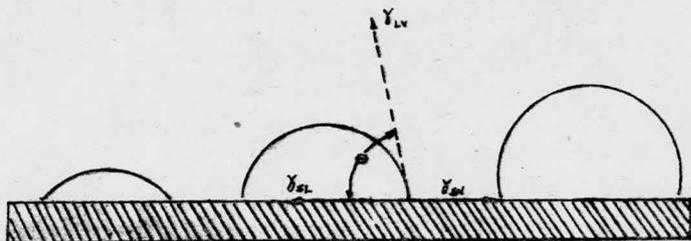


Fig. 10.- Representación del ángulo de contacto. La adhesión depende de la humidificación de superficies. Cuando $\Theta = 0^\circ$, el líquido humedece la superficie completamente y se difunde libremente.

De esta ecuación se derivan las siguientes consecuencias. Debido a que r es siempre mayor que la unidad, cuando $\Theta < 90^\circ$, la ecuación 2 indica que $\Theta' < \Theta$. Debido a que la mayoría de los líquidos orgánicos - exhiben ángulos de contacto menores de 90° sobre metales pulidos, el efecto de hacer rugosos los metales es hacer que los ángulos de contacto aparentes Θ' entre la gota y la cubierta de la superficie metálica sean menores que el ángulo de contacto real. En otras palabras, cada líquido parecerá que se esprea más cuando el metal se hace rugoso.¹⁸

b.- Trabajo reversible de adhesión.^{3,18.}

Young propuso la idea de que las tres tensiones superficiales γ_{SV}^0 , γ_{SL} y γ_{LV}^0 , existentes en los límites de las fases de una gota de líquido sobre una superficie sólida, deben formar un sistema estático en equilibrio.

Para un ángulo de contacto $\Theta \neq 0^\circ$, la relación resultante entre las tres tensiones superficiales, es la ecuación de Young:

$$\gamma_{SV}^0 - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}^0 \cos \Theta \dots\dots\dots(3).$$

Los subíndices SV^0 y LV^0 se refieren al sólido y al líquido en equilibrio con su vapor saturado respectivamente. El ángulo de contacto debe medirse en equilibrio termodinámico. γ_{SV} es la energía libre de la interfase líquido-sólido.

Dupré demostró que el trabajo reversible de adhesión W_A , por unidad de área de un líquido con otro líquido (o con un sólido), está relacionado con las diferentes energías libres de superficie como sigue:

$$W_A = \gamma_{S^0} + \gamma_{LV^0} - \gamma_{SL} \dots\dots\dots(4).$$

Donde γ_{S^0} se refiere a la energía libre de superficie del sólido en el vacío.

En general, no es posible medir γ_{S^0} y γ_{SL} experimentalmente, por lo que no puede calcularse el trabajo de adhesión directamente de la ecuación 4.

Despejando γ_{SL} de (3):

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV^0} - \gamma_{LV^0} \cos \Theta.$$

Substituyendo en la ecuación (4):

$$W_A = \gamma_{S^0} + \gamma_{LV^0} - \gamma_{SV^0} + \gamma_{LV^0} \cos \Theta.$$

Sacando factor común a γ_{LV^0} :

$$W_A = \gamma_{S^0} - \gamma_{SV^0} + \gamma_{LV^0} (1 + \cos \Theta) \dots \dots \dots (5).$$

Para líquidos no volátiles, no humidificantes, como masas de polímeros de alto peso molecular:

$$\gamma_{S^0} - \gamma_{SV^0} = 0.$$

Y la ecuación se simplifica a :

$$W_A = \gamma_{LV^0} (1 + \cos \Theta) \dots \dots \dots (6).$$

Debido a que γ_{LV^0} y Θ son cantidades medibles, el trabajo de adhesión puede calcularse de la ecuación 6.

El trabajo de cohesión de una masa de polímero puede definirse igualmente como:

$$W_C = 2 \gamma_{LV^0} \dots \dots \dots (7).$$

Donde γ_{LV^0} es la tensión superficial de la masa.

La ecuación 6 y 7 proveen un medio para estimar la resistencia de una junta adhesiva si las energías de superficie del adhesivo solidificado pueden estimarse.

Un cálculo simple muestra que si el campo de fuerza que emana de una superficie sólida se supone que desaparece en más o menos 3 \AA y que la --- tensión superficial del líquido adhesivo es de 30 din/cm^2 y $\Theta = 0^\circ$, entonces el esfuerzo promedio de tensión de la junta adhesiva es 2000 kg/cm^2 .

Este valor es mucho mayor que el esfuerzo de tensión de adhesivos comunes. Por ejemplo se ha obtenido un valor de esfuerzo de tensión de $183 -$

kg/cm^2 para polietileno. En general los esfuerzos teóricos de adhesivos son siempre mucho mayores que los obtenidos en la práctica. De aquí que la humidificación pueda también medirse cualitativa y cuantitativamente por el trabajo reversible de adhesión.

Las energías libres de superficie de todos los líquidos (excluyendo - los metales líquidos) son menores de 100 ergs/cm^2 , incluyendo todos los polímeros orgánicos. Los sólidos duros tienen energías libres de superficie - entre 5000 y 500 ergs/cm^2 , los valores crecen a mayor dureza y a mayor punto de fusión. Debido a la menor energía de superficie de los orgánicos se - pudiera esperar que se esperean libremente sobre sólidos de alta energía - de superficie debido a que podría resultar en una gran disminución en la -- energía libre de superficie del sistema, cosa que sucede en la mayoría de - los casos.

c.- Efecto de la constitución sobre la humidificación.

1.- Superficies de baja energía. Tensión superficial crítica.¹⁸

Se ha encontrado regularidades en los ángulos de contacto exhibidos por líquidos homólogos de bajas energías superficiales tales como en la familia de los n-alcanos con varios grados de fluorinación sobre superficies sólidas de alta energía; sólidos poliméricos sobre metales de alto punto de fusión y vidrio. Se detectó una relación lineal empírica entre $\text{Cos } \Theta$ y la -- tensión superficial γ_{LV}^0 para tales líquidos. Exhibiendo la propiedad de que a menor tensión superficial, mayor es $\text{Cos } \Theta$; y más la humidificación de la superficie. La intercepción de esta línea de $\text{Cos } \Theta$ vs. γ_{LV}^0 en $\text{Cos } \Theta = 1$, se toma como la tensión superficial crítica γ_c del sólido, que se usa como parámetro para comparar la capacidad de humidificación de las diferentes superficies de baja energía. La superficie de más baja energía superficial tiene el valor más bajo de γ_c y por tanto mayor habilidad para humidificar. Este parámetro empírico varía con la composición de la superficie sólida de manera se mejante a como se espera que variará γ_{S0} , la energía libre específica del -- sólido.

En la tabla 2 se presenta una lista de los valores de γ_c para diferentes materiales poliméricos.

Comparando las propiedades de humidificación de polietileno lineal contra sus análogos clorinados o fluorinados es posible ver como afecta la constitución de la superficie los valores de γ_c .

Graficando los valores de γ_c contra % de reemplazamiento de átomos de hidrógeno por átomos de cloro o flúor en el monómero de etileno, se encuentra -- que la introducción de un átomo de cloro en el monómero causa un aumento en γ_c ; por el contrario, la introducción de un átomo de flúor disminuye la tensión superficial crítica. Se ha notado que la transición de superficies que -- contienen grupos $-\text{CH}_3$ a una que contenga grupos $-\text{CH}_2-$ causa incrementos en γ_c , esto es comparado a lo que sucede con superficies de $-\text{CF}_3$ a grupos $-\text{CF}_2-$. Así como la presencia de átomos de carbono aromáticos (grupos fenilo) en la superficie del hidrocarburo incrementa γ_c .

3.- Adhesión a superficies no-planares.¹⁸

Las superficies sólidas reales nunca son planas o libres de poros y hendiduras, no pudiéndose dar un tratamiento adecuado de la adhesión si se desprecia las realidades de la estructura superficial. Cada adherente tiene un área superficial real "r" veces mayor que el área aparente; por lo que el trabajo de adhesión deberá ser "r" veces mayor que para el área superficial aparente. Sin embargo, a mayor ángulo de contacto mayor dificultad en hacer que el líquido fluya sobre la superficie de cada adherente para llenar completamente cada poro y hendidura en la superficie. Casi siempre existe aire o vacíos en agujeros y hendiduras. Tales dificultades con la formación de burbujas de gas y poros, son -- desde luego, amplificadas enormemente cuando se trata con adhesivos viscosos -- que solidifican inmediatamente después de aplicarse a la junta. De aquí que en la práctica el valor de W_A quede entre el valor obtenido para el trabajo de ---

Tabla 2.- Tensiones superficiales críticas de humidificación, γ_c , de sólidos poliméricos a 20°C.

POLIMERO.	γ_c , dincm^{-1}
Poliétileno	31
Poliestireno	33 - 35
Politetrafluoroetileno	18.5
Polihexafluoropropileno	16.2- 17.1
Policlorotrifluoroetileno	31
Alcohol polivinílico	37
Polimetacrilato de metilo	33 - 44
Polihexametenadipamida	46
Polidimetilsiloxano	24
Policloruro de vinilo	40
Policloruro de vinilideno	40
Poliétilentereftalato	43
Poliperfluoropropileno	16.2
Politrifluoroetileno	22
Polifluoruro de vinilo	28

adhesión a superficies planas, ec. (6) y "r" veces ese valor.

Cuando existen poros accesibles, hendiduras y capilares en la superficie del adherente, el adhesivo líquido penetrará en cierta extensión incrementando la adhesión; el proceso cesa cuando no se dispone de un suministro adecuado de líquido o cuando la viscosidad del líquido se incrementa tanto o ocurre la solidificación. Obviamente con el fin de obtener la máxima adhesión, el adhesivo debería penetrar y llenar cada capilar.

Se puede hacer una aproximación suponiendo que la elevación del capilar - h, está dado correctamente por la ecuación (8) y que el líquido inmóvil humedece la pared del capilar de acuerdo a la relación de $\text{Cos } \Theta$ vs. γ_{LV}^0 , dada por la ecuación (9).

$$h = \frac{k \gamma_{LV}^0 \text{Cos } \Theta}{\rho R} \dots\dots\dots(8).$$

Donde:

R = es el radio equivalente del capilar.

k = 2/298.

ρ = densidad del líquido.

$$\text{Cos } \Theta = a - b \gamma_{LV}^0 \dots\dots\dots(9).$$

Donde:

a y b = constantes del polímero.

Asimismo, la ecuación de Laplace predice la presión externa P, necesaria para forzar la penetración de un líquido no humidificante dentro de un poro de diámetro D :

$$P = - \frac{4 \gamma_{LV}^0 \text{Cos } \Theta}{D} \dots\dots\dots(10).$$

Se necesitan mayores presiones que las obtenidas a partir de la ecuación (10) cuando la penetración del líquido dentro del poro es restringida por una presión contraria de aire.

El tiempo requerido para la penetración de un líquido dentro de un poro de radio r puede estimarse a partir de la ecuación de Poiseuille

$$V_m = \frac{\pi \rho r^4}{8 \eta l} \dots\dots\dots(11)$$

donde V_m es la velocidad promedio de penetración, N es la viscosidad y l es la profundidad del poro.³

4.- Concentración de esfuerzos en juntas adhesivas.¹⁸

Cuando un líquido adhesivo solidifica, el trabajo reversible de adhesión del adhesivo al adherente debería permanecer muy cercano al valor calculado en los cálculos posteriores para el adhesivo en estado líquido si no hubiese el desenvolvimiento de concentración de esfuerzos. Esfuerzos internos y concentración de esfuerzos generalmente desarrollados en la solidificación del adhesivo, tienen como causa común la diferencia entre los coeficientes térmicos de expansión del adhesivo y adherente. En general, los esfuerzos teóricos de juntas adhesivas es disminuido considerablemente por la formación de concentración de esfuerzos internos. Así como una pobre humidificación del adherente tiende a producir también concentración de esfuerzos en la superficie libre del adhesivo donde se presume que se inicia la falla de la junta. A medida que se incrementan los ángulos de contacto, se incrementan la concentración de esfuerzos. La falla del adhesivo puede también ocurrir a pequeños esfuerzos aplicados si existen burbujas de aire, vacíos, inclusiones o defectos superficiales; esto ocurre debido a que la concentración de esfuerzos resulta que es mucho mayor que el esfuerzo promedio aplicado a través de la muestra.

5.- Películas ligantes débiles.

Otro factor que disminuye el esfuerzo máximo proporcionado por una junta lo constituye las películas ligantes débiles, que son causadas por contaminación de la superficie del adherente con impurezas (incluyendo polímero de bajo peso molecular) presentes en el adhesivo.

a.- Efecto sobre el esfuerzo de la junta adhesiva.

La naturaleza de la superficie del sustrato, tiene un efecto profundo sobre las propiedades superficiales de la película generada en contacto con el sustrato. En la interfase masa del polímero-vapor o en la interfase sólido

-masa, cuando el sólido no actúa como centro de nucleación, las especies que no pueden acomodarse en la estructura cristalina son desechadas hacia la interfase durante el proceso de cristalización, resultando una región superficial de bajo esfuerzo mecánico. Debido a que muchos polímeros son moldeados contra superficies que no son nucleativas, generando regiones superficiales de bajo esfuerzo mecánico, viene a ser importante la eliminación de estas películas ligantes débiles.

b.- Comportamiento friccional.

De una manera simple, la fricción toma lugar a través de dos causas principales. La primera es la fuerte junta adhesiva que puede ocurrir en las regiones de contacto real, estos enlaces formados deben ser eliminados cuanto tiene lugar un deslizamiento. La fuerza para cortar estos enlaces es S. El segundo mecanismo supone que el material más duro "ara" a través de la superficie más blanda, se involucra una fuerza extra P. La fricción total observada F, es entonces la suma de éstas

$$F = S + P \dots\dots\dots(12)$$

Aparentemente, existen evidencias suficientes de que F es proporcional a la carga e independiente del área de las superficies. De acuerdo a esto, el coeficiente de fricción μ , está dado por la ecuación 13, donde W es la carga:

$$\mu = \frac{F}{W} \dots\dots\dots(13)$$

Los polímeros que forman películas ligantes débiles invariablemente tienen bajos coeficientes de fricción. El tratamiento superficial del polímero para remover películas ligantes débiles incrementará el coeficiente de fricción. Removiendo las películas superficiales de bajo esfuerzo constante se incrementaría el esfuerzo de las juntas formadas entre el polímero y sustrato. El efecto de películas ligantes débiles sobre el esfuerzo de la junta adhesiva puede reducirse o eliminarse por un tratamiento adecuado de -

la superficie del polímero para producir ya sea un entrecruzamiento de cadenas superficial o una nucleación extensiva en la superficie durante la cristalización. En la tabla 3 se muestran los coeficientes de fricción para polímeros comúnmente usados como adhesivos.

Se ha observado que la masa fundida de un polímero sobre una superficie de alta energía superficial (v.gr. metal, óxido metálico, acero inoxidable, vidrio, sílice fundida, α - Al_2O_3), genera una junta fuerte, previendo que el polímero humedezca el sustrato, siempre y cuando la película de polímero preparada por técnicas convencionales haya tenido un tratamiento superficial antes de la junta. En la interfase sólido de alta energía-masa fundida del polímero se genera una región de alto esfuerzo mecánico por la extensa humidificación y posterior nucleación y cristalización del polímero. Durante la cristalización de la masa las especies que contribuyen a la generación de películas ligantes débiles son rechazadas de la interfase hacia dentro de la masa fundida, quedando una zona interfacial de alto esfuerzo mecánico, ilustrado en la Fig. 11 para el sistema polietileno-aluminio. Aquí la región transcristalina se genera en la región superficial del polímero. Aparentemente, en la superficie del adherente se forman numerosos núcleos de cristalización, pero las esferulitas que crecen del núcleo se propagan únicamente en una dirección principal, debido a que el crecimiento en las direcciones laterales es inhibido por las esferulitas circundantes. Este mismo modelo puede aplicarse, de acuerdo a los datos obtenidos para θ , δ_{LV} , γ_c y % de cristalinidad, para el sistema polietileno-vidrio.

6.- Efecto de la presión sobre la compresibilidad de los polímeros. ^{3,23.}

La ecuación de Tait describe el comportamiento P-V-T de los polímeros amorfos bajo presión tanto en el estado líquido, como en el estado cristalino

$$1 - \frac{V}{V_0} = C \ln(1 + P/B) \dots \dots \dots (14)$$

TABLA 3.- Fricción de Polímeros (metal sobre polímero).

POLIMERO	UNIDAD REPETITIVA	COEFICIENTE DE FRICCIÓN, μ
Poliétileno	$-\text{CH}_2-$	0.6 - 0.8
Poliestireno	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	0.4 - 0.5
Cloruro de Polivinilo	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	0.4 - 0.5
Nylon-6.6	$-\text{CO}-(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2})_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	0.3
Polimetacrilato de metilo	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}-$	0.4 - 0.5
Politetrafluoroetileno	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	0.05- 0.1

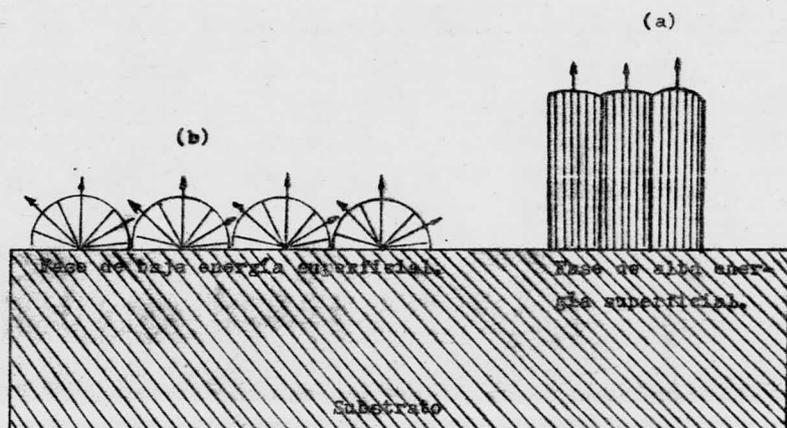


Fig. 11.- Modelo de región transcristalina. (a) La nucleación y cristalización de la masa del polímero en la interfase sólido-líquido produce la región transcristalina.- (b) Nucleación y cristalización del volumen total del polímero, no se genera una región transcristalina en la interfase.

En esta ecuación V y V_0 son los volúmenes específicos a las presiones P y P_0 (presión cero) y C es una constante universal igual a 0.0894, B es un parámetro característico del material y función de la temperatura, excepto en la región de transición vítrea donde se incrementa ampliamente con la presión. Varía exponencialmente con la temperatura, obteniéndose -- las siguientes relaciones para poliestireno líquido (B_l) y cristalino (B_g), donde t , está expresado en $^{\circ}C$:

$$B_l = 2.169 \times 10^3 \exp(-0.00331 t).$$

$$B_g = 3.449 \times 10^3 \exp(-0.00271 t).$$

Para la compresibilidad K y el coeficiente de expansión térmica α , bajo presión, se llega a las siguientes ecuaciones a partir de la ecuación de Tait:

$$K = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T = \frac{V_0 C}{V(P + B)} \dots\dots\dots(15)$$

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P = \alpha_0 + PK \frac{d \ln B}{dT} \dots\dots\dots(16)$$

Donde α_0 es el coeficiente de expansión térmica a presión atmosférica. Las ecuaciones 14, 15 y 16 concuerdan satisfactoriamente con los datos experimentales para poliestireno puro de alto peso molecular en el rango de presiones entre 1 bar y 2000 bars.

Los valores de α_0 para poliestireno son:

$$\alpha_0 = 5.13 \times 10^{-4} \text{ para poliestireno líquido.}$$

$$\alpha_0 = 2.16 \times 10^{-4} \text{ para poliestireno cristalino.}$$

7.- Comportamiento mecánico de juntas adhesivas. 2,3.

El principio más general que puede hacerse concerniente a las rupturas en el estado final de juntas adhesivas es que la falla ocurre donde y cuando la fuerza local aplicada excede a la resistencia local. Esta puede suceder en el adherente, en la película ligante, o en el adhesivo. Las fallas exactamente a lo largo de la interfase adherente-adhesivo, ocurren raramente por lo que éstas no se consideran de importancia práctica para el compor

tamiento mecánico de juntas adhesivas. Esto resulta debido a que no es probable que suceda una verdadera falla en adhesión. Es claro que una separación mecánica de adhesivo inalterado del adherente inalterado es imposible si no existe una frontera bien delineada entre los dos en juntas acabadas.

Cuando un polímero químicamente inactivo (como polietileno) es puesto en contacto con vidrio existe una interfase real bien definida. Sin embargo, la separación mecánica no progresa a lo largo de este enlace. En la Fig. 12 los círculos blancos representan los átomos del adherente y los círculos negros los del adhesivo. Si se aplica normalmente una fuerza sobre el plano principal de la fase limitante, la ruptura empezará en un punto donde la fuerza local excede a la resistencia local. Supóngase que este punto está situado entre el adherente y el adhesivo, como se muestra en la parte izquierda del dibujo.

La ruptura se propaga hacia la derecha y puede continuar ya sea entre dos átomos del adherente, o entre un átomo del adherente y un átomo del adhesivo, o entre dos átomos del último. Si estos tres caminos son igualmente probables, la probabilidad de una ruptura (que empiece entre los dos materiales) para que continúe en la fase limitante para dos átomos es $1/3$. La probabilidad de una ruptura tres átomos más adelante es $(1/3)^2$ y la probabilidad de una ruptura interfacial a lo largo de $n + 1$ átomos es $(1/3)^n$. Si n es por ejemplo, 10, esta probabilidad es más o menos $1/59,000$; en otras palabras, únicamente una junta adhesiva para 59,000 tendrá una separación a lo largo de 11 átomos. Por lo que, sobre una escala microscópica o macroscópica, no puede ocurrir una ruptura entre dos fases.

En un modelo tridimensional, no son tres las trayectorias posibles, --- por tanto, el factor de probabilidad no es $1/3$. Se ha encontrado que para cada camino entre dos átomos diferentes se pueden considerar tres caminos entre átomos idénticos (a lo largo de las tres caras de un cubo) en cada una de las dos fases, de aquí se deriva un factor de probabilidad más realista ($1/7$), para encontrar la probabilidad de una ruptura interfacial.

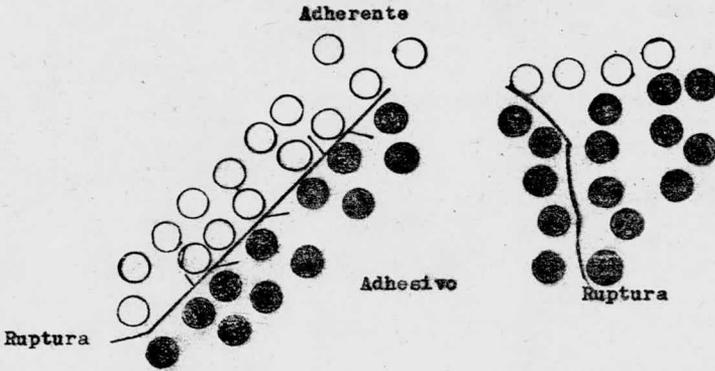


Fig. 12.- Una prueba de la improbabilidad de fallas reales en adhesión.

Habiéndose demostrado que las fallas de las juntas no ocurren por adhesión se ha establecido que las fallas ocurren ya sea por películas ligantes débiles o en el adhesivo, cerca de la interfase.² En ambos casos alguna materia extraña permanece en ambos adherentes. La concentración de esfuerzos y los esfuerzos residuales, constituyen otro factor que afecta el esfuerzo de las juntas adhesivas.



CAPITULO IV

EXPERIMENTAL

A.- Investigación Bibliográfica.

La parte preliminar en el desarrollo del proyecto fue la investigación bibliográfica. Esta tiene como finalidad proporcionar una amplia información sobre lo que se ha desarrollado a la fecha sobre plásticos reforzados y en particular sobre el tema de interés en este trabajo.

Dicha información incluyó: 1.- Las características de los polímeros (termoplásticos y termofijos) que los hacen idóneos para su empleo en plásticos reforzados. 2.- Tipos y formas de refuerzo que se emplean comúnmente. 3.- Métodos de moldeo de plásticos reforzados, profundizando en el moldeo cerrado con presión y temperatura, que fue el empleado en este trabajo. 4.- Nuevas técnicas de moldeo desarrolladas para mejorar el esfuerzo de tensión. 5.- Forma conveniente de fabricar las probetas de plástico reforzado sometidas a prueba de acuerdo a normas establecidas.

Disponiendo de esta información, el trabajo posterior se facilitó ampliamente, al mismo tiempo que se desarrolló con mayor rapidez.

B.- Materiales.

Los polímeros usados fueron poliestireno atáctico (llamado así porque sus radicales fenilo están distribuidos en el espacio al azar a lo largo de la cadena principal) de especificación HF-77, de Industrias Resistol, S.A., de peso molecular $\bar{M}_v = 2.49 \times 10^5$ determinado por mediciones de viscosidad y polietileno de baja densidad (de densidad igual a 0.88 g/cm^3 determinada por el método picnométrico) distribuido por Plásticos y Derivados, S.A.

El refuerzo empleado fue colchoneta de fibra de vidrio, fabricada por Vitro-Fibras, S.A. Se eligió este refuerzo con la finalidad de que proporcionara un refuerzo multidireccional que produjera un comportamiento pseudoisotrópico de la muestra.

Para evitar que las muestras de plástico reforzado se adhirieran a las paredes del molde se empleó desmoldante de la Mold Wiz, S.A.

C.- Equipo.

El equipo fundamental requerido para la realización de este trabajo es una prensa de alta capacidad con acondicionamientos necesarios para simular diferentes ciclos de moldeo.

1.- Prensa.

La prensa que se utilizó fue diseñada y construida en el CIM⁵, (Centro de Investigación de Materiales) para la investigación de plásticos reforzados y tiene las siguientes características: a.- Capacidad máxima de trabajo de 50 toneladas. b.- Área de trabajo en cada plato de moldeo (platina) de 400 cm². c.- Sistema de calentamiento por medio de resistencias eléctricas. d.- Sistema de enfriamiento por medio de agua. e.- Termopares y medidores de presión para determinar la temperatura y presión a las que se forma la muestra.

2.- Moldes.

Se emplearon dos diferentes moldes metálicos macho-hembra.

a.- Molde macho-hembra de aluminio para elaborar placas de poliestireno y polietileno puros, dichas placas se emplearon para construir los plásticos reforzados de acuerdo al arreglo sandwich - polímero-fibra de vidrio-polímero. La cavidad de este molde es de 234 cm² de superficie, proporcionando placas de polímeros puros cuyas dimensiones fueron de 13 x 18 cms. Estas placas fueron -- moldeadas a una presión de 25 kg/cm². En los moldes es fundamental evitar las fugas de material, ya que éstas causan una disminución de la presión real sobre la muestra, así como ocasionan burbujas de aire, por lo que se deben sellar perfectamente.

b.- Molde macho-hembra de acero, especificado para soportar presiones hasta de 1000 kg/cm^2 , con una cavidad de 40 cm^2 . Se empleó para elaborar las muestras de polietileno y poliestireno reforzadas con fibra de vidrio a diferentes presiones con la construcción sandwich mencionada anteriormente.

Para fabricar las muestras de plástico reforzado no se empleó el molde de aluminio, ya que debido a la capacidad que proporciona la prensa (20 toneladas) no se podía lograr la presión necesaria para el moldeo de estas muestras que requerían presiones hasta de 500 kg/cm^2 , siendo que en este molde únicamente se alcanzaba una presión máxima de 87 kg/cm^2 .

Esto se ilustra por el siguiente balance de energía: la fuerza obtenida en los pistones es igual a la fuerza que se aplica a la muestra, esto es:

$$P_M S_p = P_m S_m \dots\dots\dots(18)$$

Donde:

P_M = presión manométrica, leída en la tubería de descarga de la bomba hidráulica, kg/cm^2 .

S_p = área transversal de los pistones, cm^2 .

P_m = presión en el molde, kg/cm^2 .

S_m = área de la cavidad del molde, cm^2 .

Si $P_M = 704 \text{ kg/cm}^2$, presión máxima dada por la bomba hidráulica.

$S_p = 29 \text{ cm}^2$, cantidad fija.

$S_m = 234 \text{ cm}^2$, (cavidad del molde), resulta que la presión máxima que se puede obtener en este molde es de 87 kg/cm^2 . De manera semejante, para una presión deseada en el molde, se calcula la presión manométrica requerida.

Para obtener un sello perfecto en los moldes macho-hembra, se empleó soldadura de estaño, ésta contrarresta los defectos del molde e impide la fuga de materiales.

D.- Ciclos de moldeo.

Se emplearon dos ciclos de moldeo diferentes:

a).- Ciclo I, de baja presión, para elaborar las placas de polietileno y poliestireno puros, moldeadas a una presión de 25 kg/cm^2 . Este ciclo puede describirse en la forma siguiente: Dentro del molde hembra se esparce uniformemente "pellets" de polímero en cantidad suficiente - para obtener una placa de $1/2 \text{ mm}$ de espesor, se cierra el molde, se calienta a presión atmosférica a una temperatura

$$T_1 = T_M(135^\circ\text{C}) + 35^\circ\text{C} \text{ para polietileno y}$$

$$T_1 = T_g(99.5^\circ\text{C}) + 45^\circ\text{C} \text{ para poliestireno, línea AHI de}$$

las Figs. 13.a. y 13.b, a esta temperatura se aplica una presión de 25 kg/cm^2 línea ID, se mantienen estas condiciones durante el tiempo de calentamiento, se enfría isobáricamente a un rango de temperaturas entre 50 y 60°C , línea DEF, y finalmente se lleva a presión atmosférica, línea FG.

En las figuras mencionadas anteriormente

T_g = temperatura ambiente, 20°C .

T_M = temperatura de fusión cristalina del polietileno, 135°C .

T_g = temperatura de transición vítrea, 99.5°C . Se calculó usando la fórmula $T_g(\text{K}) = 373 - 1.0 \times 10^5/M_v$.²⁷

b).- Ciclo II, de alta presión, utilizado para formar las muestras de plástico reforzado a diferentes presiones que van desde 25 kg/cm^2 hasta 300 kg/cm^2 . Los datos de resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo, se compararán con los datos disponibles en la literatura y con los polímeros puros.

Este ciclo sigue la siguiente trayectoria: la muestra se calienta a presión atmosférica a una temperatura T_1 igual a la del ciclo I, se aplica una presión de tal forma que el volumen del líquido sea igual al del sólido a condiciones atmosféricas, línea ID, después la muestra se conduce a su estado inicial disminuyendo la presión y la temperatura simultáneamente de manera que el volumen permanezca constante,

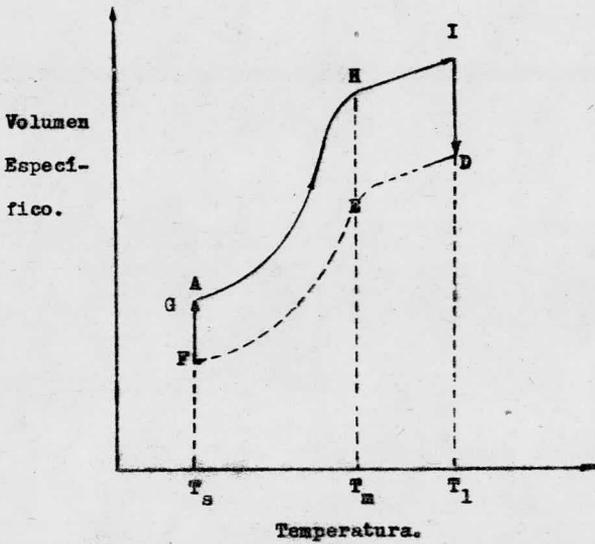


Fig. 13.a.- Diagrama de presión-temperatura para polietileno. Ciclo I.

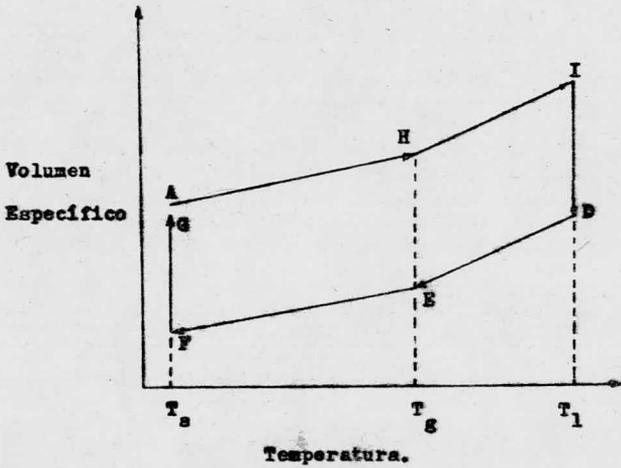


Fig. 13.b.- Diagrama de presión-temperatura para poliestireno. Ciclo I.

línea DA. Figs. 14.a y 14.b.

E.- Formación de placas de Polietileno y Poliestireno puros y de las muestras patrón.

Como primera fase experimental en la obtención de plásticos reforzados con fibra de vidrio, se moldearon placas de polietileno y poliestireno de 1/2 mm de espesor, 180 mm de longitud y 130 mm de ancho. A fin de obtener placas de polímero de buena calidad y que al utilizarlas para obtener los compuestos reforzados, proporcionaran resultados reproducibles y confiables, se tomaron en cuenta los siguientes módulos de trabajo: a.- Evitar la oclusión de aire. b.- Procurar que la superficie de la placa sea lo más homogénea posible. c.- Eliminar al máximo la concentración de esfuerzos -- causada por contracciones violentas, para lo cual se enfrían lentamente -- las placas después de que han pasado por el tiempo de calentamiento y han sido comprimidas. d.- Controlar el espesor de la placa de polímero.

Siendo el primero el que resumió mayor dificultad y lográndose por medio de un tiempo razonable de calentamiento a presión atmosférica (que va de 4 a 9 min.) que permita escapar a el aire que se encuentra atrapado, -- así como también es necesario que el molde selle perfectamente para evitar que fluya el polímero fundido fuera de la cavidad del molde.

Para las placas de poliestireno varió únicamente el rango de temperaturas de calentamiento que fueron entre 160 y 170°C, mientras que para el polietileno fue de 170 a 180°C. Los rangos de temperatura no deben sobrepasarse ya que de otra manera los polímeros empiezan a sufrir degradación térmica.

Después de moldeadas las placas de poliestireno y polietileno con las especificaciones antes mencionadas, se utilizan para reforzarlas con colchoneta de fibra de vidrio, en una proporción del 20 % en peso, elaborándose dos tipos de muestras:

a).- Las patrón, moldeadas a 25 kg/cm² de acuerdo al ciclo I, teniendo

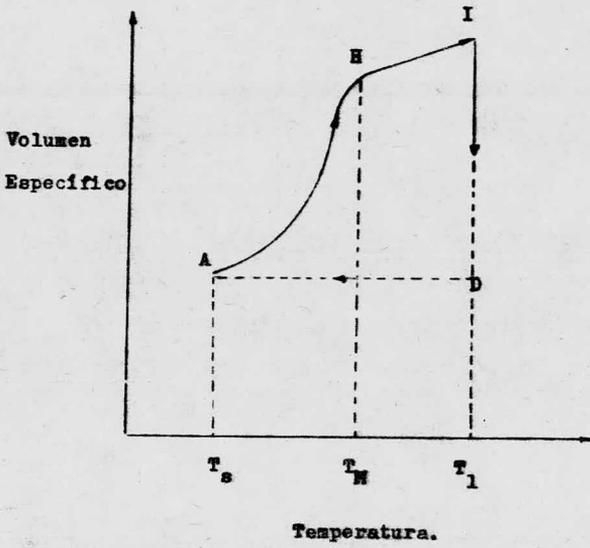


Fig. 14.a.- Diagrama de presión-temperatura.

Ciclo II. Para polietileno.

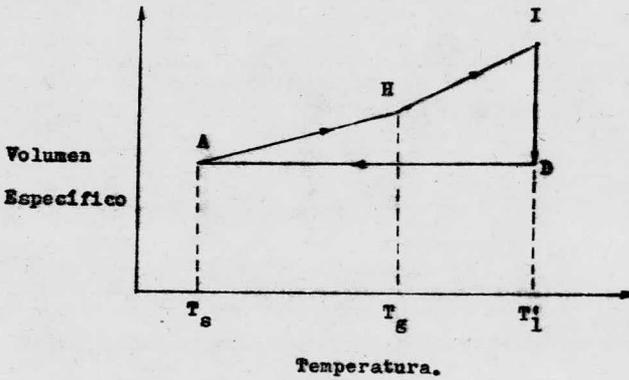


Fig. 14.b.- Diagrama de presión-temperatura.

Ciclo II. Para poliestireno.

1 mm de espesor y completamente libres de aire ocluido.

b).- Las sometidas al ciclo II, formándose a 25, 50, 100, 200, 300 y 400 kg /cm² de presión.

La secuencia de etapas previa a la aplicación del ciclo de moldeo, tanto para las muestras patrón como para las muestras moldeadas a diferentes presiones por el ciclo II es como sigue:

- a.- Se coloca una placa de polímero de 1/2 mm de espesor dentro del molde hembra impregnado con desmoldante teflón-Wiz.
- b.- Encima de la placa de polímero se coloca la colchoneta de fibra de vidrio, cuyo peso debe ser el necesario para que sea el 20 % del peso -- total (polímero y fibra de vidrio).
- c.- Se encierra dicha colchoneta con otra placa de polímero.
- d.- El molde se lleva a la prensa para someterlo al ciclo de moldeo.

Las muestras así obtenidas estaban completamente libres de aire ocluido, - poseían un espesor constante, una superficie homogénea, lisa, libre de deformaciones exteriores, 20 % en peso de fibra de vidrio y 80 % en peso de polímero, así como una distribución uniforme del refuerzo.

F.- Pruebas Mecánicas.

Una vez obtenidas las muestras patrón y las sometidas al ciclo II, se procedió a formar las probetas para someterlas a tensión uniaxial y determinar la curva de esfuerzo-alargamiento, así como la resistencia máxima de tensión y módulo de elasticidad de acuerdo a los procedimientos ASTM D 638-68 para poliestireno y polietileno puros y ASTM D 2095-69 para juntas adhesivas.

De acuerdo a estas normas, las dimensiones de las probetas fueron las presentadas en la Fig. 15.

Para reproducir exactamente las dimensiones de la probeta se diseñó un suaje que facilitara la elaboración de las mismas.

La determinación de la resistencia a la tensión y de la curva de esfuerzo-alargamiento y módulo de elasticidad se llevaron a cabo en una máquina Karl --

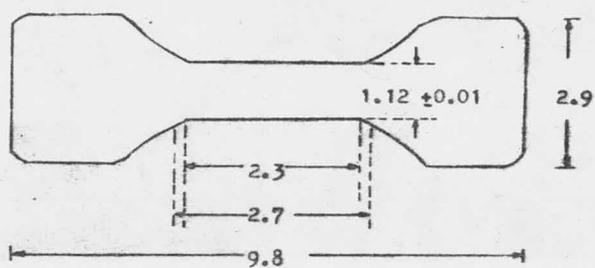


Fig. 15.- Dimensiones (en cms.) de la probeta utilizada en las pruebas mecánicas.

Frank, GMBH, Modelo K-1966 perteneciente a el Laboratorio de Materiales Dentales de la Facultad de Odontología de la UNAM.

Las condiciones de prueba fueron las siguientes:

- a.- Cinco probetas por cada condición de moldeo (es lo indicado para materiales isotrópicos).
- b.- Una velocidad de prueba de 2.5 mm por minuto para poliestireno y 5.1 mm por minuto para polietileno.
- c.- Una distancia entre mordazar de 4.5 cms.
- d.- El indicador de carga proporciona lecturas en incrementos de 0.5 kgs. lo cual es muy conveniente para el bajo rango de carga máxima esperada.
- e.- El indicador de extensión proporciona lecturas en incrementos de 0.5 mm.

Los cálculos de la resistencia máxima de tensión, módulo de elasticidad y alargamiento, se llevaron a cabo en la forma siguiente:

$$\sigma_T = \frac{W}{b \cdot t} \dots\dots\dots(19)$$

$$E = \frac{\Delta W}{\Delta L} \frac{L_0}{b \cdot t} = \frac{\Delta W}{\Delta L} \frac{L_0}{A} = \frac{\sigma}{\epsilon} \dots\dots\dots(20)$$

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \dots\dots\dots(21)$$

$$\%El = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 = \epsilon \times 100 \dots\dots\dots(22)$$

Símbolos:

σ_T = resistencia máxima de tensión, kg/cm².

E = módulo de elasticidad, kg/cm².

W = carga máxima, kg.

b, t = ancho y espesor de la probeta, respectivamente, cm.

$\frac{\Delta W}{\Delta L}$ = pendiente tangente a la porción inicial de la curva carga-elongación, kg/cm.

L = longitud final, cm.

A = área de sección transversal, b x t.

% El = porcentaje de elongación.

ϵ = deformación.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION.

A.- Propiedades mecánicas de los polímeros puros.

1.- Polietileno de baja densidad.

Las pruebas realizadas con el polietileno puro, de baja densidad, - condujeron a los resultados de la tabla 4. Como se observa, los datos obtenidos concuerdan ampliamente con los reportados en la literatura especializada.^{24,25 y 27.}

2.- Poliestireno puro.

Los resultados de las pruebas mecánicas de acuerdo a las normas -- ASTM D 638 para poliestireno puro se reportan en la tabla 5.

Las curvas de esfuerzo-alargamiento están graficadas en las Figs. - 16a y 16.b, para polietileno y poliestireno respectivamente.

La baja resistencia a la tensión obtenida para el Poliestireno se - debe a la presencia de "craze" en el contorno de las muestras sometidas a tensión uniaxial. Los estudios realizados en el campo de comportamiento de - materiales poliméricos que contienen fracturas o "craze" han demostrado que éstos fallan a cargas mucho menores que en ausencia de éstas, no causarían - un daño detectable, de tal forma que no es posible aplicarles el criterio de cargas totales o niveles de deformación sino que más bien su comportamiento está gobernado por la mecánica de la fractura.

En los párrafos posteriores se diferenciarán los términos fractura - y "craze" y se verá su influencia en el comportamiento a tensión de los mate- riales poliméricos.

La Fig. 17 muestra esquemáticamente la diferencia estructural entre una fractura y una "craze". Esta última tiene una forma geométrica similar - pero está llena con materia llamada "craze", o sea, una región de material - polimérico orientado perpendicularmente hacia las paredes de la "craze" y - que contiene más del 50 % en volumen de vacíos, cada vacío tiene aproximada- mente de 200 a 300 Å de diámetro. Si una fractura puede visualizarse como la

TABLA 4.

Propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad.

	Polietileno de baja densidad. (Este trabajo).	Polietileno de baja densidad. ^{24,25,27.}
Densidad, ρ/cm^3	0.88	0.910 - 0.925
Resistencia a la -- tensión, kg/cm^2 .	126	155 - 301
Módulo de elasticidad, kg/cm^2 .	408	562 - 1754
Elongación, %.	90	130 - 600

TABLA 5

Propiedades mecánicas del poliestireno puro.

	Poliestireno puro. (Este trabajo).	Poliestireno puro.
Resistencia a la -- tensión, kg/cm^2 .	185	352-84
Módulo de elasticidad, kg/cm^2 .	0.70×10^4	$2.8 - 4.2 \times 10^4$
Elongación, %.	2.6	1.0 - 2.5

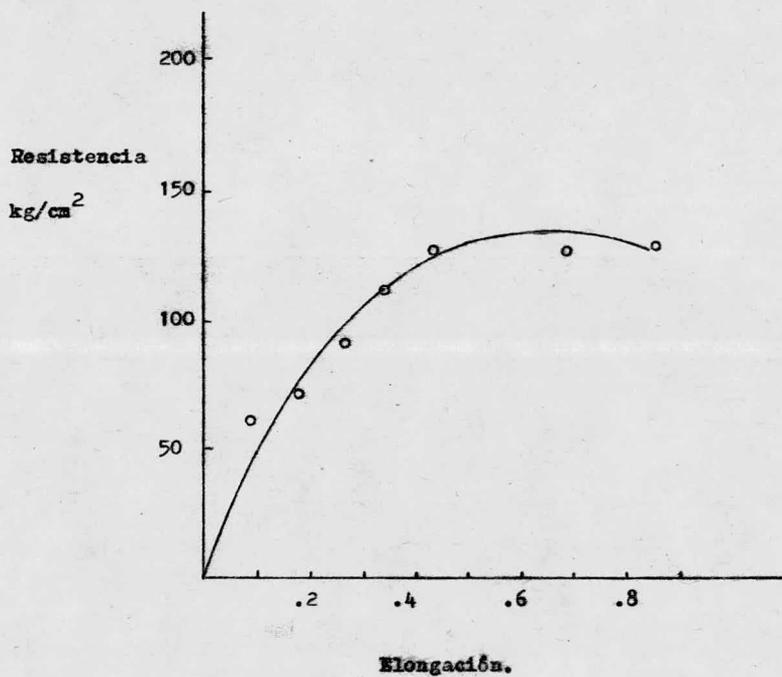


Fig. 16.a.- Curva de esfuerzo-elongación para polietileno de baja densidad moldeado a 25 kg/cm² y 170°C.

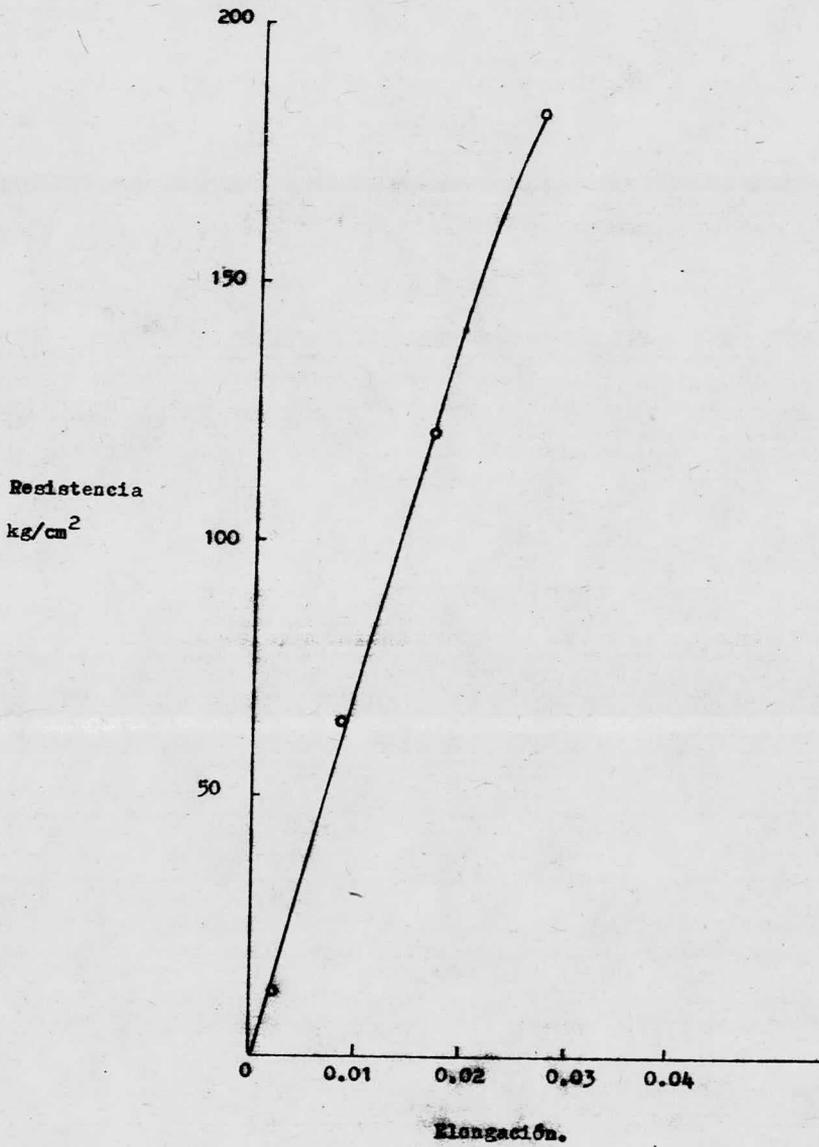


Fig. 16.E.- Curva de esfuerzo-elongación para poliestireno puro moldeado a 25 kg/cm^2 y 165°C .

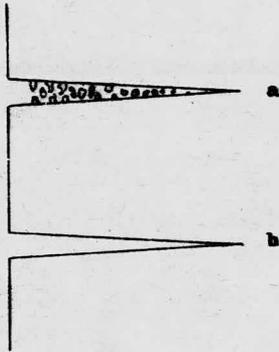


Fig. 17a.- Estructura de una "craze" (a) en comparación con una fractura (b).

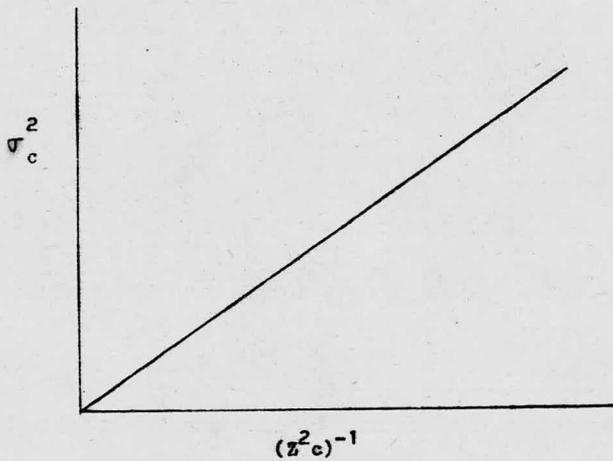


Fig. 17b.- Límites de comportamiento de carga crítica al cuadrado contra el recíproco de la longitud de la discontinuidad para materiales

separación de dos películas adyacentes de átomos, una "craze" debe considerarse como la expansión lateral de una película de polímero de espesor finito. El volumen vacío es una medida de la deformación (plástica) sufrida por el polímero en la formación de la "craze", un contenido de vacío de 50 % indica una deformación uniaxial (normal al plano de la "craze") igual a 1 y - así sucesivamente.

E. H. Andrews y colaboradores ³¹ encontraron que la longitud de una discontinuidad ("craze") en un material polimérico determina sus límites de comportamiento, es decir, el requerimiento mínimo de energía para propagación de la discontinuidad γ_0 y la carga crítica de tensión σ_c , de acuerdo a la relación

$$\sigma_c^2 = \frac{2\gamma_0 E}{cZ^2} \dots\dots\dots(23)$$

donde:

σ_c = carga crítica de tensión.

γ_0 = requerimiento mínimo de energía para propagación de la discontinuidad.

E = módulo de elasticidad.

c = longitud de la discontinuidad (fractura o "craze").

Z = f(c y b).

b = espesor de la película del polímero.

Al graficar σ_c^2 vs. $(cZ^2)^{-1}$ se encontró que los datos forman una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es $\gamma_0 2E$. Fig. 17a.

Como conclusión podemos afirmar que a mayor longitud de la discontinuidad mayor la disminución de la carga crítica de tensión que soporta el material polimérico.

B.- Propiedades mecánicas de los plásticos reforzados.

Los datos obtenidos respecto a las propiedades mecánicas del polietileno y poliestireno reforzados con fibra de vidrio, se dividen en tres partes: --

resistencia a la tensión, curvas de esfuerzo-elongación y módulos de elasticidad; todos en función de la presión de moldeo.

1.- Resistencia a la tensión.

El ciclo II fue diseñado para demostrar el efecto que tiene sobre -- la resistencia de la junta la maximización del contacto interfacial, conjuntamente con la minimización de los cambios de volumen en la película del polímero,³ ambos logrados a través de la aplicación de altas presiones, eliminando la expansión térmica del polímero. Esto se logró por medio de la disminución simultánea de la presión y temperatura que soporta el plástico reforzado de tal forma que el volumen en cada paso del enfriamiento y disminución de la presión sea constante e igual al volumen a condiciones atmosféricas.

Los resultados de resistencia a la tensión para poliestireno y polietileno reforzados con colchoneta de fibra de vidrio sometidos a este ciclo -- se muestran en las tablas 6 y 7 y en las Figs. 18 y 19. Cada dato reportado es el promedio de cinco pruebas realizadas para una misma presión de moldeo. La resistencia a la tensión se incrementa con la presión de contacto para ambos tipos de plástico reforzado.

En la Fig. 18 se encuentran graficados los datos de resistencia a -- la tensión vs. presión de moldeo para polietileno reforzado. La línea punteada representa los datos de resistencia a la tensión vs. concentración --- del refuerzo para polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio tomados de la referencia 26.

En la Fig. 19 se comparan los datos de resistencia a la tensión vs. presión de moldeo obtenidos en este trabajo con los reportados en la referencia 3, para juntas "butt" de poliestireno-vidrio pyrex.

Una vez demostrado que la presión de moldeo tiene un efecto ampliamente favorable en la resistencia de la junta adhesiva, se investigó el efecto de la temperatura sobre esta propiedad para ambos polímeros reforzados.

TABLA 6

Resistencia a la tensión (σ_T) como función de la presión de moldeo (P) para el sistema polietileno-fibra de vidrio.

P, kg/cm ²	25	27	60	100	200	300
σ_T , kg/cm ²	137	141	170	195	235	269

TABLA 7

Resistencia a la tensión (σ_T) como función de la presión de moldeo (P) para poliestireno-fibra de vidrio.

P, kg/cm ²	27	55	100	200	300
σ_T , kg/cm ²	363	-	424	484	532

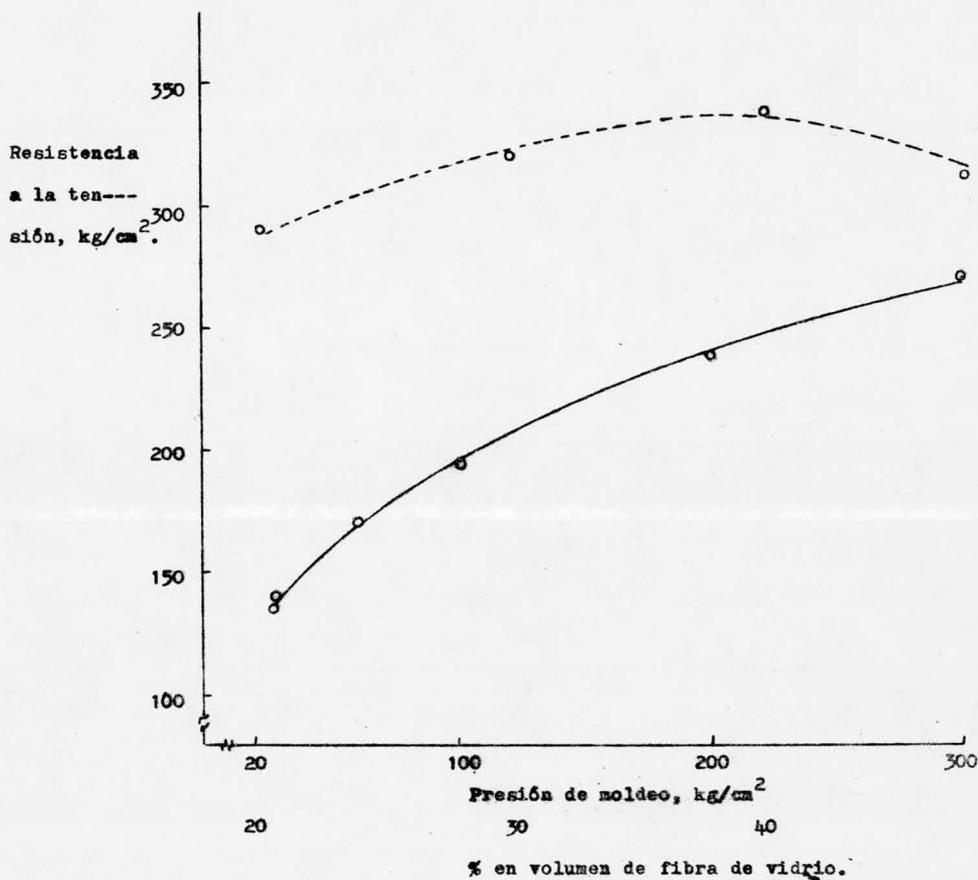


Fig. 18.- Resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo para el sistema polietileno-fibra de vidrio.- La línea punteada representa las resistencias a la tensión para polietileno de alta densidad en función del % de fibra de vidrio utilizado como refuerzo.

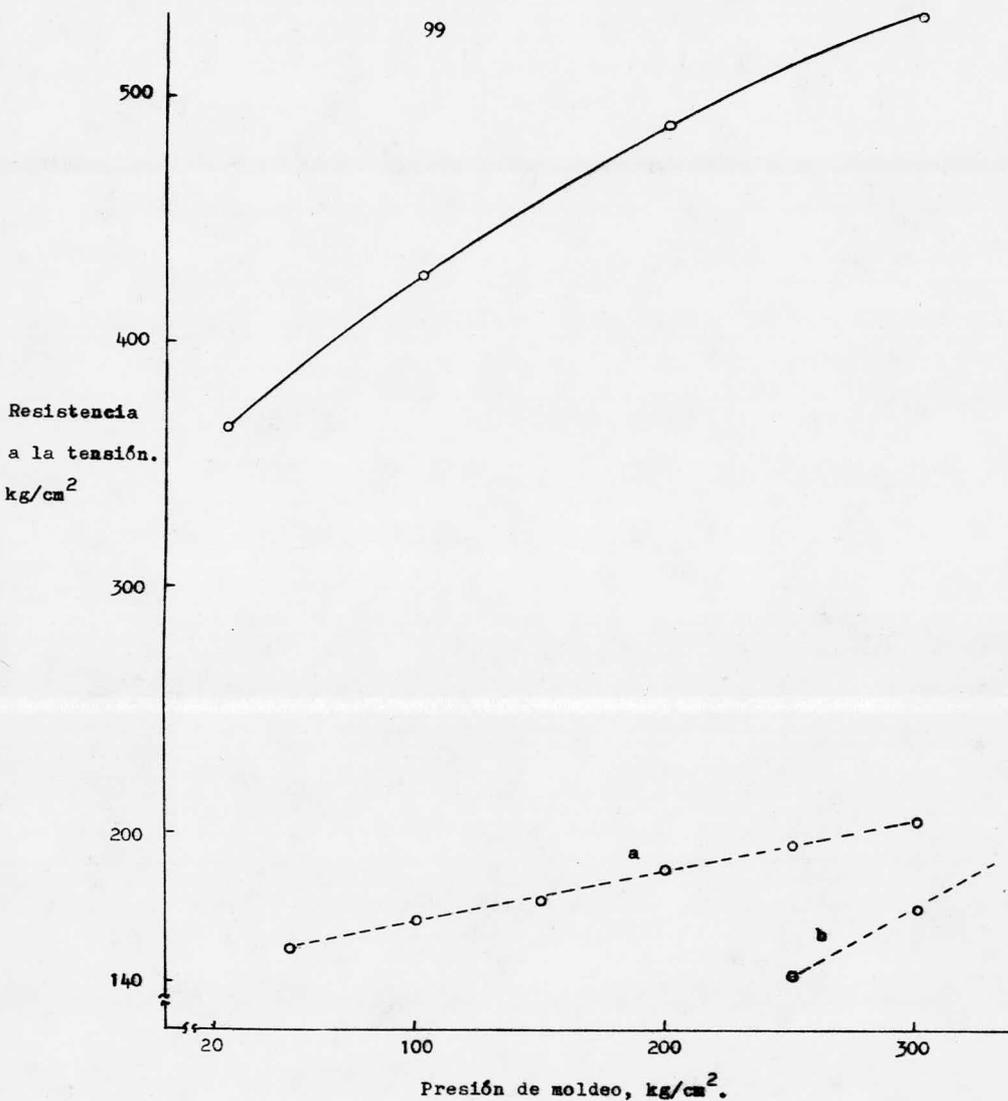


Fig. 19.- Resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo para PS-FV. Las líneas punteadas representan datos de resistencias a la tensión en función de la presión de moldeo de la referencia 3, para juntas butt, moldeadas por (a) ciclo I y (b) ciclo II.

Al moldear polietileno reforzado a 300 kg/cm^2 a una temperatura de 105°C , la resistencia disminuyó de 269 kg/cm^2 a 190 kg/cm^2 , es decir un -- 30 % con respecto al moldeado a una temperatura de 170°C y a la misma presión de 300 kg/cm^2 . No obstante, este efecto negativo no es tan drástico como el observado en el caso del poliestireno reforzado que al moldearlo a 400 kg/cm^2 y a la temperatura de 125°C produjo una resistencia a la tensión de 144 kg/cm^2 , un 70 % menos que a 300 kg/cm^2 y a 165°C . Se puede explicar este comportamiento debido a que a esta temperatura el poliestireno no humedece completamente la superficie de la fibra a pesar de la alta --- presión aplicada por su alta viscosidad, lo que provoca un pobre contacto interfacial que disminuye en forma sorprendente el esfuerzo de la junta.

Las resistencias a la tensión obtenidas de las muestras formadas por el ciclo II se compararon con la resistencia de los materiales poliméricos puros moldeados a 25 kg/cm^2 y a la misma temperatura que las muestras reforzadas. Para el polietileno se logró un incremento máximo de 113 % a 300 kg/cm^2 , tabla 8. Para poliestireno reforzado comparado con poliestireno puro dió los resultados presentados en la tabla 9.

2.- Curvas de Esfuerzo-Elongación para PE y PS reforzados.

Además de determinar la resistencia a la tensión del poliestireno y polietileno reforzados, se determinó la curva de esfuerzo-elongación para ambos materiales a cada presión de moldeo a que se formaron las muestras.

Para determinar la elongación se utilizó la ec. 21 donde:

L_0 = distancia entre mordazas, igual a 4.5 cms. para todas las muestras.

L = distancia medida a una determinada carga, cms.

Al aumentar la presión de moldeo, se incrementó la pendiente de la curva esfuerzo-elongación, para ambos tipos de muestras, ocasionando a su vez un incremento en el módulo de elasticidad. Así mismo, para una misma deformación en el material se incrementó la resistencia del mismo conforme aumentaba la presión de moldeo.

TABLA 8

Incremento de la resistencia a la tensión del polietileno reforzado (PE-FV) con respecto al polietileno puro (PE).

P, kg/cm ²	25	27	60	100	200	300
σ_T , del PE-FV, kg/cm ²	137	141	170	195	235	269
Incremento, en %.	8	12	35	55	86	113

TABLA 9

Incremento en la resistencia a la tensión del poliestireno reforzado (PS-FV) con respecto al poliestireno puro (PS).

P, kg/cm ²	27	55	100	200	300
σ_T , del PS-FV, kg/cm ²	363	-	424	484	532
Incremento, en %.	96	-	129	161	187

Para el sistema PE-FV, una vez alcanzado el punto de esfuerzo máximo -- existe una gran disminución en el mismo, pero el material sigue soportando la menor carga aplicada, es decir, existe una recuperación mecánica del material; su ruptura no es brusca e instantánea como sucede con el poliestireno reforzado.

El porcentaje de elongación a la ruptura es independiente de la presión de moldeo y resultó ser 7.1 para el polietileno reforzado y 6.6. para poliestireno reforzado. Los resultados de esfuerzo-elongación se ilustran en las tablas 10 y 11 y en las gráficas de las Figs. 20 y 21.

El comportamiento de ambos plásticos reforzados se acerca marcadamente -- al comportamiento perfectamente elástico en la primera porción de la curva -- esfuerzo-elongación, hasta un 5.5. % de elongación para polietileno reforzado y 2 % para poliestireno reforzado.

3.- Módulos de Elasticidad.

A partir de la curva de esfuerzo-elongación se determinó el módulo -- de elasticidad, tanto para polietileno como poliestireno reforzados, como -- una función de la presión de moldeo. Los resultados obtenidos se muestran -- en las tablas 12 y 13 y en las figuras 22 y 23.

Para polietileno reforzado existe un incremento en el módulo de elasticidad de un 30 % por cada 100 kg/cm^2 de presión aplicadas con respecto a -- las muestras moldeadas a 27 kg/cm^2 . Para poliestireno-fibra de vidrio el módulo de elasticidad muestra un incremento regular con respecto a la presión de moldeo, incrementándose hasta un 88 % en un rango de 275 kg/cm^2 , a partir de la presión de moldeo más baja, 27 kg/cm^2 , a la presión mayor a la que se moldearon las muestras, que fue de 300 kg/cm^2 .

C.- Comparación de los resultados experimentales.

La comparación de los resultados experimentales obtenidos de las muestras reforzadas, se establece tanto con los resultados obtenidos para los materia-

TABLA 10

Datos de esfuerzo-elongación para PE-FV a diferentes presiones de moldeo.

Presión de moldeo, kg/cm ²									
27		60		100		200		300	
σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ
29	0.015	42	0.015	45	0.015	52	0.015	64	0.015
84	0.040	92	0.040	110	0.040	123	0.040	159	0.040
115	0.056	139	0.056	156	0.056	191	0.056	225	0.056
34	0.087	45	0.087	85	0.087	108	0.087	132	0.087

TABLA 11

Datos de esfuerzo-elongación para PS-FV moldeado a diferentes presiones.

Presión de moldeo, kg/cm ²							
27		100		200		300	
σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ
73	0.013	99	0.013	116	0.013	159	0.013
-	0.035	221	0.035	252	0.035	353	0.035
320	0.054	358	0.054	436	0.054	473	0.054
363	0.066	424	0.066	484	0.066	532	0.066

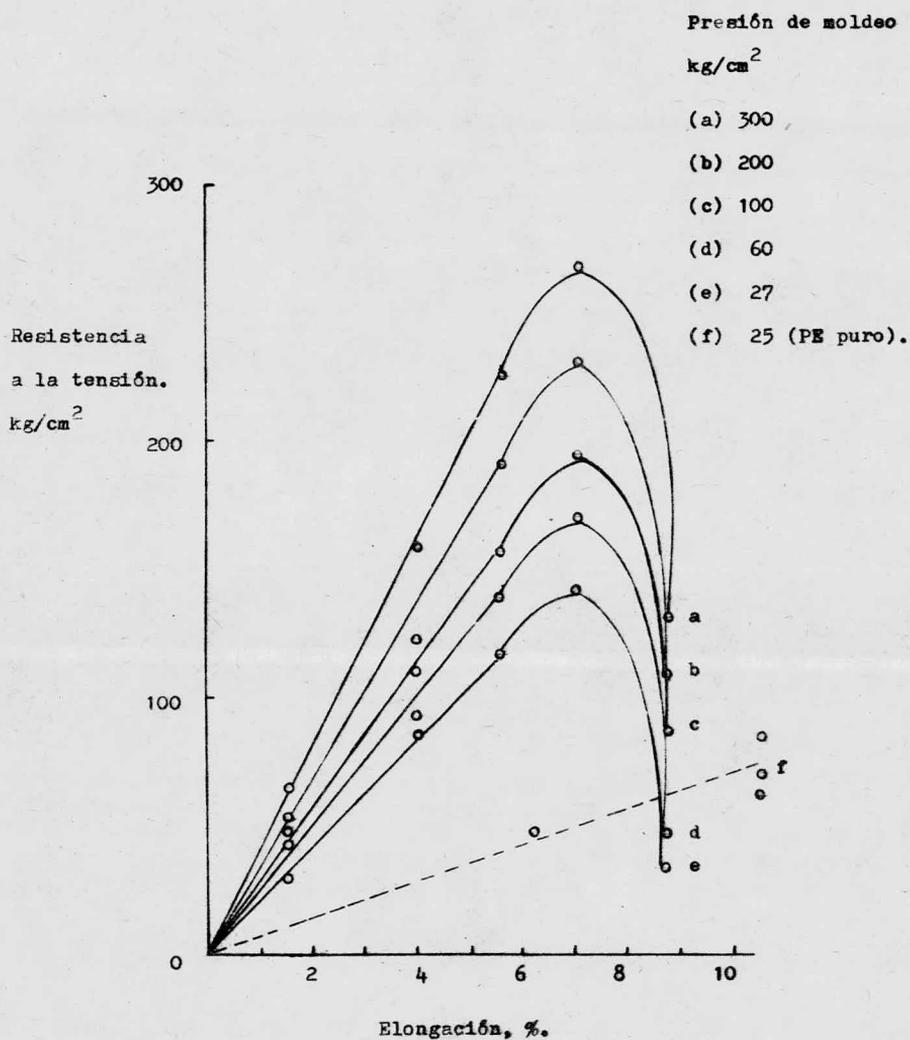


Fig. 20.- Curvas de esfuerzo-elongación para polietileno-fibra de vidrio a diferentes presiones de moldeo. -

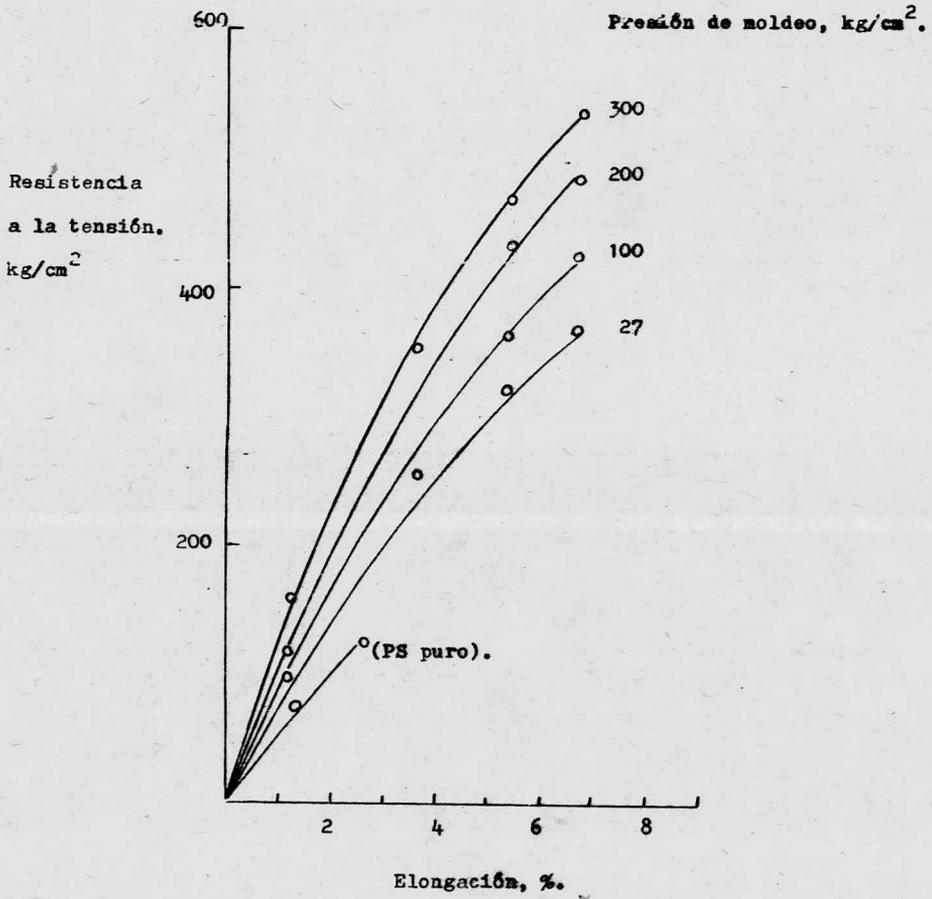


Fig. 21.- Curvas de esfuerzo-elongación para poliestireno fibra de vidrio a diferentes presiones de moldeo.

TABLA 12

Módulos de elasticidad (E) para polietileno reforzado
en función de la presión de moldeo (P).

P, kg/cm^2	27	60	100	200	300
E, $\text{kg/cm}^2 \times 10^{-3}$	2.07	2.47	2.82	3.45	4.07
Incremento, en %	-	19	36	66	96

TABLA 13

Módulos de elasticidad para poliestireno reforzado
en función de la presión de moldeo (P).

P, kg/cm^2	27	100	200	300
E, $\text{kg/cm}^2 \times 10^{-4}$	0.72	0.90	1.20	1.36
Incremento, en %	-	25	66	88

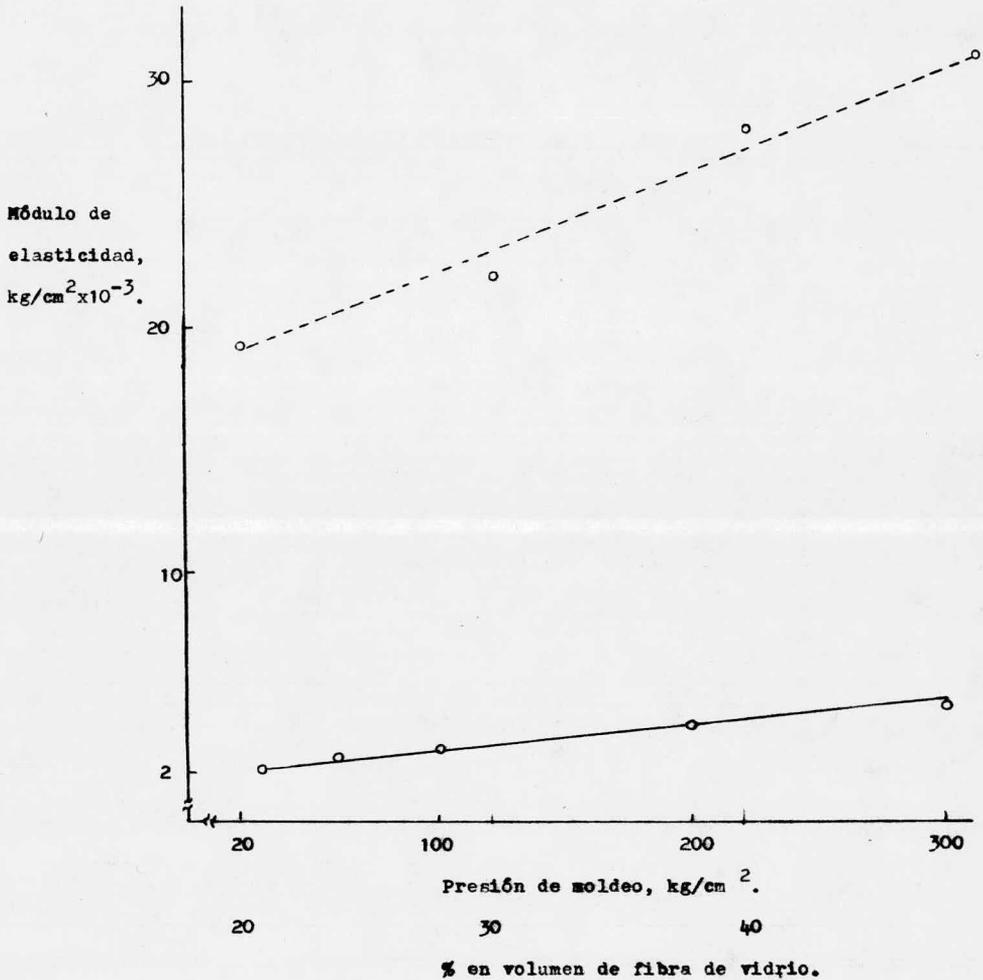


Fig. 22.- Módulo de elasticidad para PE-FV en función de la presión de moldeo. La línea punteada representa los datos de módulos de elasticidad para PE de alta densidad en función del % de fibra de vidrio utilizada como refuerzo.

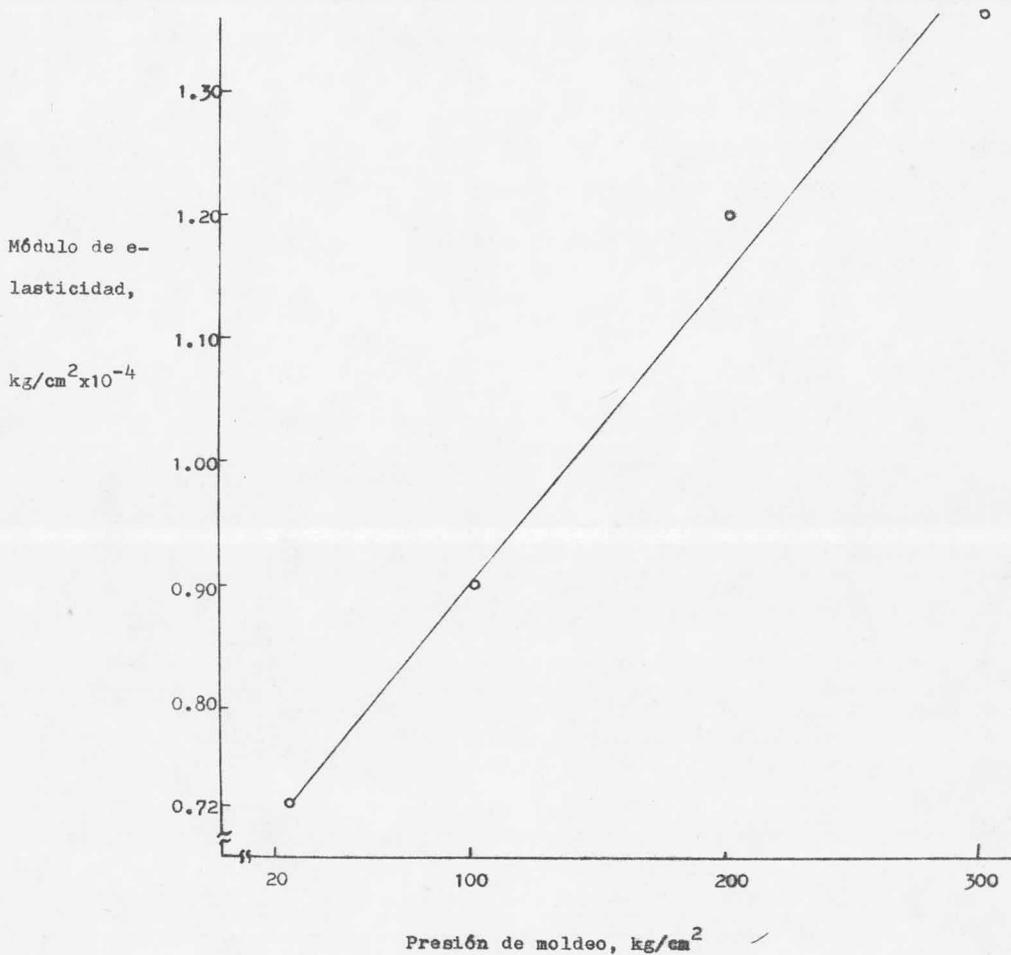


Fig. 23.- Módulo de elasticidad para PS-FV en función de la presión de moldeo.

les poliméricos puros, como con datos de propiedades mecánicas que se reportan para muestras reforzadas con fibra de vidrio.

1.- Polietileno reforzado.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo sobre polietileno de baja densidad reforzado con 20 % de fibra de vidrio, son comparados con los reportados por Blumentritt, T. Vu y L. Cooper²⁶, para polietileno de alta densidad en función del % en volumen de fibra de vidrio utilizada como refuerzo. En general, las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, módulo de elasticidad muestran incrementos con el aumento de la concentración de fibra de vidrio (como sucede con el incremento de la presión de moldeo), en cambio el porcentaje de elongación disminuye con el aumento del refuerzo. Del mismo modo se demostró que una adhesión limitada entre las fibras y la matriz dan como resultado un compuesto de bajas propiedades mecánicas (como sucede al disminuir la temperatura). El arreglo del refuerzo fue en forma unidireccional con respecto a la tensión aplicada. Estos datos se encuentran en la tabla 14.

Para poder establecer una comparación de los datos reportados en la referencia citada obtenidos mediante un refuerzo de fibra de vidrio en forma unidireccional en el que se aprovecha el 100 % del refuerzo, se establece que para refuerzo multidireccional únicamente se aprovecha el 20 % del refuerzo.¹³ Por lo que los datos de la tabla 14 se transforman en los mostrados en la tabla 15. La tabla 16 presenta los resultados obtenidos en esta investigación.

De la comparación anterior se desprende que:

- 1.- Puede obtenerse el mismo mejoramiento de propiedades mecánicas en el polietileno reforzado sin aumentar la concentración de refuerzo, únicamente aumentando la presión de moldeo.
- 2.- La resistencia a la tensión se incrementó un 46 % con el aumento del % en volumen de refuerzo y un 100 % con el aumento en la presión de moldeo, (dentro de los rangos de % de refuerzo y presión

TABLA 14

Propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio en forma unidireccional.²⁶

Porcentaje de fibra de vidrio. % en vol.	Densidad específica. Sp. gr.	Resistencia a la tensión. kg/cm ²	Módulo de tensión. kg/cm ² x10 ⁻⁴	Porcentaje de elongación. %
-	0.95	229	1.09	13
20	1.27	1458	9.60	1.91
30	1.42	1592	11.0	1.92
40	1.58	1677	14.4	1.30
50	1.74	1458	15.6	1.21

TABLA 15

Propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio en forma multidireccional.

Porcentaje de fibra de vidrio. % en vol.	Densidad específica. Sp. gr.	Resistencia a la tensión. kg/cm ²	Módulo de elasticidad kg/cm ² x10 ⁻⁴	Porcentaje de elongación. %
-	0.95	229	1.09	13
20	1.27	291	1.92	1.91
30	1.42	318	2.20	1.92
40	1.58	335	2.8	1.30
50	1.74	291	3.1	1.21

TABLA 16

Propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad reforzado con fibra de vidrio en forma multidireccional.

	Presión de moldeo. kg/cm^2	Resistencia a la tensión. kg/cm^2	Módulo de tensión. $\text{kg/cm}^2 \times 10^{-3}$	Porcentaje de elongación. %
Sin refuerzo.	25	126	0.4	90
Con refuerzo.	27	141	1.3	11.5
	60	170	1.5	11.5
	100	195	1.7	11.5
	200	235	2.1	11.5
	300	269	2.5	11.5

TABLA 17

Resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo para poliestireno reforzado.

Presión de moldeo. kg/cm^2	Resistencia a la tensión. kg/cm^2	
	Ciclo I	Ciclo II
50	151	-
100	164	-
150	173	-
200	183	-
250	193	141
300	204	169
500	221	246
750	195	286
1250	-	281

de moldeo investigado). Existe mayor incremento en esta propiedad con la presión de moldeo.

3.- De manera semejante, el módulo de tensión se incrementa en mayor proporción con la presión de moldeo (500 %) que con el aumento en la cantidad de refuerzo (200 %).

4.- El polietileno de baja densidad, reforzado con fibra de vidrio, moldeado a 300 kg/cm^2 alcanza un esfuerzo superior al polietileno puro de alta densidad.

La comparación anterior es estrictamente válida para la resistencia a la tensión, sin embargo la comparación de módulos y elongación solamente debe tomarse como signo de una tendencia.

2.- Poliestireno reforzado.

Los resultados obtenidos para poliestireno reforzado con colchoneta de fibra de vidrio, se comparan para estudiar la tendencia con los reportados por Vera Graziano³ para juntas "butt", moldeadas mediante los ciclos I y II explicados anteriormente; éstos últimos son los presentados en la tabla 17.

Los datos obtenidos en este trabajo de investigación para poliestireno reforzado moldeado mediante el ciclo II, se ilustran en la tabla 18. En la investigación que sirve de marco de comparación se logró un incremento del 100 % en la resistencia a la tensión para las muestras moldeadas por medio del ciclo II (entre 250 y 1250 kg/cm^2). En este trabajo el incremento logrado fue del 46 % en la resistencia a la tensión obtenido a la presión de 300 kg/cm^2 ; esto demuestra la alta funcionalidad de esta técnica de moldeo.

Las diferencias en los valores de la resistencia a la tensión en función de la presión de moldeo que se desprende de la observación de los datos comparados, dependen del tipo diferente de muestras utilizadas, las cuales difieren tanto en geometría como en arreglo del refuerzo y matriz.

TABLA 18

Resistencias a la tensión para poliestireno reforzado en función de la presión de moldeo, obtenidos en esta investigación.

Presión de moldeo. kg/cm ²	Resistencia a la tensión. kg/cm ²
27	363
55	390
100	424
150	458
200	484
250	512
300	532

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

A.- Conclusiones.

Como resultado de la discusión de los datos sobre las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, esfuerzo-alargamiento) de las muestras de polietileno de baja densidad y de poliestireno reforzados con 20 % en peso de colchoneta de fibra de vidrio, moldeadas a diferentes presiones (de 25 a 300 kg/cm^2), se llegó a las siguientes conclusiones:

- 1.- Mediante la técnica de moldeo se logró eliminar los cambios de volumen en el polímero se se favoreció el contacto interfacial entre polímero y la fibra.
- 2.- La resistencia a la tensión se incrementa con la presión de moldeo, alcanzando un máximo de 113 % para polietileno de baja densidad reforzado, moldeado a 300 kg/cm^2 con respecto al polietileno sin refuerzo, y de un 187 % para el poliestireno reforzado moldeado a 300 kg/cm^2 con respecto al polímero. Ambos materiales aumentan su resistencia a la tensión con la presión de moldeo.
- 3.- Para polietileno de baja densidad reforzado, el módulo de elasticidad se incrementó con la presión de moldeo hasta un máximo de 990 % con respecto a las muestras de polietileno puro. De lo anterior se desprende que al reforzar el polietileno aumenta considerablemente su tenacidad. El poliestireno reforzado únicamente muestra incrementos en el módulo de elasticidad con respecto al polímero cuando es moldeado a una presión superior a los 250 kg/cm^2 , alcanzándose un incremento del 94 % para el poliestireno reforzado moldeado a 300 kg/cm^2 . En otras palabras la rigidez del poliestireno cuando es reforzado únicamente se ve afectada en forma altamente sensible cuando se moldea a altas presiones.

- 4.- El porcentaje de elongación a la fractura para las muestras de polietileno reforzado disminuye con respecto a los materiales puros. Esta disminución va del 90 % para el polietileno puro a 7.1 % para el reforzado. Por el contrario, el porcentaje de elongación del poliestireno aumenta de 2.6 % para el material puro a 6.6 para el reforzado, lo cual significa que se disminuye drásticamente la rigidez del poliestireno puro mejorando su comportamiento elástico. La elongación en los polímeros reforzados no aumenta al aumentar la presión, lo que se demostró es que a una misma deformación del material se incrementó la resistencia del mismo conforme aumentaba la presión de moldeo.
- 5.- Para el material cristalino (polietileno) reforzado, la técnica tiene un efecto preponderante en el mejoramiento de la rigidez del material (módulo de elasticidad) y para el material amorfo (poliestireno) mejora ampliamente su resistencia (a la tensión, aumento del porcentaje de elongación a la fractura); en vista de lo cual puede decirse que la presión produce excelentes resultados en las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos termoplásticos reforzados con fibra de vidrio.
- 6.- Se pueden incrementar las propiedades mecánicas de los plásticos reforzados únicamente con las variables de proceso, en este caso, con la presión de moldeo, sin aumentar el porcentaje de refuerzo, obteniéndose incrementos cuantitativamente semejantes en resistencia a la tensión y módulos de elasticidad. Más específicamente se encontró que la resistencia a la tensión se incrementa en mayor proporción con la presión de moldeo, en cambio, el módulo de elasticidad recibe un aumento mayor con el aumento en la concentración del refuerzo.
- 7.- La presión aplicada a materiales reforzados y juntas adhesivas, fuerza un contacto interfacial más amplio mejorando el comportamiento mecánico de los mismos.

B.- Recomendaciones.

Habiéndose comprobado la funcionalidad del método de moldeo (tratado en este trabajo como ciclo II), para investigaciones posteriores que se realicen en el campo de termoplásticos reforzados, sería muy conveniente que al mismo tiempo que se obtienen sus propiedades mecánicas en función de la presión de moldeo, se obtengan también en función del aumento en la concentración del refuerzo. Esto evitaría comparaciones con datos disponibles en la literatura, que resultan de sistemas poliméricos reforzados que varían en condiciones de procesamiento, procedimientos de prueba y hasta en las especificaciones de las materias primas utilizadas. Es decir, debe investigarse los materiales de que se dispone nacionalmente.

Esta nueva técnica abre un amplio campo de investigación de las propiedades mecánicas de termoplásticos reforzados en función de la presión de moldeo, sobre todo de aquéllos que ya se usan reforzados industrialmente como propileno, policarbonatos, poliamidas, nylons, etc. y de los cuales se dispone de propiedades mecánicas en función del por ciento de fibra de vidrio. Esta investigación a realizar debe abarcar evaluaciones económicas de los procesos de elaboración de los diferentes termoplásticos reforzados para ver su conveniencia de trasladarlos a un nivel práctico.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- N. A. de Bruyne, R. Houwink y G. Salomon, ADHESION AND ADHESIVES, Elsevier Publishing Co., New York, N. Y., 1965.
- 2.- J. J. Bikerman, THE SCIENCE OF ADHESIVE JOINT, Academic Press, -- New York, N. Y., 1968.
- 3.- R. Vera Graziano, THE EFFECTS OF HIGH CONTACT PRESSURES AND TEMPERATURES ON THE ADHESION OF AMORPHOUS POLYSTYRENE TO BOROSILICATE GLASS, Tesis M. en C., Case Western Reserve University, 1972.
- 4.- Mohr J. G., S. S. Oleasky, G. G. Shook, L. S. Meyer., SPI HANDBOOK OF TECHNOLOGY AND ENGINEERING OF REINFORCED PLASTICS/COMPOSITES, - Van Nostrand Reinhold Co., New York, N. Y., 1973.
- 5.- V. Rivera Moras, DISEÑO DE EQUIPO EXPERIMENTAL PARA EL MEJORAMIENTO DE MOLDEO DE PLASTICOS REFORZADOS, Tesis Profesional, Fac. Quím. UNAM, 1975.
- 6.- T. R. Morton, Fiber-Glass-Reinforced Plastics for Corrosion Control. Part 2, Chem. Eng. Jan. 21, 140(1974).
- 7.- G. Lubin, HANDBOOK OF FIBERGLASS AND ADVANCED PLASTICS COMPOSITES, - Van Nostrand Reinhold Co., New York, N. Y., 1969.
- 8.- J. Chávez Pérez, EJEMPLO DE APLICACION DE LOS PLASTICOS REFORZADOS - EN INGENIERIA QUIMICA, Tesis IPN, 1967.
- 9.- J. H. Fubois, F. W. John, PLASTICS, Reinhold Publishing Co., New -- York, N. Y., 1967.
- 10.- Folleto de Vitro-Fibras, S. A. "Hilos de vitrofibra. Para refuerzo - de materiales de Ingeniería." 1974.
- 11.- "Reinforced Plastics. Super Strength Reinforcements". Plastics, Marzo 1968, págs. 291 - ss.

- 12.- J. H. Mallinson, CHEMICAL PLANT DESIGN WITH REINFORCED PLASTICS, -
Mc. Graw-Hill Book Co., New York, N. Y., 1969.
- 13.- Dr. Ing. K. Oberbach, "Compuestos Termoplásticos. Sus propiedades
y Aplicaciones", Plasti-Noticias, Marzo 1, 1974, págs. 10 -ss.
- 14.- "Reinforced Thermoplastics". Plastics, March 1968, págs. 292 -ss.
- 15.- G. J. Briseño, CARACTERISTICAS Y PARAMETROS PARA APLICACIONES IN-
DUSTRIALES DEL PLASTICO REFORZADO CON FIBRA DE VIDRIO, Tesis, Fac.
Quím. UNAM, 1970.
- 16.- "New glass-fortified resins buf up plastics' arsenal". Chem. Eng.,
April 8, 74(1968).
- 17.- L. D. Saloma Robles, DISEÑO DE EQUIPO PARA LA INDUSTRIA EN POLIES-
TER REFORZADO CON FIBRA DE VIDRIO, Tesis Fac. Quím., UNAM, 1969.
- 18.- N. M. Bikales, ADHESION AND BONDING, Wiley-Interscience, New York,
N.Y., 1971.
- 19.- M. Berthier Villaseñor, DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES DE POLIE-
TILENO, Tesis Fac. Quím., UNAM, 1971.
- 20.- R. Soto Cesaretti, RETICULACION DE POLIETILENO, Tesis Fac. Quím., -
UNAM, 1971.
- 21.- T. O. J. Kresser, POLYETHYLENE, Reinhold Pub. Co., New York, N.Y. -
1957.
- 22.- F. W. Billmeyer, Jr., TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE, John Wiley and -
Sons, Inc., New York, N.Y., 1971.
- 23.- A. Quach y R. Simha, "Pressure-Volume-Temperature Properties and --
Transitions of Amorphous Polymers: Polystyrene and Poly(orthomethyl
styrene). J. Appl. Phys. 42(12), 4592(1971).
- 24.- TECHNICAL DATA ON PLASTICS, Manufacturing Chemists' Association, Inc.
1957.

- 25.- H. V. Boening, POLYOLEFINS: STRUCTURE AND PROPERTIES, Elsevier Publishing Co., New York, N.Y., 1966.
- 26.- B. F. Blumentritt, B. T. Vu, S. L. Cooper, "The mechanical properties of oriented discontinuous fiber-reinforced thermoplastics. 1.- Unidirectional fiber orientation". Polymer Eng. and Sci. 14(9), 633 (1974).
- 27.- J. Brandrup, E. H. Immergut, POLYMER HANDBOOK, Wiley-Interscience - Pub., New York, N. Y., 1975.
- 28.- R. H. Boundy, R. F. Boyer, STYRENE, ITS POLYMERS, COPOLYMERS AND DERIVATIVES, Part II y III, Hafner Publishing Co., Darien, Conn., 1970.
- 29.- M. N. Riddell, J. L. O'toole, "Engineering properties of glass reinforced thermoplastics". 23rd. Annual Technical Conference, 1968. -- Reinforced Plastics/Composites Division. The society of the Plastics Industry, Inc.
- 30.- L. E. Nielsen, MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS, Reinhold Publishing Co., New York, N. Y., 1967.
- 31.- E. H. Andrews, L. Bevan, G. Levy, J. Willis. "Solvent Stress Cracking and Crazing in Polymeric Glasses." Parts I and II. Faculty of Engineering Queen Mary College. University of London.