

81a

2.5.94



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DE VARIABLES DE
FORMULACION EN EL DESARROLLO
DE ADHESIVOS TERMOFIJOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
SILVIA NEYDAR VAZQUEZ

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1994



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.



JURADO ASIGNADO

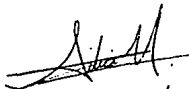
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

PRESIDENTE	Prof. JESUS GRACIA FADRIQUE
VOCAL	Prof. OCTAVIO MANERO BRITC
SECRETARIO	Prof. AMANDO PADILLA RAMIREZ
1er. SUPLENTE	Prof. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
2do. SUPLENTE	Prof. MANUEL ALFREDO HIDALGO ANGUIANO

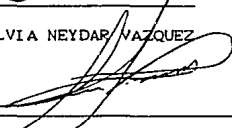
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DEPARTAMENTO DE POLIMEROS
U.N.A.M.

SUSTENTANTE:


SILVIA NEYDAR VAZQUEZ

ASESOR DEL TEMA:


M. en C. AMANDO PADILLA RAMIREZ

A mis padres,

por su paciente espera para celebrar la culminación de una etapa más de mi vida.

A mis hermanas,

Nadía, Rosa María, Alicia y Juanita.

A los pequeños que le dieron más luz a nuestro hogar,

Gaby y Sergio.

A tí YOLA por tu apoyo incondicional a lo largo de toda la carrera

pero más que eso por brindarme tu amistad.

**MI agradecimiento al Instituto de Investigaciones en
Materiales (IIM), por las facilidades brindadas para
la realización del presente trabajo y en especial al-**

M. en C. AMANDO PADILLA RAMIREZ

por su valiosa colaboración.

MI AGRADECIMIENTO A:

I.Q. RAYMUNDO SUAREZ VIVAS (qepd)

Determinación de pesos moleculares por GPC

•

I.Q. FILIBERTO RIVERA TORRES

Determinación de ángulos de contacto

MI AGRADECIMIENTO A LOS PROFESORES:

I.Q. RICARDO PEREZ CAMACHO

I.Q. MARIO LUIS CHIN AUYON

por sus valiosos consejos que constituyeron un gran estímulo para seguir adelante.

ANALISIS DE VARIABLES DE FORMULACION EN EL DESARROLLO DE ADHESIVOS
TERMOFIJOS

I N D I C E

		Página
CAPITULO I.	INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
CAPITULO II.	BASES TEORICAS	3
	Adhesivos y Adherencia	3
	El proceso de Adhesión	5
	Teorías de la Adhesión	8
	Trabajo de Adhesión	11
	Clasificaciones de Adhesivos	17
	Juntas Adhesivas	28
	Ensayos de Adhesivos	31
CAPITULO III.	PARTE EXPERIMENTAL	34
	Diseño experimental	34
	Materiales empleados	37
	Preparación de muestras	40
	Métodos de prueba	42
CAPITULO IV.	TRATAMIENTO Y DISCUSION DE RESULTADOS	46
	Presentación de resultados	46
CAPITULO V.	CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS	76

CAPITULO VI.	BIBLIOGRAFIA	80
CAPITULO VII.	APENDICES	83
	Apéndice A	83
	Apéndice B	93
	Apéndice C	100

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Existen actualmente muchos y muy variados tipos de adhesivos disponibles en el mercado con características apropiadas para satisfacer las necesidades de muchas industrias. Haciendo referencia específicamente a la Industria Automotriz, en la que hoy en día se utilizan diversos materiales, tales como: PRFV (Plástico Reforzado con Fibra de Vidrio), RTM (Resin Transfer Molding) y SMC (Sheet Molding Compound) entre otros; ha sido necesario desarrollar adhesivos que tengan la capacidad de unir (pegar) elementos elaborados o fabricados con estos materiales a fin de poder conformar las piezas finales tales como: cofres, puertas, salpicaderas, etc.

Dado que las empresas dedicadas al área de los adhesivos se han preocupado por satisfacer las necesidades de la Industria Automotriz, se han desarrollado adhesivos a base de resinas epóxicas y poliuretanos principalmente, los cuales, si bien es

PRFV Laminado a base de resina poliéster y fibra de vidrio, obtenido por moldeo manual o aspersión.

RTM Laminado a base de colchonetas de fibra de vidrio y resina poliéster, obtenido mediante un proceso de inyección. Las resinas inyectadas son de menor viscosidad que las empleadas en PRFV y por ende difieren en características de superficie.

SMC Mezcla de resinas poliéster especiales, cargas inorgánicas, catalizadores, desmoldantes, fibras de refuerzo, aditivos especiales, agentes espesantes y pigmentos. Puede ser moldeado por compresión, inyección y transferencia.

cierto, han resuelto en parte las necesidades mencionadas, aún poseen desventajas tales como las siguientes: su alto costo, altas temperaturas para lograr el curado en un tiempo corto, etc.

Ante este panorama, surge la opción de desarrollar adhesivos que a un bajo costo sean capaces de cumplir con los requerimientos automotrices; debido a ello se ha pensado en la posibilidad de estudiar los adhesivos a base de resinas poliéster para tratar de dar solución a las necesidades mencionadas.

El objetivo principal de la realización de éste trabajo es estudiar el efecto de las variables de formulación de un adhesivo termofijo, a base de resina poliéster, sobre:

- a) Propiedades Reológicas, mediante la determinación experimental de viscosidad e índice tixotrópico de diferentes formulaciones.
- b) Propiedades Cinéticas, tales como: tiempo de gelado, tiempo de curado y temperatura exotérmica.
- c) Propiedades Mecánicas, mediante la realización de pruebas de adhesión sobre diferentes sustratos.

CAPITULO II

BASES TEORICAS

ADHESIVOS Y ADHERENCIA.

Los adhesivos han sido definidos" por la American Society for Testing and Materials (ASTM) como "una sustancia capaz de mantener unidos a materiales por unión superficial".

Los adhesivos comerciales son mezclas más o menos complejas de polímeros (o monómeros polimerizables) con otros aditivos, como antioxidantes, estabilizantes, plastificantes, etc.; con o sin disolventes.

Los adhesivos se usan en menor proporción que los plásticos, pero su campo de aplicación es más amplio.

En el pasado la mayor parte de los adhesivos tenían aplicaciones domésticas pues sólo podían soportar cargas mecánicas muy pequeñas, pero hoy en día se utilizan también formando parte de estructuras sometidas a grandes esfuerzos; por ejemplo, en los aviones modernos, los adhesivos han reemplazado a los remaches en muchas uniones.

Adicionalmente, los adhesivos actuales permiten mejorar o combinar las propiedades de algunos materiales (aglomerados de

madera, laminados de diferentes materiales, etc.).

Las industrias que consumen mayores cantidades de adhesivos son las de madera, papeles, embalajes, construcción y textiles. Otras industrias que también consumen adhesivos, aunque en menor proporción son las de encuadernación, abrasivos, aeronáutica, componentes eléctricos y electrónicos, y calzado. En aplicaciones domésticas también se utilizan cantidades importantes de adhesivos.

Realmente se podrían encontrar ejemplos de utilización en casi todos los campos de las técnicas más avanzadas, incluyendo la cirugía (debido al desarrollo de materiales biocompatibles).

La elaboración y formulación de adhesivos se sigue haciendo de forma más o menos empírica, debido en gran parte a que no se conocen bien las leyes que rigen la adhesión y que juegan un papel importante, no solamente en el caso de los adhesivos, sino también en el de las pinturas, barnices y polímeros cargados o reforzados. Sin embargo, el desarrollo de la ciencia ha permitido la obtención de polímeros especialmente sintetizados para su uso como adhesivos.

La adherencia por su parte posee varios significados⁽²⁾:

a) En *FISICOQUÍMICA* se llama adherencia a la fuerza de atracción entre dos superficies. La segunda fase puede estar constituida

por partículas individuales, moléculas, gotitas o polvo, o bien por una película continua que puede ser un líquido o un sólido. La adherencia conduce a la sorción; si es sobre una superficie se trata de adsorción, si lo es dentro de una capa superficial se trata de absorción.

b) En la *TECNOLOGIA DE LOS ADHESIVOS*, se llama adherencia únicamente a la interacción entre una superficie sólida y una segunda fase sólida o líquida. El proceso técnico que supone producir adherencia entre dos sólidos se llama unión adhesiva.

EL PROCESO DE ADHESION.

La adhesión³⁾ puede definirse como la fuerza que mantiene unidas a las moléculas de distintos materiales mientras que la cohesión es la fuerza que atrae a las moléculas de un mismo material.

El requisito fundamental para la adhesión es un contacto íntimo entre átomos o moléculas. En una gota de agua, las moléculas se atraen mutuamente de tal forma que las moléculas de la superficie están sujetas a fuerzas que tiran de ellas hacia adentro, siendo ése el origen de la tensión superficial.

Si se deposita una gota de agua en una superficie sólida, sin que esta última se humedezca, eso indicará que las moléculas de

agua tienen mayor atracción, unas por otras, que la que existe entre ellas y los átomos o las moléculas de la superficie sobre la que reposa el agua. Por otra parte, si la atracción entre las moléculas de agua y las otras moléculas o los átomos, es mayor que la que tienen las moléculas de agua entre si, el agua humedece la superficie y forma una delgada película sobre ella.

La función de un adhesivo consiste en humectar completamente dos superficies que deban adherirse, excluyendo el aire y los espacios vacíos que quedarían normalmente entre ellas. Si el adhesivo logra hacerlo, eso demostrará que las moléculas del adhesivo tienen una gran atracción por las moléculas (o átomos) del adherente. Con el fin de romper la unión, será necesario partir el sustrato o el adhesivo mismo. Si la película adhesiva es muy delgada; pero no tanto que no sea continua, lo probable es que se rompa el sustrato mismo; aunque sea de un material muy fuerte (por ejemplo, un producto metálico). Por otra parte, si la película adhesiva es gruesa, es probable que la rotura se produzca en el adhesivo mismo.

Lo ideal es que los adhesivos puedan aplicarse en forma líquida, que sean capaces de humedecer extensamente las superficies que deban unirse, que tengan la mayor tensión superficial a fin de maximizar el trabajo de adhesión (véase la ecuación No. 12 de la página 17), y que tengan capacidad para endurecerse (o sea desarrollar la alta resistencia a los esfuerzos de corte), después de su aplicación. Las superficies que deban

recibir al adhesivo deben estar limpias. Si hay granos de polvo presentes, impedirán el humedecimiento de la superficie, o el adhesivo se unirá directamente con ellos; y al ejercer un esfuerzo de carga, la frontera con los enlaces de granos de polvo y adhesivo constituirán el eslabón más débil de la cadena, produciéndose una falla.

Un problema básico, en la tecnología de adhesivos, es conseguir una buena adhesión sin perder cohesión, lo que es aún más difícil de conseguir cuando se trata de unir materiales muy diferentes, en cuyo caso, el adhesivo requiere una formulación más compleja.

Es interesante resaltar algunos aspectos de la adhesión que han sido observados experimentalmente:

a) La proximidad de las moléculas es importante, siendo los materiales flexibles mejores adhesivos que los rígidos, ya que la flexibilidad permite que las moléculas se acerquen más.

b) La existencia de dipolos y la formación de puentes de hidrógeno contribuye a mejorar la adhesión.

c) Para mantener una buena adhesión, los parámetros de solubilidad del adhesivo y del sustrato deben ser similares.

d) El espesor de la película de adhesivo influye en el poder de

adhesión (a menor espesor, mayor fuerza adhesiva y menor cohesión) y es mejor aplicar una serie de capas de poco espesor que una película aplicada en un solo paso porque, de este modo, cada película tiene la capacidad de desarrollar fuerzas de adhesión antes de formar parte de la masa final.

TEORÍAS DE LA ADHESION.

Existen varias teorías sobre la adhesión, tales como las siguientes⁴⁴:

- a) Teoría Electroestática
- b) Teoría de la Difusión
- c) Teoría de la Adsorción

TEORIA ELECTROSTATICA.

Esta basada en el fenómeno de contacto de electrificación que ocurre al estar en contacto dos dieléctricos o bien un metal y un dieléctrico. Este fenómeno se manifiesta bajo condiciones definidas en forma de una "ruptura luminiscente" cuando se separa el adhesivo del substrato o adherente.

Esta teoría compara el sistema adhesivo-substrato con un condensador, y la doble capa eléctrica producida por el contacto entre las dos fases es comparada con las placas del condensador; de tal forma que al separar el adhesivo del sustrato, lo cual

equivale a separar las placas del condensador, se establece una diferencia de potencial cuya magnitud se incrementa con el aumento en la distancia de separación entre las dos superficies hasta un límite definido en el cual sucede la descarga (ruptura).

La doble capa eléctrica puede ser formada mediante los siguientes dos posibles mecanismos:

1) Como resultado de la adsorción y orientación de grupos polares de las moléculas del adhesivo en la superficie del sustrato, de tal forma que la orientación de moléculas del adhesivo permita la formación del llamado potencial de adsorción, el cual depende en esencia de la naturaleza y estructura de las moléculas en la capa de adsorción.

2) Debido a la transición de electrones libres moviéndose a través de la fase sólida del sustrato. Este mecanismo, ha sido empleado con cierto éxito para explicar esencialmente la adhesión de polímeros sobre metales.

TEORIA DE LA DIFUSION.

Basada prácticamente en la consideración de la estructura y flexibilidad de las cadenas poliméricas, así como en la facilidad de exhibir movimientos macrobrownianos.

Esta teoría se ha aplicado solamente a la adhesión entre polímeros, así como a la "autoadhesión" (cohesión) entre ellos, y

se reduce a considerar que la difusión de largas cadenas de moléculas o la de sus segmentos individuales dan como resultado una fuerte unión entre el substrato y el adhesivo.

TEORÍA DE LA ADSORCIÓN.

Presenta el fenómeno de la adhesión como un proceso puramente interfásial en el que se manifiesta la adsorción de segmentos de moléculas del adhesivo en la superficie del adherente, en donde la interacción de las fuerzas moleculares (fuerzas de Van der Waals, de dispersión, de hidrógeno, de London, etc.) son las responsables de la resistencia de la unión.

De acuerdo a los fundamentos de las teorías mencionadas, el caso particular de nuestro sistema Adhesivo termofijo (a base de resina poliéster)-Substrato (PRFV, RTM ó SMC), puede ser explicado mediante la Teoría de la Adsorción; debido a que ésta teoría propone que el logro de una buena adhesión requiere únicamente que exista un buen contacto intermolecular en la interfase, dado que las fuerzas secundarias que se generan (independientemente de la naturaleza química de las fases en contacto) a pequeñas distancias intermoleculares son suficientemente fuertes para lograr una buena adhesión.

Por otra parte, la teoría de la adsorción considera, además, la influencia de la reología del adhesivo (del polímero), en el sentido de que las energías de activación asociadas con los procesos de unión, determinadas experimentalmente¹³ son del orden

de 20 a 50 Kcal. las cuales corresponden con las energías de activación de flujo de los polímeros fundidos, lo que sugiere que el proceso de mojado y el de unión son semejantes.

Según lo mencionado anteriormente, podemos ver que la Teoría de la Adsorción, permite explicar los fenómenos de la adhesión (trabajo de adhesión y mojado) tanto termodinámicamente como cinéticamente.

TRABAJO DE ADHESION.

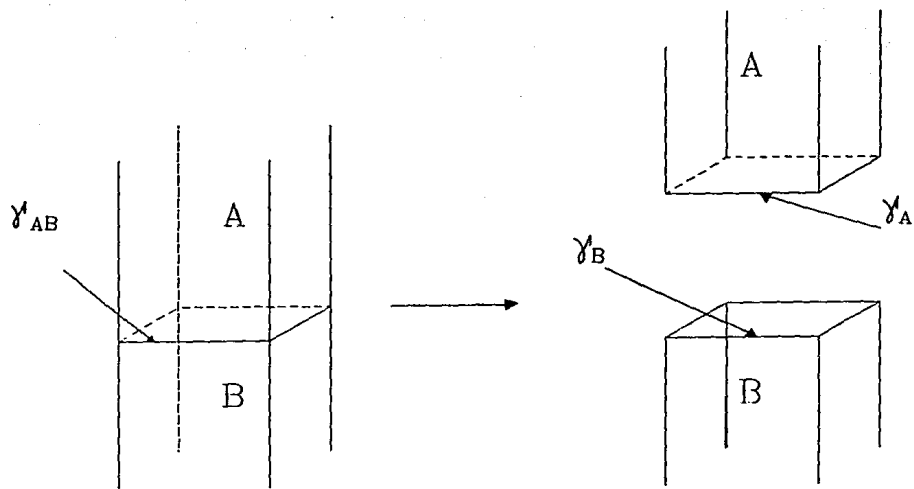
Termodinámicamente, según la Teoría de la Adsorción, el trabajo de adhesión máximo reversible por unidad de área (W_{adh}), entre dos materiales A y B está dado por la ecuación:

$$W_{adh} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1)$$

donde γ es la energía libre de superficie de A, de B y de la interfase AB respectivamente.

Físicamente, W_{adh} es el trabajo requerido para crear las superficies A y B y destruir la interfase AB (véase Figura No. 1).

Para el caso de un líquido L, en contacto con la superficie plana de un sólido S, el trabajo de adhesión puede expresarse como:



TRABAJO DE ADHESION

Figura No.1

$$W_{adh} = \gamma_s^0 + \gamma_{LV}^0 - \gamma_{SL} \quad (2)$$

donde γ_s^0 es la energía libre de superficie del sólido en el vacío, γ_{LV}^0 la energía libre de superficie o tensión superficial del líquido saturado con su vapor y γ_{SL} la energía libre de la interfase sólido-líquido.

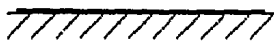
La evaluación de W_{adh} implica la determinación de γ_s^0 , γ_{LV}^0 y γ_{SL} ; y solo existen métodos para determinar directamente la energía libre de superficie del líquido, siendo prácticamente imposible medir experimentalmente las dos restantes. Sin embargo, cuando el líquido no moja por completo al sólido (véase Figura No.2), es decir, que forma ángulos mayores de cero grados con la superficie plana del sólido, es posible sustituir la ecuación de Young-Dupré:

$$\gamma_{SV}^0 = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}^0 \cos\theta \quad (3)$$

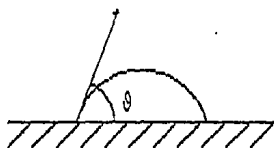
en la ecuación (2), obteniéndose:

$$W_{adh} = \gamma_s^0 - \gamma_{SV}^0 + \gamma_{LV}^0 (1 + \cos\theta) \quad (4)$$

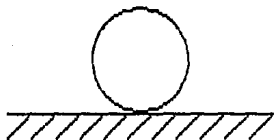
donde γ_{SV}^0 es la energía libre de superficie del sólido en contacto con el vapor saturado del líquido, y el término $\gamma_s^0 - \gamma_{SV}^0$ es una medida del decremento de la energía libre de superficie del sólido al ponerse en contacto con el vapor saturado del líquido, definiéndose como:



A) $\theta = 0^\circ$
MOJADO COMPLETO



B) $0^\circ < \theta < 180^\circ$
HUMECTACION PARCIAL



C) $\theta = 180^\circ$
NO HAY HUMECTACION

FIGURA No.2 Angulos de contacto

$$f_{sv}^0 = \gamma_s^0 - \gamma_{sv}^0 \quad (5)$$

Por otra parte, el trabajo de cohesión (W_{coh}), de un material A esta dado por:

$$W_{coh} = 2 \gamma_A \quad (6)$$

el cual corresponde al trabajo reversible necesario para separar en dos una columna de material A (véase Figura No. 3).

De acuerdo a lo anterior, el trabajo de cohesión de un líquido se encuentra definido como:

$$W_{coh} = 2 \gamma_{LV}^0 \quad (7)$$

Si se considera que por algún medio el líquido L, solidifica sobre el sólido S, de tal forma que se tenga un sistema en equilibrio de dos sólidos en contacto S_1 y S, en presencia del vapor saturado del sólido S_1 , la ecuación de Young-Dupré para este sistema será:

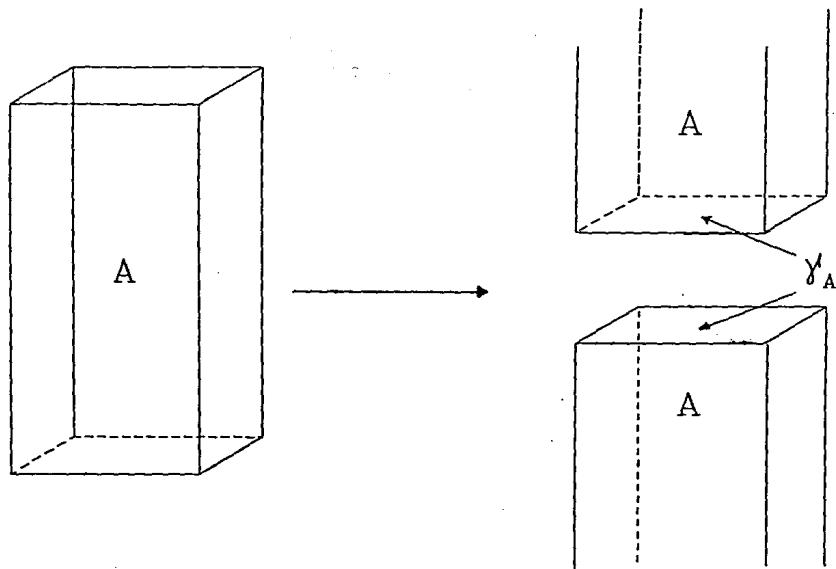
$$\gamma_{sv_1}^0 = \gamma_{ss_1} + \gamma_{sv_1}^0 \cos\theta \quad (8)$$

y el trabajo máximo de adhesión del sólido S_1 sobre el sólido S se encontrará dado por:

$$W_{adh} = \gamma_s^0 + \gamma_{sv_1}^0 - \gamma_{ss_1} \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación (8) en la ecuación (9), se obtiene que:

$$W_{adh} = f_{sv_1}^0 + \gamma_{sv_1}^0 (1 + \cos\theta) \quad (10)$$



TRABAJO DE COHESION

Figura No.3

donde:

$$fsvi^0 = \gamma s^0 - \gamma svi^0 \quad (11)$$

y representa físicamente la cantidad de vapor adsorbido por el sólido S. Sin embargo, para líquidos no volátiles como es el caso de los polímeros fundidos, $fsvi^0$, es aproximadamente igual a cero, de tal manera que la ecuación (10) queda de la siguiente forma:

$$Wadh = \gamma svi^0 (1 + \cos\theta) \quad (12)$$

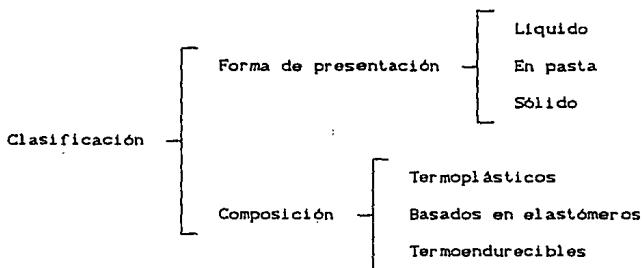
Análogamente, el trabajo de cohesión del adhesivo solidificado estará dado por:

$$Wcoh = 2 \gamma svi^0 \quad (13)$$

A partir de estas dos últimas ecuaciones, se puede estimar la resistencia teórica entre el adhesivo y el adherente, si es posible medir de alguna forma la energía libre de superficie del adhesivo solidificado.

CLASIFICACIONES DE ADHESIVOS.

Los adhesivos pueden ser clasificados en base a diferentes parámetros tales como su presentación y su composición⁽⁶⁾ de acuerdo al siguiente esquema:



De acuerdo a su tipo de presentación los adhesivos se clasifican en:

ADHESIVOS LIQUIDOS.

Los adhesivos líquidos pueden ser emulsiones acuosas, dispersiones en fase líquida o líquidos polimerizables. Las emulsiones acuosas son económicas, inflamables, pudiendo ajustarse su viscosidad por adición de agua; pero, sólo son adecuadas para sustratos lo suficientemente porosos como para que pueda eliminarse el agua. El empleo de disolventes permite establecer una gran variedad de fórmulas y pueden controlarse fácilmente por medidas de viscosidad. Las relaciones entre viscosidad y peso molecular, que están bien establecidas en la ciencia de los polímeros, permiten realizar medidas relativas de la fuerza de cohesión de los adhesivos. En la formación de uniones, los adhesivos líquidos serán útiles si se puede evaporar el disolvente; las soluciones llenan las cavidades y suavizan la

superficie del sustrato, efecto que es frecuentemente benéfico.

ADHESIVOS EN FORMA DE PASTA.

Las pastas pueden poseer un amplio margen de consistencias; las propiedades reológicas son, sin embargo, más específicas que las de las soluciones; como consecuencia, existe menos versatilidad en la formulación. Las pastas también son capaces de rellenar los poros, pero no fluyen. Pueden aplicarse con paleta o llana.

ADHESIVOS SOLIDOS.

Los adhesivos sólidos se encuentran como polvo, películas, cinta o varillas y deben pasar por una fase fluida antes del curado. Las mezclas de polvos pueden prepararse en las cantidades que se necesiten, pero es preciso realizarlas con cuidado. Las películas y las cintas suministran un adhesivo o combinación de ellos de espesor constante. Son de fácil manejo y aplicación, aunque ésta se ve limitada, a superficies de formas sencillas.

Por otra parte, de acuerdo con su tipo de componente, los adhesivos pueden clasificarse en:

ADHESIVOS TERMOPLASTICOS.

Los materiales orgánicos termoplásticos son particularmente adecuados para realizar amplias variaciones en sus componentes, cuya elección depende de factores económicos, de

fabricación y de aplicación. Tal como su nombre indica, los termoplásticos tienen poca resistencia al calor y, por consiguiente, poca resistencia a la fluencia. Esto puede constituir una ventaja, por ejemplo, en aplicaciones como sellante. Tienen una resistencia al desprendimiento entre buena y moderada, dentro de un amplio margen de temperaturas.

Habitualmente, los termoplásticos se disuelven en un solvente volátil, se aplican y se curan mediante la evaporación del solvente. Esto tiende a producir un encogimiento, y debido a las limitaciones impuestas en la unión, se producen esfuerzos de corte, que tienen un efecto debilitante.

Algunos ejemplos de adhesivos termoplásticos son los siguientes: Poliacetato de vinilo (PVAc), Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), Polietileno (PE) y polipropileno (PP), Policloruro de vinilo (PVC), Alcohol polivinílico (PVA), Polivinil butiral (PVB), Adhesivos acrílicos, Adhesivos de cianoacrilato así como Poliimidias.

ADHESIVOS A BASE DE ELASTOMEROS.

Los adhesivos base hule, basados en una variedad de elastómeros sintéticos y naturales, han sido usados extensamente en aplicaciones de laminados plásticos. Suministrados en forma solvente o látex, estos productos tienen débil aplicación a viscosidad adecuada por esparcido y son activados por la evaporación del agua o solvente.

Estos productos generalmente no son útiles para aplicaciones estructurales a menos que el elastómero esté vulcanizado térmicamente. Los adhesivos base hñle son más comúnmente formulados para generar materiales no-entrecruzados sensitivos a la presión.

Las desventajas de este tipo de producto son la baja temperatura de servicio (< 70°C) y las emisiones negativas al ambiente asociadas con un producto base solvente. Sin embargo, existen adhesivos base caucho en los cuales el caucho es mezclado con un sistema de resina termofija tal como un fenólico. Estos adhesivos mezclados pueden ser usados para aplicaciones estructurales como el policloropreno/fenólico.

Los adhesivos a base de elastómeros vulcanizados o con "enlaces cruzados" dan mejores valores para la resiliencia, presentan menos fluencia y tienen una resistencia al calor, aunque limitada, superior a los otros tipos. Por otro lado, son superiores a todos los restantes en resistencia a la flexión. El término elastómero se emplea en la industria con un significado aproximadamente semejante al de caucho.

Los compuestos elastoméricos se aplican, a veces, en solventes o como emulsiones acuosas. Se utilizan también como sólidos no curados o no vulcanizados que, a continuación, se curan en el mismo lugar en que se aplican. Esos elastómeros producen, sobre todo, uniones flexibles.

Entre los adhesivos basados en elastómeros se encuentran los siguientes: Caucho natural, copolímeros estireno-butadieno, adhesivos sensibles a la presión, y adhesivos con disolventes (adhesivos a base de SBR).

ADHESIVOS TERMOENDURECIBLES o TERMOESTABLES.

Los adhesivos termoestables tienen buena resistencia a la fluencia, alto módulo de elasticidad y mayor resistencia a la temperatura que los termoplásticos y elastómeros. Su fragilidad depende entre otras cosas de la estructura molecular del monómero; sin embargo, se pueden conseguir comportamientos mecánicos diferentes ajustando las composiciones y condiciones de curado.

Las resinas termofijas se aplican, a veces, como polímeros parcialmente curados que, al aplicárseles calor y presión, se entrelazan, formando un material rígido. Los subproductos del entrelazamiento escapan del adhesivo, lo cual tiende a provocar un encogimiento; aunque no tan intenso como en los termoplásticos.

En los termofijos, el encogimiento varía del 6 al 8% en poliéster hasta prácticamente cero en epóxicas; mientras que en el caso de los termoplásticos se ha observado un encogimiento del 14% para el poliestireno, por ejemplo.

Algunos ejemplos de este tipo de adhesivos son mencionados a continuación:

Adhesivos de resinas fenólicas

Adhesivos de resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído

Adhesivos de resinas epóxicas

Adhesivos de poliuretano

Adhesivos de silicona

Adhesivos a base de resinas poliéster

A continuación se presenta una amplia descripción de los adhesivos a base de resinas poliéster, ya que son los que nos interesan principalmente, en este trabajo. (Para una mayor información acerca de los adhesivos mencionados en la clasificación anterior, véase el Apéndice A).

Los adhesivos a base de resinas poliéster son de dos tipos: uno de ellos está basado en el polietilentereftalato, que es un adhesivo que se utiliza fundido en la fabricación de zapatos. El otro tipo es termoendurecible y utiliza poliésteres no saturados; su mayor uso es como cuerpo de relleno y en soldaduras; y encuentra gran aplicación en la reparación de carrocerías de automóviles.

En el campo de la adherencia las resinas de poliéster no han encontrado hasta ahora gran aplicación, si excluimos como aplicación no adhesiva el uso de los poliésteres insaturados en la preparación de laminados.

Las resinas de poliéster pueden dividirse en dos clases

químicas: saturadas y no saturadas. El término "resina poliéster", especialmente en un contexto de moldeado o laminación, implica por lo regular un poliéster no saturado preparado a partir de glicoles y ácidos o anhídridos dibásicos con el componente no saturado tal como anhídrido maleico como constituyente principal.

Tanto los tipos saturados, como los no saturados, pueden fabricarse por diferentes métodos, pero el más usado es la reacción directa a alta temperatura entre un ácido policarboxílico o anhídrido y un alcohol polihídrico, con preferencia en atmósfera inerte. Cuando se preparan poliésteres no saturados debe añadirse a la sustancia reaccionante otra que inhiba la polimerización etilénica, por ejemplo, hidroquinona. Con ambos tipos se usa una relación molecular tal que los números de grupos carboxilo e hidroxilo sean aproximadamente iguales. La esterificación puede catalizarse añadiendo una sustancia ácida. Si el ácido y el alcohol son difuncionales, el polímero resultante es un polímero lineal y, por lo tanto, termoplástico. Ejemplo de ello es el polietilentereftalato. Sin embargo, si el ácido o el alcohol contienen más de dos grupos funcionales, el poliéster resultante puede entrecruzarse y, por lo tanto, es potencialmente termestable; ejemplos de este tipo son los poliésteres conocidos con el nombre de gliptales (de glicerina y anhídrido ftálico) y los poliésteres no saturados.

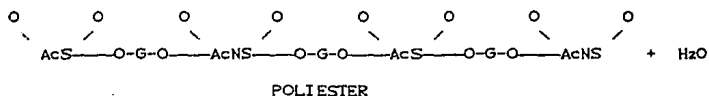
Los poliésteres saturados pueden convertirse en materiales infusibles e insolubles de varias formas. Las resinas que

contienen grupos hidroxilo y carboxilo libres aproximadamente en la misma relación (gliptales) pueden curarse simplemente por aplicación de calor, entrecruzándose el polímero líquido de bajo peso molecular, para formar un polímero sólido de alto peso molecular por continuación de la reacción de condensación. Si la resina contiene un exceso relativamente grande de grupos carboxilo o hidroxilo libres es necesaria la adición de un agente de entrecruzamiento para curarla.

Por su parte , las resinas de poliéster no saturado se suministran normalmente como mezclas de dos compuestos no saturados, un poliéster y el monómero no saturado; y éstos curan por copolimerización en presencia de un catalizador peróxido orgánico a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Para el curado a temperatura ambiente es necesario un acelerador (el "promotor"), además del catalizador peróxido (el "iniciador").

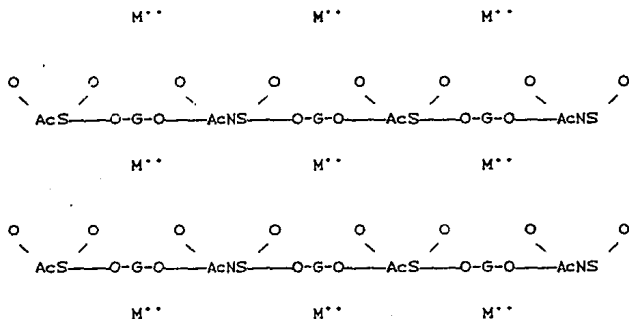
En el caso que nos ocupa, los polímeros se obtienen al hacer reaccionar, con temperatura, un ácido dibásico, un glicol o alcohol polifuncional y un ácido dibásico no saturado, es decir, que su molécula contiene átomos de Carbono con dobles ligaduras. Como ejemplo de la reacción anterior tenemos⁽⁷⁾:

Glicol	HO-G-OH
Acido dibásico saturado	HOO-AcS-OOH
Acido dibásico NO saturado	HOO-AcNS-OOH



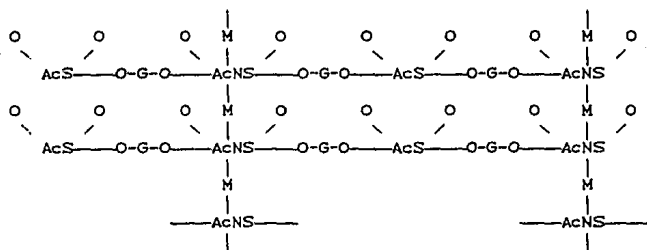
El compuesto así obtenido se hace reaccionar posteriormente con un "agente de enlace reticular", es decir, un monómero que contenga dobles ligaduras. El producto empleado con mayor frecuencia es el monómero de estireno. En este tipo de reacción, conocida como "curado", el proceso es el siguiente:

1. Representación de la SOLUCION DE POLIESTER ANTES DEL CURADO.



M^{**} representa al monómero

2. REACCION DE CURADO.



Entre los adhesivos más modernos de utilización industrial se encuentran los anaerobios, que tienen aplicaciones específicas en pequeña escala. Son monómeros polimerizables por un mecanismo de radicales libres. El oxígeno del aire inhibe la polimerización, convirtiendo el radical libre que reacciona con el monómero para incrementar la cadena molecular, en un radical peróxido. Cuando las superficies recubiertas con el adhesivo se ponen en contacto y se presionan, se elimina el aire y se favorece la polimerización. El principal empleo de estos adhesivos es como sello entre componentes tales como tornillos y tuercas. Su temperatura máxima de utilización es de 130°C.

JUNTAS ADHESIVAS.

Como parte fundamental del diseño de estructuras o piezas ensambladas las juntas adhesivas resultan de vital importancia. Las cualidades que se exigen a un buen diseño de unión son las siguientes⁽⁴⁾:

- 1) Asegurar una distribución uniforme de los esfuerzos en toda el área de contacto.
- 2) Reducir al mínimo las concentraciones de esfuerzos sobre los extremos de la línea de adhesivo.

Los tipos básicos de diseños de uniones, mismos que se

muestran esquematicamente en la Figura No.4 son: Unión a traslape simple, Unión a tope y Unión en bisel.

UNION A TRASLAPE SIMPLE.

La unión por traslape tiene un amplio uso y existe una gran cantidad de estudios teóricos sobre el efecto del traslape. En este tipo de unión se requiere de una alta resistencia a los esfuerzos de corte. En el "ensayo de tensión" de la unión por traslape, la línea de adhesivo queda expuesta a esfuerzos cortantes como consecuencia de que el plano del esfuerzo es paralelo al de la interfase.

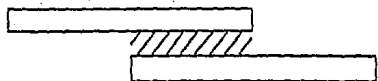
UNION A TOPE.

En las uniones a tope las piezas son sometidas a esfuerzos de tracción o compresión, y son sensibles a rotura por exfoliación a lo largo de la línea de unión. La resistencia de la unión a tope aumenta con el área de la superficie útil de la interfase. Los esfuerzos que realizan las uniones a tope bajo tensión son bastante semejantes a los de los ensayos de tensión convencionales.

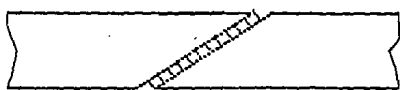
UNION EN BISEL.

La unión biselada posee algunas de las características de los otros dos prototipos.

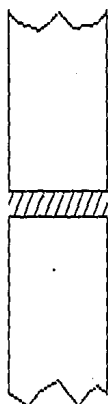
El grosor óptimo de la capa de adhesivo es, en ciertos casos, decisivo para obtener la máxima resistencia de unión; como puede



A) UNION A SOLAPE SIMPLE



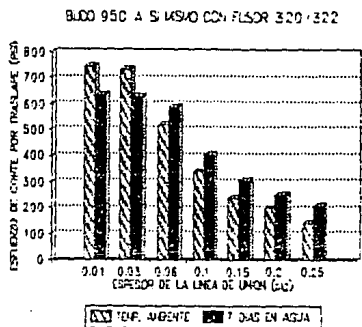
B) UNION EN BISEL



C) UNION A TOPE

FIGURA No.4 Tipos de uniones en juntas adhesivas

verse en la siguiente figura, en la que se observa que con un menor espesor de la capa de adhesivo se obtiene una mayor resistencia al esfuerzo de corte.



El valor exacto depende de la forma de la unión, del tipo de carga y de las propiedades reológicas del adhesivo.

ENSAYOS DE ADHESIVOS.

En las últimas cuatro décadas, durante cuyo periodo los adhesivos estructurales han llegado a ser de uso corriente, se ha desarrollado un gran número de ensayos de resistencia de juntas adhesivas.

Los ensayos destructivos realizados sobre juntas con adhesivos se pueden dividir convenientemente en dos tipos:

a) Aquellos a partir de los cuales se espera determinar el comportamiento de los adhesivos en servicio, por ejemplo, bajo una forma predeterminada de carga o de medio ambiente.

b) Aquellos realizados con fines de control de calidad.

Con respecto a éstos últimos, aunque se llevan a cabo diversos ensayos físicos y químicos, no se pueden correlacionar con los fenómenos de adherencia. Por lo tanto, de cada lote de adhesivo se deben preparar probetas para determinar sus características de comportamiento como tal.

Los ensayos comunes para los adhesivos son^{8,14}: TENSION, TENSION AL CORTE, TENSION DE DESPRENDIMIENTO "T-peel", TENSION POR DESDOBLAMIENTO, RESISTENCIA AL IMPACTO Y FATIGA DINAMICA; ensayos en los cuales la junta es cargada a un porcentaje de su típica carga de ruptura y los ciclos de debilitamiento registrados (para mayor información véase el Apéndice B).

Los ensayos de tensión convencionales suministran esencialmente información sobre la fuerza de cohesión del adhesivo. Los ensayos de corte y desprendimiento suministran un método adecuado para conocer la resistencia del adhesivo a las cargas concentradas.

El ensayo de desprendimiento es imprescindible cuando al menos uno de los sustratos es flexible; los resultados

dependen principalmente de las propiedades reológicas del adhesivo.

Además de los ensayos hechos sobre el adhesivo en las juntas o estructuras encoladas, se hacen un gran número de ensayos físicos y químicos con los adhesivos sin curar. Estos ensayos los llevan a cabo los fabricantes, y algunas veces también los usuarios, para asegurar una calidad uniforme en sus productos. Muchos de estos ensayos son generalmente reconocidos y citados en las especificaciones patrón, mientras que otros son solamente usados por las firmas individuales con vistas a comprobar propiedades particulares que consideran de especial importancia para sus propios procesos. Algunos de estos ensayos pueden ser aplicados de una forma provechosa, prácticamente a todos los adhesivos, mientras que otros son específicos para un determinado tipo de adhesivo. Algunos ensayos de este tipo (véase el Apéndice B) incluyen las determinaciones de:

- a) Viscosidad
- b) Resistencia a la gelatinización
- c) Tiempo de gelificación o gelado
- d) Contenido en sólidos, cargas y aditivos
- e) pH
- f) Estabilidad ó tiempo de vida útil

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

DISEÑO EXPERIMENTAL.

En base al objetivo de la tesis se trazó la siguiente ruta experimental:

1. Determinación del efecto de la composición en las propiedades cinéticas y reológicas; a fin de establecer una formulación que cumpla con los requerimientos necesarios para que el adhesivo termofijo formulado pueda ser aplicado^o.

Este ensayo se realizó en base a un diseño ortogonal, "Método de Taguchi" (ver Apéndice C); en el cual se manejaron 8 variables con 3 niveles diferentes cada una de ellas.

Las variables que se eligieron para ser analizadas así como sus respectivos niveles en base a la resina flexible se muestran en la Tabla I.

- a. Para que el adhesivo termofijo formulado pueda ser aplicado, debe cumplir con algunos requerimientos de proceso tales como:
 1. Una viscosidad no menor de 21000 y no mayor de 25000 cp a 50 RPH.
 2. Un I.T. con un valor de entre 7.0 y 9.0
 3. Un tiempo de gelado no menor de 10 y no mayor de 15 minutos.
 4. Un tiempo de curado de aproximadamente 10 minutos más que el tiempo de gelado.

VARIABLES	NIVELES (PPH)		
	1	2	3
Resina	100	100	100
A Talco	70	80	90
B LPA	0	6	11
C Silica	1	2	3
D Bióxido de Ti	0.5	1	1.5
E Catalizador(PBO)	1	3	4
F Acelerante(DMAO)	1	1.25	1.75
G Pigmento negro	0.4	0.5	0.6
H Estireno	5	7	9

TABLA I. Variables de composición a analizar en este trabajo.

De acuerdo al Método de Taguchi, el diseño ortogonal que corresponde al análisis de 8 variables con 3 diferentes niveles es el siguiente:

Lx	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	2	3	1	2	1	3	2	3
8	2	3	2	3	2	1	3	1
9	2	3	3	1	3	2	1	2
10	2	1	1	3	3	2	2	1
11	2	1	2	1	1	3	3	2
12	2	1	3	2	2	1	1	2
13	3	2	1	2	3	1	3	2
14	3	2	2	3	1	2	1	3
15	3	2	3	1	2	3	2	1
16	3	3	1	3	2	3	1	2
17	3	3	2	1	3	1	2	3
18	3	3	3	2	1	2	3	1

donde Lx = número de formulaciones , $Lx = L_1 \times L_2 \times \dots \times L_n$
A,B,C,D,E,F,G,y H = factores o variables
1,2 y 3 = niveles de los factores o variables

2) En base a los resultados obtenidos en el punto anterior se ensaya la formulación más adecuada y se evalúa la resistencia mecánica adhesiva en diferentes tipos de substratos¹¹⁾: PRFV, RTM y SMC a temperatura ambiente (25°C).

3) Evaluación de la resistencia mecánica adhesiva en la formulación seleccionada, a alta temperatura (93°C); así como el efecto de sustituir parcial o totalmente la resina flexible por resina rígida.

4) Evaluación de aditivos que favorezcan la adhesión.

¹¹⁾ PRFV Laminado a base de resina poliéster y fibra de vidrio, obtenido por moldeo manual o aspersión.

RTM Laminado a base de colchonetas de fibra de vidrio y resina poliéster, obtenido mediante un proceso de inyección. Las resinas inyectadas son de menor viscosidad que las empleadas en PRFV y por ende difieren en características de superficie.

SMC Mezcla de resinas poliéster especiales, cargas inorgánicas, catalizadores, desmoldantes, fibras de refuerzo, aditivos especiales, agentes espesantes y pigmentos. Puede ser moldeado por compresión, inyección y transferencia.

MATERIALES EMPLEADOS.

Los materiales empleados para la realización de este trabajo fueron:

RESINA POLIESTER: La presentación tanto de la resina poliéster flexible como de la resina poliéster tereftálica consistió en una solución en monómero de estireno; cuyas características son:

	TIPO DE RESINA	
	FLEXIBLE	RIGIDA
Viscosidad (cp) ¹¹	420	304
I. T. ¹²	1.05	1.05
Tiempo de gelado	19'37''	16'15''
Tiempo de curado	45'55''	25'00''
Temperatura exotérmica máx.	107°C	179°C
% sólidos	68.13	59
Mn (GPC) ¹³	944	4824
Mw (GPC) ¹³	4397	21926
Dispersidad ¹³	4.65	4.74

¹¹ En ambos casos la viscosidad fué determinada a 25°C con un viscosímetro Brookfield modelo RVT. Los husillos utilizados fueron el No.3 en el caso de la resina flexible y el No.2 en el de la resina rígida.

¹² Para ambos casos, el I.T. fue determinado con la relación 5/50.

¹³ Las determinaciones fueron realizadas por GPC empleando THF como solvente.

La solución en monómero de estireno de la resina poliéster es moderadamente inflamable. Su empleo y almacenamiento no representa un peligro inminente.

TALCO: Silicato de magnesio hidratado $(Si_4O_{10})Mg_3(OH)_2$. Polvo de color blanco, de alta brillantez y baja absorción de aceite. Su manejo y almacenamiento no representa un riesgo notable; requiere el empleo de equipo apropiado durante su mezcla con la resina: mascarilla.

LPA: Termoplástico a base de PVA en forma de un sólido amarillo con apariencia vidriosa. Se requiere el empleo de guantes para su manejo.

SILICA: Silice (SiO_2) empleado como espesante en forma de un polvo amorfo blanco. Para su manejo se recomienda el empleo de guantes y mascarilla.

BIOXIDO DE TITANIO: (TiO_2) . Polvo blanco, finamente dividido; empleado como pigmento.

CATALIZADOR: Peróxido de benzóilo $(C_6H_5CO)_2O_2$ en forma de una pasta blanca, al 50% en Ftalato de Dibutilo. Independientemente de la estabilidad, el material en esta forma es menos nocivo a la salud, aunque deben tomarse precauciones durante su manejo: empleo de guantes y gafas protectoras.

ACELERANTE: Dimetil anilina ($C_8H_{11}N$), aceite amarillo de olor penetrante. Material clasificado como altamente tóxico que puede ser absorbido por la piel en el caso de salpicadura, o a través de las vías respiratorias por inhalación de vapores (más pesados que el aire), por lo que en este caso el uso de equipo protector es obligatorio: guantes, mascarillas y gafas.

PIGMENTO NEGRO: Pigmento negro (negro de humo) disperso en un plastificante (usualmente DOP). No representa ningún riesgo durante su manejo o almacenamiento.

ESTIRENO: Líquido incoloro de olor penetrante empleado como agente de entrecruzamiento. El manejo de este material debe efectuarse con equipo apropiado: guantes, mascarilla, gafas y botas de hule. Debe evitarse el contacto prolongado con la piel. A fin de prevenir la intoxicación por inhalación, debe proveerse de ventilación adecuada de tal manera que la concentración de vapores (cuya densidad es 3.6 veces mayor que la del aire) no sea mayor de 100 ppm.

METACRILATO DE METILO: Líquido incoloro de olor penetrante utilizado como agente de entrecruzamiento. Cuando es expuesto a calor o flama; puede reaccionar con materiales oxidantes. Posee un riesgo a la explosión moderado cuando es expuesto a calor, chispas o flama.

PREPARACION DE MUESTRAS.

A) PREPARACION DE LAS FORMULACIONES DEL ADHESIVO

El adhesivo formulado esta formado por dos componentes: un componente blanco (CB) y un componente negro (CN). El método de elaboración para la preparación del CB (a nivel laboratorio) es el siguiente:

1. En un recipiente limpio (vaso encerado) se vierte la resina flexible (sin acelerar).
2. Se agrega el monómero y se agita hasta que se incorpore a la resina (1 minuto).
3. Se agrega el acelerante y se agita hasta que se distribuya homogéneamente (1 minuto).
4. Se añade la sílica y se mezcla hasta que se incorpore totalmente (aproximadamente 5 minutos).
5. Se añade el bióxido de titanio y se mezcla, posteriormente se agrega el talco y se vuelve a mezclar. Se debe mezclar el tiempo necesario para lograr que ambos componentes se incorporen totalmente.

El método de elaboración para el CN es prácticamente el mismo solo que en este caso el acelerante y el bióxido de titanio son sustituidos por catalizador y pigmento negro, respectivamente.

B) PREPARACION DE LAS JUNTAS ADHESIVAS

Las muestras empleadas para determinar la adherencia por medio de juntas adhesivas, se hicieron con dos placas del substrato (PRFV, RTM o bien SMC) de 3'' x 1'' x 0.118'' (7.5 cm x 2.5 cm x 0.3 cm). El área de traslape de las muestras fue de 1 plg². Todas las probetas fueron limpiadas con acetona.

En el caso de las pruebas realizadas a alta temperatura las probetas pegadas fueron horneadas a 93°C durante 1 hora, antes de ser probadas.

Específicamente en el caso de las muestras de SMC, éstas fueron lijadas en el área del traslape, excepto para los ensayos presentados en la página 62.

C) MUESTRAS PARA LA DETERMINACION DE ANGULOS DE CONTACTO

Las muestras, para la determinación de ángulos de contacto, consistieron en placas de 2 cm x 2 cm del substrato (PRFV, RTM o SMC); sobre las cuales se depositaran 3 gotas de la resina (flexible o rígida, según el caso).

METODOS DE PRUEBA.

A) DETERMINACIONES REOLOGICAS Y CINETICAS

A continuación se describen los métodos seguidos para la determinación de las propiedades, tanto cinéticas como reológicas, del adhesivo:

VISCOSIDAD.

En un vaso encerado de 200 ml se depositan 300 gr del adhesivo a 25°C y se procede a determinar la viscosidad empleando un Viscosímetro Brookfield modelo RVT. En todos los casos la viscosidad del adhesivo se determinó a 5 y a 50 rpm.

INDICE DE TIXOTROPIA.

El índice de tixotropía (I.T.) se obtiene a partir de los datos de viscosidad del material, determinados con un mismo husillo a dos diferentes velocidades de giro (5 RPM Y 50 RPM, por ejemplo). El índice de tixotropía se encuentra determinado por:

$$I.T. = \text{Viscosidad a 5 RPM} / \text{Viscosidad a 50 RPM}$$

TIEMPO DE GELADO.

En un vaso de cartón encerado se pesan 100 grs. del adhesivo (50 grs. del CB y 50 grs. del CN) a 25°C, los grs. de acelerante (DMA) correspondientes y se mezclan perfectamente

los componentes agregando a continuación los grs. correspondientes de catalizador (PBO) mezclando nuevamente durante 1 minuto y dejando reposar la mezcla. A intervalos de tiempo de aproximadamente 2 min. se agita en forma lenta, observando si la mezcla ha aumentado su viscosidad. En caso positivo, las observaciones se efectúan con mayor frecuencia y hasta que el adhesivo se encuentra en estado gelatinoso, procediendo a efectuar la lectura del tiempo total a partir de que se terminó la mezcla con el catalizador.

TIEMPO DE CURADO.

Con la muestra anterior, determinado el tiempo de gelado, se introduce un termómetro convenientemente encerado, observando y anotando los aumentos de temperatura, con intervalos de 2 minutos.

El tiempo de curado se determina en el momento que la mezcla alcanza su máxima temperatura y se mantiene constante, ya que después disminuye. La lectura de tiempo se efectúa como en el caso anterior, es decir, a partir del momento que se terminó la mezcla con el catalizador.

TEMPERATURA EXOTERMICA.

Es la máxima temperatura alcanzada en la determinación anterior.

BD PRUEBAS DE ADHESION

El ensaye mecánico, para las pruebas de adhesión, se realizó en una máquina INSTRON, Modelo 1125 (Figura No.5), 24 horas después de que las juntas fueron preparadas a una velocidad de prueba de 2 plg/min.



FIGURA No.5

C) DETERMINACION DE ANGULOS DE CONTACTO

En la determinación de los ángulos de contacto se empleo un equipo OLYMPUS HGTM, cuyo funcionamiento se basa en la incidencia de un haz de luz sobre la gota de resina poliéster-monómero estireno, la cual se coloca sobre la superficie del sustrato. Este haz se proyecta, posteriormente, en una pantalla, que amplifica el perfil de la gota. La proyección sobre la pantalla es entonces fotografiada para después determinar el ángulo que guarda dicha gota con respecto a la superficie del sustrato.

CAPITULO IV

TRATAMIENTO Y DISCUSION DE RESULTADOS

EFFECTO DE LAS VARIABLES DE COMPOSICION EN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS Y CINETICAS

En principio se analizó el efecto de las variables de composición sobre las propiedades reológicas y cinéticas del adhesivo con la finalidad de lograr obtener una formulación que cumpla con las propiedades (reológicas y cinéticas) requeridas para su aplicación^{1*}. Las propiedades reológicas analizadas son: la viscosidad y el índice tixotrópico (I.T.). Por su parte, las propiedades cinéticas comprendidas son: tiempo de gelado, tiempo de curado y temperatura exotérmica.

Como se mencionó, en el capítulo anterior, el análisis fue realizado en base a un diseño ortogonal el cual nos permitió obtener la formulación más adecuada a través de un menor número de experimentos, en menor tiempo y con un menor costo que los métodos tradicionales. La selección de dicha formulación se realizó a partir de los datos de las propiedades reológicas y cinéticas de

^{1*} 1. Una viscosidad no menor de 21000 y no mayor de 25000 cp a 50 RPM.

2. Un I.T. con un valor de entre 7.0 y 9.0

3. Un tiempo de gelado no menor de 10 y no mayor de 15 minutos.

4. Un tiempo de curado de aproximadamente 10 minutos más que el tiempo de gelado.

18 diferentes formulaciones del adhesivo obtenidas de acuerdo al diseño ortogonal propuesto según el Método de Taguchi considerando que se están analizando 8 diferentes variables de composición con 3 niveles cada una de ellas.

Los respectivos niveles de las variables analizadas se fijan en base a 100 partes de resina, la cual queda como variable dependiente. Las variables así como sus respectivos niveles se muestran en la Tabla II.

VARIABLES	NIVELES (PPH)		
	1	2	3
Resina	100	100	100
A Talco	70	80	90
B LPA	0	6	11
C Silica	1	2	3
D Bióxido de Ti	0.5	1	1.5
E Catalizador(PBO)	1	3	4
F Acelerante(DMA)	1	1.25	1.75
G Pigmento negro	0.4	0.5	0.6
H Estireno	5	7	9

TABLA II. Variables y niveles empleados en el análisis de propiedades del adhesivo en base al diseño ortogonal.

Los resultados obtenidos al realizar las determinaciones de las propiedades mencionadas en las 18 distintas formulaciones se presentan en la Tabla III.

Lx	VISCOSIDAD		INDICE TIXOTROPICO	TIEMPO DE GELADO	TIEMPO DE CURADO	TEMP. EXOT. (°C)
	A 5 RPM (cp)	A 50 RPM (cp)				
1	123 200	20 240	6.08	13'40''	20'58''	58
2	212 800	26 560	8.01	3'02''	8'40''	80
3	364 800	47 040	7.75	1'55''	5'40''	79
4	32 000	8 880	4.65	3'45''	9'00''	70
5	191 200	28 080	6.81	2'15''	6'36''	75
6	305 600	35 280	8.66	9'15''	17'20''	80
7	45 200	10 380	4.35	7'05''	14'00''	58
8	228 400	34 980	6.47	3'03''	7'59''	76
9	286 400	42 320	6.77	3'29''	8'20''	78
10	135 200	22 720	5.95	2'35''	6'36''	80
11	256 000	30 880	8.29	4'48''	11'12''	57
12	488 000	59 680	8.17	4'07''	9'11''	75
13	144 800	24 640	5.87	2'38''	6'58''	78
14	323 200	43 120	7.49	5'01''	10'06''	54
15	617 800	64 320	9.60	3'13''	7'16''	69
16	86 400	18 520	4.66	2'48''	6'55''	79
17	302 400	40 880	7.40	2'15''	6'30''	79
18	562 400	63 280	8.89	5'02''	10'32''	63.5

TABLA III. Propiedades reológicas y cinéticas determinadas en las 18 formulaciones generadas al aplicar el diseño ortogonal propuesto, según el Método de Taguchi, para analizar 8 variables con 3--- diferentes niveles cada una de ellas.

NOTA: Las determinaciones de viscosidad fueron realizadas con el husillo No.7; excepto para las formulaciones 4, 7 y 16 en las que se utilizó el husillo No.6

Para realizar el análisis de los resultados, de acuerdo al Método de Taguchi; éstos se graficaron para cada una de las propiedades determinadas en las Figuras 6, 7, 8, 9 y 10 las cuales se encuentran en las páginas siguientes.

EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS

A continuación se realiza el análisis del efecto de las variables de composición sobre las propiedades reológicas: viscosidad e I.T.

Estas propiedades fueron elegidas para analizarse debido a que en el caso de la viscosidad, ésta tiene una considerable influencia en la facilidad de extensión o aplicación del adhesivo, además de que su determinación es un ensayo que deben llevar a cabo tanto los fabricantes como los usuarios del mismo por motivos de control de calidad.

El I.T. por su parte, es una propiedad importante que debe tomarse en cuenta ya que un alto grado de tixotropía del adhesivo, evita el escurrimiento de éste cuando se aplica sobre las piezas o substratos que requieren ser unidos. El I.T. es una medida de la variación de la viscosidad con la rapidez de corte. En el caso de materiales plásticos como éste, la viscosidad se incrementa con la reducción de la rapidez de corte de tal forma que el índice tixotrópico es mayor a la unidad. Desde el punto de vista

práctico, en el caso de pinturas, recubrimientos y adhesivos, a mayor tixotropía menor probabilidad de escurrimiento. Por lo cual es conveniente establecer para cada material el I.T. mínimo que asegure el que no exista escurrimiento.

Efecto en la viscosidad.

Según los datos de viscosidad graficados contra los niveles respectivos, para cada una de las variables de composición, en la Figura No.6; se observa claramente que la viscosidad es fuertemente afectada por el contenido de sílica y en menor medida por el contenido de talco. Estos resultados concuerdan con el comportamiento descrito en la literatura⁽¹⁷⁾. En el caso de la sílica, ésta forma parte de los compuestos denominados modificadores de viscosidad cuya función es, en este caso de incrementar la viscosidad debido a la formación de puentes de H' que se presenta. De manera que, a medida que aumenta la cantidad de sílica en la formulación del adhesivo, la viscosidad también aumentará. En el caso del talco, éste forma parte de los materiales denominados "cargas" los cuales al ser mezclados con la resina, aunque no reaccionan con ella; disminuyen la movilidad del sistema lo cual se traduce en un aumento en la viscosidad.

El incremento puede en principio cuantificarse determinando la pendiente de la variación de la propiedad contra la variación del nivel. De esta forma el incremento debido a la sílica es de 17 378 cp/pph sílica y el incremento debido al talco es de 755 cp/pph talco.

METODO DE TAGUCHI

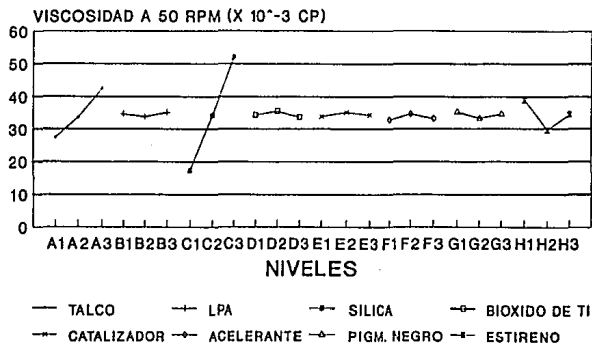


FIGURA No.6 Efecto de las variables de formulacion sobre la viscosidad a 50 RPM

METODO DE TAGUCHI

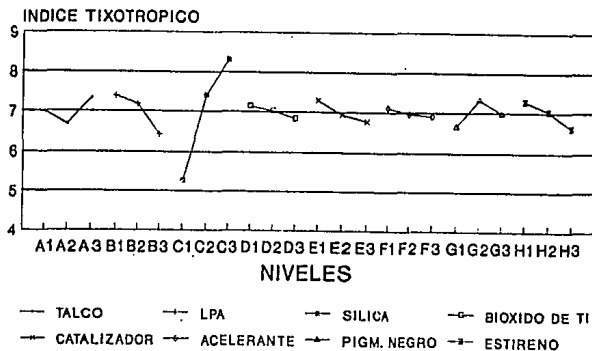


FIGURA No.7 Efecto de las variables de formulacion sobre el indice tixotropico

Los componentes restantes, como puede observarse, poseen un comportamiento irregular, casi no afectan esta propiedad aunque como es de esperarse, dadas las características del método empleado, deben tener alguna interacción tanto con la sílica como con el talco.

Efecto en el índice tixotrópico.

En la Figura No.7 se encuentran graficados los datos de I.T. con respecto a los niveles, para cada una de las variables analizadas. Dicha figura muestra que el I.T. se ve afectado principalmente por el contenido de sílica, tal como en el caso de la viscosidad, ya que a medida que se incrementa el contenido de sílica el valor del I.T. aumenta. El incremento debido al contenido de sílica es de 1.52 unidades/pph sílica.

Por otra parte, el I.T. se ve afectado en menor medida por el contenido de talco, estireno y LPA. En el primero el incremento es mínimo y en los dos restantes al incrementarse su contenido el valor del I.T. disminuye. El contenido de los componentes restantes de la formulación del adhesivo prácticamente no tienen efecto sobre esta propiedad aún cuando deben presentar algún tipo de interacción con los componentes mencionados.

EFFECTO EN LAS PROPIEDADES CINÉTICAS

En este inciso se evaluó el efecto que sobre las propiedades

cinéticas producen las variables de composición del adhesivo. Las propiedades cinéticas involucradas son: tiempos de gelado y curado así como temperatura exotérmica.

La determinación del tiempo de gelado es un ensayo de particular valor que indica el tiempo disponible para aplicar el adhesivo, ya que al ocurrir el gelado, la movilidad molecular del sistema (adhesivo) disminuye lo que dificulta y generalmente impide su aplicación; por éste motivo es una de las propiedades que se eligieron para ser analizadas.

Cuando el gelado ha ocurrido, la energía liberada por las reacciones de adición entre las cadenas formadas (durante la polimerización), se transforma en calor que aumenta la temperatura del sistema. Este calor conocido como temperatura exotérmica, aumenta la velocidad de descomposición del catalizador, disminuyendo a su vez los tiempos de gelado y curado, respectivamente; debido a ello es importante determinar la temperatura exotérmica del adhesivo a fin de conocer su comportamiento para tratar de controlarla y así evitar que su valor sea muy alto pues ello haría que el tiempo disponible para aplicar el adhesivo fuera muy bajo y quizás no fuera suficiente lo que a su vez causaría problemas tales como una disminución en la producción, y pérdidas de material (adhesivo).

Por su parte, el tiempo de curado nos indica el momento en el que el entrecruzamiento o polimerización se ha "completado"; y es

importante determinarlo ya que es conveniente que sea aproximadamente 10 minutos mayor con respecto al tiempo de gelado. Pues si fuera mayor ello ocasionaría tiempos de proceso mayores y por ende una disminución en la producción.

Efecto en los tiempos de gelado y curado.

El análisis de los datos de los tiempos de gelado y curado obtenidos indica que ambos presentan el mismo comportamiento (Figuras 8 y 9) respecto al contenido de los diferentes componentes. De esta forma, disminuyen principalmente al incrementarse las cantidades de catalizador y acelerante en la formulación lo cual era de esperarse ya que la función del acelerador es descomponer rápidamente al catalizador contenido en la formulación del adhesivo y acelerar la reacción de polimerización o curado. El mecanismo por el cual se presenta el comportamiento anterior es el siguiente: el sistema molecular está siempre en movimiento y en el caso de la resina poliéster, este movimiento y debido a la presencia del acelerador; origina que alguna molécula de monómero de estireno "rompa" o "abra" su doble ligadura, y esta "molécula activada" ocasiona a su vez el rompimiento de otras dobles ligaduras, ya sea en el monómero de estireno o en la parte no saturada de la molécula de poliéster, ocasionando que el producto aumente su viscosidad, gele y posteriormente cure.

Otras de las variables que también contribuyen a su disminución, aunque en menor proporción; son el talco, el bióxido

METODO DE TAGUCHI

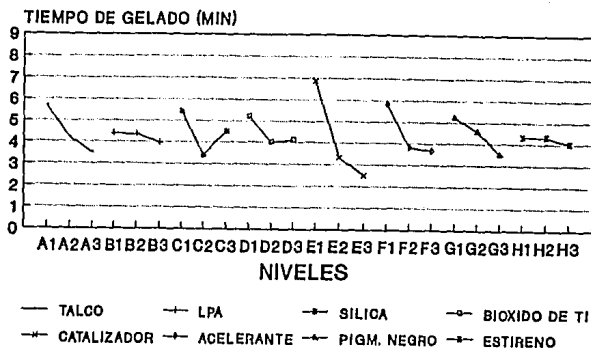


FIGURA No.8 Efecto de las variables de formulacion en el tiempo de gelado

METODO DE TAGUCHI

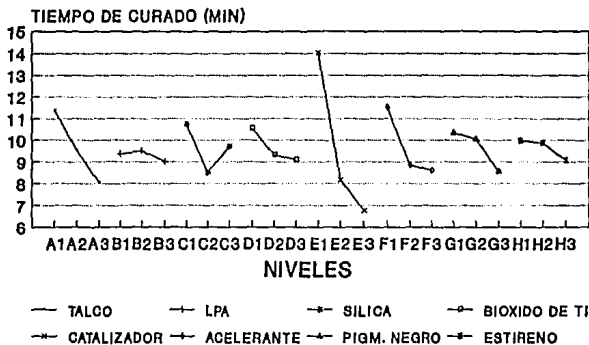


FIGURA No.9 Efecto de las variables de formulacion en el tiempo de curado

de titanio y el pigmento negro. Según los resultados, puede considerarse que las variables restantes no tienen efecto sin embargo, si interaccionan con las variables de composición que afectan estas propiedades.

El efecto producido por el catalizador y el acelerante, como se mencionó anteriormente, está de acuerdo a lo reportado en la literatura⁷⁷, no así en los casos del talco y del pigmento negro ya que según lo reportado en la literatura⁷⁸, éstos deberían alargar el tiempo de gelado y por consiguiente el tiempo de curado y no disminuirlo como indica el análisis. Este efecto contrario puede deberse a que no se está analizando el efecto de cada una de las variables de una manera independiente sino a todas en conjunto por lo que pueden presentarse interacciones entre dos o más variables lo cual podría interferir en su comportamiento o bien puede deberse a la presencia de algún contaminante.

Efecto en la temperatura exotérmica.

En el caso de la temperatura exotérmica, la Figura No.10 muestra que la variable que presenta el mayor efecto sobre esta propiedad es el catalizador el cual hace que se incremente su valor a medida que se incrementa su contenido en la formulación. Este comportamiento, como se explicó anteriormente, se debe a que a medida que se encuentra presente una mayor cantidad de catalizador en la formulación del adhesivo, éste gela y por consiguiente cura más rápidamente lo que ocasiona una generación de calor el cual incrementa la temperatura del

sistema, es decir, la temperatura exotérmica del adhesivo.

De acuerdo a los datos graficados puede considerarse que el efecto del resto de las variables sobre esta propiedad es mínimo.

METODO DE TAGUCHI

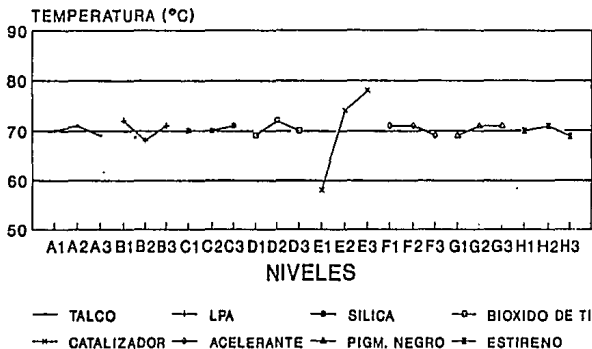


FIGURA No.10 Efecto de las variables de formulacion en el pico exotermico

SELECCION DE LA FORMULACION

De acuerdo a los análisis de resultados anteriores se desprende que las variables independientes más relevantes en cada variable dependiente son las indicadas en la Tabla IV.

VARIABLES DEPENDIENTES	VARIABLES INDEPENDIENTES
Viscosidad	Silica y talco
Indice tixotrópico	Silica
Tiempo de gelado	Catalizador y acelerante
Tiempo de curado	Catalizador y acelerante
Tempertura exótermica	Catalizador

TABLA IV. Variables independientes más relevantes para cada variable dependiente.

Así mismo, en base a las propiedades del adhesivo requeridas, se seleccionó la formulación indicada en la Tabla V cuyas propiedades se encuentran dentro de las requeridas tal y como se reportan en la Tabla VI.

FACTOR	NIVEL
Resina	100
Talco	70
LPA	0
Silica	3
Bióxido de Ti	1.5
Catalizador	0.5
Acelerante	1.15
Pigmento negro	0.4
Estireno	9

TABLA V. Formulación seleccionada para evaluar la resistencia---- adhesiva.

	VISCOSIDAD		INDICE TIXOTROPICO	TIEMPO DE GELADO	TIEMPO DE CURADO	TEM . EXO C° C
	A 5 RPM (cp)	A 50 RPM (cp)				
CB ¹	17 440	20 288	8.55	-----	-----	---
CN ²	21 600	23 232	9.36	-----	-----	---
A ³	19 280	22 272	8.68	11'38''	24'45''	62.
A ⁴	-- ---	21 000	7.0 - 9.0	10'00''	20'00''	---
		a		a	a	
		25 000		15'00''	25'00''	

TABLA VI. Propiedades reológicas y cinéticas de la formulación seleccionada comparadas con las requeridas para poder aplicar el adhesivo. ¹Propiedades del componente blanco ²Propiedades del componente negro ³Propiedades del adhesivo (mezcla de ambos componentes) ⁴Estos datos corresponden a los rangos entre los cuales deben encontrarse los valores de las propiedades reológicas y cinéticas del adhesivo.

EVALUACION MECANICA DEL ADHESIVO

En esta etapa se realizó la evaluación mecánica del adhesivo preparado según la formulación seleccionada en el punto anterior, después del análisis de las propiedades reológicas y cinéticas del mismo.

Fundamentalmente se evalúa el grado de adhesión de la formulación seleccionada en diferentes sustratos. La evaluación fue realizada a dos temperaturas diferentes: temperatura ambiente (25°C) y alta temperatura (93°C). En ambos casos, la evaluación del adhesivo se llevó a cabo mediante la determinación de la resistencia al corte de juntas traslapadas. En estos ensayos el adhesivo se aplicó directamente sobre la superficie del sustrato previamente sometida a un proceso de limpieza consistente en la remoción de grasas mediante el uso de acetona.

a) Ensayo a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la realización de este ensayo se muestran en la Figura No.11 en la que se observa que la mayor adhesión se logra en el sustrato PRFV y la menor en el SMC.

Los resultados anteriores se deben a la superficie rugosa en el caso del PRFV; ya que según la literatura ⁽⁴⁾ la rugosidad tiene un efecto benéfico sobre la " adherencia mecánica " (Teoría

ENSAYO A 25°C

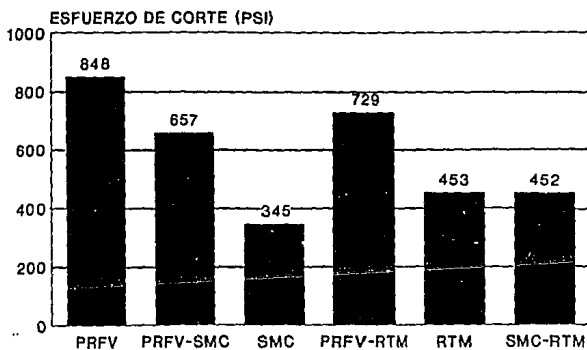


FIGURA No.11 Esfuerzos de corte obtenidos de las pruebas de adhesión realizadas a baja temperatura

ENSAYO A 93°C

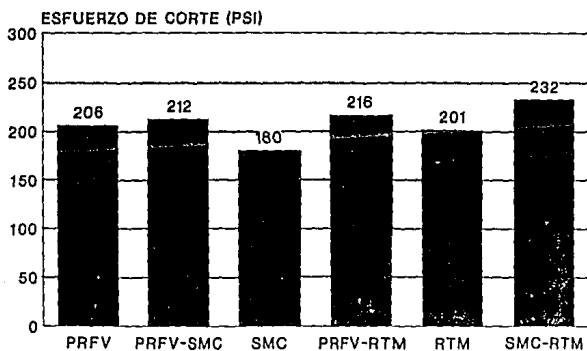


FIGURA No.12 Esfuerzos de corte obtenidos de las pruebas de adhesión realizadas a alta temperatura

Mecánica de la Adhesión) la cual se encuentra basada en un fenómeno de anclaje del material adhesivo en los poros y asperezas del sustrato. La baja adherencia en el SMC puede atribuirse a su superficie lisa y a la presencia del desmoldante que posee en su composición. Al elaborar el laminado de SMC, por termocompresión, parte del desmoldante externo (compuesto a base de estearato) se dirige hacia la superficie del mismo para formar una película entre éste y el molde facilitando su desmoldeo.

b) Ensayo a alta temperatura.

Para la realización de este ensayo las probetas traslapadas fueron calentadas durante 1 hora a 93°C e inmediatamente se ensayaron. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura No.12 en la que se advierte que los esfuerzos de corte, para los diferentes sustratos y sus respectivas combinaciones, son menores con respecto a los obtenidos en el ensayo a baja temperatura ya que el calor debilita la junta adhesiva. El comportamiento anterior es explicable⁽²¹⁾ pues, según la Teoría de la Adsorción, con el ascenso de la temperatura la resistencia del adhesivo necesariamente disminuye ya que se incrementa el movimiento térmico y por consiguiente la facilidad de jalar, hacia afuera del sustrato, las macromoléculas del adhesivo.

En ambos ensayos se observa que el sustrato SMC es el que presenta la menor resistencia adhesiva, lo cual puede ser corroborado con los resultados obtenidos en la determinación del

ángulo de contacto de las resinas empleadas en la formulación del adhesivo sobre los diferentes sustratos, los cuales se presentan en la Tabla VII; en la que se puede observar que el sustrato PRFV es el que presenta el menor ángulo de contacto, es decir, la mejor humectación mientras que el sustrato SMC es el que presenta el mayor ángulo de contacto, es decir, la menor humectación.

TIPO DE RESINA	ANGULO DE CONTACTO		
	PRFV	RTM	SMC
TEREFTALICA	64	81	87
FLEXIBLE	33	38	43

TABLA VII. Angulos de contacto de las resinas poliéster utilizadas para la elaboración del adhesivo, sobre diferentes sustratos.

EFFECTO DEL TIPO DE RESINA EN EL ADHESIVO.

En este punto se evalúa el efecto que se produce en la resistencia adhesiva al sustituir diferentes porcentajes de resina flexible por resina rígida tereftálica en la formulación del adhesivo, fundamentalmente a alta temperatura.

La evaluación se realizó sobre el substrato PRFV, y los resultados se encuentran graficados en la Figura No.13 en donde también se presentan los esfuerzos de corte obtenidos a baja temperatura a fin de poder realizar una comparación entre ambos. La figura muestra que al sustituir parcialmente la resina flexible por resina rígida, a baja temperatura, se presenta una disminución de la resistencia adhesiva. Sin embargo, existe un porcentaje dado de resina rígida para el cual la resistencia adhesiva comienza a incrementarse (alrededor del 70% en peso de resina rígida).

En el caso de la resistencia adhesiva a alta temperatura, ésta se va incrementando a medida que aumenta el porcentaje de resina rígida hasta llegar a una resistencia máxima cuando la resina flexible es sustituida al 100%. El hecho de que el adhesivo preparado con la resina rígida presente una mayor resistencia se debe precisamente a su rigidez ya que al elevarse la temperatura el incremento en el movimiento térmico no es tan grande lo cual evita que las moléculas de adhesivo puedan ser separadas de la superficie del substrato.

Aún cuando la selección de la formulación es en base a la temperatura de uso y a los requerimientos mecánicos, se recomienda emplear resina flexible siempre que sea posible a fin de reducir la posibilidad de fractura por impacto.

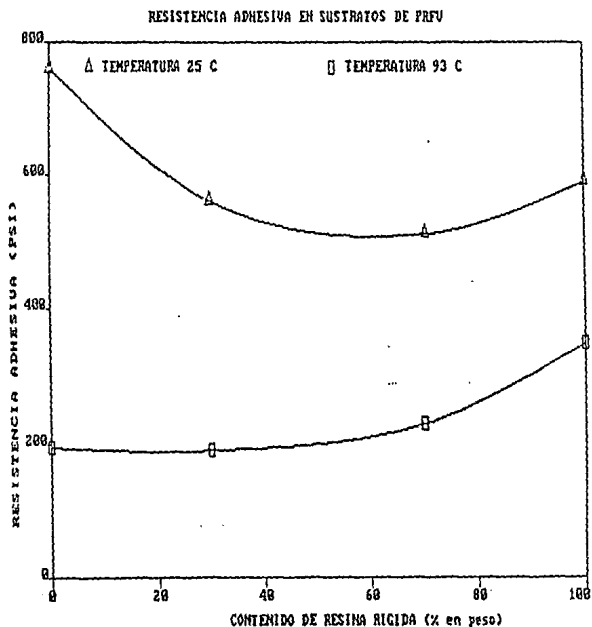


FIGURA No.13 Variación de la resistencia adhesiva al sustituir parcial o totalmente el porcentaje de resina flexible por resina rígida "tereftálica", en la formulación del adhesivo termofijo; tanto a baja como a alta temperatura.

EFECTO PRODUCIDO AL VARIAR EL ADITIVO

En este inciso se presentan los resultados obtenidos al evaluar la resistencia adhesiva cuando en la formulación del adhesivo se adicionan distintos aditivos: agentes acoplantes para promover la adhesión.

Los agentes acoplantes son materiales que mejoran la unión adhesiva de superficies diferentes, debido a ello, se evaluó su efecto en la resistencia del adhesivo formulado en el presente trabajo. En el caso de resinas termofijas (tales como las resinas poliéster insaturadas, en nuestro caso) la literatura¹¹ recomienda el empleo de silanos organofuncionales como agentes acoplantes debido a su máxima reactividad química en la resina durante el curado, los cuales funcionan predominantemente por interdifusión y copolimerización a través de la interfase de unión.

Los organosilanos poseen grupos orgánicos e inorgánicos los cuales forman un puente en la interfase entre la resina y el refuerzo o carga del sustrato. Se usan de dos diferentes maneras, como agente adhesivo, ya sea como aditivo en resinas y productos plásticos cargados o reforzados; o como medio pre-impregnante para cargas, materiales de refuerzo y superficies. Son adicionados en función de la carga utilizada.

Los aditivos analizados se presentan a continuación:

ADITIVO	PROPIEDADES Y APLICACIONES
<p>Z-8040</p>	<p>Contiene los grupos reactivos epoxi (glicidoxi) y metoxi. Químicamente tiene la siguiente fórmula:</p> $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_2CH-\underset{\begin{array}{c} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{array}}{CH_2}$ <p>y es designado como 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano. Su grupo funcional es el epoxi. Es un líquido incoloro de baja viscosidad, presenta reactividad orgánica e inorgánica, mejora la adhesión e incrementa las propiedades mecánicas de los compuestos.</p> <p>Su uso principal es como agente acoplante de resinas orgánicas a superficies inorgánicas.</p>
<p>GF-56</p>	<p>Su grupo funcional es el vinilo. Contiene los grupos reactivos etoxi y vinilo. Su estructura química es la siguiente:</p> $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$ <p>y se denomina Viniltrietoxisilano. Líquido incoloro de baja viscosidad.</p>
<p>GF-31</p>	<p>Posee reactividad tanto orgánica como inorgánica, reacciona con resinas termofijas orgánicas tanto como con minerales inorgánicos tales como vidrio y sílica. Es usado principalmente para mejorar la adhesión de resinas poliéster a superficies inorgánicas incluyendo fibra de vidrio, arcilla, cuarzo y otros materiales.</p>

De acuerdo con los resultados del análisis, presentados en la Tabla VIII, se observa que de los aditivos probados, el Z-8040 es el que origina un mayor incremento en la resistencia adhesiva, independientemente del monómero empleado en la formulación del adhesivo.

MONOMERO	ADITIVO	SUPERFICIE LIJADA	PRESION (kg/cm ²)	CARGA (PSI)
ESTIRENO	Z-8040	SI	NO	528 D
METACRILATO DE METILO	Z-8040	SI	NO	635 D
METACRILATO DE METILO	Z-8040	SI	NO	635 D
METACRILATO DE METILO	Z-8040	SI	0.1063	652 D
METACRILATO DE METILO	GF-31	SI	NO	415
METACRILATO DE METILO	GF-31	SI	0.1063	575
METACRILATO DE METILO	GF-56	SI	NO	419
METACRILATO DE METILO	GF-56	SI	0.1063	441

D = Delaminación de las probetas

TABLA VIII. Efecto producido sobre la resistencia adhesiva según el aditivo utilizado.

En el caso del aditivo Z-6040 pueden ser considerados los dos siguientes tipos de reactividad:

a) Reactividad del grupo epoxi.

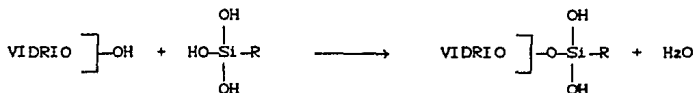
El grupo epoxi presenta una reactividad similar a la de los epóxidos orgánicos, es decir, experimenta ruptura de anillo al reaccionar con ácidos, alcoholes, aminas, tioles y otros epóxidos. La presencia de un catalizador ácido o básico facilita ésta reactividad.

b) Reactividad del grupo trimetoxisililo.

El grupo trimetoxisililo experimenta la típica química de los alcoxisilanos. El grupo metoxisililo es sujeto a hidrólisis en soluciones acuosas o agua/alcohol. El producto inicial de la hidrólisis es un silanetriol:



Los silanetrioles son moderadamente estables a concentraciones diluidas en solventes polares tales como agua y alcoholes; y son capaces de condensar con grupos hidroxilo sobre superficies de vidrio y minerales arenosos, como se muestra a continuación:



Se cree que los promotores de adhesión incrementan la resistencia adhesiva debido a que aumentan el área real de contacto interfásial ya que el adhesivo puede fluir con mayor facilidad en los poros y microporos que presenta la superficie del sustrato y desplazar gases y otros contaminantes existentes en la superficie del sustrato.

EFECTO DE OTRAS VARIABLES

Aún cuando no forma parte de los objetivos iniciales de éste trabajo, se realizó la evaluación del efecto que producen sobre la resistencia adhesiva las siguientes variables:

- a) La preparación del sustrato
- b) El tipo de monómero
- c) Las condiciones de aplicación

Esta evaluación fue realizada sobre el sustrato SMC debido a que según los resultados de los ensayos tanto a baja como a alta temperatura, éste fue el que presentó la menor resistencia adhesiva.

Efecto de la preparación de sustratos.

Considerando como método de preparación el lijar la superficie de traslape, se llevó a cabo la evaluación de la resistencia adhesiva. Los resultados se comparan con los obtenidos con juntas adhesivas no tratadas (lijadas). Cabe señalar que la variable monómero se refiere a la posibilidad de emplear en la formulación estireno o bien algún otro monómero vinílico. En nuestro caso, en la formulación del adhesivo estará presente el monómero estireno ya que la resina poliéster se encuentra dispersa en él. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla IX.

MONOMERO	ADITIVO	SUPERFICIE LIJADA	PRESION (kg/cm ²)	CARGA (PSI)
ESTIRENO	NINGUNO	NO	NO	85
ESTIRENO	NINGUNO	SI	NO	341

TABLA IX. Influencia de la preparación de la superficie traslapada sobre la resistencia adhesiva.

Como puede observarse la preparación de la superficie antes de aplicar el adhesivo fue muy importante ya que gracias a ello la resistencia adhesiva se incrementó en aproximadamente 4 veces con respecto al valor obtenido cuando la superficie del sustrato no fue preparada, lo cual puede atribuirse a la superficie áspera que se obtuvo al lijar el área de traslape ya que, como se mencionó anteriormente, según la Teoría Mecánica de la Adhesión, ello da lugar a una mejora en la adhesión.

Efecto del monómero.

Con la finalidad de conocer el efecto producido sobre la resistencia adhesiva al sustituir el monómero estireno por monómero metacrilato de metilo en la formulación del adhesivo, se efectuaron ensayos para los cuales se prepararon formulaciones con ambos monómeros. Los resultados muestran que el adhesivo preparado con el monómero metacrilato de metilo presenta una resistencia adhesiva ligeramente mayor a la obtenida con el

adhesivo preparado con el monómero estireno, sin que esto sea significativo. Los resultados se presentan en la Tabla X.

MONOMERO	ADITIVO	SUPERFICIE LIJADA	PRESION (kg/cm ²)	CARGA (PSI)
ESTIRENO	NINGUNO	SI	NO	341
METACRI LATO DE METILO	NINGUNO	SI	NO	348

TABLA X. Efecto del tipo de monómero utilizado en la formulación del adhesivo sobre la resistencia adhesiva.

Efecto de las condiciones de aplicación.

En este punto se evaluó el efecto en la resistencia adhesiva producido por la aplicación de presión a las probetas una vez aplicado el adhesivo.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que la presión ejercida sobre las probetas traslapadas constituye un factor importante para lograr una alta resistencia adhesiva, ya que la presión ejercida sobre las probetas inmediatamente después de que el adhesivo ha sido aplicado permite un contacto interfásial más completo pues por un lado, hace que el aire que se encuentre atrapado en la interfase sea expulsado y por el otro, incrementa el contacto interfásial debido a las deformaciones elásticas o plásticas que causa a las irregularidades que el substrato

presenta en su superficie. Los resultados se encuentran en la Tabla XI.

MONOMERO	ADITIVO	SUPERFICIE LIJADA	PRESION (kg/cm ²)	CARGA (PSI)
METACRILATO DE METILO	NINGUNO	SI	NO	345 D
METACRILATO DE METILO	NINGUNO	SI	0.1063	670 D

D = Delaminación de las probetas.

TABLA XI. Efecto de la presión sobre la resistencia adhesiva.

Como puede observarse, en la tabla anterior, el incremento en la resistencia adhesiva por aplicación de presión es del orden de un 98%.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos durante la realización del presente trabajo, podemos concluir que:

El adhesivo formulado, es un adhesivo de curado a temperatura ambiente formado por dos componentes, recomendable principalmente para la unión de sustratos de PRFV tanto a temperatura ambiente (25°C) como a alta temperatura (93°C). Su empleo para la unión de sustratos de SMC y de RTM, a temperatura ambiente, sólo se recomienda bajo ciertas condiciones tales como preparación de sustratos, aplicación de presión o bien adición de un aditivo promotor de adhesión; mientras que a alta temperatura su empleo no es conveniente pues la resistencia que presenta es baja y por lo tanto no cumple con las normas establecidas para este tipo de adhesivo.

PROPIEDADES REOLOGICAS Y CINETICAS

Las propiedades cinéticas del adhesivo son ajustables de acuerdo a la relación del sistema catalizador-acelerante, lo que permite obtener una amplia gama de tiempos de gelado y curado sin afectar su resistencia adhesiva. Por su parte las propiedades reológicas pueden ser ajustadas de acuerdo a la cantidad de talco

o de sílica adicionada a la formulación.

PROPIEDADES MECANICAS

En cuanto a la evaluación de la resistencia adhesiva, la principal ventaja del tipo de junta ensayada es su facilidad de preparación y de carga además de ser el tipo de junta más ensayada usualmente. El ensayo elegido (rotura por esfuerzo cortante) es uno de los más importantes en la industria ya que determina la fuerza necesaria para hacer que los materiales unidos con el adhesivo se deslicen unos sobre otros en dirección paralela al plano de contacto.

La preparación del sustrato así como las condiciones de aplicación del adhesivo juegan un papel muy importante para obtener una mayor resistencia por parte del adhesivo. En el caso de la aplicación de presión a la superficie de unión, los resultados obtenidos experimentalmente muestran que el efecto de la presión prácticamente sustituye al efecto producido por el aditivo promotor de adhesión. Por otro lado, el hecho de adicionar un promotor de adhesión a la formulación del adhesivo aún cuando mejora convenientemente su resistencia adhesiva contribuye también a incrementar su costo.

En este punto, es conveniente mencionar que el uso del adhesivo formulado a base de resina flexible es más recomendable ya que presenta una mayor capacidad para amortiguar los esfuerzos

que el adhesivo formulado a base de resina tereftálica aún cuando éste último observa una mayor resistencia adhesiva.

Como pudo observarse a lo largo del presente trabajo, el método experimental aplicado para llevar a cabo el análisis de las variables de formulación del adhesivo permitió realizar dicho análisis a través de un menor número de experimentos y por consiguiente en un menor tiempo y a un menor costo que otros métodos tradicionales. Puede considerarse que el "Método de Taguchi" es un método experimental confiable ya que gran parte de los resultados obtenidos fueron corroborados satisfactoriamente con información reportada en la literatura.

En resumen, el adhesivo formulado, aún cuando posee un bajo costo (N\$ 7.00) con respecto a otros tipos de adhesivos (epóxicos, poliuretanos, etc.) y aún cuando su curado se presenta a temperatura ambiente, no cumple con los requerimientos de la Industria Automotriz puesto que sólo puede ser utilizado de manera eficiente en un sólo tipo de sustrato.

A partir del análisis de los resultados obtenidos se sugieren los siguientes puntos:

- a) Preparar el adhesivo variando la cantidad del promotor de adhesión y evaluar sus propiedades adhesivas.
- b) Preparar el adhesivo y evaluar sus propiedades adhesivas

utilizando diferentes tipos de aditivos (promotores de adhesión) tales como: organo-silanos, organo-titanatos, etc.

c) Evaluar las propiedades adhesivas mediante diferentes ensayos, y bajo diferentes normas.

d) Analizar el efecto de los promotores de adhesión desde el punto de vista de la tensión superficial.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA.

1. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol.4 y Vol.15, Interscience Publishers, New York, 1964.
2. R. Houwink & G. Salomon. Enciclopedia de la Química Industrial, Vol.1 y Vol.2, Ediciones Urmo, Versión española de la 2ª edición, España 1978.
3. Carl A. Keyser. Ciencia de Materiales para Ingeniería, Editorial Limusa, 1ª reimpresión, México 1975.
4. Amando José Padilla Ramírez. Estudio físicoquímico de interfases : optimización de las propiedades del polietileno reforzado con fibra de vidrio, Tesis, U.N.A.M. 1979.
5. J.R. Huntsberger. Adv. Chem. Series, 43 , 187, (1964).
6. M.A. Ramos Carpio y M. R. De María Ruíz. Ingeniería de los Materiales Plásticos, Ediciones Díaz Santos, 1988.
7. Felipe Parrilla Carzas. Resinas Poliéster, Plásticos Reforzados, La Ilustración, 7ª edición, México 1979.

8. Dr. Kieran F. Drain. Savings "bonds", Ciba-Geigy Corporation, Junio 1993.
9. Handbook of Reinforced Plastics. Reinhold Publishing Corporation, New York 1964.
10. Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana. Asociación Nacional de la Industria Química, Edición 1992.
11. William Catena & Robert Edelman. Adhesives Age. 4, 25 (1993).
12. Charles V. Cagle. Handbook of Adhesive Bonding, McGraw-Hill, 1973.
13. Adhesives, Sealants and Primers. A Cordura Company Published by, 1986.
14. Alfredo Maciel Cerda. Estudio de las propiedades mecánicas de la resina poliéster reforzada con partículas termoplásticas, Tesis. U.N.A.M. 1984.
15. Diseño de Experimentos "Método del Dr. Genichi Taguchi". Grupo Cydsa.
16. Khosrow Dehnad. Quality Control, Robust Design and the Taguchi Method, Wadsworth & Brooks, 1989.

17. Poliéster Reforzado con Fibra de Vidrio y sus Aplicaciones. Sociedad Química de México A.C., 1981.
18. N. Irving Sax. Dangerous Properties of Industrial Materials. Van Nostrand Reinhold Company, Fourth Edition, 1975.
19. Fred W. Billmeyer. Ciencia de los Polímeros. Editorial Reverté
20. Chester S. Sheppard & Vasanth R. Kamath. "Azo and Peroxide Free Radical Initiators what they are they differ and how the work", 33rd. Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute. The society of the Plastics Industry Inc.
21. S. S. Voyutskii. Autohesion and Adhesion of High Polymers. Interscience Publishers, 1963.

CAPITULO VII

A P E N D I C E A

CARACTERISTICAS Y/O PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS SEGUN SU CLASIFICACION DE ACUERDO CON SU TIPO DE COMPONENTE.

A D H E S I V O S T E R M O P L A S T I C O S .

a *Poliacetato de vinilo (PVAc).*

El poliacetato de vinilo para adhesivo se prepara por polimerización en emulsión con alcohol polivinílico (PVA) como estabilizador. Estas emulsiones se utilizan en encuadernación de libros, en la fabricación de embalajes (cartones de leche, cajas plegables, etc.), en la industria de la madera y para pegar las tapicerías de los automóviles, entre otras aplicaciones.

a *Copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).*

Es el copolímero de poliolefinas más importante. Este copolímero y otros con él relacionados se utilizan como adhesivos fundidos para el sellado de cajas de embalaje y en cintas de unión de alfombras y tapizados. También se utilizan como adhesivos en moquetas autoadherentes, ya que se pueden usar como adhesivos a presión. Otras aplicaciones son la fabricación de calzados y la industria

de muebles.

o *Poliétileno (PE)* y *polipropileno (PP)*.

El polietileno y el polipropileno de bajo peso molecular se pueden utilizar como adhesivos fundidos. El polipropileno usado es el subproducto atáctico de la preparación de polipropileno isotáctico. Estos productos se utilizan fundamentalmente en encuadernación y empaquetado. El polietileno se utiliza bastante en el encolado del reverso de moquetas.

o *Policloruro de vinilo (PVC)*.

Es utilizado como adhesivo en forma de plástisol, en solución o en dispersión acuosa. El plástisol es ampliamente utilizado en la industria de automotores y en el encolado de suelos; la disolución en la construcción de edificios, para pegar tuberías de PVC, y el látex en la industria textil (particularmente como ligante de fibras no tejidas).

o *Alcohol polivinílico (PVA)*.

Se emplea como estabilizador de las emulsiones de poliacetato de vinilo (PVAc) y también como adhesivo en embalajes, particularmente en cartones corrugados y en cartuchos compuestos de varios materiales.

o *Poliálcool butíral (PVB)*.

Se obtiene por reacción del polialcohol

vinílico y el aldehído butírico, tiene la transparencia y el índice de refracción del vidrio y se adhiere bien a él. Su principal aplicación es para pegar láminas de vidrio en la fabricación de los vidrios de seguridad utilizados en la industria del automóvil.

o Adhesivos acrílicos.

Frecuentemente denominados como segunda generación de acrílicos, están ganando aumento en su aceptación para el pegado de plásticos. Ofrecen una velocidad de curado que no es posible obtener con adhesivos epóxicos y poliuretanos (menos de 2 minutos a temperatura ambiente), y aunque generalmente están disponibles en forma de dos componentes, no necesitan el uso de equipo de mezclado. Curan eficientemente por la difusión de catalizador y acelerador, mediante un mecanismo vía radicales libres.

La mayor limitación de esta clase de adhesivo es su corto intervalo de curado. Además una exposición de la línea de unión al aire ocasionará que ésta permanezca pegajosa, a medida que el oxígeno (en el aire) inhiba el curado. Una vez que el intervalo de curado llega a ser grande, estos adhesivos pueden ser mezclados en la manera de un epóxico o poliuretano, y entonces las desventajas comienzan a exceder a las ventajas.

Están basados principalmente en acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo en emulsión o disolución. Las

emulsiones se utilizan, por ejemplo, en la industria textil, en las telas no tejidas. Por su parte, las disoluciones se utilizan en el aterciopelado de telas, en la fabricación de muebles y como adhesivos sensibles a la presión.

Una clase separada de adhesivos acrílicos son curables con radiación U.V. Ellos están disponibles como adhesivos de un componente y curan rápidamente (5 a 30 seg.) por exposición a radiación U.V. de una longitud de onda en particular. Su principal desventaja es la necesidad de tener al menos un substrato transparente. Los adhesivos de esta clase son particularmente útiles sobre materiales de vinil y policarbonato.

o *Adhesivos de cianoacrilato.*

Los cianoacrilatos, similares en estructura química a los acrilatos, difieren significativamente en el mecanismo de curado y en las propiedades adhesivas.

Los hay en forma de un componente, disponibles en viscosidades fluctuantes de 3 a 5 cps. Ofrecen una alta velocidad de curado (5 a 45 seg.). El curado podrá ser además acelerado por una superficie básica y retardado por una superficie ácida. Desde que el curado es iniciado en la superficie, los cianoacrilatos exhiben un pobre intervalo de curado si se usa un acelerador.

La temperatura de servicio de esta clase de adhesivo es baja (82°C) y esto impide su uso en muchas aplicaciones ingenieriles.

Otras desventajas son el alto costo del material con respecto a otros sistemas así como su limitada resistencia a la humedad.

Este tipo de adhesivo se utiliza para aplicaciones domésticas. En estos adhesivos, el monómero polimeriza en presencia del agua existente en el aire o absorbida en el sustrato; sirven para pegar metales, plásticos, vidrio o goma (un ejemplo es la adhesión de goma al plástico acrílico en algunos cascos de protección). Estos adhesivos endurecen rápidamente con peligro para la piel.

o *Poliimidas.*

Son útiles como adhesivos de alta temperatura ya que resisten la degradación oxidativa hasta los 350°C. Encuentran aplicación en aviones supersónicos y en la preparación de laminados recubiertos de cobre.

A D H E S I V O S A B A S E D E E L A S T O M E R O S .

o *Caucho natural.*

El caucho comenzó a utilizarse como adhesivo en el siglo XV.II y continúa empleándose en muchas aplicaciones. De más reciente aplicación es el copolímero de bloques estireno-butadieno caracterizado por su alta elasticidad, que permite relativamente grandes deformaciones sin romperse.

□ *Adhesivos sensibles a la presión.*

En este tipo de adhesivos, el componente más importante es el caucho natural y en segundo lugar está la goma SBR. La mayor aplicación de estos adhesivos está en las cintas Sello y Scotch. Otras aplicaciones importantes son: cintas para recubrir áreas cuando se quiere decorar un artículo con varios colores, cintas quirúrgicas, etiquetas y baldosas vinílicas.

□ *Adhesivos con disolventes.*

Los elastómeros también se utilizan en adhesivos con disolventes, como emulsiones (látex) y fundidos. La mayor aplicación de las emulsiones es en el reverso de las alfombras afelpadas (adhesivo a base de SBR); otra aplicación textil es en las telas no tejidas. En la industria de automotores se utilizan frecuentemente adhesivos con disolventes para pegar telas, alfombras y amortiguadores de ruido.

ADHESIVOS TERMOENDURECIBLES.

□ *Resinas fenólicas.*

Las resinas fenólicas son termoendurecibles de bajo costo. Son muy utilizadas para pegar madera, particularmente en la fabricación de contrachapados. También encuentran aplicación en revestimientos de frenos, embragues y en otras piezas sometidas a fricción en las que un material abrasivo, que debe soportar

altas temperaturas, se pega a un sustrato. En combinación con otras resinas forman parte de adhesivos estructurales como los vinil-fenólicos, nitrilo-fenólicos y epoxi-fenólicos.

□ *Resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído.*

Se utilizan principalmente en la fabricación de maderas aglomeradas, en las que debido a las fuerzas de adhesión entre las partículas de madera y el adhesivo, el producto final puede tener más resistencia y estabilidad dimensional que la propia madera.

□ *Adhesivos de resinas epoxi.*

Son otra clase de adhesivos que exhiben buena adhesión con una amplia variedad de sustratos plásticos, particularmente SMC. Ellos pueden ser formulados para dar materiales con muy alto esfuerzo (Esfuerzo a la tensión = 5000 psi) y exhiben excelente estabilidad ambiental y unión duradera.

Temperaturas de servicio tan altas como 176°C son posibles. Las resinas epóxicas están disponibles en forma de dos partes en las cuales la resina es curada por mezclado con una amina o mercaptano; o en sistemas de una parte en los cuales la resina puede ser curada por calor o radiación U.V.

Son muy utilizados en la construcción para pegar bloques de hormigón y para rellenar juntas. Otras aplicaciones son la unión de tuberías de plásticos reforzados y el pegado de baldosas

cerámicas. Intervienen en gran parte de los adhesivos estructurales. También se emplean como adhesivos domésticos de dos componentes que endurecen a temperatura ambiente.

□ *Adhesivos a base de poliésteres.*

Son de dos tipos: uno de ellos está basado en el polietilentereftalato, y es un adhesivo que se utiliza fundido en la fabricación de zapatos. El otro tipo es termoendurecible y utiliza poliésteres no saturados; su mayor uso es como cuerpo de relleno y en soldaduras; y encuentra gran aplicación en la reparación de carrocerías de automóviles.

□ *Adhesivos de poliuretano.*

Son tal vez la clase más versátil de adhesivos para el pegado de plásticos. Están disponibles principalmente en forma de dos partes; existen desde los que curan a temperatura ambiente hasta alta temperatura. Los poliuretanos proveen buena adhesión a una amplia variedad de sustratos y exhiben una buena combinación de propiedades de tensión y flexión.

El curado resulta de la reacción de un componente isocianato con una variedad de "compuestos con hidrógeno activo", principalmente polioles y aminas. Esta reactividad también es uno de los mayores inconvenientes de los poliuretanos porque la resina es extremadamente sensitiva a la humedad y espuma cuando es expuesta a la humedad.

Otros inconvenientes de los poliuretanos son sus limitadas temperaturas de servicio (<120°C) y la necesidad de usar primers cuando se usan con ciertos termofijos (por ejemplo, SMC).

Se usan en pequeña escala en la fabricación de laminados, en la industria de embalajes y en la industria textil como adhesivo entre una tela y un recubrimiento de poliuretano (este tipo de tela recubierta se utiliza en la fabricación de zapatos, entre otras aplicaciones). Estos adhesivos se usan también para pegar espuma de poliuretano en el reverso de alfombras y en la industria del calzado para pegar suelas.

a Adhesivos de silicón.

Los adhesivos de silicón han sido usados convenientemente en muchas aplicaciones de pegado de plásticos. Curan en un duro material elastomérico y no delaminan bajo carga de un substrato plástico flexible o semi-flexible tan fácilmente como hace un adhesivo más rígido tal como un acrílico o un epóxico. Sin embargo, los esfuerzos de tensión de los silicones son mucho menores que los de los acrílicos o epóxicos (menores de 1000 psi).

Están disponibles en forma de dos componentes, formas de curado adición o condensación; y en una forma más conveniente, un componente, forma vulcanizada a temperatura ambiente (RTV).

Ofrecen significativamente mayor resistencia a la temperatura

(315°C) que muchos otros sistemas. Sin embargo, el curado es mucho más lento y la adhesión no es entera hasta que la reacción entre el promotor de adhesión interna (silanos) y la superficie plástica es completa. Los silicones RTV curan por reacción con la humedad y dan metanol, ácido acético, amina o subproductos oxima en el curado. Esto puede resultar problemático en algunas aplicaciones de pegado donde este vapor no puede escapar del componente ensamblado.

Tienen aplicación en las cintas aislantes de poliamida (resistentes a la temperatura) como adhesivos a presión y son ampliamente utilizados como materiales sellantes debido a su impermeabilidad, resistencia a la temperatura y flexibilidad.

A P E N D I C E B

A continuación se describen los ensayos más comunes que se practican a los adhesivos.

ENSAYOS SOBRE JUNTAS ADHESIVAS

ENSAYO DE TENSION.

En el caso de carga por tensión, las fuerzas son perpendiculares al plano de la junta y se distribuyen sobre toda el área. La junta completa está bajo carga y todo el adhesivo trabaja al mismo tiempo.

ENSAYO DE CORTE A TRASLAPE SIMPLE.

Con mucho, el tipo de ensayo más común y útil para adhesivos es el ensayo de corte. No sólo es completamente simple y económico, sino también duplica y evalúa el tipo de carga para la cual los adhesivos estructurales son más frecuentemente sometidos en el servicio.

Los esfuerzos de corte son producidos por fuerzas que actúan en el plano de la capa de adhesivo, dichas fuerzas resisten el movimiento de los adherentes en direcciones opuestas.

En este caso, el esfuerzo se distribuye uniformemente sobre la junta total y todo el adhesivo trabaja al mismo tiempo.

ENSAYO DE DESPRENDIMIENTO.

En el caso de carga por desprendimiento, el esfuerzo se limita a una línea muy fina. Una mínima parte del adhesivo contribuye al esfuerzo, la mayor parte permanece sin carga; por lo tanto, sólo una porción del adhesivo está trabajando. El uso de este ensayo se limita a algunos materiales.

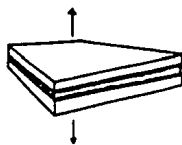
ENSAYO DE DESDOBLAMIENTO.

La carga por desdoblamiento implica diferente distribución de esfuerzos y no trabaja el adhesivo en su totalidad al mismo tiempo. Conforme se aplica la carga, un lado de la junta está bajo un gran esfuerzo mientras que el otro lado está sin carga.

Este tipo de junta no puede ser tan fuerte como una junta de área comparable, en carga a tensión o corte y, en algunos casos, se trata de evitar.

FATIGA DINAMICA.

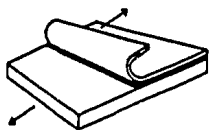
El espécimen utilizado para esta prueba es idéntico al utilizado en el Ensayo de Corte a Traslape Simple. Los datos obtenidos en este ensayo son de utilidad limitada ya que la compleja naturaleza de la configuración del espécimen del ensayo da lugar a imposibles análisis precisos. Los datos de fatiga comparativa pueden ser obtenidos pero el ensayo no puede ser considerado de significado directo para el diseño ingenieril.



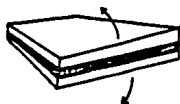
CARGA POR TENSION



CARGA POR DESLIZAMIENTO
O ESFUERZO CORTANTE.



CARGA POR DESPRENDIMIENTO



CARGA POR DESDOBLAMIENTO

FIGURA No.14 Tipos de juntas adhesivas encontradas en uniones estructurales.

ENSAYOS FÍSICOS Y/O QUÍMICOS

VISCOSIDAD.

La propiedad que es fundamental y de gran importancia práctica es la viscosidad.

Para ensayos de rutina y control de adhesivos solamente son necesarias cifras comparativas, de aquí que muchos instrumentos del mercado no proporcionen lecturas en unidades de viscosidad absoluta. Aunque adecuadas para requerimientos determinados, las comparaciones con otros productos pueden ser difíciles, a menos que se conozca la viscosidad equivalente en unidades absolutas, o se disponga de una tabla que dé las viscosidades equivalentes, según un gran número de instrumentos de medidas. A continuación se mencionan algunos de estos instrumentos de uso más general:

Viscosímetro de tubo en forma de "U"

Viscosímetro de la bola que cae

Viscosímetro rotacional

Viscosímetro Bingham-Murray

RESISTENCIA A LA GELATINIZACIÓN.

La determinación de la resistencia a la gelatinización es un método conveniente para asesorar sobre la calidad de las colas animales y este ensayo, junto con el de la viscosidad, representa los dos ensayos físicos más importantes

para conseguir producciones normalizadas. Una alta resistencia a la gelatinización y una gran viscosidad pueden ser generalmente una indicación de buenas propiedades adhesivas. Un instrumento ampliamente usado para medir esta propiedad es el gelómetro Bloom. Este instrumento mide la carga que se necesita para producir 4 mm de depresión cuando un cilindro patrón se presiona en la superficie del gel.

TIEMPO DE GELIFICACION o GELADO.

Un ensayo de particular valor es la determinación del tiempo de gelado. El "tiempo de gelado" (vida útil de la mezcla) es la vida que tiene de uso un adhesivo de resina sintética después de la adición del endurecedor o catalizador y se puede usar para indicar el estado de polimerización de la resina (ensayos de control de fabricación), y también es una cualidad de importancia fundamental para el usuario, ya que la viscosidad, que está grandemente influenciada por el grado de polimerización, tiene una considerable influencia en el intervalo y facilidad de extensión. El punto de transición del estado líquido al de gel, es a menudo bastante nítido y la "vida útil" y el punto de gelificación son virtualmente idénticos; en algunos casos, como, por ejemplo, cuando la "vida útil" es muy larga, el punto de transición no se puede detectar claramente. Los cronometradores mecánicos de la gelificación operan cuando un émbolo encuentra una cierta resistencia a su movimiento.

CONTENIDO EN SÓLIDOS, CARGAS Y ADITIVOS.

Los ensayos utilizados para determinar el contenido total en sólidos, cargas y la proporción de cualquiera de los adulterantes, son útiles para el trabajo de control de fabricación y como protección por parte del comprador. A menudo, es de desear que se haga una distinción entre el total de sólidos y el contenido real de adhesivos, aunque no tiene que ser necesariamente cierto que los aditivos y las cargas, que son relativamente baratas, afecten de una manera adversa la resistencia de unión que se puede obtener.

El contenido total en sólidos de los adhesivos de resinas líquidas termoestables, generalmente se determina mediante el secado en estufa de una muestra de 2 a 5 g en un disco Petri o similar hecho de acero inoxidable o aluminio. La temperatura utilizada varía de acuerdo con la especificación, pero generalmente está comprendida entre 105 a 120°C; durante 30 minutos.

DETERMINACION DEL pH.

En el estudio de los adhesivos, el pH es importante por tres conceptos:

1) pH del adhesivo líquido

El pH de algunos adhesivos de resina (especialmente de tipos termoestables) es un factor importante en cuanto que afecta la estabilidad o la duración de almacenamiento y se mide y se ajusta

como una parte de los procedimientos de ensayo de rutina en la etapa de fabricación. El valor normal de pH varía de acuerdo con el tipo de adhesivo, pero no son convenientes una acidez o una alcalinidad extremadas.

2) pH de la película curada

Se atribuye una gran importancia al pH de la película de adhesivo ya curada, estando los límites entre 2.5 y 11.0, considerándose que un pH fuera de este intervalo encierra algún peligro de degradación de los sustratos o del adhesivo mismo.

3) Estabilidad del pH

La estabilidad del pH es utilizada como parte de los procedimientos de ensayo patrones para la estabilidad de las emulsiones del poliacetato de vinilo. Se añade ácido o álcali agitando continuamente, y se observa el pH para el cual se origina la descomposición.

ESTABILIDAD ó TIEMPO DE VIDA ÚTIL.

Se puede obtener una indicación aproximada de la vida de almacenamiento de algunos tipos de adhesivos de resina sintética, por ejemplo, urea-formol, calentando el adhesivo (sin catalizador) a una temperatura considerablemente por encima de la temperatura ambiente.

APENDICE C

DISENO ORTOGONAL : "METODO DE TAGUCHI".

El diseño experimental se realizó de acuerdo a un método denominado " METODO DE TAGUCHI ", el cual se basa en un arreglo ortogonal (balanceado).

Los arreglos ortogonales son tablas de números que permiten efectuar combinaciones de factores y sus niveles en cada experimento.

Cada factor tiene el mismo número de niveles y cada nivel aparece el mismo número de veces en cada factor.

Cada arreglo ortogonal se utiliza dentro de un determinado rango de factores y niveles.

Los arreglos ortogonales se identifican con la siguiente notación :

$$L_x = n^f$$

donde L_x = Número de condiciones o experimentos
 n = Número de niveles
 f = Número máximo de factores o variables

Un *EXPERIMENTO* es un cambio en el proceso que nos permite estudiar los efectos producidos por dicho cambio.

Los *FACTORES* o *VARIABLES* son los causantes de producir el efecto. Pueden ser de dos tipos:

- a) Controlables : aquellos que nosotros podemos establecer.
- b) No-Controlables : aquellos que están fuera de nuestro control.

Un *NIVEL* es el rango o valor que el factor tomara.

Los arreglos ortogonales presentan todas las combinaciones de los niveles de tal forma que un dado nivel de un factor es combinado con todos los niveles de otro factor.

Los arreglos ortogonales están elaborados de tal forma que cada factor y cada nivel se experimentan el mismo número de veces.

Los pasos a seguir para realizar el diseño experimental mediante el empleo del Método de Taguchi, son los siguientes :

- 1) Efectuar la etapa de planeación.
- 2) Escoger un arreglo ortogonal de acuerdo al número de factores y al número de niveles a manejar.
- 3) Asignar los factores a las columnas procurando asignar los

factores más difíciles o los más caros de estar cambiando de nivel, en las columnas de la izquierda ya que son las que cambian menos frecuentemente de nivel.

4) Determinar el nivel que tomará cada factor en el experimento.

5) Determinar el total de experimentos para cada condición, sobre todo en el caso de querer estudiar el efecto de los factores de ruido, o No-Controlables.

6) Al momento de realizar los experimentos es deseable hacerlo al azar aún cuando no es necesariamente indispensable, al momento de repetirlos es necesario hacerlo en el mismo orden en que se hicieron los anteriores.

7) Mantener un registro de los resultados y de toda observación que sea indispensable mencionar.

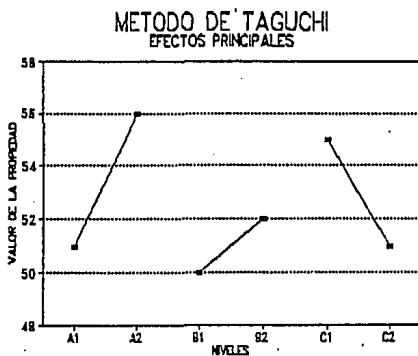
EFFECTOS PRINCIPALES.

Un efecto principal es el efecto ocasionado en el resultado al momento de cambiar de un nivel a otro. Para calcular los efectos principales, hay que encontrar las condiciones en las que un factor ocurre a un nivel en particular, y promediar el resultado que se obtuvo por ejemplo al cambiar del nivel 1 al nivel 2.

FACTOR	NIVEL	
	1	2
A	51	56
B	50	52
C	55	51

Aquí al cambiar de nivel el factor C, el resultado cambia de 55 a 51.

Para ver la relación entre efectos principales se puede trazar una gráfica como la siguiente:



Los efectos son evaluados de acuerdo a una de las tres características que se definen previamente como la meta de la combinación óptima.

EL MAYOR ES EL MEJOR

EL MENOR ES EL MEJOR

EL NOMINAL ES EL MEJOR