

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ELCHE

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA



"ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE
ADHESIVOS HIPERELASTICOS
SOMETIDOS A ENVEJECIMIENTOS
ACELERADOS "

TRABAJO FIN DE GRADO

Diciembre-2023

AUTOR: Juan Carlos Murcia Valdivieso

DIRECTOR/ES: Francisco Javier Simón Portillo

INDICE

1. GENERALIDADES	9
1.1. Aplicaciones industriales	10
1.2. Antecedentes	12
2. UNIONES ADHESIVAS.....	16
2.1. Historia y evolución de las uniones adhesivas.....	16
2.2. Ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas.....	18
2.3. Clasificación de adhesivos	23
2.4. Teoría de la adhesión	41
3. ENVEJECIMIENTOS DE UNIONES ADHESIVAS	45
3.1. Introducción	45
3.2. Absorción de humedad	52
4. MÉTODO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	53
4.1. Materiales empleados.....	53
4.2. Preparación, útiles y materiales para el método experimental.....	58
4.3. Fabricación de probetas	59
4.4. Aplicación de envejecimientos	66
4.4.1. Envejecimiento con niebla salina	66
4.4.2. Envejecimiento con ozono.....	67
4.4.3. Envejecimiento con ambiente tropical	70
4.5. Pruebas realizadas	71
4.5.1. Ensayo de tensión-deformación.....	71
4.5.2. Ensayo de cizalladura	82
4.5.3. Absorción de agua	85
5. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO.....	88
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Posicionamiento de los adhesivos.	9
Figura 2.	Esquema básico de una unión adhesiva.....	10
Figura 3.	Ejemplo de aplicaciones industriales de uniones adhesivas.....	11
Figura 4.	Ventajas de uniones adhesivas.	20
Figura 5.	Inconvenientes de uniones adhesivas.	22
Figura 6.	Estructura del componente A.	35
Figura 7.	Estructura del componente B.....	35
Figura 8.	Curado por humedad de adhesivos de poliuretano de un componente.....	37
Figura 9.	Clasificación de los adhesivos de poliuretano.	41
Figura 10.	Adhesión por adsorción.....	42
Figura 11.	Adhesión por quimisorción.	43
Figura 12.	Adhesión por difusión.	44
Figura 13.	Adhesión electrostática.....	44
Figura 14.	Ejemplos de influencias intrínsecas y extrínsecas sobre polímeros.	46
Figura 15.	Curva de resistencia al calor de un adhesivo anaeróbico.	48
Figura 16.	Curva de envejecimiento a la temperatura de un adhesivo anaeróbico. ...	49
Figura 17.	Máquina para el ensayo Tensión-Deformación.....	58
Figura 18.	Transductor de fuerza TSC-1/20 kN	58
Figura 19.	Forma de las probetas	59
Figura 20.	Preparación del molde previa a la aplicación del adhesivo	60
Figura 21.	Adhesivo aplicado en el molde antes de extenderlo.....	61
Figura 22.	Moldes preparados con pesos sobre ellos.....	61
Figura 23.	Lámina de adhesivo curada	62
Figura 24.	Recortes de la lámina con la cuchilla de forma halterio.....	62
Figura 25.	Unión SLJ.....	64
Figura 26.	Dos partes del molde para la fabricación de las uniones SLJ.....	64
Figura 27.	Preparación de adhesión de las pletinas de refuerzo con uniones SLJ.....	65
Figura 28.	Probeta tipo halterio en reposo colocada en el banco hidráulico	71
Figura 29.	Probeta tipo halterio en su máxima elongación colocada en el banco hidráulico.....	72
Figura 30.	Toma de medidas a través del software “Tracker”	72
Figura 31.	Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Bostik Pu 2639.....	74

Figura 32.	Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Teroson MS 9360	75
Figura 33.	Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Sikaflex 252.....	77
Figura 34.	Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Körapur 140.....	78
Figura 35.	Gráfica conclusiones máxima carga (N) en adhesivos.....	79
Figura 36.	Gráfica conclusiones módulo (N/mm ²) en adhesivos.....	80
Figura 37.	Gráfica conclusiones alargamiento máximo (%) en adhesivos.....	80
Figura 38.	Gráfica conclusiones resistencia máxima (N/mm ²) en adhesivos.....	81
Figura 39.	Unión tipo SLJ en reposo colocada en el banco hidráulico.....	82
Figura 40.	Gráfica Fuerza-Desplazamiento con envejecimiento salino en probetas SLJ.....	83
Figura 41.	Gráfica Fuerza-Desplazamiento con envejecimiento tropical en probetas SLJ.....	84
Figura 42.	Diferentes muestras de adhesivos sumergidas en agua	85
Figura 43.	Báscula de precisión	86
Figura 44.	a) Gráfica resultados adhesivos sumergidos en agua; b) Zoom grafica hasta 400 h.....	87



INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Comparación de los diferentes sistemas estructurales.	38
Tabla 2.	Datos técnicos adhesivo Sikaflex 252.....	54
Tabla 3.	Datos técnicos adhesivo Bostik Pu 2639.....	55
Tabla 4.	Datos técnicos adhesivo Körapur 140.....	56
Tabla 5.	Datos técnicos adhesivo Teroson MS 9360	57
Tabla 6.	Prueba de longitud de las probetas tipo halterio	59
Tabla 7.	Dimensionar las matrices para las probetas de tipo halterio	60
Tabla 8.	Tabla conclusiones adhesivo Bostik Pu 2639	75
Tabla 9.	Tabla conclusiones adhesivo Teroson MS 9360	76
Tabla 10.	Tabla conclusiones adhesivo Sikaflex 252.....	78
Tabla 11.	Tabla conclusiones adhesivo Körapur 140.....	79



1. GENERALIDADES

Desde la Antigüedad el hombre ha tenido la necesidad de unir materiales y para ello empleó inicialmente adhesivos naturales que permitían su uso únicamente en materiales porosos en los que penetraban. Posteriormente la química permitió crear adhesivos sintéticos capaces de realizar la adhesión no de forma mecánica, sino físico-química y unir materiales tales como vidrio, porcelana, metales, etc.

Si bien la aparición de los adhesivos sintéticos modernos se inicia en 1910 con la aparición de las resinas fenol-formaldehído no es hasta la década de los 40 cuando aparecen las primeras aplicaciones estructurales con la utilización de los adhesivos a base de nitrilos y acrílicos. Los verdaderamente estructurales, aparecidos a partir de la década de los 50, fueron adhesivos basados en resinas termoestables fenólicas y epoxis a los que se les adicionaba un elastómero (caucho sintético) para proporcionarles flexibilidad. Fue Araldite de Ciba-Geigy, el primer adhesivo comercial con base epoxi con responsabilidad estructural. [1]

El sector de los adhesivos está en pleno crecimiento y su desarrollo será muy importante en los próximos años, dado que ofrece rendimientos similares y en ocasiones superiores a los de otras soluciones para el ensamblaje y el sellado con ventajas en cuanto a ahorro de costes.

Como sistema de unión y/o sellado de materiales, los adhesivos ocupan un lugar que en ocasiones comparten con otros sistemas de unión. (**Fig. 1**) No obstante, los adhesivos requieren conocimientos básicos para un adecuado uso y sólo a través de un diseño adecuado de la unión se logran resultados satisfactorios.

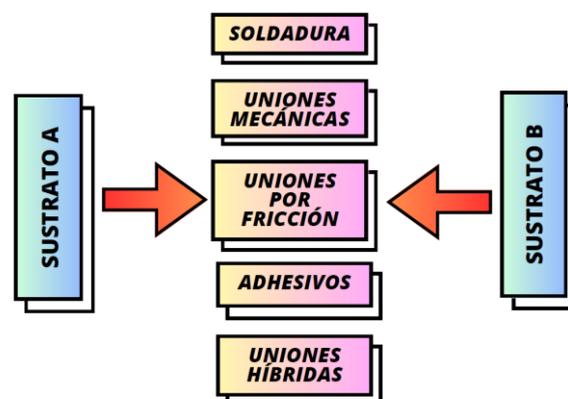


Figura 1. Posicionamiento de los adhesivos.

Se puede definir adhesivo como aquella sustancia que aplicada entre las superficies de dos materiales permite una unión resistente a la separación. Denominamos sustratos o adherentes a los materiales que pretendemos unir por mediación del adhesivo (**Fig. 2**). El conjunto de interacciones físicas y químicas que tienen lugar en la interfase adhesivo/adherente recibe el nombre de adhesión.[2]



Figura 2. Esquema básico de una unión adhesiva.

1.1. Aplicaciones industriales

Debido a las múltiples ventajas que ofrecen los materiales adhesivos como sistemas de unión, protección y sellado, su uso está experimentando un notable crecimiento en las áreas de construcción, fabricación y mantenimiento. Actualmente, una amplia gama de sectores e industrias incorporan adhesivos en sus procesos, desde el sector de empaquetamiento, donde se utilizan como sistemas de cierre, hasta la construcción de estructuras complejas como rascacielos, aviones, locomotoras o autobuses.

El uso de adhesivos ha resultado fundamental para fabricar diversos materiales y productos esenciales en nuestra vida diaria. Por ejemplo, los paneles sándwich o de abeja se utilizan en múltiples sectores debido a su extraordinaria resistencia combinada con un peso reducido. También encontramos aplicaciones en el ámbito médico, como vendas y esparadrapos, o en la reconstrucción de muelas y dientes mediante composites. Además, los adhesivos son fundamentales en productos de oficina, como los post-it, y en materiales decorativos, como los vinilos y pegatinas, entre otros.

El impulso inicial para el uso de adhesivos provino de la industria aeronáutica, que encontró en ellos una solución superior a los métodos tradicionales de unión, como la soldadura o el atornillado, en la fabricación de aviones, cohetes y helicópteros. Posteriormente, otros sectores industriales también adoptaron los adhesivos como un material de unión que mejoraba significativamente sus productos.

En el sector automovilístico (**Fig. 3**), especialmente en los últimos años, el uso de adhesivos ha experimentado un gran auge. Se aplican durante el proceso de fabricación de vehículos para unir piezas de interiorismo y conformar bastidores, lo que permite reducir la necesidad de soldaduras y remaches. Esto conduce a vehículos más ligeros y seguros, como lo han demostrado las pruebas de impacto desarrolladas para tal fin.

Para ilustrar diversas aplicaciones de adhesivos estructurales en la construcción y fabricación de vehículos terrestres, aéreos y marinos, se presentan a continuación algunos ejemplos [17]:



Figura 3. Ejemplo de aplicaciones industriales de uniones adhesivas.

- Adhesivado de elementos que conforman estructuras o bastidores.
- Adhesivado de cristales o ventanas frontales, laterales y traseras.
- Adhesivado de los techos al cuerpo de la estructura
- Adhesivado de paneles laterales al cuerpo de la estructura
- Adhesivado de suelos
- Adhesivado de cabinas a la estructura
- Adhesivado de diversos elementos que conforman el equipamiento.
- Aislamiento acústico.
- Sistemas de protección frente fuegos y humos.

Además de su función principal como materiales de unión, los adhesivos también se utilizan para otros propósitos. Entre ellos se incluyen el sellado de tuberías y elementos que requieran estanqueidad, la fijación de tornillos para evitar el autoaflojamiento bajo cargas dinámicas, la protección contra la oxidación y corrosión, la impermeabilización, el aislamiento acústico, el aislamiento eléctrico, entre otros usos. Los adhesivos ofrecen una amplia gama de soluciones para diversas necesidades en diferentes sectores industriales y de construcción.

1.2. Antecedentes

Varios sectores industriales dedican esfuerzos a investigar, desarrollar y aplicar novedosos materiales que permitan aligerar estructuras sin comprometer su resistencia. Es por esta razón que los materiales compuestos de matriz polimérica con refuerzo de fibras están ganando popularidad en la industria. En ocasiones, es necesario unir estos materiales compuestos con otros ya sea homogéneos o heterogéneos, y estas uniones se realizan comúnmente mediante el uso de adhesivos estructurales en lugar de los sistemas tradicionales de unión, como la soldadura, remachado o atornillado. La elección de adhesivos estructurales ofrece múltiples ventajas, como proporcionar una unión fuerte y ligera, una distribución uniforme de tensiones, resistencia al agua y a la corrosión, entre otros beneficios.

Numerosos estudios se han centrado en investigar la unión entre metales y materiales compuestos en general, y específicamente entre aluminio y material de fibra de carbono. Estas investigaciones abordan diversos aspectos del diseño de la unión, incluyendo la selección del adhesivo más adecuado según las distintas solicitudes de la unión, el tipo de adhesivo, pruebas de resistencia, efectos del envejecimiento en la unión y la influencia de factores ambientales como la temperatura y la exposición a agentes contaminantes naturales y químicos, entre otros temas de investigación.

El deterioro de las uniones adhesivas y la interfaz adhesivo-superficie debido a la exposición a condiciones ambientales adversas, como temperatura y humedad, es un fenómeno ampliamente reconocido. Esta degradación ambiental puede tener un impacto significativo en su estructura molecular y en las propiedades mecánicas de las uniones adhesivas y, en consecuencia, restringir su viabilidad en aplicaciones industriales.

Las altas temperaturas pueden provocar la descomposición térmica del adhesivo, lo que resulta en una disminución de su resistencia y capacidad de adhesión. La humedad también puede afectar negativamente al adhesivo, ya que puede promover la hidrólisis y la degradación química de sus componentes, debilitando así la unión.

Además del adhesivo, la zona adhesivo-superficie también puede sufrir deterioro debido a la exposición ambiental. La humedad puede provocar la corrosión de la superficie, lo que reduce la capacidad de adherencia del adhesivo. Asimismo, los cambios en la temperatura pueden generar tensiones térmicas entre el sustrato y el adhesivo, lo que lleva a la formación de microgrietas y fisuras en la interfaz.

La alta humedad además puede causar daños significativos en las conexiones hechas con adhesivos. Varios expertos han investigado el impacto de la humedad, ya sea en forma de porcentaje de humedad relativa o a través de la inmersión completa en agua, en el adhesivo mismo o en la unión creada mediante el adhesivo. Estos estudios se enfocan en medir y analizar la absorción de agua por parte del polímero, así como los efectos del envejecimiento, como la disminución de las propiedades mecánicas y otros cambios a nivel físico y químico.

- Yang et al. realizaron un estudio [3] sobre un polímero de poliuretano con memoria de forma (SMP) que está compuesto de éter. Se descubrió que cuando este polímero se sumerge en agua, su temperatura de transición vítrea disminuye de manera significativa.

El estudio se llevó a cabo para entender mejor este fenómeno y examinó los efectos de la humedad en la temperatura de transición vítrea y las propiedades termomecánicas del polímero. Los resultados revelaron que los enlaces de hidrógeno entre los grupos N-H y CaO presentes en el polímero se debilitan debido al agua absorbida. El agua absorbida en el SMP puede dividirse en dos partes: agua libre y agua ligada, y se cuantificaron ambas partes dentro del polímero. Se encontró que el agua ligada tiene un impacto significativo en la reducción de la temperatura de transición vítrea, disminuyendo de manera casi lineal. Además, el agua ligada afecta considerablemente el comportamiento del polímero en términos de tracción uniaxial, mientras que el efecto del agua libre es insignificante. El estudio también investigó la tensión y la deformación de recuperación del polímero bajo condiciones de recuperación constreñida o libre inducidas por el agua, y se compararon con las inducidas térmicamente.

-Cristina Alia et al. investigaron [4] la degradación de dos polímeros diferentes, poliuretano y viniléster, al sumergirlos en agua de mar natural durante diferentes períodos de tiempo. Se midieron los coeficientes de difusión y los perfiles de concentración de agua a lo largo del espesor de los adhesivos. Además, se examinaron los cambios microestructurales de los polímeros mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y se monitoreó la degradación química utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

También se evaluó la degradación de las propiedades mecánicas de los adhesivos mediante ensayos de fluencia utilizando probetas de Mixed Cantilever Beam (MCB) a diferentes temperaturas. Después de 180 días de inmersión en agua de mar, se observó que el adhesivo ensayado experimentó una pérdida de rigidez del 51% y una disminución del 59% en la carga de fallo, según se determinó a partir del valor de la integral J en función de la deformación.

En resumen, el estudio analiza la degradación química, cambios microestructurales y pérdida de propiedades mecánicas de adhesivos de poliuretano y viniléster sometidos a inmersión en agua de mar, lo que proporciona información importante para comprender y mejorar el rendimiento de los adhesivos en entornos marinos.

Y. Zhang et al. en cambio redactaron su artículo [5] sobre la importancia de conocer el comportamiento a largo plazo de adhesivos epoxi cuando se exponen a entornos

agresivos, ya sea naturales o artificiales, como en aplicaciones prácticas para componentes aeroespaciales o marinos. El objetivo del artículo es determinar cómo estos adhesivos absorben líquidos cuando se sumergen completamente en dos solventes diferentes: agua y tolueno, a dos temperaturas distintas: temperatura ambiente y 60 °C.

El estudio examinó la absorción de peso de los especímenes de adhesivos (sorción) a lo largo del tiempo y la medición de la temperatura de transición vítrea (Tg). La Tg es la temperatura en la que el adhesivo pasa de un estado rígido a un estado más flexible. Los investigadores encontraron que la tasa de ganancia de peso (sorción) y el nivel de equilibrio alcanzado fueron mayores para la inmersión a temperaturas más altas que para las temperaturas más bajas. Además, el nivel de equilibrio alcanzado para el tolueno fue mayor que para el agua. También se observó que los valores de la Tg del adhesivo se vieron significativamente influenciados por la absorción de líquido. Por último, el calentamiento a una temperatura superior a la Tg del adhesivo, incluso durante un corto periodo, afectó significativamente los resultados de la absorción de líquido.

-Joviano Antonio da Costa et al. investigaron [6] las propiedades de tracción de un adhesivo de base epoxi en uniones adhesivas llamadas juntas Arcan. El objetivo del estudio es analizar cómo diferentes condiciones de envejecimiento afectan la resistencia y durabilidad de estas juntas.

Se menciona que la absorción de humedad es un factor que puede tener efectos perjudiciales en el rendimiento de las uniones adhesivas. Para evaluar esto, se sometieron las juntas con diferentes tiempos de envejecimiento, así como muestras secas de referencia, a condiciones de carga estática y cíclica.

Los resultados estáticos mostraron que las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción, disminuían a medida que aumentaba el tiempo de envejecimiento. Además, se encontró que la resistencia a la fatiga y la vida útil a la fatiga también disminuyeron significativamente con el aumento de los niveles de envejecimiento. Esto se atribuyó principalmente a un fenómeno de envejecimiento interfacial, donde la difusión del agua ocurre más rápido en la interfaz que en el adhesivo, lo que lleva a un fallo prematuro de las juntas tanto en condiciones estáticas como de fatiga.

Además, se menciona que se calculó el coeficiente de difusión interfacial mediante un método inverso basado en los resultados experimentales. Se encontró que la tasa de absorción de agua a lo largo de la interfaz es más de 30 veces mayor que en el adhesivo.

2. UNIONES ADHESIVAS

2.1. Historia y evolución de las uniones adhesivas

El empleo de los adhesivos no es fenómeno del siglo XX, ya en los tiempos antiguos, hay manifestaciones de su uso y han sido empleados extensamente a lo largo de la historia hasta la actualidad.

Con objeto de conocer la historia de los adhesivos y pegamentos, a continuación, se expone una serie de hitos donde podemos comprender y entender la cronología e importancia que los adhesivos han ocupado en nuestra civilización:

- Prehistoria – Los hombres de la prehistoria utilizaban la sangre animal como ligante adhesivo para la fabricación de pinturas que utilizaban durante los primeros vestigios del arte rupestre, también utilizaron la arcilla como material de unión para la edificación, así como otros de origen animal y vegetal como los adhesivos creados de la corteza de abedul o de los huesos de animales.
- Año 6000 A.C. – Los babilonios utilizaban y conocían los adhesivos, existen estatuas de este periodo cuyos ojos de marfil están unidos mediante adhesivos a los cuencos de los ojos.
- Año 4000 A.C. – Los habitantes de Mesopotamia utilizaban cementos de origen vegetal para la edificación de sus construcciones. Se encuentran restos funerarios datados de esta época, donde vasijas de cerámica rotas eran reconstruidas mediante adhesivos de la savia de los árboles, así como los babilonios que también empleaban cementos bituminosos.
- Año 3000 A.C. – Los sumerios generan un adhesivo llamado “se-gin” el cual proviene de la piel de los animales.
- Año 2000 A.C. – Aparecen los primeros procedimientos escritos para la fabricación de adhesivos de origen animal y vegetal.
- Año 1800 A.C.-Los egipcios preparaban adhesivos mediante la cocción de huesos de animales para la adhesión de láminas de madera

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

- Año 1500 A.C. – Los egipcios conocían y producían adhesivos de origen animal y vegetal, empleaban adhesivos de caseínas, almidones y azúcares para unir las hojas de papiro, en la tumba de Rekhmara en Tebas el proceso de utilización de adhesivos como medio de unión estaba representado en un mural pintado, los egipcios utilizaban los adhesivos para la construcción de estatuas, laminación de artículos de madera e incluso como sellantes en las tumbas de los faraones.
- Año 1000 A.C. – Documentos chino hablan del uso de sustancias obtenidas de la boca del esturión para su empleo, como colas aplicables en la construcción de barcos.
- Año 79 D.C. – El científico e inventor griego Gaius Plinius Secundus escribe en su libro “Historia de la naturaleza” sobre la utilización de los adhesivos en las puertas de entrada del templo de artemisa en Efeso, describiendo varios tipos de maderas y clasificándolas entre aquellas maderas que se pueden pegar y las que no, introduce por primera vez en la historia escrita el concepto de adhesión para los adhesivos.
- Año 530 D.C. – Theoduros of Samos menciona por primera vez la unión de metales mediante adhesivos.
- Año 1750 – Se realiza en Inglaterra la primera patente sobre un adhesivo, siendo este de origen animal.
- Año 1771 –Henry Duhamel du Monceau publica en París un tratado íntegramente sobre adhesivos titulado “El arte de hacer diferentes tipos de adhesivos”, donde escribe diferentes recetas para la fabricación de adhesivos, en este tratado se explica que el ajo se puede utilizar sobre la madera para mejorar las propiedades de adhesión, por primera vez se escribe sobre promotores de adhesión.
- 1845 – Horace H. Day inventa y patenta los primeros adhesivos de presión basados en gomas naturales.
- 1909 – Leo Hendrik Baekeland patentó la resina fenólica, comenzado la era de los plásticos y adhesivos industriales.
- 1920 – Richard G. Drew desarrolla los primeros adhesivos para las cintas de enmascaramiento utilizados en el proceso de pintura de la industria automovilística.
- 1926 – Richard G. Drew patenta el celofán utilizado en el sector de empaquetado.

- 1937 – Otto Bayer patenta los poliuretanos, siendo un hito para la historia de los adhesivos.
- 1940 – Norman Adrian Bruyne descubrió la resina fenólica modificada, permitiendo realizar uniones estructurales metálicas mediante adhesivos, este hecho impulsó la industria aeroespacial.
- 1944- Eduard Preiswerk descubre el adhesivo epoxi abriendo un gran campo de posibilidades de aplicación de adhesivos estructurales.
- 1967- Se desarrollan los primeros adhesivos resistentes altas temperaturas (300°C) con base de poliamida.
- 1970 –Se desarrollan en Japón los adhesivos basados en silanos modificados
- 1980- Se desarrollan en USA los Hotmelts o adhesivos termofusibles.
- 2000 – Se aplica la ciencia nanotecnología en el desarrollo y formulaciones de nuevos adhesivos, se consigue desarrollar en Estados Unidos un adhesivo basado en la naturaleza del gecko, de tal forma que se pueda pegar y despegar el adhesivo sin perder adherencia ni sus propiedades mecánicas sobre un amplio abanico de superficies.

2.2. Ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas

El uso generalizado de los adhesivos se debe a las importantes ventajas que tienen las uniones adhesivas sobre los métodos convencionales de unión mecánica, como la soldadura, el remachado y la fijación. La unión adhesiva crea una distribución de la tensión más uniforme a lo largo de la zona unida, es relativamente barata de fabricar y puede proporcionar una mayor rigidez. Una gran ventaja del uso de adhesivos es su alta resistencia a la fatiga y alta vida útil en comparación a las técnicas de unión convencional. Otras ventajas incluyen su peso ligero, capacidad para unir componentes delgados y de distinto tipo, buen sellado, bajo coste de fabricación, y sus buenas propiedades de vibración y amortiguación. Las juntas unidas con adhesivo se utilizan ampliamente en muchas industrias, especialmente en automoción y en aeroespacial debido a que requieren materiales ligeros. Por tanto, no es de extrañar que la unión adhesiva sea la técnica principal de unión para polímero reforzado con fibra de carbono (CFRP) utilizada en la

industria aeroespacial. Muchas otras industrias hacen uso de adhesivos, por ejemplo, ingeniería civil, transporte, biomecánica, marina, electrónica, etc.

Algunos ejemplos de ventajas dadas por las uniones adhesivas (**Fig. 4**), son las siguientes [17]:

- No se produce distorsión del sustrato
- Permiten juntar sustratos con diferentes geometrías, tamaños y naturaleza, con los adhesivos podemos unir cristales, plásticos, metales, materiales cerámicos...
- Eliminan la corrosión asociada a la unión de metales diferentes con distinto potencial galvánico, por ejemplo, la unión de acero con aluminio.
- Permiten la unión económica de distintos materiales
- No produce ninguna deformación en las piezas o sustratos donde se aplica, eliminando los procesos de rectificado de chapa (calibrado y masillado), reduciendo el coste de fabricación y mejorando la estética del producto final.
- No produce ningún tipo de agresión mecánica al sustrato, evitando cualquier daño a la estructura del material.
- Gran flexibilidad en el diseño de los productos, permitiendo realizar construcciones estéticamente muy atractivas.
- Reducción del peso del producto, en el caso de productos de tracción (coches, barcos, locomotoras...) la reducción de peso está directamente ligada a la reducción de consumo de energía y emisión de contaminantes al ambiente.
- Incremento de la resistencia frente a impactos y resistencia a fatiga mediante el uso de adhesivos elásticos, aumentando la fiabilidad y ciclo de vida del producto.
- Distribución homogénea de las tensiones a lo largo de toda la unión permitiendo la eliminación de concentraciones de tensiones que pueden producir la fractura de la unión.
- Disminución de ruido y vibraciones.
- Reducción del número de componentes como tornillos, tuercas, arandelas, remaches, etc. necesarios para realizar la unión permitiendo reducir el coste de la fabricación.
- Uniones selladas

- Función de sellado y protección frente a la corrosión.
- Adhesivos especiales preparados para conducir electricidad o como aislante eléctrico, generalmente utilizados en el campo de la electrónica.
- Rigidización de uniones



Figura 4. Ventajas de uniones adhesivas.

Por otro lado, existen una serie de procesos/productos que serían inviables sin la utilización de adhesivos, como por ejemplo la utilización de cintas adhesivas para el enmascarado previo al proceso de pintura, la reparación de ruedas de bicicletas, la construcción de ventanas aislante al ruido y temperatura estilo climalit, la colocación de brackets o la reconstrucción de dientes.

Pero no todo son ventajas, el conocimiento de cada una de las diversas técnicas de unión existentes actualmente (adhesivado, soldadura, remachado, atornillado, etc.) nos permitirá seleccionar la técnica óptima para cada caso concreto en el que necesitemos realizar una unión.

A continuación, se expone un listado de las desventajas [17] (**Fig. 5**) asociadas a los métodos de uniones adhesivas:

- Tiempo de espera - La resistencia final de la unión adhesiva no se obtiene de inmediato, al contrario que ocurre con un remachado o un atornillado, es necesario esperar un tiempo para que se solidifique o cure el adhesivo, dicho tiempo depende de la selección del adhesivo a utilizar así como en muchas ocasiones de las condiciones ambientales donde se realiza el proceso de unión, una forma de reducir

dicho tiempo de espera es mediante la utilización técnicas híbridas como por ejemplo la combinación de la técnica de adhesivado y remachado.

- Resistencia a las temperaturas - Los adhesivos al ser materiales basados en polímeros disponen de una resistencia media a la temperatura, los adhesivos más resistentes a temperatura son los adhesivos con base silicona, los cuales pueden llegar a soportar temperaturas puntuales de 800 °C.
- Envejecimiento - La resistencia a largo plazo de la unión adhesiva se encuentra afectada por diversas acciones físicas y químicas que se encuentran en el ambiente, acciones como la luz ultravioleta, ataques de agentes químicos en el ambiente, presencia de la humedad... existen adhesivos que no se alteran frente la radiación ultra violeta mientras que otros se degradan frente esta radiación, como solución a este problema se ha de seleccionar un adhesivo en función de las condiciones ambientales en las que posteriormente trabajará, para ello es necesario realizar una serie de ensayos de envejecimiento acelerados con el objeto de observar la bondad de la unión adhesivada.
- Preparación superficial - Al igual que ocurre en el proceso de pintura y soldadura, es necesario realizar una preparación superficial previo al proceso de aplicación de adhesivos con el objetivo de conseguir una buena adhesión entre el adhesivo y el sustrato, dicha preparación superficial variará en función de los materiales a unir, el adhesivo seleccionado y los requerimientos funcionales que necesite cumplir la unión adhesiva.
- Desmontaje - Al igual que ocurre en el proceso de soldadura, el proceso de desmontaje de uniones adhesivas pueden llegar a destruir o deformar los sustratos unidos, siendo un proceso costoso de realizar, esto no ocurre cuando se utiliza técnicas como el atornillado, es por ello que aquellas uniones que requieran operaciones de desmontaje durante el mantenimiento o uso del producto se deben de realizar mediante técnicas que permitan un fácil desmontaje y montaje, como por ejemplo el uso tornillos, velcros, etc...
- Seguridad y medioambiente - Dado que la base de los adhesivos son compuestos químicos, es necesario definir las acciones necesarias para evitar la exposición de personas a estos productos durante el momento de aplicación, dichas medidas

dependerán de la cantidad que se aplique, así como el tipo de adhesivo, pegamento o sellador utilizado. Igualmente se deberá de gestionar correctamente los residuos generados durante el proceso de aplicación para su posterior tratamiento y reciclaje.

- Proceso especial - Al igual que sucede con la técnica de la soldadura, la técnica de adhesivado es considerado como un proceso especial, según sea la complejidad y riesgo que entrañe la unión realizada con adhesivo así como el área o sector que lo utilice, es necesario disponer de personal tanto a nivel de diseño, supervisión, verificación y aplicación con la suficiente formación y capacidad que pueda asegurar el correcto proceso, a modo de ejemplo a nivel industrial actualmente se está implantando la normativa alemana DIN 6701 la cual especifica todos los aspectos que se han de tener en cuenta con objeto de garantizar la unión adhesiva desde su diseño hasta el ciclo de vida completo de dicha unión.

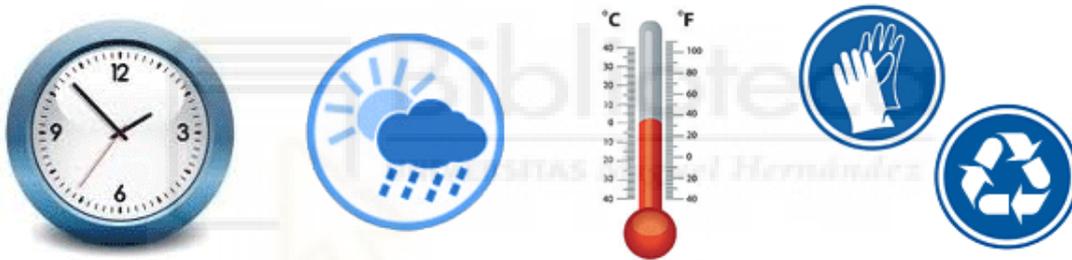


Figura 5. Inconvenientes de uniones adhesivas.

Pero no todo son inconvenientes en los adhesivos, el conocimiento de cada una de las diversas técnicas de unión existentes actualmente (adhesivado, soldadura, remachado, atornillado, etc.) nos permitirá seleccionar la técnica óptima para cada caso concreto en el que necesitemos realizar una unión.

2.3. Clasificación de adhesivos

Los adhesivos pueden clasificarse según varios parámetros, siendo los más importantes su origen, estructura y función. El origen de los adhesivos puede ser natural o sintético. Los adhesivos naturales se obtienen de recursos naturales, y algunos ejemplos de este grupo son los adhesivos a base de caseína o caucho natural. Los adhesivos sintéticos son los más comunes, y todos los tipos de epoxis, siliconas, acrílicos, fenólicos o poliésteres forman parte de este grupo.

En cuanto a la estructura, los adhesivos suelen clasificarse como termoestables, termoplásticos, elastómeros o híbridos. Los adhesivos termoestables no pueden fundirse nuevamente después de su curado, ya que consisten en prepolímeros en un estado sólido viscoso o blando que cambian irreversiblemente a una red de polímeros insolubles. Los adhesivos termoplásticos tienen la capacidad de fundirse si se calientan a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea (T_g), y al enfriarse nuevamente vuelven al estado sólido. Por lo tanto, pueden ablandarse o endurecerse repetidamente mediante un aumento o disminución de la temperatura, respectivamente. Los materiales termoestables suelen ser más fuertes que los termoplásticos y son más adecuados para aplicaciones de alta resistencia y alta temperatura. Las principales ventajas de los elastómeros son su alta tenacidad, elongación y resistencia al despegue, pero no son muy fuertes. Las formulaciones híbridas resultan de la combinación de diferentes tipos de adhesivos, lo que permite obtener las mejores propiedades de cada uno.

Los adhesivos también se pueden dividir en estructurales o no estructurales, según su función [1].

Los adhesivos estructurales se utilizan para transferir cargas entre adherentes durante el servicio, y su resistencia al corte puede variar desde 5 MPa para un poliuretano hasta 50 MPa para un epoxi, siendo los más interesantes en este contexto de ingeniería. Principalmente son resinas termoestables de uno o dos componentes y presentan buena resistencia a altas temperaturas, disolventes y deformación. Un sistema de dos componentes generalmente consta de una resina y un endurecedor, con la posible adición de aditivos como aceleradores, modificadores de resina, plastificantes, diluyentes reactivos y cargas. Mientras que los sistemas de un componente a menudo se curan a alta temperatura y tienen una vida útil reducida, los sistemas de dos componentes se

curan a temperatura ambiente y tienen una vida útil más larga, aunque su temperatura de trabajo es más baja. Los adhesivos estructurales pueden ser más dúctiles y flexibles o presentar un comportamiento rígido. Los adhesivos dúctiles generalmente son más débiles que los más rígidos, pero cuando se aplican en una unión, su ductilidad se utiliza para redistribuir el estrés a lo largo de la longitud de solape. Las uniones unidas con adhesivos dúctiles pueden tener una resistencia más alta que aquellas unidas con adhesivos más fuertes, pero menos dúctiles.

-Tipos de adhesivos

Las distintas posibilidades estructurales de los adhesivos y las correspondientes variantes de su procesamiento ascienden a miles de "composiciones" o "formulaciones" diferentes que se aplican en la práctica. Esto hace que sea difícil para el usuario encontrar el adhesivo adecuado, por lo que a menudo se pregunta qué adhesivo es adecuado para un determinado material. La siguiente descripción de las propiedades facilitará la respuesta.

-Adhesivos que curan por reacción química (adhesivos reactivos)

En este caso, el adhesivo líquido aplicado a los elementos adheridos está formado por moléculas de monómero listos para una reacción química, debido a su "pequeño tamaño", son en su mayoría líquidas. Tras la aplicación del adhesivo y la unión de los adherentes, se produce una reacción química en la línea de cola. A partir de los monómeros (líquidos) se desarrolla la capa adhesiva sólida ("dura"). Este proceso tiempo se denomina curado o fraguado. Dado que se desencadena por una reacción química, se habla de adhesivos que reaccionan químicamente o de adhesivos reactivos.

-Adhesivos estructurales

Los adhesivos estructurales son aquellos que, cuando se combinan con materiales estructurales, son capaces de mantener una unión resistente sin que falle cuando el material trabaje bajo tensiones cercanas a su límite elástico. Estos adhesivos permiten que la estructura funcione de acuerdo con los requisitos mecánicos y físicos necesarios. En general, los adhesivos estructurales están compuestos por dos polímeros: uno termoestable (modificado o no) y otro termoplástico, que puede incluir elastómeros.

Estos adhesivos se utilizan principalmente en la unión de estructuras tipo sándwich, donde se combinan diferentes materiales para lograr un rendimiento óptimo. La

combinación de adhesivo estructural con los materiales estructurales proporciona una unión sólida y eficiente.

Entre los adhesivos estructurales más utilizados se encuentran aquellos basados en resinas epoxídicas, derivados de las resinas de poliéster, neopreno fenólico, nitrilo-fenólico, epoxi-fenólico, nylon-epoxi y caucho-fenólico.

-Acrilatos:

El adhesivo descrito es un líquido de dos componentes que se aplica por separado en las superficies que se desean unir. Después de la aplicación, este adhesivo endurece en un período de 3 a 4 minutos. Es importante destacar que aproximadamente el 60-70 % de su resistencia total se alcanza en un lapso de 15 a 30 minutos después de su aplicación. Es decir, en ese intervalo de tiempo, el adhesivo ya tiene una gran parte de su resistencia final. Este tipo de adhesivo de secado rápido y adquisición temprana de resistencia se utiliza en diversas aplicaciones donde es necesario obtener uniones fuertes y rápidas. Por lo tanto, permite un ensamblaje eficiente y una rápida puesta en servicio de las piezas unidas. Sin embargo, también es esencial considerar que la resistencia total del adhesivo continuará desarrollándose durante un período más prolongado después del tiempo inicial de curado.

-Cianoacrilatos:

Los adhesivos de cianoacrilato, conocidos popularmente como superglues, es un líquido de endurecimiento ultrarrápido, y lo característico de este tipo de adhesivos es que están formados por un solo componente. Son estables a temperatura ambiente y no requieren mezcla previa de componentes como en los sistemas de dos componentes. El curado de los cianoacrilatos se desencadena por la humedad del aire que se adsorbe sobre las superficies a unir. Para activar el proceso de curado, estos adhesivos deben ser extendidos en una capa muy delgada. Al hacerlo, el inhibidor, que mantiene al adhesivo en un estado líquido estable, se escapa, permitiendo que el monómero se transforme rápidamente en un polímero, lo que da lugar a la adhesión entre las superficies unidas, esto se debe porque al entrar en contacto con moléculas de agua, los adhesivos líquidos polimerizan rápidamente, proporcionando una fuerza de unión inmediata que permite su manipulación. Es importante tener en cuenta que estos adhesivos requieren superficies

muy lisas y ajustadas para lograr una unión efectiva. No son adecuados para su uso en superficies donde se requiere rellenar espacios o irregularidades, ya que no tienen propiedades de relleno. Además, no ofrecen buenos resultados en materiales porosos, ya que el proceso de curado ultrarrápido puede dificultar la penetración y adhesión efectiva en este tipo de materiales. Estos adhesivos de endurecimiento ultrarrápido son muy útiles en aplicaciones donde se necesita una unión rápida y resistente, y donde las superficies a unir son lisas y estrechamente ajustadas. Por lo tanto, son ampliamente utilizados en diferentes industrias y aplicaciones donde la velocidad de curado es esencial para el proceso de producción o ensamblaje. Sin embargo, la resistencia final se desarrolla completamente después de algunas horas, dependiendo de la humedad. Dado su rápido curado en presencia de humedad, es crucial almacenar los cianoacrilatos en recipientes completamente estancos, generalmente en botellas de plástico, para evitar que ocurra una reacción de curado en el envase. Una diferencia importante con los adhesivos de poliuretano monocomponente de curado por humedad es que los cianoacrilatos solo requieren pequeñas trazas de humedad para polimerizar rápidamente, mientras que los poliuretanos necesitan una mayor cantidad de humedad para un curado completo, ya que el agua se convierte en un componente esencial de la capa adhesiva. Los adhesivos de cianoacrilato se utilizan en diversos campos de la industria, como en el pegado de plásticos, caucho y compuestos de caucho, en aplicaciones médicas como adhesivo de tejidos y vendas en aerosol, en el pegado de componentes electrónicos y ópticos, así como en juntas de fijación. En cuanto a las resinas de poliéster insaturado (Resinas-UP), aunque también contienen dobles enlaces, no se clasifican como adhesivos acrílicos. Sin embargo, en reparaciones de embarcaciones, carrocerías de vehículos y otras piezas de plástico, se emplean sistemas de dos componentes con componente endurecedor a base de estireno, los cuales desempeñan un papel importante.

-Anaeróbicos:

Son líquidos que tienen la particularidad de endurecer en ausencia de oxígeno del aire. Es decir, mientras están en contacto con el oxígeno, permanecen en estado líquido, pero cuando se encuentran en un ambiente libre de oxígeno (por ejemplo, entre dos superficies ajustadas), comienzan a curar y endurecer rápidamente. Estos adhesivos se utilizan principalmente en aplicaciones donde es difícil lograr una unión adecuada con otros tipos de adhesivos. Por ejemplo, en espacios muy estrechos o en superficies que no pueden ser selladas completamente, los adhesivos anaeróbicos pueden penetrar y curar en el interior de la unión sin requerir una exposición al aire. Al igual que los cianoacrilatos (también conocidos como superglue), los adhesivos anaeróbicos tienen un proceso de curado muy rápido, lo que los hace ideales para situaciones donde se necesita una unión instantánea y de alta resistencia. Son ampliamente utilizados en la industria para el ensamblaje de piezas, fijación de roscas, sellado de juntas y otras aplicaciones donde se requiere un curado rápido y eficiente.

-Resinas fenólicas:

Los adhesivos fenólicos constituyen un tercer tipo de adhesivo que presenta un mecanismo de reacción especial durante el proceso de curado. A diferencia de los adhesivos de poliadición y polimerización mencionados anteriormente, los adhesivos fenólicos generan un subproducto durante la formación de los polímeros a partir de los monómeros, lo que implica consideraciones adicionales durante el proceso de curado.

La molécula central de estos adhesivos es el formaldehído, que reacciona con otras moléculas como fenol, urea o melamina, liberando moléculas de agua en un proceso de condensación, lo que da lugar al desarrollo de una capa adhesiva. Por esta razón, estos adhesivos se conocen como adhesivos de policondensación. Debido a la liberación de agua durante la condensación, los adhesivos fenólicos deben curarse a alta temperatura y presión en autoclaves, especialmente cuando se utilizan en materiales impermeables. Esto ayuda a evitar un aumento de volumen de la capa adhesiva causado por la expansión del vapor de agua. En algunas aplicaciones, los adhesivos fenólicos son capaces de absorber el agua generada durante la reacción de policondensación, lo que permite su procesamiento en prensas calentadas para aplicar la presión de contacto necesaria a la

temperatura requerida. Estos adhesivos encuentran un amplio uso en aplicaciones industriales, particularmente en la fabricación de automóviles, donde se utilizan para pegar discos de freno y forros de embrague en soportes metálicos. Una característica especial de los adhesivos fenólicos es su altísima resistencia al calor, lo que los hace adecuados para soportar temperaturas de varios cientos de grados centígrados. Aunque los adhesivos fenólicos son ampliamente utilizados en la industria para aplicaciones específicas, su relevancia en ámbitos no industriales es prácticamente insignificante debido a las exigencias y condiciones especiales de curado que requieren.

Los adhesivos a base de resinas fenólicas ofrecen buenos valores de resistencia a la cortadura, alcanzando hasta 40 MPa (megapascuales). Sin embargo, presentan algunas limitaciones que pueden afectar su rendimiento en ciertas aplicaciones. Algunas de las características y propiedades de los adhesivos a base de resinas fenólicas son las siguientes:

- Alta contracción durante el curado: Durante el proceso de curado, los adhesivos fenólicos tienden a experimentar una contracción significativa, lo que puede causar problemas en uniones donde se requiere un ajuste preciso entre las partes.
- Baja resistencia al pelado: La adhesión de resinas fenólicas a ciertos materiales puede no ser tan resistente al pelado, lo que puede limitar su uso en ciertos tipos de uniones.
- Baja resistencia al impacto y fragilidad: Los adhesivos fenólicos tienden a tener baja resistencia al impacto y pueden ser frágiles en ciertas situaciones de carga.

Para superar estas limitaciones y mejorar las propiedades de los adhesivos a base de resinas fenólicas, es común asociarlos con otros polímeros, como elastómeros o termoplásticos. Al combinar las resinas fenólicas con estos materiales, se pueden obtener mejoras significativas en la resistencia al pelado, resistencia al impacto y flexibilidad de la unión. La combinación de resinas fenólicas con elastómeros o termoplásticos permite obtener adhesivos más versátiles y adaptables a diversas aplicaciones industriales y de ingeniería, lo que los convierte en una opción más adecuada para distintos tipos de uniones y materiales.

-Vinil-fenólicas:

Son productos formados a partir de la copolimerización de resinas de polivinilformol o polivinilbutilol con resinas fenólicas. La cantidad de resina fenólica utilizada en la formulación del adhesivo afecta directamente a su resistencia térmica y capacidad de resistencia al pelado.

Estos adhesivos presentan varias ventajas en comparación con otros tipos de adhesivos:

-Buena resistencia a impacto: Los adhesivos vinil-fenólicos muestran una notable resistencia a los impactos, lo que los hace adecuados para aplicaciones donde la unión estará sometida a fuerzas o vibraciones.

-Resistencia a agentes químicos: Estos adhesivos exhiben una buena resistencia frente a aceites, combustibles aromáticos, atmósferas salinas y otros productos químicos agresivos.

Sin embargo, los adhesivos vinil-fenólicos también tienen algunas desventajas importantes:

-Altas temperaturas y presiones para curar: Estos adhesivos requieren condiciones de curado a elevadas temperaturas y presiones para alcanzar su resistencia y adherencia óptimas. Esto puede dificultar su aplicación en ciertas situaciones y procesos de fabricación.

A pesar de las desventajas mencionadas, los adhesivos vinil-fenólicos son ampliamente utilizados en aplicaciones que requieren una resistencia térmica y a agentes químicos específica. Su combinación de propiedades mecánicas y químicas los convierte en una opción valiosa para ciertos proyectos de ingeniería y fabricación donde sus ventajas superan las limitaciones del proceso de curado.

-Nitrilo-fenólicas:

Están compuestos por mezclas de acrilonitrilo y novolacas. Estos adhesivos poseen propiedades mecánicas que se encuentran en un nivel medio, pero lo que los destaca es su alta durabilidad. Al unir las características del acrilonitrilo y las novolacas, los adhesivos nitrilo-fenólicos adquieren una gran resistencia y estabilidad en diversas condiciones ambientales y bajo la exposición a agentes químicos. Debido a su alta durabilidad, son ideales para aplicaciones donde la resistencia a largo plazo y la fiabilidad son prioritarias.

-Epoxi-fenólicas:

Con una combinación de resinas epoxi y resinas fenólicas. Estos adhesivos tienen la notable capacidad de resistir temperaturas elevadas de hasta 275°C, lo que los hace adecuados para aplicaciones donde se requiere una alta resistencia térmica. Sin embargo, a temperatura ambiente, los adhesivos epoxi-fenólicos tienden a ser relativamente rígidos y presentan poca resistencia al pelado. Esto significa que su flexibilidad y capacidad para resistir el pelado de las superficies unidas es limitada en comparación con otros adhesivos más flexibles.

Aunque los principales inconvenientes de las resinas fenólicas es que liberan agua durante el proceso de curado. Esta liberación de agua puede generar problemas en la unión de las superficies, ya que puede dificultar la adhesión y requerir la aplicación de altas presiones para mantener en contacto las partes a unir. El uso de altas presiones es necesario para asegurar una correcta y fuerte unión en estas condiciones.

A pesar de la liberación de agua durante el curado, las resinas fenólicas continúan siendo ampliamente utilizadas en diversas industrias debido a sus notables propiedades y ventajas. Son especialmente populares en la fabricación de laminados de madera, donde la capacidad de unión y durabilidad son esenciales para obtener productos de alta calidad. Además, son frecuentemente empleadas en la unión de metales con madera, ya que pueden proporcionar una unión fuerte y duradera en estas combinaciones de materiales. Estas resinas han demostrado ser confiables en aplicaciones donde la resistencia mecánica y la durabilidad son cruciales. Su capacidad para adherirse a una variedad de sustratos, incluyendo madera y metal, las convierte en una opción valiosa en la fabricación y ensamblaje de componentes estructurales y productos diversos.

La versatilidad de las resinas fenólicas y su capacidad para brindar uniones fuertes y duraderas en combinaciones de materiales distintos siguen siendo razones fundamentales por las cuales se siguen empleando ampliamente en distintos sectores industriales. Aunque se debe prestar especial atención al proceso de curado debido a la liberación de agua, sus propiedades y ventajas hacen que las resinas fenólicas sean una elección confiable para diversas aplicaciones de unión en la industria.

Además de su amplio uso en laminados de madera y en la unión de metales con madera, las resinas fenólicas encuentran diversas aplicaciones en la industria. Son especialmente útiles en la unión de combinaciones de vidrio, metal, caucho, madera y otros materiales,

lo que resalta su versatilidad y capacidad para adaptarse a diferentes sustratos. Estas resinas fenólicas desempeñan un papel valioso en la fabricación y ensamblaje de diversos productos y componentes en una variedad de sectores industriales. Su capacidad para brindar uniones fuertes y duraderas en combinaciones de materiales distintos es esencial para el éxito de muchas aplicaciones.

A pesar de las exigencias en cuanto a presión y proceso de curado, las resinas fenólicas siguen siendo una opción importante en muchas aplicaciones industriales, gracias a sus excelentes propiedades mecánicas y durabilidad.

-Adhesivos Epoxi

Los adhesivos de resina epoxi representan sin duda uno de los grupos más importantes de adhesivos reactivos. La razón de ello son las variadas posibilidades de formulación que tales compuestos orgánicos permiten ofrecer adhesivos "a medida" para los campos de más variados campos de aplicación. Característica de la estructura de los monómeros es una disposición específica de carbono y oxígeno que, como parte de la molécula, permite una alta reactividad con otros monómeros. En este grupo epoxi, dos átomos y un átomo de oxígeno se han combinado en un "triángulo".

Sin embargo, estas propiedades positivas se ven compensadas por las posibilidades de deformación relativamente limitadas de las capas adhesivas. Esto limita la unión de materiales flexibles bajo esfuerzos continuos de laminación o flexión. Para aplicaciones con exigencias especiales en las propiedades de deformación de las capas adhesivas (por ejemplo, en el caso de la tensión de choque en la fabricación de automóviles) existen sistemas con aditivos flexibilizantes especiales.

El procesamiento de las resinas epoxi se puede resumir en los siguientes puntos:

-Sistemas de dos componentes: Estos adhesivos están compuestos por dos partes que deben mezclarse antes de la aplicación. Los componentes se mezclan y luego se aplican a las superficies que se desean unir. Después de la aplicación, el adhesivo se cura hasta alcanzar su resistencia final.

-Sistemas monocomponente: Estos adhesivos son de una sola parte y se aplican directamente a los elementos que se desean adherir. El curado hasta alcanzar la resistencia final se logra mediante la aplicación de calor.

-Curado a alta temperatura: El proceso de curado a alta temperatura se utiliza para aumentar la resistencia y estabilidad de la unión. Este curado adicional promueve una mayor reticulación molecular, fortaleciendo la unión.

Las resinas epoxi son productos fundamentales en la fabricación de compuestos reforzados con fibra de vidrio, carbono o plástico. Gracias a sus propiedades mecánicas, las resinas epoxi pueden competir con materiales metálicos en aplicaciones como la fabricación de automóviles, construcción de embarcaciones y en la industria aeronáutica. Su versatilidad y alto rendimiento las hacen muy valiosas en diversas áreas industriales y de ingeniería. Se comercializan en diversas formas, como sólidos, líquidos, pastas o películas. Dentro de cada categoría, existen aquellos que endurecen mediante calor con aporte de calor y otros que endurecen a temperatura ambiente. Estos adhesivos desempeñan la función de rellenar el espacio entre las superficies de los materiales a unir. En general, pueden ser enriquecidos con ciertos productos para mejorar su resistencia química, resistencia a altas temperaturas y otras propiedades.

Las principales características de estos adhesivos son las siguientes:

- Tienen un excelente poder de adherencia sobre una amplia gama de materiales, como vidrio, porcelana, hormigón, caucho vulcanizado, plásticos, aleaciones metálicas, madera, materiales compuestos, entre otros.
- Experimentan una contracción mínima durante el proceso de curado.
- Poseen destacadas propiedades mecánicas y elásticas.
- Pueden trabajar eficientemente en un amplio rango de temperaturas, desde muy bajas hasta 200 °C.
- Muestran buena resistencia química, incluso frente a ácidos no concentrados.
- Son estables frente al envejecimiento.
- Presentan una alta resistencia, incluso frente a esfuerzos térmicos, debido a su alto grado de reticulación.
- Exhiben una excelente capacidad de adhesión a casi todos los materiales (excepto algunas excepciones, detalladas en la sección 9.2 "Plásticos").
- Son altamente resistentes a la humedad.

-Adhesivos Acrílicos

Se diferencian significativamente de los adhesivos epoxi y poliuretano en cuanto a su reacción de curado. Mientras que los adhesivos epoxi y poliuretano se caracterizan por el principio de poliadición, los acrilatos presentan una característica especial: la existencia de un doble enlace carbono-carbono, lo que significa que dos átomos de carbono están unidos entre sí por dos "brazos de enlace".

Este doble enlace en los acrilatos es lo que les confiere ciertas propiedades únicas y diferenciadoras. Los adhesivos acrílicos son conocidos por su rapidez de curado, lo que los hace ideales para aplicaciones que requieren una unión rápida y eficiente. Además, los acrilatos ofrecen una excelente resistencia a la intemperie, a los rayos UV y a la degradación causada por factores ambientales.

-Siliconas

Las siliconas son otro tipo de adhesivos que curan mediante la reacción de policondensación y forman sistemas entre compuestos orgánicos e inorgánicos. A diferencia de los adhesivos con cadenas de carbono, las siliconas tienen enlaces silicio-oxígeno en su estructura básica. Su principal campo de aplicación es en los compuestos de sellado, también conocidos como caucho de silicona. Estos adhesivos se comercializan en forma de sistemas reactivos monocomponentes (sistemas RTV-1) que vulcanizan a temperatura ambiente bajo la influencia de la humedad del aire ambiente. Algunas formulaciones de siliconas pueden liberar ácido acético perceptible por su olor característico durante la reacción de curado.

Las capas adhesivas y de sellado a base de silicona ofrecen diversas características destacadas:

- Alta resistencia térmica, llegando hasta los 200 °C.
- Muy alta flexibilidad incluso a bajas temperaturas, resistiendo hasta -50 a -70 °C.
- Excelente resistencia a la intemperie.

Cuando se utilizan sistemas RTV-1, se deben tener en cuenta ciertas condiciones previas similares a las de los adhesivos de poliuretano monocomponente de curado por humedad. Es esencial asegurarse de que haya suficiente contacto del adhesivo o sellante con el aire durante la aplicación para que el curado ocurra con suficiente humedad. Por lo tanto, se debe evitar aplicar líneas de adhesivo en espiral o cerradas. En caso de no poder cumplir

con estas condiciones previas debido a consideraciones estructurales, una alternativa es el uso de sistemas de dos componentes (RTV-2) que tienen tiempos de curado más cortos. Es importante fijar los elementos adhesivos inmediatamente después de aplicar el adhesivo, ya que, de lo contrario, podría ocurrir un curado prematuro, lo que afectaría negativamente las propiedades del adhesivo. El curado de las siliconas a base de humedad ocurre por difusión de la humedad en las capas de adhesivo aplicadas, lo que resulta en tiempos de curado que varían desde horas hasta varios días, dependiendo de la geometría de la junta. Por lo general, se estima que el curado desde el exterior hacia el interior del adhesivo ocurre a una velocidad aproximada de 2 mm por día. Por último, en esta investigación, nos enfocaremos en el estudio de los adhesivos de poliuretano, que son un tipo de adhesivo estructural de gran relevancia. Abordaremos en detalle todos sus subtipos, ya que estos adhesivos serán la base de nuestro análisis. Todos los adhesivos analizados en este trabajo se encuentran formulados a partir de este tipo de adhesivo, lo que nos permitirá comprender su diversidad de propiedades y aplicaciones en el ámbito estructural.

-Adhesivos de poliuretano (PUR)

Los poliuretanos [7] son adhesivos bicomponentes, aunque también existen variedades monocomponente elásticas, que pueden curar mediante calor o a temperatura ambiente en presencia de aire. Estos adhesivos encuentran su principal aplicación en el pegado de perfiles plásticos o metálicos donde se requiera una unión relativamente elástica, con suficiente superficie de pegado y que pueda soportar vibraciones.

Una de las principales ventajas de los adhesivos de poliuretano es su capacidad para adherir superficies porosas o irregulares, lo que les permite realizar funciones de llenado o acoplamiento en aplicaciones donde otras opciones de adhesivos no serían adecuadas. Estos adhesivos funcionan bien en un rango de temperaturas desde bajas hasta aproximadamente 80 °C. Sin embargo, es importante tener en cuenta que no poseen una elevada resistencia química ni son especialmente resistentes a radiaciones, como las ultravioletas.

En resumen, los adhesivos de poliuretano son una excelente opción cuando se busca una unión elástica entre perfiles plásticos o metálicos, especialmente en aplicaciones donde se requiere llenar espacios o adaptarse a superficies irregulares. Aunque tienen

limitaciones en términos de resistencia química y a ciertos tipos de radiación, su versatilidad y capacidad de unión en diversas situaciones los hacen ampliamente utilizados en varias industrias.

En estos nos extenderemos con todos sus tipos según su estructura ya que este tipo de adhesivos es con el que se componen todos los adhesivos estudiados en esta memoria y el que realmente nos importa para comprender el comportamiento de estos.

Los adhesivos PUR (o PU) también curan de acuerdo con el mecanismo de poliadición. El grupo reactivo en las moléculas de la resina del componente A (**Fig. 6**) tiene la siguiente estructura química y se llama un "grupo isocianato":



Figura 6. Estructura del componente A.

Es una propiedad de este grupo isocianato es reaccionar con compuestos en los que existe el grupo reactivo, el llamado grupo hidróxido. Tales compuestos que son necesarios para la reticulación del isocianato se denominan polioles, ya que existen en su mayoría varios grupos —O—H en las moléculas (en química orgánica, el —O—H grupo de ciertas estructuras de moléculas se indica con la terminación de sílaba "ol"). Un ejemplo es el compuesto químico “alcohol” para el cual este grupo también es característico. Por lo tanto, en los adhesivos PUR de dos componentes, los polioles son el endurecedor, el componente B (**Fig. 7**):



Figura 7. Estructura del componente B.

La disposición de las moléculas que surge debido a la reacción química de A y B es llamado grupo uretano. Si varios de estos grupos están contenidos en una molécula del polímero, se desarrollarán macromoléculas, llamadas poliuretanos, que, después de la reacción de curado, finalmente representará la capa adhesiva. Debido a los diversos compuestos originales a los que los reactivos de isocianato y los grupos de hidróxido están unidos químicamente, una variedad de adhesivos de poliuretano está disponible, y se describirán brevemente a continuación.

-Adhesivos de poliuretano de dos componentes (sin disolventes)

En estos sistemas adhesivos

-El componente A consiste en un poliisocianato de bajo peso molecular,

-El componente B consiste en un poliol de bajo peso molecular.

Como estos componentes constan solo de moléculas relativamente pequeñas, la viscosidad es baja para que se puedan mezclar fácilmente de acuerdo con la proporción de la mezcla prescrita. La reacción de curado generalmente ocurre a temperatura ambiente.

-Adhesivos de poliuretano de un componente (sin disolventes)

El componente principal de estos adhesivos consiste en poliuretanos de alto peso molecular pre-reticulado. Estos prepolímeros existen en un líquido o estado pastoso y todavía muestran grupos isocianato libres (los llamados poliisocianato-poliuretano). Con estos grupos isocianato el grupo – O – H contenido en el agua tienen la capacidad de reaccionar. Por tanto, las moléculas de agua son importantes como segundo componente para la reticulación final. Estos existen como reactivos:

- En la forma de humedad relativa. Esto se define como la relación entre la cantidad de vapor de agua contenido en el aire y la cantidad máxima posible en su respectiva temperatura. A una temperatura de 20 ° C y una humedad relativa de 70% un metro cúbico de aire contiene 12 g de agua;

-Adsorbido en las superficies adherentes; o

-Absorbido en los adherentes (por ejemplo, en el caso de madera, cuero, cartón, papel, espumas plásticas, mampostería).

En casos especiales, el agua necesaria para la reticulación se puede aplicar mediante pulverización sobre la capa adhesiva, aún no curada, antes de fijar los adherentes. Sin embargo, este procedimiento requiere cierto cuidado, ya que en el caso de una dosis excesiva de carbono el dióxido se desarrolla como un subproducto que, si se trata de adherentes impermeables al gas, llevará a un abultamiento de la junta adherida y requerirá una aplicación regular de presión.

Este es un proceso común para unir elementos compuestos de espuma con elementos externos de láminas de metal y / o madera / laminado de resina sintética (por ejemplo, en caravanas y contenedores edificio). Se muestran las posibles fuentes de humedad (Fig. 8).

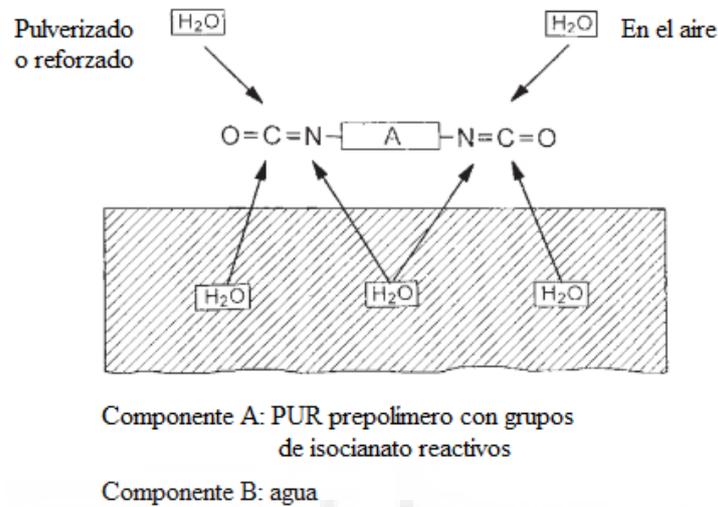


Figura 8. Curado por humedad de adhesivos de poliuretano de un componente.

Dado que estos adhesivos de poliuretano de un componente curan por reacción con agua, se habla de adhesivos de poliuretano monocomponente de curado por humedad. Su rasgo característico es su excelente adhesividad. Aparte de las aplicaciones del adhesivo, estas formulaciones se aplican en gran medida como compuestos de sellado, para, por ejemplo, pegar cola de espuma o espuma de poliuretano.

Dichos adhesivos no son adecuados para juntas extensas de materiales de impermeabilización a la humedad, con capas adhesivas aplicadas regularmente, ya que el curado no es posible. En tales casos, sistemas de dos componentes o, si es posible, hidratación adicional, como se mencionó anteriormente, son los recomendados.

-Dado que el curado será posible solo si hay suficiente humedad del aire o de adherentes húmedos entre en contacto con el adhesivo, el adhesivo debe ser aplicado en puntos, en forma de líneas paralelas u ondas según el tamaño de la capa adhesiva. Una aplicación de línea en espiral requiere tiempos de curado muy largos, ya que, en el interior, el adhesivo aplicado en forma de espirales no puede absorber lo suficiente humedad.

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

-Para adhesivos PUR de un componente de curado por humedad, la industria incluso ofrece sistemas de refuerzo que funcionan con geles que contienen humedad. Esto permite una aceleración curado independiente del nivel de humedad predominante.

-Las espumas adhesivas aplicadas con aerosoles están disponibles en la misma base que adhesivo de poliuretano monocomponente. Debido al contacto con la humedad en el aire o la humedad de los adherentes, una espuma inherentemente estable y bien adherida desarrolla que muestra excelentes propiedades de sellado.

-La aplicación de estos adhesivos es ventajosa como alternativa a los procedimientos de uniones mecánicas tales como taponar, atornillar, clavar, etc. como para muchas aplicaciones en el hogar (letreros, espejos, azulejos, paredes de paneles, buzones).

-Consejo: después de pegar / sellar, coloque un fósforo en la masa todavía líquida en la salida de la válvula de lata para poder sacar el tapón de espuma curada antes de la próxima solicitud.

Si de estos adhesivos estructurales hacemos una comparativa directa como resumen de sus diferentes ventajas y desventajas de los tres principales más utilizados podríamos concluir sus principales diferencias (**Tabla 1**):

SISTEMAS ESTRUCTURALES VALORACION COMPARATIVA		
SISTEMA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
EPOXI	Alta adhesión final Durabilidad Cualquier espesor Contracción del 2 %	Preparación de superficies Vida de la mezcla Ciclos de curado (especialmente los monocomponentes) Dosificación y mezcla de los componentes
POLIURETANOS	Flexibilidad Mejor para plásticos	Menor adhesión final que los epoxis Peor para cristal y metales
ACRÍLICOS	Buena adhesión final Fácil aplicación Curado rápido Preparación de superficies	Espesor de la capa Contracción del 7 % Durabilidad

Tabla 1. Comparación de los diferentes sistemas estructurales.

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

-Adhesivos reactivos de poliuretano termofusibles (sin disolventes)

Este tipo de adhesivo, de aplicación frecuente en la industria del automóvil, por ejemplo, para pegar en su lugar cristales de ventana (acristalamiento directo), consta de alto peso molecular, poliisocianatos fusibles con grupos isocianato reactivos terminales en un estado de muy alta viscosidad a temperatura ambiente. Por lo tanto, antes de la aplicación, la fusión se requiere aproximadamente entre 60 y 80 ° C para permitir la aplicación en los paneles por medio de aire comprimido fuera de boquillas. Después de enfriarse en la línea de cola entre la brida de la carrocería y el cristal de la ventana, las capas adhesivas muestran un alto fuerza cohesiva. Dado que la capa de adhesivo todavía contiene grupos isocianato libres, estos grupos pueden reaccionar con la humedad en el aire para lograr la reticulación final. Dependiendo de la humedad y basado en la pequeña superficie de contacto de las moléculas de agua en los bordes de las capas adhesivas, este procedimiento depende bastante del tiempo; puede durar varios días. Esta reticulación adicional da como resultado capas de adhesivo que muestran considerablemente más resistencia térmica en comparación con los adhesivos termofusibles "normales". Este procedimiento con diferentes mecanismos de curado (enfriamiento - reticulación) se llaman adhesivos termofusibles reactivos. Durante la aplicación, debe observarse el llamado tiempo de desollado, es decir, el tiempo en el que el contacto con la humedad del aire ya provoca una reacción de curado en la superficie. La propiedad sobresaliente de tales capas adhesivas PUR es su alta elasticidad o flexibilidad en un amplio rango de temperatura (aproximadamente -40 a 80 ° C). El comportamiento momentáneo es la condición previa para su aplicación en la industria del automóvil.

-Adhesivos de poliuretano de un componente a base de disolventes

Se trata de adhesivos de fraguado físico. Las macromoléculas del hidroxilo ya reticulado del poliuretano se disuelven en disolventes orgánicos. Dependiendo de estructura de los materiales a unir, los disolventes deben evaporarse completamente o en su mayor parte antes de la fijación de los adherentes, el resto – O – H.

Los grupos en las macromoléculas son una condición previa decisiva para tener muy buena fuerza adhesiva en las superficies adherentes.

-Adhesivos de poliuretano de dos componentes a base de disolventes

En lo que respecta al componente A, estos adhesivos consisten en un hidroxil-poliuretano disuelto en disolvente, con poliisocianato, que también está en estado líquido, mezclado como componente B. La reticulación, así posible, permite una mayor resistencia de cohesión de la capa adhesiva en comparación con el monocomponente mencionado anteriormente, y por lo tanto una resistencia aún mayor frente a químicos y tensiones físicas.

-Adhesivos de dispersión de poliuretano

A diferencia de los sistemas a base de disolventes, las dispersiones de PUR se caracterizan por su incombustibilidad y por lo tanto por un procesamiento considerablemente más suave. Son poliuretanos de hidroxil de alto peso molecular dispersos en agua. Aparte de los sistemas de un componente que se instalan físicamente, los sistemas de dos componentes son también aplicados, con el componente B que contiene poliisocianatos especiales que reaccionan con los grupos – O – H del hidroxil poliuretano en solución acuosa.

Los adhesivos de poliuretano descritos (**Fig. 9**) se aplican en función de los materiales a los que están adheridos y las condiciones de aplicación dadas en los diferentes campos de la industria, como, por ejemplo:

- En la industria del calzado para el pegado de suelas a las partes superiores;
- En la industria del embalaje para la laminación (unión extensiva) de películas de polietileno, poliéster, película de celulosa, aluminio, papel, cartón;
- En la industria del automóvil para la unión de construcciones compuestas de poliuretano o espuma de poliestireno con capas superiores de madera, plástico, aluminio, chapa de acero para carrocerías de vehículos y para pegar en lugar de cristales de las ventanas de la carrocería;
- Para la unión de materiales flexibles si están permanentemente expuestos a flexiones y tensiones de rodadura (por ejemplo, cintas transportadoras).

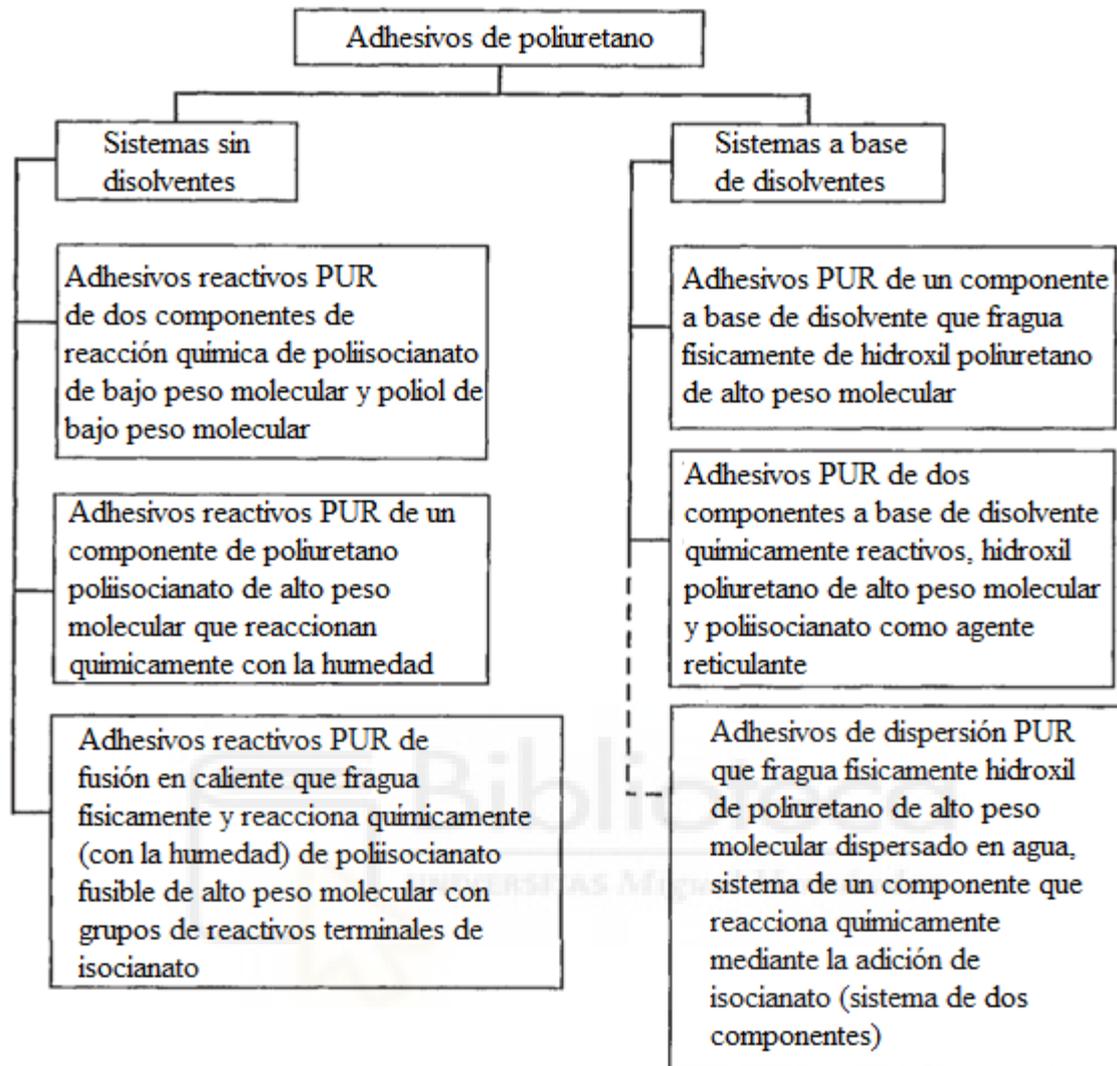


Figura 9. Clasificación de los adhesivos de poliuretano.

2.4. Teoría de la adhesión

En la actualidad existen varias teorías que tratan de explicar el fenómeno de adhesión de los adhesivos en los sustratos, actualmente no existe una teoría unificada que justifique todos los casos, por ello es necesario el uso y combinación de las distintas teorías para justificar casos particulares [17].

-Teoría mecánica de la adhesión.

La teoría mecánica explica el fenómeno de la adhesión relacionando directamente la porosidad y rugosidad de la superficie del sustrato con el grado de adhesión que se puede obtener.

Cualquier tipo de material si es observado a nivel microscópico dispone de una superficie compuesta por valles y crestas, esta topografía superficial permite al adhesivo penetrar y rellenar los valles produciéndose zonas de anclajes entre el adhesivo y el sustrato. El modelo mecánico de la adhesión es similar al funcionamiento del velcro, donde una parte del material penetra en la otra creando anclajes de sujeción.

A parte de la rugosidad y porosidad de la superficie del sustrato, para que se genere puntos de anclajes y adhesión, es necesario que el adhesivo disponga de un buen poder de relleno, es decir que el adhesivo pueda penetrar en los valles y poros de la superficie de sustrato, el poder de relleno del adhesivo está directamente relacionado con su viscosidad.

La teoría de adhesión mecánica no tiene en cuenta las incompatibilidades que puede existir entre el adhesivo y el sustrato, únicamente tiene en cuenta la topografía del sustrato y el poder de relleno del adhesivo, por ello esta teoría es incapaz de explicar la adhesión entre superficies con baja rugosidad o lisas, así como la falta de adhesión entre sustratos rugosos con adhesivos incompatibles.

-Teoría de la adsorción

La teoría o modelo de adsorción (**Fig. 10**) explica el fenómeno de la adhesión a partir de conceptos como ángulo de contacto, mojado y tensión superficial.

Cuando el adhesivo dispone de una tensión superficial inferior a la energía superficial del sustrato, este es capaz de mojar la superficie generando un ángulo de contacto inferior a 90° y creando por tanto la adhesión entre el adhesivo y el sustrato.

En contra al modelo mecánico y al modelo de difusión, el modelo de adsorción explica el fenómeno de adhesión sin necesidad de penetración por parte del adhesivo al sustrato, la adhesión se genera por contacto entre el adhesivo y el sustrato.

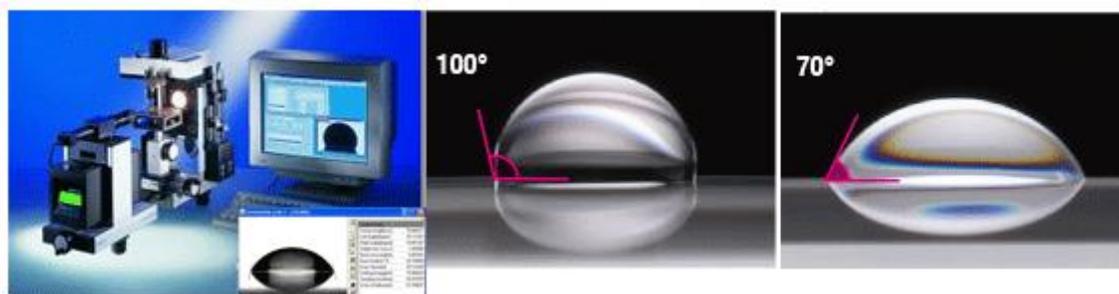


Figura 10. Adhesión por adsorción.

-Teoría de la quimisorción

La teoría de la quimisorción (**Fig. 11**) resulta una ampliación de la teoría de la adsorción, en la cual una vez que el adhesivo ha mojado correctamente al sustrato, el fenómeno de la adhesión se origina siempre y cuando se genere fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van der Waals así como enlaces químicos entre el adhesivo y el sustrato.

Mediante el uso de dicha teoría es posible explicar el uso y funcionamiento de agentes compatibilizantes entre el adhesivo y el sustrato.



Figura 11. Adhesión por quimisorción.

-Teoría de la difusión

El modelo de la difusión (**Fig. 12**) explica la adhesión mediante el concepto de la compatibilidad entre polímeros y los movimientos que se producen en las cadenas poliméricas.

Cuando 2 polímeros son compatibles las cadenas poliméricas que los componen son capaces de mezclarse entre ambos, dando lugar a penetraciones parciales entre los 2 materiales, como resultado de dichas penetraciones se producen zonas de anclaje y de adhesión.

La movilidad y grado de penetración de los polímeros viene determinado directamente por su peso molecular, de tal forma que las cadenas poliméricas cortas disponen de una alta movilidad y penetran en el otro material antes que las cadenas largas. El modelo de Rouse y el modelo de reptación explican detalladamente los movimientos que se producen entre las cadenas poliméricas que dan lugar a la difusión.

Mediante el uso de esta teoría es posible explicar el fenómeno de adhesión que se produce entre materiales poliméricos, la soldadura plástica, la unión de plásticos con adhesivos, etc.



Figura 12. Adhesión por difusión.

-Teoría electrostática

La teoría electrostática (**Fig. 13**) asemeja el fenómeno de la adhesión al de un condensador, donde las cargas electrostáticas de signo opuesto se atraen mutuamente generando la adhesión entre el adhesivo y el sustrato.

Este modelo utiliza el concepto de la doble capa eléctrica para explicar la formación de las cargas electrostáticas.

Ante la importancia que tiene este fenómeno en diversos campos de la ciencia, el fenómeno de la adhesión es en la actualidad estudiado en múltiples centros de investigación y desarrollo, en un futuro próximo todo este conocimiento nos permitirá desarrollar y sintetizar adhesivos capaces de unir cualquier tipo de material bajo cualquier tipo de condición.

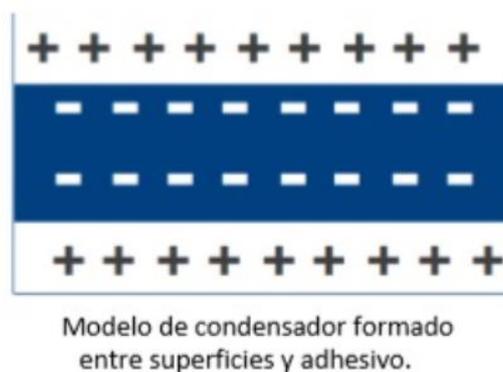


Figura 13. Adhesión electrostática

3. ENVEJECIMIENTOS DE UNIONES ADHESIVAS

3.1.Introducción

Los polímeros se han vuelto enormemente importantes en el desarrollo industrial actual. Se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, como amortiguadores de vibraciones, neumáticos, juntas, materiales de matriz en compuestos o como uniones adhesivas. Dependiendo del campo de operación los requisitos son muy diferentes y van desde revestimientos en aplicaciones médicas que generan una superficie biocompatible para implantes, para pegar juntas en componentes portantes de aeronaves o automóviles [2].

Para todas estas aplicaciones, el conocimiento del comportamiento al envejecimiento del polímero es esencial por razones de seguridad. Este capítulo revisa una serie de importantes fenómenos de envejecimiento en polímeros, siempre teniendo presente sus consecuentes aplicaciones para la ingeniería.

Cuando se trata de la durabilidad de un polímero, es necesario hacer una especial observación a la composición química y la estructura microscópica [7]. Los polímeros requieren un amplio enfoque multidisciplinario de morfología, química y ciencias de los materiales. El hecho de que los polímeros se puedan clasificar como materia orgánica hace que sea difícil considerarlo solo a un punto de vista macroscópico. Especialmente para la predicción de sus propiedades durante toda su vida útil, el conocimiento de los procesos químicos continuos, son indispensables. Por lo tanto, se deben distinguir los procesos de envejecimiento químico y físico.

Básicamente, el envejecimiento abarca todos los procesos que cambian las propiedades del material y por lo tanto restringen su período de aplicación, es decir, la vida útil del componente, las razones se pueden dividir en aspectos intrínsecos y extrínsecos (**Fig. 14**). Aspectos intrínsecos son, por ejemplo, un estado termodinámico inestable que es resultado por cambios continuos en las tensiones internas, cristalización u otras morfologías, una síntesis de polímero incompleta, o efectos de los contaminantes de la fabricación. Estos efectos provienen de la estructura física del polímero y ocurren en todo tipo de plásticos.

Difícilmente se pueden evitar y están presentes durante la fabricación y la aplicación. Su intensidad depende de las condiciones térmicas, es decir, el proceso de envejecimiento se acelera a temperaturas elevadas.

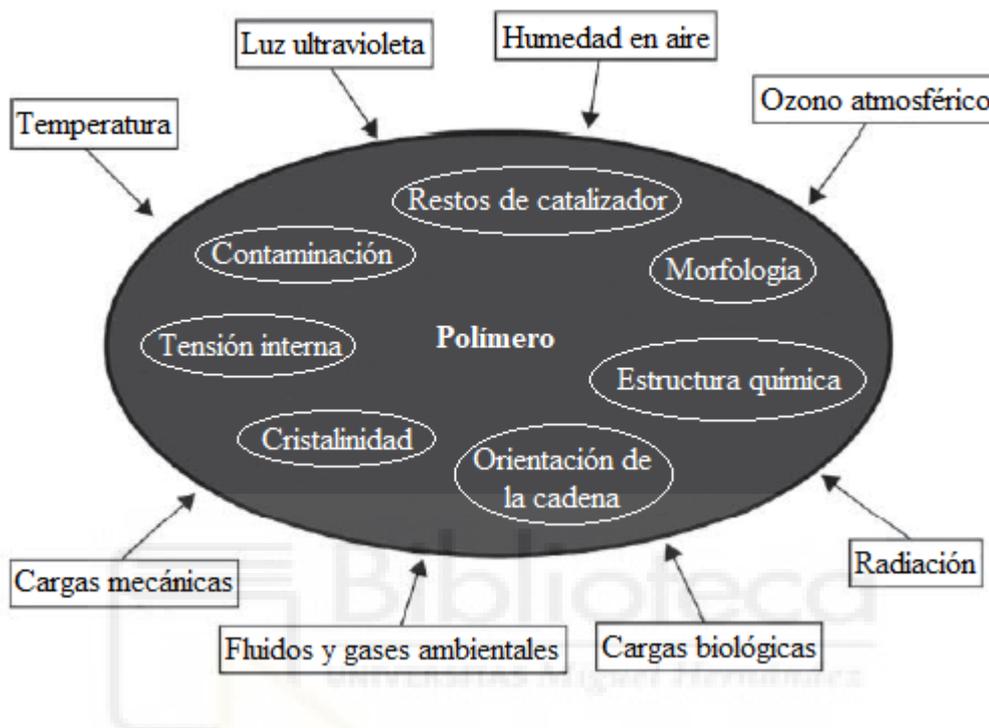


Figura 14. Ejemplos de influencias intrínsecas y extrínsecas sobre polímeros.

Por lo tanto, es importante evaluar las propiedades físico-químicas de cada adhesivo y cómo pueden variar frente a los agentes externos a los que puede estar expuesto. Esto se conoce como "durabilidad del adhesivo".

Para determinar la resistencia ambiental, se realizan pruebas normalizadas (como pruebas de tracción, desgarro, etc.) y se observa el porcentaje de pérdida de resistencia inicial después de exponer la muestra al agente específico durante un período determinado de tiempo. Las gráficas resultantes nos proporcionan una idea de cómo se degrada la unión adhesiva en esas condiciones.

Los factores que pueden afectar la unión adhesiva se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- Temperatura.
- Humedad.

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

-Fluidos: como aceites, combustibles, disolventes orgánicos y clorados, agentes químicos agresivos, gases refrigerantes, etc.

Las temperaturas tienen diversos efectos sobre la unión adhesiva, los cuales varían según cómo se exponga la junta a los extremos de temperatura. Podemos distinguir entre los siguientes aspectos:

- Efecto de bajas temperaturas
- Resistencia al calor
- Envejecimiento a temperatura

Es importante tener en cuenta que los adhesivos son polímeros, y su comportamiento a bajas temperaturas depende de las características mecánicas del adhesivo en esas condiciones. Los elastómeros, por ejemplo, pierden su elasticidad por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g), que generalmente se encuentra varias decenas de grados por debajo de cero.

A esas bajas temperaturas, los adhesivos experimentan un aumento en rigidez, volviéndose vítreos y mostrando módulos elásticos significativamente más altos y menor capacidad de elongación antes de la rotura. En condiciones de frío extremo, las juntas elásticas pueden romperse debido a los esfuerzos ejercidos por las piezas que sellan, lo que resulta en fugas.

La resistencia al calor se refiere a la capacidad del adhesivo para soportar altas temperaturas de forma puntual. El efecto de estas temperaturas es la reducción de la viscosidad del material polimérico durante un tiempo determinado.

Los materiales termoplásticos se ablandan considerablemente por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), llegando a un estado fluido al superar su temperatura de reblandecimiento. El calor tiene un efecto drástico en estos materiales, aunque puede ser reversible si se mantiene por debajo de la temperatura de descomposición. A altas temperaturas, su poder adhesivo inicial se ve significativamente reducido.

Por otro lado, los materiales termoestables experimentan cambios leves en su comportamiento reológico por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), sin llegar a un estado fluido en ningún momento. A temperaturas excesivamente altas, pueden sufrir descomposición de forma irreversible (**Fig. 15**). Los materiales elastómeros

muestran un comportamiento similar, conservando sus propiedades elásticas cerca de la temperatura de descomposición.

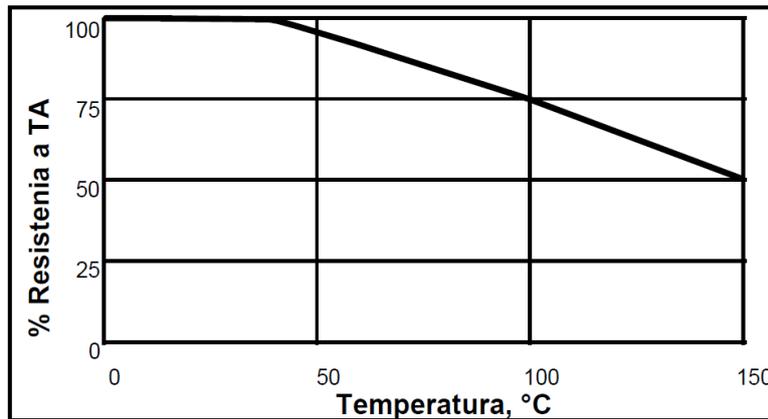


Figura 15. Curva de resistencia al calor de un adhesivo anaeróbico.

El envejecimiento a temperatura es el resultado de exponer la junta adhesiva a una temperatura elevada de manera continua. El comportamiento de los adhesivos sometidos a altas temperaturas durante períodos prolongados difiere de aquellos expuestos a temperaturas elevadas de forma puntual.

En general, los compuestos orgánicos expuestos a temperaturas altas, pero por debajo de su temperatura de degradación, experimentan un proceso progresivo de oxidación. Los esfuerzos mecánicos, la radiación ultravioleta y la presencia de agentes oxidantes aceleran estos procesos, que pueden resultar en la degradación completa de la junta adhesiva, incluso por debajo de la temperatura de descomposición del material. Este efecto se observa especialmente en materiales termoplásticos, sobre todo cuando están en una fase viscoelástica a temperaturas elevadas (**Fig. 16**).

Sin embargo, algunos materiales, especialmente los duroplásticos, pueden experimentar fenómenos de postcurado que modifican sus propiedades mecánicas y mejoran su resistencia a la temperatura mediante un aumento en su grado de reticulación. Estos fenómenos a veces se aprovechan para mejorar las características de ciertas uniones adhesivas.

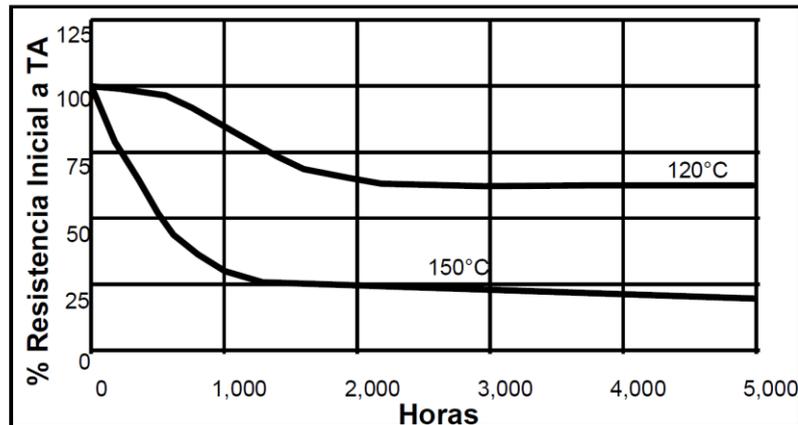


Figura 16. Curva de envejecimiento a la temperatura de un adhesivo anaeróbico.

El impacto de un agente externo en la unión adhesiva no siempre está relacionado con su interacción directa con el adhesivo en sí. De hecho, la resistencia de una unión adhesiva sometida a condiciones de humedad no depende del efecto de la humedad en el material polimérico en sí, sino en la zona de unión. Cuando el agua entra en contacto con la interfaz adhesiva, compete con el adhesivo curado para adsorberse e incluso combinarse con el sustrato. El agua tiende a desplazar la resina curada, especialmente en áreas con enlaces secundarios, lo que genera tensiones en los enlaces químicos menos numerosos de la interfaz y da lugar a fenómenos de adsorción.

Este fenómeno de desplazamiento ha sido ampliamente estudiado en relación con los plásticos reforzados con vidrio (GRP, por sus siglas en inglés). Investigadores como Norman, Stone y Wake han examinado la adhesión en la interfaz entre vidrio y resina en presencia de agua. El desplazamiento físico de la resina en la interfaz es característico de sistemas adhesivos en los que solo existen fuerzas secundarias de van der Waals, y debido a que la superficie del sustrato no se altera de forma irreversible por la adsorción de agua, este desplazamiento es reversible.

Hay dos procesos involucrados en el deterioro de las juntas adhesivas debido a la humedad:

- Absorción de agua por parte del adhesivo.
- Adsorción de agua en la interfaz mediante desplazamiento del adhesivo.

En el caso de uniones metal-metal, el único acceso posible para la humedad es a través del adhesivo. Sin embargo, los metales son materiales con una alta energía superficial y tienden a combinarse con el agua, desplazando así la junta adhesiva. En el caso de materiales compuestos, la humedad puede ser absorbida por la resina superficial y difundirse hacia la interfaz.

La absorción de humedad por parte del adhesivo no causa el deterioro de la junta adhesiva debido a una pérdida de resistencia en el material polimérico, sino porque puede llevar una mayor concentración de agua a la interfaz. Por esta razón, los adhesivos que presentan una mejor durabilidad en ambientes húmedos son aquellos en los que el agua es prácticamente insoluble.

Además de la humedad, existen muchos fluidos (gases y líquidos) que también pueden tener un efecto negativo en la junta adhesiva. La mayoría de ellos afectan las propiedades del propio adhesivo. Al igual que con otros agentes externos, el efecto de los fluidos en la durabilidad de la unión adhesiva se evalúa en relación con la resistencia máxima del adhesivo. Estas pruebas también se realizan a lo largo del tiempo. En general, podemos hablar de dos tipos de efectos:

- Efectos físicos: se deben a modificaciones en las propiedades físicas del adhesivo, sin que ocurra ninguna variación en su composición química.
- Efectos químicos: ocurren debido al ataque o degradación gradual del material adhesivo.

Los efectos físicos generalmente se deben a la penetración de las moléculas en la estructura polimérica. Los fluidos, dependiendo de su tamaño molecular, presión, temperatura, etc., pueden introducirse en la red del polímero, lo que modifica la temperatura de transición vítrea (T_g) o la resistencia del adhesivo frente a esfuerzos externos.

Los materiales termoestables tienen una estructura de red tridimensional y no son solubles en disolventes. Cuando presentan un alto grado de reticulación, pueden bloquear incluso el paso de moléculas muy pequeñas, como los fluidos refrigerantes o el vapor de agua. De hecho, los adhesivos anaeróbicos altamente reticulados se utilizan comúnmente para sellar conductos de refrigeración o vapor. En general, el efecto de los fluidos en estos

materiales, a menos que haya un ataque químico, es insignificante, lo que les confiere una alta durabilidad en contacto con combustibles, aceites y otros fluidos industriales.

Los materiales elastómeros también son insolubles, pero debido a su bajo grado de reticulación, permiten el paso de moléculas. No son buenos selladores para gases, especialmente aquellos compuestos por moléculas pequeñas, por lo que no se recomienda su uso como selladores en esos casos. Sin embargo, son buenos selladores para líquidos, excepto cuando los líquidos tienen afinidad química y tienden a acumularse dentro de la red del elastómero, provocando su inflamación. Esto ocurre con muchos disolventes orgánicos. Concretamente, las siliconas, a menos que sean formulaciones especiales, tienden a hincharse en presencia de aceites y combustibles.

Los materiales termoplásticos son solubles en disolventes afines, por lo que es importante evitar el contacto de estos adhesivos con muchos agentes disolventes. Además, en general, su capacidad de sellado es limitada, por lo que no se recomienda utilizarlos en sellados que requieran un alto rendimiento.

En cuanto a los efectos químicos, la durabilidad de un adhesivo puede verse seriamente afectada cuando entra en contacto con un agente químico con el que reacciona. En estos casos, se produce una degradación química irreversible del adhesivo.

Aunque la resistencia química depende de la composición química específica de cada familia de adhesivos, en general, los materiales duroplásticos presentan una mayor durabilidad frente a agentes químicos en comparación con los elastómeros, y los elastómeros a su vez tienen una mayor durabilidad que los materiales termoplásticos. Esto se debe a que los materiales duroplásticos tienen una estructura molecular más densa, lo que ralentiza el proceso de ataque químico. Sin embargo, todos estos materiales son susceptibles al ataque de agentes oxidantes, que provocan la degradación de los compuestos orgánicos.

3.2. Absorción de humedad

Un desafío clave relacionado con la aplicación de uniones adhesivas es la influencia significativa del envejecimiento higrotérmico en el rendimiento del adhesivo. Muchos autores han descrito cómo las propiedades adhesivas se degradan en entornos agresivos [8].

Los adhesivos pueden absorber la humedad de dos formas diferentes: en la primera forma, el espacio libre del adhesivo se ocupa de moléculas de agua y, en la segunda forma, el agua se absorbe como agua unida, que forma enlaces de hidrógeno únicos o múltiples con las cadenas de polímero del adhesivo.

El primero es responsable del proceso de plastificación; el agua unida resulta en la hinchazón del adhesivo, la plastificación y, en consecuencia, disminuye la resistencia y la temperatura de transición vítrea (T_g). Es importante destacar que la absorción de agua que ocurre a baja temperatura no afecta en gran medida a las propiedades mecánicas del adhesivo, ya que las propiedades del adhesivo se recuperarán en su mayoría cuando se seque. Sin embargo, la absorción de agua a alta temperatura si puede afectar gravemente, especialmente cuando la unión adhesiva permanece a alta temperatura durante cierto tiempo. En este caso, las propiedades del adhesivo se degradarán.

Generalmente, un proceso de absorción de agua se puede describir y simular con la ley de difusión de Fick, en la que la difusión del agua en el adhesivo se representa en función de la raíz cuadrada del tiempo dividido por el espesor de la muestra. Sin embargo, en algunos casos, la difusión del agua es en realidad un procedimiento de dos etapas en el que se debe utilizar un modelo dual secuencial de Fick (SDF). Sin embargo, en la práctica, las uniones adhesivas experimentarán condiciones de envejecimiento cíclico, donde el adhesivo absorberá y expulsará frecuentemente la humedad. Como se mencionó anteriormente, muchos investigadores han investigado la respuesta de los polímeros expuestos a entornos húmedos, pero solo se han realizado un número limitado de trabajos en relación con el envejecimiento higrotérmico cíclico de los materiales adhesivos. Las propiedades mecánicas de los adhesivos estructurales se ven significativamente influenciadas por el contenido de humedad, y la resistencia del adhesivo disminuye significativamente cuando el adhesivo absorbe agua.

4. MÉTODO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Materiales empleados

-Adhesivos utilizados

El tipo de adhesivo utilizado es una variable sensible que influye notablemente en las propiedades de la unión adhesiva. Para la selección del tipo de adhesivo más adecuado, hay que tener en cuenta variables como el tipo de superficie en el que se va a aplicar, el método de aplicación que se va a utilizar, las condiciones de trabajo a las que va a ser sometida la unión, etc. Para la realización de este trabajo y de los procesos de ensayo se han seleccionado dos tipos de adhesivos distintos atendiendo a los diferentes grupos que existen. Adhesivos de base de poliuretano y adhesivos de silano modificado. En total se han ensayado un total de cuatro adhesivos facilitados por distintos fabricantes.

2.5.1 SIKAFLEX 252

SikaFlex 252 es un poliuretano (PUR) monocomponente. Se utiliza en la fabricación de carrocerías, vehículos, así como en la industria náutica, proporcionando una unión fuerte y flexible, presentando un bajo módulo elástico. También presenta una buena resistencia a la humedad y a la intemperie. Este tipo de adhesivo cura por reacción con la humedad para formar elastómeros de alto rendimiento.

[18] (Tabla 2).

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

Datos técnicos	
Base química	Poliuretano 1 componente
Color (CQP ¹ 001-1)	Negro, blanco
Mecanismo de curado	Curado por humedad
Densidad (sin curar) (CQP00 6-4)	1,16 kg/l - 1,22 kg/l dependiendo del color
Tixotropía	Muy bueno
Temperatura de aplicación	10 - 35°C
Tiempo de formación de piel (CQP019-1)	40 min. aprox.
Velocidad de curado (CQP049 - 1)	Ver diagrama
Contracción (CQP014 - 1)	6 % aprox.
Dureza Shore A (CQP 023-1/ISO 868)	55 aprox.
Resistencia a la tensión (CQP036 -1 / ISO 37)	De 4 a 10 min. Aprox.
Velocidad de curado	3 mm/24 hrs Aprox.
Dureza Shore (Tipo A), (ISO 868, Durometer A)	60 Aprox.
Resistencia a tracción, (ISO 37)	4 N/mm ² aprox.
Alargamiento de ruptura (CQP036 -1 / ISO 37)	300 % aprox.
Resistencia a la propagación de desgarre (CQP 045-1 / ISO 34)	9 N/mm aprox.
Resistencia a la rasgadura por tracción (CQP 046-1 / ISO 4587)	2.5 N/mm ² aprox.
Temperatura de transición vítrea (CQP 509-1 / ISO 4663)	- 40°C aprox.
Resistencia eléctrica (CQP079 -2 / ASTM D 257- 99)	5 x 10 ⁹ Ω cm aprox.
Temperatura de servicio (CQP513 -1) permanente	-40 a +90°C
Período corto 4 horas	130°C
1 hora	150°C
Vida de almacenamiento (Almacenado debajo de 25°C) (CQP 016-1)	12 meses

¹⁾ CQP = Procedimiento de Calidad Corporativo

²⁾ 23°C (73°F) / 50% h.r.

Tabla 2. Datos técnicos adhesivo Sikaflex 252

2.5.2 BOSTIK PU 2639

Adhesivo de poliuretano de elasticidad permanente y secado rápido para usos industriales como la estanqueidad de carrocerías, ventilación, caravanas, naval, etc. En construcción, para el sellado de juntas de bajo movimiento en pavimentos (suelos industriales, aparcamientos) y pegado elástico de elementos constructivos [19] (**Tabla 3**).

Datos técnicos	
Base	Poliuretano
Color	Blanco, negro, gris y marrón
Densidad	1,32 aprox.
Secado al tacto	45 minutos aprox. a +23°C y 50%RH (MBT 00101)
Velocidad de curado	3 mm/día aprox. a +23°C y 50% H.R.
Dureza Shore (Tipo A)	45 Shore A 14n días a +25°C y 50%RH
Alargamiento a la rotura	> 250% (ISO 8339)
Módulo de elasticidad al 100% de alargamiento	0,5 MPa. aprox. (NF P 85.507)
Resistencia a la tracción	10-12 Kg/cm ²
Temperatura límite de aplicación	+5°C a +35°C
Resistencia temperatura	-20°C a +80°C
Resistencia química - Agua, agentes de limpieza - Gasolinas - Ácidos y bases diluidos, aceites. - Disolventes, ácidos y bases	Buena Temporal Media Mala

Tabla 3. Datos técnicos adhesivo Bostik Pu 2639

2.5.3 KÖRAPUR 140

Es un adhesivo monocomponente en base de poliuretano de la marca Kömerling.

Para algunos substratos, el uso de tratamientos superficiales previos es necesario para obtener una buena adhesión. Pero según la información proporcionada por el fabricante no sería necesaria una imprimación [20] (**Tabla 4**).

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

Datos técnicos	
Propiedades Generales	
Base	Poliuretano
Tipo de producto	adhesivo y sellador
Curado	curado por humedad
Propiedades mecánicas	Elástico
Partes	Sistema de una parte
Color	Negro, blanco y gris
Ventajas del producto	- Alta resistencia al frío - Alta resistencia al calor - Excelente resistencia a la humedad - Excelente resistencia a la intemperie
Propiedades Físicas	
Densidad	1.2 g/cm ³
Contenido sólido en peso	93%
Resistencia de volumen específico	> 1 * 10 ¹⁰ Ω*cm Kö-test método 100262
Directrices y parámetros de tratamiento	
Temperatura de almacenamiento	De 5 °C a 25 °C
Temperatura de procesado	De 15 °C a 35 °C
Presión de apriete necesaria	De 2 bar a 5 bar
Espesor mínimo de capa recomendado	2 mm
Curado	
Tiempo de formación de la piel	45 min Kö-test método 100109, Acuerdo climático de DIN 50014
Curado en profundidad	3 mm/d primeras 24 h; Acuerdo climático de DIN 50014
Variación del volumen	DIN EN ISO 10563
Características del material curado	
Dureza Shore (Tipo A)	55 DIN ISO 7619-1, después de 28 d; grosor de la probeta = 6 mm
Resistencia a la tracción	4.0 MP DIN EN ISO 527
Alargamiento a la rotura	400% DIN EN ISO 527
Módulo G10	1.3 Mpa DIN EN 1465
Resistencia al cizallamiento	3.0 Mpa DIN EN 1465, sustratos: aluminio/aluminio
Resistencia al desgarro	7 N/mm ISO 34-1
Condiciones de servicio	
Temperatura de servicio	De -60 °C a 90 °C
Resistencia a la temperatura a corto plazo	120 °C 60 min

Tabla 4. Datos técnicos adhesivo Körapur 140

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

TEROSON MS 9360

Es un adhesivo monocomponente, de alta viscosidad, en base de polímero de silano modificado. Los tiempos de formación de piel y de curado dependen de la temperatura y la humedad además el tiempo de curado depende del espesor de adhesivo. Aumentando la temperatura y la humedad estos tiempos se pueden reducir; inversamente disminuyendo la temperatura y la humedad se ralentiza el proceso, TEROSON MS 9360 es libre de solventes, isocianatos, siliconas y PVC, presenta buena adhesión a diferentes sustratos [21] (**Tabla 5**).

Datos técnicos	
Tecnología	Polímero de silano modificado
Tipo de producto	Blanco, negro, gris y marrón
Componentes	Monocomponente
Curado	Humedad
Aplicación	Ensamble
Color	Negro
Consistencia	Pasta, Tixotrópico
Módulo de elasticidad al 100% de alargamiento	Característico
Densidad	1.4 g/cm ³ Aprox.
Resistencia al escurrimiento	no escurre (DIN perfil 15mm)
Tiempo de formación de piel	De 4 a 10 min. Aprox.
Velocidad de curado	3 mm/24 hrs Aprox.
Dureza Shore (Tipo A), (ISO 868, Durometer A)	60 Aprox.
Resistencia a tracción, (ISO 37)	3.5 MPa Aprox.
Alargamiento a rotura, (ISO 37, vel. 200 mm/min), %	200 Aprox.
Resistencia a la elongación al 100%	2 MPa Aprox.
Variación de volumen, (DIN 52451), %	<2
Resistencia a la cizalla, (acc. to ISO 4587)	2 MPa*
Sustratos	AlMg1SiCu, AlMg2.5
Espesor de capa	2 mm
Velocidad del ensayo	10 mm/min
Resistencia UV	sin cambios significativos
Fuente de luz UV	Osram Vitalux 300W
Distancia de muestra	25 cm
Periodo de prueba, semanas	6
Temperatura de aplicación	5 a 40°C
Temperatura de servicio	-40 a +100 °C
Exposición breve (hasta 1h)	120 °C
*ISO 291 condiciones estándar	23°C, 50% HR

Tabla 5. Datos técnicos adhesivo Teroson MS 9360

4.2. Preparación, útiles y materiales para el método experimental

En la máquina de ensayos tensión-deformación (**Fig. 17**) se midieron los resultados con una célula de carga de 20 kN (**Fig. 18**), con una velocidad de desplazamiento controlada de 10 mm/min para las probetas SLJ y de 100 mm/min para las probetas de halterio. La deformación se obtuvo mediante Correlación Digital de Imágenes (DIC), a partir de las imágenes tomadas con una cámara Nikon D5300.

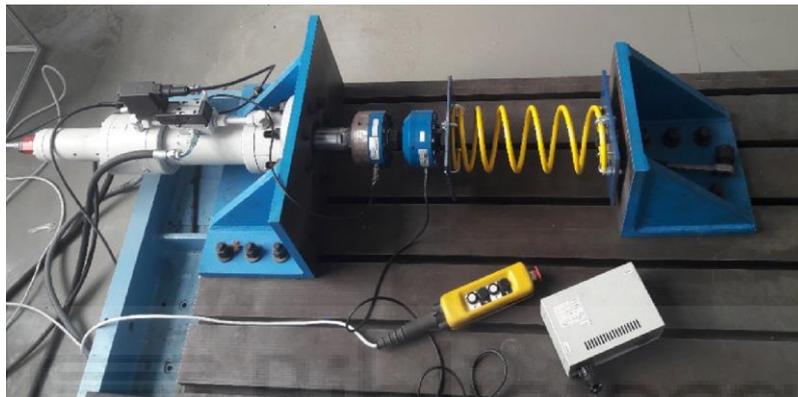


Figura 17. Máquina para el ensayo Tensión-Deformación

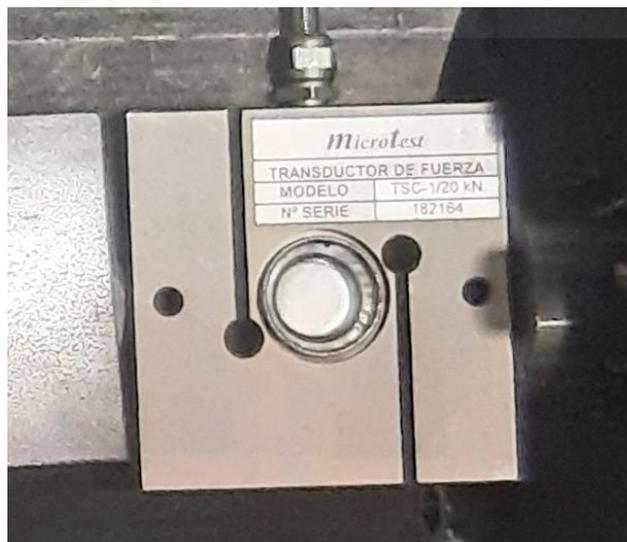


Figura 18. Célula de Carga TSC-1/20 kN

4.3. Fabricación de probetas

-Preparación de probetas de tipo halterio

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial con probetas de halterio (**Fig. 19**). Las dimensiones de las probetas están definidas por la norma ISO 37:2017 [11]. Se estableció una velocidad de ensayo de 100 mm/min para la probeta de halterio. Los datos de deformación se obtuvieron mediante la técnica DIC.

Se fabricaron muestras de probetas de tipo 1, tal como se indica (**Tabla 6**). Para obtener más detalles sobre las dimensiones específicas de cada tipo de probeta, (**Tabla 7**). Además, encontrarás un código asociado a cada forma de probeta en la siguiente imagen. Se sometieron a diferentes procesos de envejecimiento: exposición a humedad, niebla salina, clima tropical y clima en ozono. Estos procesos de envejecimiento serán utilizados en este trabajo para evaluar el comportamiento de los cuatro adhesivos en base de Poliuretano que se investigarán (Bostik Pu 2639, Teroson MS 9360, Sikaflex 252 y Körapur 140). Se fabricaron 4 probeta para cada adhesivo y cada envejecimiento.

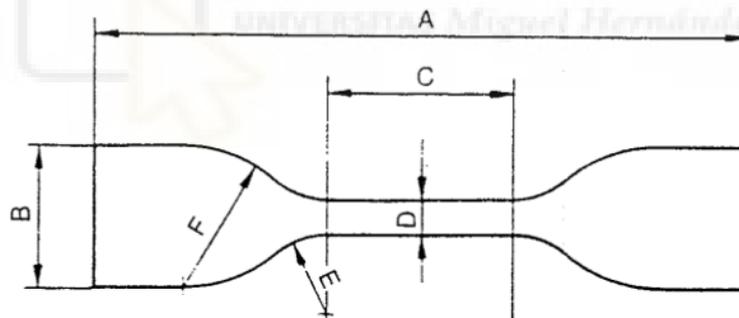


Figura 19. Forma de las probetas

Tipo de probeta	Tipo 1	Tipo 1A	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
Longitud (mm)	25 ± 0,5	20 ± 0,5 ^a	20 ± 0,5	10 ± 0,5	10 ± 0,5
^a La longitud de ensayo no superará la longitud de la parte estrecha de la probeta (dimensión C en Tabla 2).					

Tabla 6. Prueba de longitud de las probetas tipo halterio

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

Dimensión mm	Tipo 1	Tipo 1A	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 4
A Longitud total (mínima) ^a	115	100	75	50	35
B Anchura de los extremos	25 ± 1	25 ± 1	12,5 ± 1	8,5 ± 0,5	6 ± 0,5
C Longitud de la sección estrecha	33 ± 2	21 ± 1	25 ± 1	16 ± 1	12 ± 0,5
D Anchura de la sección estrecha	6,2 ± 0,2	5 ± 0,1	4 ± 0,1	4 ± 0,1	2 ± 0,1
E Radio de transición exterior	14 ± 1	11 ± 1	8 ± 0,5	7,5 ± 0,5	3 ± 0,1
F Radio de transición interior	25 ± 2	25 ± 2	12,5 ± 1	10 ± 0,5	3 ± 0,1

^a Puede ser necesaria una mayor longitud total para garantizar que sólo las lengüetas de los extremos anchos entren en contacto con las empuñaduras de la máquina., evitando así una "roturas de hombros".

Tabla 7. Dimensionar las matrices para las probetas de tipo halterio

Para la preparación de las probetas de halterio para los ensayos de tracción primero se fabricaron láminas de cada tipo de adhesivo para extraer las probetas.

-Preparación del molde

Se procede a limpiar minuciosamente las superficies del molde, eliminando cualquier residuo de polvo e impurezas. A continuación, se cubren dichas superficies con papel sulfurizado (**Fig. 20**) y se aplica un desmoldeante con base de silicona. Es importante asegurarse de que todas las áreas del molde estén cubiertas con el desmoldeante, evitando tanto el exceso como la falta del mismo. De esta manera, se evita que el adhesivo se adhiera al papel o que residuos de desmoldeante se mezclen con el adhesivo, lo cual podría causar defectos en el laminado.

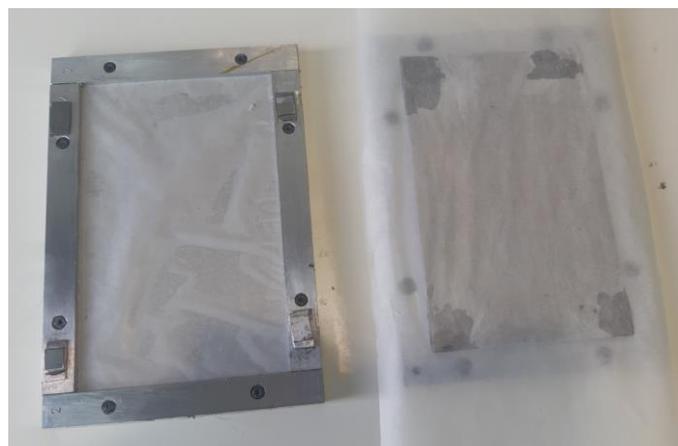


Figura 20. Preparación del molde previa a la aplicación del adhesivo

-Aplicación del adhesivo

Una vez que el molde está preparado, se procede a aplicar el adhesivo (**Fig. 21**) utilizando una pistola manual, ya que todos los adhesivos aplicados los tendremos en formato de cartucho.

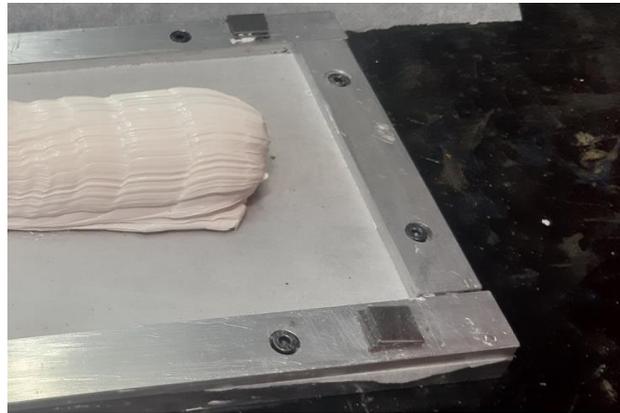


Figura 21. Adhesivo aplicado en el molde antes de extenderlo

Después de aplicar el adhesivo, se coloca la otra parte del molde y se ejerce presión hasta que las dos piezas del molde encajen perfectamente. Al aplicarle presión toda la superficie del molde quedará cubierta por el adhesivo de forma uniforme, dejándolo con peso durante el proceso de secado (**Fig. 22**), que será en condiciones ambientales durante 48 horas.



Figura 22. Moldes preparados con pesos sobre ellos

-Desmoldeo

Después de que la pieza haya curado a temperatura ambiente, se procede al desmoldeo (**Fig. 23**). Se retira el papel sulfurizado junto con la lámina de adhesivo, asegurándose de no contaminar la superficie del adhesivo. Con la ayuda de una espátula, se retira suavemente el papel de la lámina de adhesivo, para evitar que se rompa, formando una lamina de 200 x 130 x 3 mm (largo x ancho x espesor).



Figura 23. Lámina de adhesivo curada

-Obtención de las probetas tipo halterio

Con la lámina ya curada, recortamos los bordes sobrantes de esta y se verifica que el espesor es correcto. Los especímenes en forma de halterio se obtuvieron utilizando una herramienta de punzonado a partir de una lámina de adhesivo de 3 mm de espesor, previamente curada (**Fig. 24**).



Figura 24. Recortes de la lámina con la cuchilla de forma halterio

-Preparación de probetas de simple solape (SLJ) para ensayo de cizalladura

-Preparación previa

En la cara opuesta a la unión a estudiar se adhieren pletinas de acero, esto permitirá que no aparezcan esfuerzos de pelado durante el ensayo.

El ensayo de cizalladura a tracción se realiza siguiendo la norma UNE-EN 1465 [12], pero hemos realizado ciertas modificaciones justificadas por las necesidades específicas de nuestro diseño. En lugar del espesor de probetas de 1,6 mm establecido por la norma, hemos optado por utilizar el espesor estándar de los adherentes disponibles en el mercado en nuestros ensayos.

Respecto a la longitud de solapamiento o zona de cizalladura (**Fig. 25**), hemos decidido ampliarla a 25 mm, a diferencia de los 12,5 mm sugeridos por la norma. Esta elección se basa en el estudio experimental realizado por L.D.R. Grant [9] y J.C. del Real [10], donde se demostró que una longitud de solapamiento de hasta 30 mm proporciona una respuesta similar a las probetas con solapamientos de 10 y 15 mm, pero con un valor pico de fuerza mayor y una menor deformación. Consideramos que solapamientos superiores a 30 mm implicarían un consumo innecesario de adhesivo, ya que gran parte de la zona central de la unión no contribuiría significativamente a la resistencia.

Además, en el proceso de preparación de las probetas, se realizan dos agujeros en los adherentes o substratos para permitir la introducción de un pasador que servirá para fijar las probetas a las mordazas de la máquina de ensayo. Hemos aplicado cuidadosamente todas estas adaptaciones en nuestro ensayo de cizalladura a tracción, manteniendo el resto de las dimensiones de las probetas de acuerdo con nuestras especificaciones. Estas modificaciones nos permiten realizar un ensayo más adecuado y relevante para los objetivos específicos de nuestro diseño y obtener resultados precisos para nuestras aplicaciones particulares.

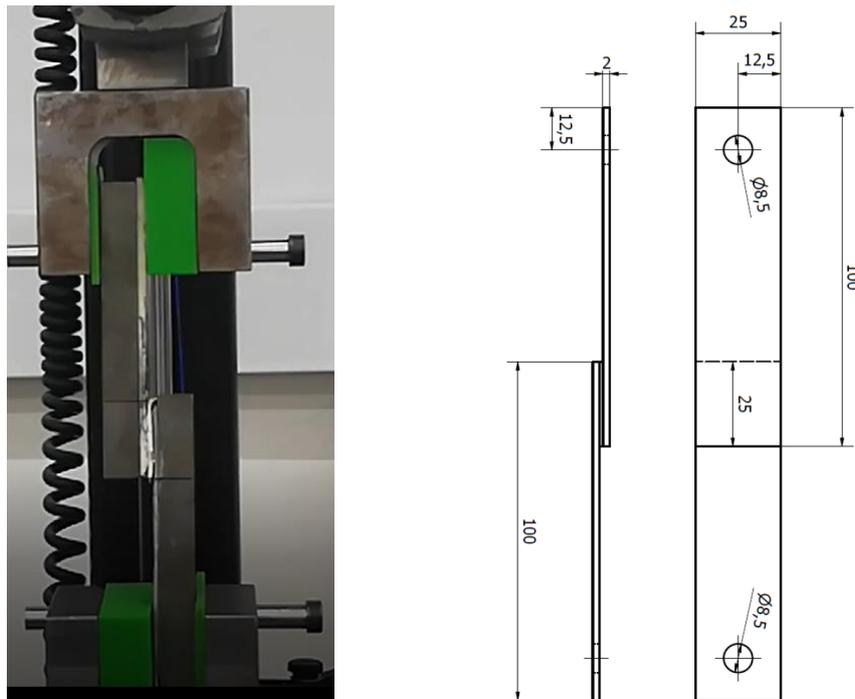


Figura 25. Unión SLJ

Con base en las especificaciones anteriores, procederemos a fabricar las probetas, con un curado de 10 días antes de someterlas a los distintos tratamientos.

Para llevar a cabo el montaje de las probetas, utilizaremos un molde para evitar cualquier movimiento lateral y mantener las pletinas sujetas (**Fig. 26**).

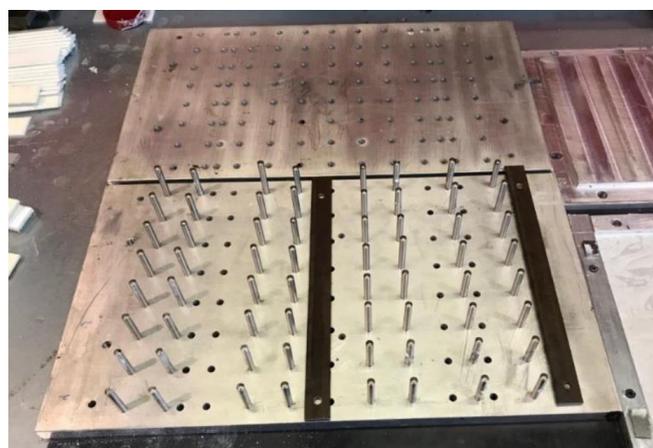


Figura 26. Dos partes del molde para la fabricación de las uniones SLJ

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

El proceso consistirá en colocar una de las pletinas en la parte inferior del molde con una de las partes de la unión adherida a ella. Luego, en la otra parte de la unión, se adherirá la otra pletina. Para asegurar esta parte que quedará en voladizo, utilizaremos otra pletina del mismo tamaño que las utilizadas para formar la probeta.

Para lograr una unión fuerte, emplearemos un adhesivo más rígido que los de base poliuretano que estamos probando en las probetas. Esto asegurará que no interfieran con las comprobaciones y que solo se deforme el adhesivo de poliuretano que estamos evaluando. Para ello, utilizaremos Araldite (**Fig. 27**), un adhesivo en base Epoxi de dos componentes conocido por su gran resistencia.

Con esta metodología, estaremos preparados para llevar a cabo las pruebas y análisis pertinentes en nuestras probetas con el fin de obtener resultados confiables y precisos para nuestros propósitos de investigación.



Figura 27. Preparación de adhesión de las pletinas de refuerzo con uniones SLJ

Con la unión ya conformada se cerrará la parte superior de molde guiada por unos pernos junto con parte inferior y se le colocará peso encima de esta para mantener la unión bajo presión durante el curado de ésta y se dejará durante 48 horas, antes de realizar pruebas sobre estas.

4.4. Aplicación de envejecimientos

4.4.1. Envejecimiento con niebla salina

La metodología que se utilizará para realizar la prueba estándar de niebla salina será de acuerdo con la norma ISO 9227-2017 [13] en una cámara de corrosión. Se trata de exponer muestras de prueba a niebla salina bajo condiciones específicas para evaluar su resistencia a la corrosión.

Aquí están los pasos generales que seguirán este método:

-Preparación cámara:

Asegurarse de que la cámara esté limpia y libre de residuos de pruebas anteriores.

Verificar que los sistemas de control de temperatura y concentración de sal estén calibrados correctamente.

-Preparación de la solución de niebla salina:

Para la variante NSS (Neutral Salt Spray):

Mezclar agua desmineralizada con sal pura en una concentración del 5% de NaCl +/- 1%.

Para la variante AASS (Acetic Acid Salt Spray):

Preparar la solución NSS y agregar ácido acético glacial para lograr la concentración deseada.

Para la variante CASS (Copper-Acetic Acid Salt Spray):

Preparar la solución NSS y agregar cloruro de cobre dihidrato para obtener la concentración requerida.

-Carga de muestras de prueba:

Colocar las muestras de prueba en la cámara de corrosión según los requisitos del cliente o los establecidos en la norma ISO 9227-2017 [13].

-Exposición a la niebla salina:

Mantener la cámara a una temperatura constante de 35 °C +/- 2 °C para las variantes NSS y AASS.

Mantener la cámara a una temperatura constante de 50 °C +/- 2 °C para la variante CASS.

Exponer las muestras de prueba a la niebla salina durante el período especificado en el estándar ISO 9227-2017 [13].

Es importante tener en cuenta que el estándar de prueba ISO 9227-2017 [13] tiene prioridad sobre esta declaración de método, por lo que cualquier cambio necesario para cumplir con el estándar debe realizarse.

Entendido, en su caso, las muestras de envejecimiento que requieren ambientes artificiales, serán enviadas a Inescop para su realización en sus instalaciones, utilizando sus cámaras de envejecimiento preparadas para estas pruebas.

La variante seleccionada será la de NSS (Niebla Salina Neutra), que es una mezcla de agua desmineralizada y sal pura con una concentración del 5% de NaCl +/- 1%.

Los parámetros que se aplicarán en las pruebas de envejecimiento en la cámara de niebla salina serán los siguientes:

Temperatura: La cámara se mantendrá a una temperatura constante de 35 °C durante todo el ensayo.

Duración: La exposición de las muestras a la niebla salina se realizará durante 48 horas.

Densidad de disolución: La densidad de disolución será de 1,032. Esta medida indica la relación entre la densidad de la solución salina y la densidad del agua desmineralizada.

pH de la niebla salina recolectada: El pH de la niebla salina recolectada será de 6,6. Esto indica que la niebla salina generada en la cámara tendrá un pH ligeramente ácido.

Es importante asegurarse de que Inescop siga los procedimientos de preparación y operación de la cámara de envejecimiento de acuerdo con el estándar ISO 9227-2017 [13] para garantizar resultados confiables y reproducibles en las pruebas de resistencia a la corrosión.

4.4.2. Envejecimiento con ozono

La metodología que se utilizará es para realizar la prueba estándar de ozono será de acuerdo con la norma ISO 1431 [14].

Las muestras de prueba, también conocidas como probetas, son sometidas a diferentes condiciones de exposición en una cámara cerrada con una temperatura constante. Esta cámara contiene una atmósfera con una concentración constante de ozono.

La cámara utilizada para los ensayos de exposición al ozono debe cumplir con ciertas características específicas:

-Cerrada y no iluminada: La cámara debe ser hermética y estar completamente cerrada para evitar fugas de ozono y otros contaminantes externos. Además, no debe tener iluminación interna activa durante la mayor parte del ensayo.

-Control termostático: La cámara debe contar con un sistema de control de temperatura que permita mantener una temperatura constante durante el ensayo. La tolerancia de variación de la temperatura no debe exceder los ± 2 °C.

-Material resistente al ozono: La cámara debe estar construida con un material que no se descomponga rápidamente debido al ozono. Un ejemplo común es el uso de aluminio u otros materiales resistentes.

-Dimensiones adecuadas: La cámara debe tener dimensiones apropiadas para acomodar las muestras de prueba según los requisitos establecidos en el apartado 5.5 de la norma.

-Ventana de observación: La cámara puede contar con una ventana a través de la cual se puede observar la superficie de las probetas sin abrir la cámara. Esto permite inspeccionar visualmente las muestras durante el ensayo sin interrumpir las condiciones de exposición.

-Posible instalación de luz de examen: Se permite la instalación de una luz en la cámara para facilitar el examen visual de las probetas. Sin embargo, esta luz debe mantenerse apagada durante la mayor parte del tiempo para no interferir con las condiciones de exposición al ozono.

En el proceso de generación del aire ozonizado, es fundamental asegurar que esté libre de óxidos de nitrógeno para evitar errores en la concentración de ozono durante las pruebas. Para lograr esto, se deben utilizar dispositivos adecuados, que pueden ser el de tubo de descarga.

Además, antes de introducir el aire en el proceso de generación o dilución de ozono, se requiere purificarlo previamente pasándolo a través de carbón activado para eliminar cualquier contaminante que pueda afectar la concentración del ozono o causar agrietamiento en las probetas.

Es importante tener en cuenta que a bajas concentraciones especificadas de ozono, se espera que la interferencia por óxidos de nitrógeno al utilizar el tubo de descarga de aire sea mínima o nula. La fuente de aire ozonizado debe mantenerse a una temperatura constante con una tolerancia de ± 2 °C para garantizar condiciones de prueba precisas y reproducibles.

Para llevar el aire ozonizado al interior de la cámara de ensayo, es necesario utilizar un intercambiador de calor para ajustar su temperatura a la requerida para el ensayo y, adicionalmente, ajustar la humedad relativa al valor especificado en la norma.

Estas medidas aseguran que el aire ozonizado utilizado en el ensayo cumpla con las condiciones específicas para obtener resultados fiables y representativos de la resistencia del material al ozono.

En cuanto a los medios para ajustar el flujo de gas la norma especifica los medios necesarios para ajustar el flujo de gas de aire ozonizado en la cámara de ensayo:

-Velocidad media de flujo: Debe haber un mecanismo capaz de ajustar la velocidad media del flujo de aire ozonizado en la cámara de ensayo. Esta velocidad debe ser de al menos 8 mm/s y preferiblemente estar entre 12 mm/s y 16 mm/s. La velocidad se calcula dividiendo el flujo de gas medido en la cámara por el área efectiva de la sección transversal de la cámara, normal al flujo del gas. En ensayos comparativos, la velocidad no debe variar en más de $\pm 10\%$.

-Concentración de ozono: La velocidad del flujo de gas de aire ozonizado debe ser lo suficientemente elevada para evitar una reducción significativa de la concentración de ozono en la cámara debido a la destrucción del ozono por las probetas. La tasa de destrucción del ozono puede variar según el tipo de elastómero utilizado y las condiciones del ensayo. Se sugiere que la relación entre el área de la superficie expuesta de las probetas y la velocidad del flujo de gas sea superior a 12 s/m, pero en algunos casos, puede ser necesario reducir el área de la probeta para evitar una destrucción excesiva del ozono.

-Pantalla difusora: Es recomendable utilizar una pantalla difusora u otro dispositivo equivalente para lograr un mezclado homogéneo del gas que ingresa en la cámara con el gas existente en su interior.

-Aparatos de circulación de aire: Para ajustar la concentración de ozono en la cámara y evitar el efecto de los componentes volátiles que se producen por las probetas, se pueden utilizar aparatos de circulación de aire para hacer entrar aire fresco.

-Ventilador: Si se requiere una velocidad de flujo más alta, se puede instalar un ventilador en la cámara para aumentar la velocidad del aire ozonizado a $600 \text{ mm/s} \pm 100 \text{ mm/s}$. En este caso, se debe indicar en el informe de ensayo la presencia del ventilador.

Estas medidas aseguran un flujo de gas adecuado y una concentración de ozono controlada en la cámara de ensayo, permitiendo obtener resultados precisos y confiables en los ensayos de resistencia al ozono de los materiales.

Nuestras muestras de envejecimiento serán sometidas a la norma ISO 1431 [14] en las instalaciones de Inescop, utilizando cámaras de envejecimiento especialmente preparadas para estos envejecimientos acelerados.

Durante el proceso en Inescop, se seguirán todos los parámetros y preparaciones indicados en la norma ISO 1431 [14] para garantizar la precisión y fiabilidad de los resultados obtenidos.

En su caso particular, se realizarán pruebas con sus probetas durante diferentes tiempos de exposición, específicamente 8, 24, 48 y 96 horas. La deformación aplicada durante estas pruebas será del 10%, lo que significa que las probetas serán sometidas a una deformación continua y cíclica en estas condiciones de envejecimiento acelerado.

La norma ISO 1431 [14] ofrece una metodología bien establecida para evaluar la resistencia al ozono de materiales, y los resultados obtenidos a través de estos ensayos permitirán determinar la capacidad de las muestras de envejecimiento para resistir el deterioro causado por la exposición al ozono.

4.4.3. Envejecimiento con ambiente tropical

La metodología que se utilizará es para realizar la prueba estándar de ambiente tropical será de acuerdo con la norma UNE-EN 12749 [15].

-Para el proceso de envejecimiento mediante calor:

Se requerirá una estufa con una circulación forzada, capaz de mantener una temperatura constante de 70 °C con una tolerancia de ± 2 °C.

-Para el proceso de envejecimiento mediante humedad:

- El dispositivo de envejecimiento debe tener un tamaño que permita que el volumen total de las muestras no exceda el 10 % del espacio de aire disponible. Las muestras deben estar libres de tensión, expuestas libremente a la atmósfera de envejecimiento por todos los lados y protegidas de la luz.

- Se usará un recipiente de vidrio con un cierre adecuado para mantener las muestras en una humedad relativa del 100 %. El recipiente se colocará en un baño María o en una estufa de secado, con la capacidad de mantener la temperatura a 70 °C ± 2 °C.

-MUESTREO Y ACONDICIONAMIENTO

El número, tamaño y forma de las muestras deben ser apropiados para la propiedad que se está examinando. El muestreo se realizará siguiendo la norma prEN 13400:1998 [16] antes del proceso de envejecimiento, con las dimensiones definidas en el ensayo particular.

-PROCEDIMIENTO OPERATIVO

En nuestro caso, las muestras fueron sometidas a un envejecimiento en atmósfera saturada de vapor de agua a una temperatura de 70 °C y una humedad relativa del 95 % durante un periodo de 3 días. Este proceso se llevó a cabo en las cámaras de las instalaciones de Inescop.

4.5.Pruebas realizadas

4.5.1. Ensayo de tensión-deformación

Para medir la deformación en las probetas de halterio, se realizan dos líneas completamente centradas y paralelas en la parte estrecha de cada probeta. Estas líneas se encuentran a una distancia de 25 mm entre sí como indican las probetas de halterio tipo 1, (Tabla 6) y se colocarán en las mordazas (Fig. 28), para realizar la prueba (Fig. 29),



Figura 28. Probeta tipo halterio en reposo colocada en el banco hidráulico

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

En primer lugar, se importaron los videos de las pruebas realizadas en el programa Tracker. A continuación, calibraremos una medida de ejemplo dentro del programa, utilizando medidas conocidas como los 25 mm iniciales entre las marcas o las dimensiones de las mordazas (30 mm de ancho y 65 mm de largo).

Mediante el programa, se midió la distancia entre las dos marcas cada 2 segundos, registrando los datos de deformación-tiempo en una hoja Excel. Por otro lado, se obtuvieron los datos de fuerza- tiempo directamente del programa de la máquina de ensayos.



RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TENSIÓN-DEFORMACIÓN

-Resultado Bostik Pu 2639

Podemos observar (**Fig. 31**) los resultados de las curvas de tensión-deformación de los diferentes ensayos de las probetas de halterio fabricadas con el adhesivo Bostik Pu 2639, una vez sometidas a los diferentes envejecimientos acelerados contemplados en este trabajo. Podemos apreciar que hasta deformaciones del 0.5 una rigidez similar en los diferentes tratamientos, excepto en el tratamiento tropical que aumenta la rigidez.

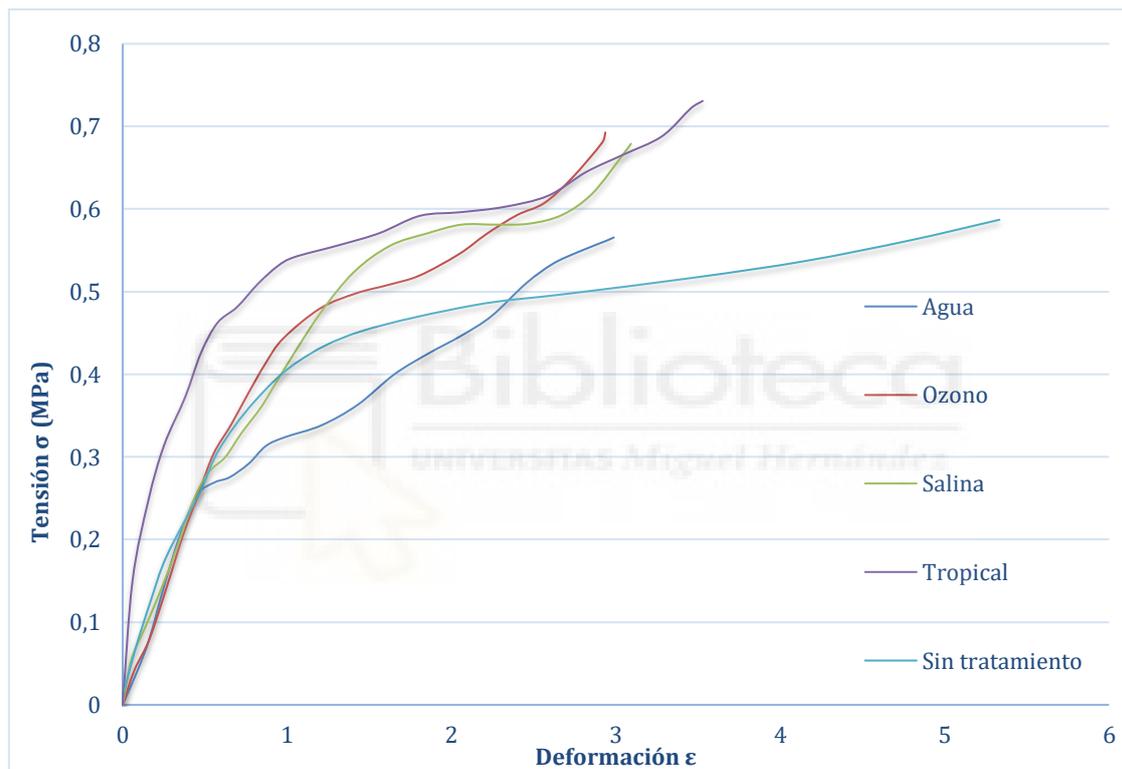


Figura 31. Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Bostik Pu 2639

Por otro lado, también podemos apreciar en la (**Tabla 8**) que todas las probetas sometidas a envejecimientos han roto ante una carga de 13 N y una deformación sobre el 300 % aproximadamente.

Bostik Pu 2639	Máxima Carga (N)	Módulo (N/mm ²)	Alargamiento Máx (%)	Resistencia Máxima (N/mm ²)
Agua	10,22	0,27050952	245,4166667	0,50845771
Ozono	13,87	0,39344942	293,6	0,69004975
Salina	13,87	0,3947653	309,2	0,69004975
Tropical	14,6	0,52181621	352,8	0,72636816
Sin Tratamiento	11,8	0,33495761	533,3333333	0,58706468
Media	13,14	0,39513511	300,2541667	0,65373134

Tabla 8. Tabla conclusiones adhesivo Bostik Pu 2639

-Resultado Teroson MS 9360

Podemos observar (**Fig. 32**) los resultados de las curvas de tensión-deformación de los diferentes ensayos de las probetas de halterio fabricadas con el adhesivo Teroson MS 9360, una vez sometidas a los diferentes envejecimientos acelerados contemplados en este trabajo. Podemos apreciar que hasta deformaciones del 0.3 de rigidez es similar en los diferentes tratamientos, excepto en la inmersión en agua que disminuye la rigidez de manera considerable.

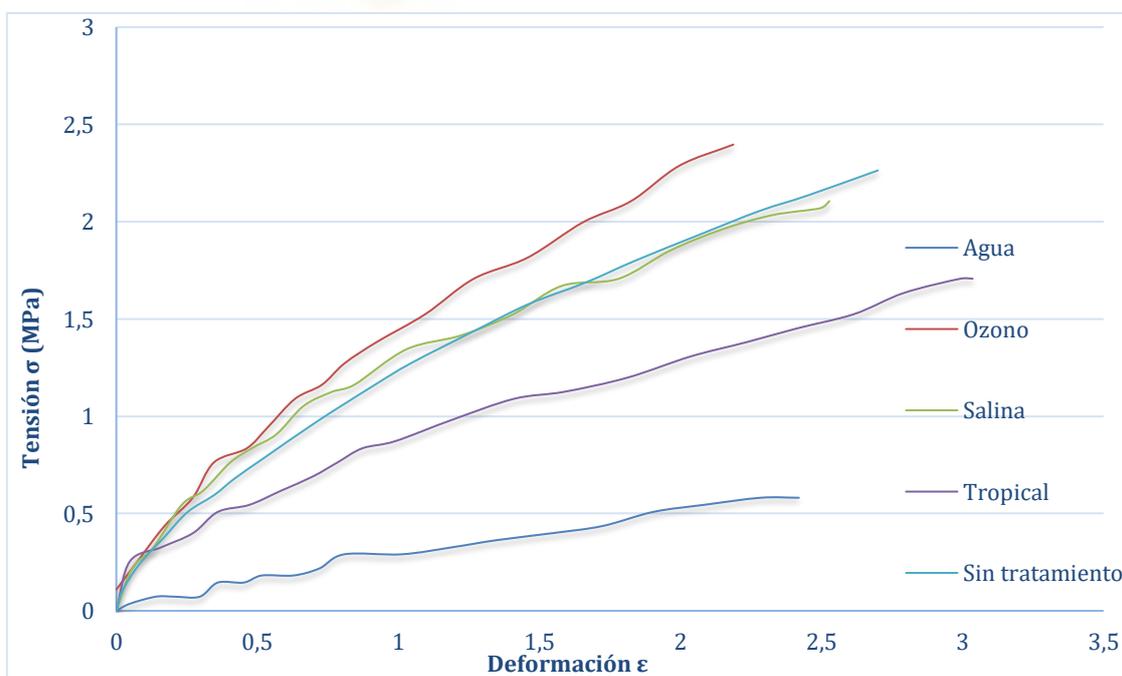


Figura 32. Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Teroson MS 9360

Por otro lado, también podemos apreciar (**Tabla 9**) que todas las probetas sometidas a envejecimientos han roto ante una carga de 34 N y una deformación sobre el 246 % aproximadamente.

Teroson MS 9360	Máxima Carga (N)	Módulo (N/mm ²)	Alargamiento Máx (%)	Resistencia Máxima (N/mm ²)
Agua	10,95	0,28710204	208,4	0,54477612
Ozono	48,17	1,39197548	218,75	2,39651741
Salina	42,33	1,30718005	252,8	2,10597015
Tropical	34,31	0,82541836	303,6	1,70696517
Sin Tratamiento	45,5	0,78330873	270	2,26368159
Media	33,94	0,95291898	245,8875	1,68855721

Tabla 9. Tabla conclusiones adhesivo Teroson MS 9360

-Resultado Sikaflex 252

Podemos observar (**Fig. 33**) los resultados de las curvas de tensión-deformación de los diferentes ensayos de las probetas de halterio fabricadas con el adhesivo Sikaflex 252, una vez sometidas a los diferentes envejecimientos acelerados contemplados en este trabajo. Podemos apreciar que hasta deformaciones del 0.1 de rigidez es similar en los diferentes tratamientos, después de este tramo siguen de forma pareja las curvas de todos los tratamientos tomando cierta desviación, aumentando ligeramente su rigidez los tratamientos ozono e inmersión en agua y disminuyendo ligeramente en los tratamientos de ambiente tropical y salino.

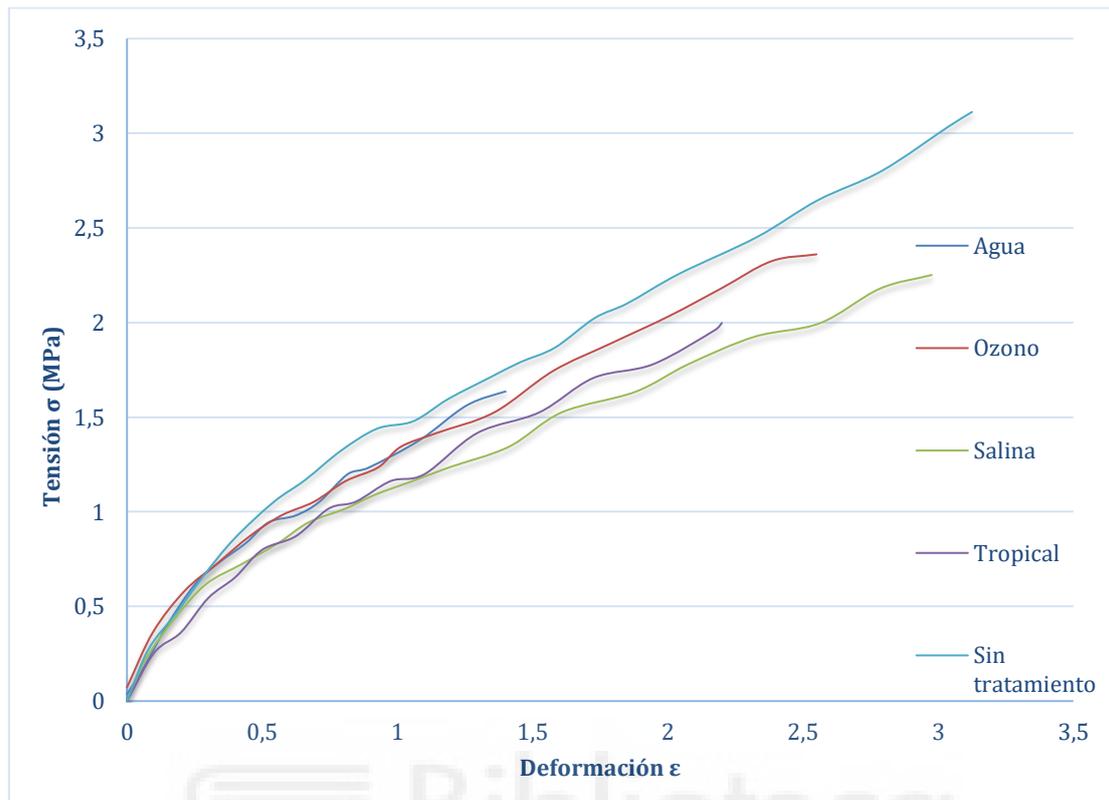


Figura 33. Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Sikaflex 252

Por otro lado, también podemos apreciar (**Tabla 10**) que todas las probetas sometidas a envejecimientos han roto ante una carga de 41 N y una deformación sobre el 223 % aproximadamente.

Sikaflex 252	Máxima Carga (N)	Módulo (N/mm ²)	Alargamiento Máx (%)	Resistencia Máxima (N/mm ²)
Agua	32,85	1,27315452	140	1,63432836
Ozono	47,44	1,32669983	255	2,360199
Salina	43,79	1,10055782	278,4	2,17860697
Tropical	40,15	1,08955224	220	1,99751244
Sin Tratamiento	62,5607143	1,54828803	312,5	3,11247335
Media	41,0575	1,1974911	223,35	2,04266169

Tabla 10. Tabla conclusiones adhesivo Sikaflex 252

-Resultado Körapur 140

Podemos observar (**Fig. 34**) los resultados de las curvas de tensión-deformación de los diferentes ensayos de las probetas de halterio fabricadas con el adhesivo Körapur 140, una vez sometidas a los diferentes envejecimientos acelerados contemplados en este trabajo. Podemos apreciar que hasta deformaciones del 0.1 de rigidez es similar en los tratamientos de ozono e inmersión en agua y en el resto de tratamientos disminuye la rigidez, siendo la tropical el que ligeramente más se deforma.

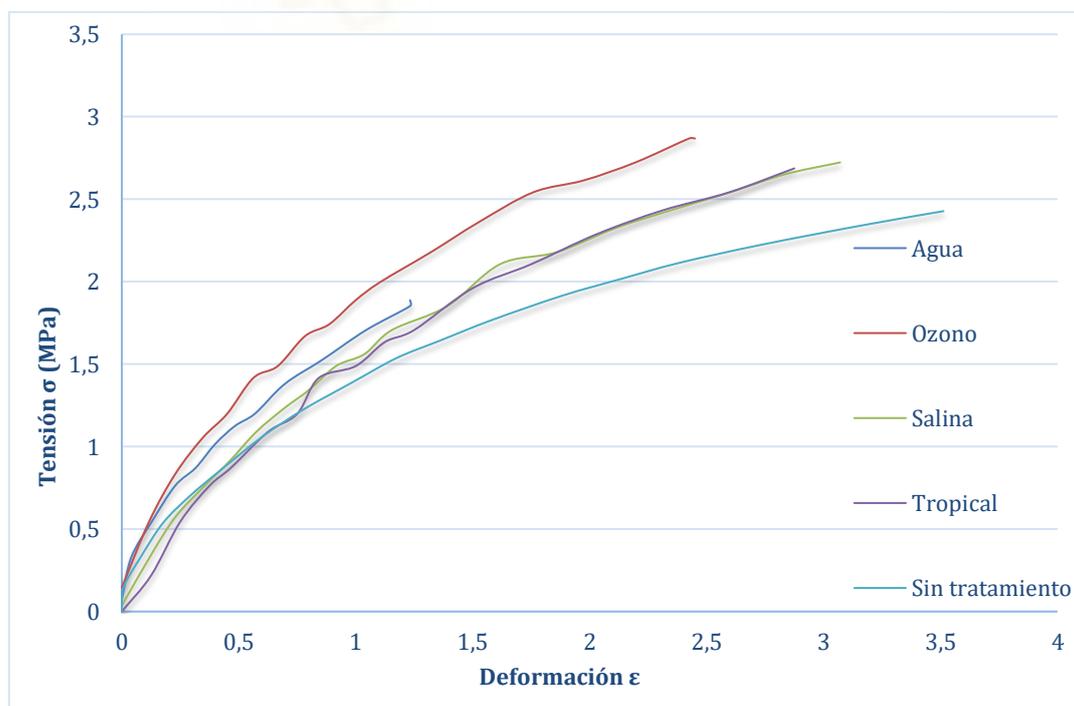


Figura 34. Gráfica Tensión-deformación en adhesivos Körapur 140

Por otro lado, también podemos apreciar (**Tabla 11**) que todas las probetas sometidas a envejecimientos han roto ante una carga de 51 N y una deformación sobre el 297 % aproximadamente.

Körapur 140	Máxima Carga (N)	Módulo (N/mm ²)	Alargamiento Máx (%)	Resistencia Máxima (N/mm ²)
Agua	37,95	1,63454757	307,0833333	1,8880597
Ozono	57,66	1,8880597	287,5	2,86865672
Salina	54,74	1,50476533	307,0833333	2,72338308
Tropical	54,01	1,48855721	287,5	2,68706468
Sin Tratamiento	48,8	1,38611312	351,25	2,4278607
Media	51,09	1,62898245	297,2916667	2,54179104

Tabla 11. Tabla conclusiones adhesivo Körapur 140

A continuación de cada parámetro extraído haremos una gráfica comparándolo entre todos los métodos de envejecimiento usados y en todos los adhesivos en los que estos se han aplicado. Estas gráficas proporcionarán una visualización sencilla que permitirá analizar de manera clara y directa nuestras conclusiones finales de forma fácil y comprensible (**Fig. 35-36- 37-38**).

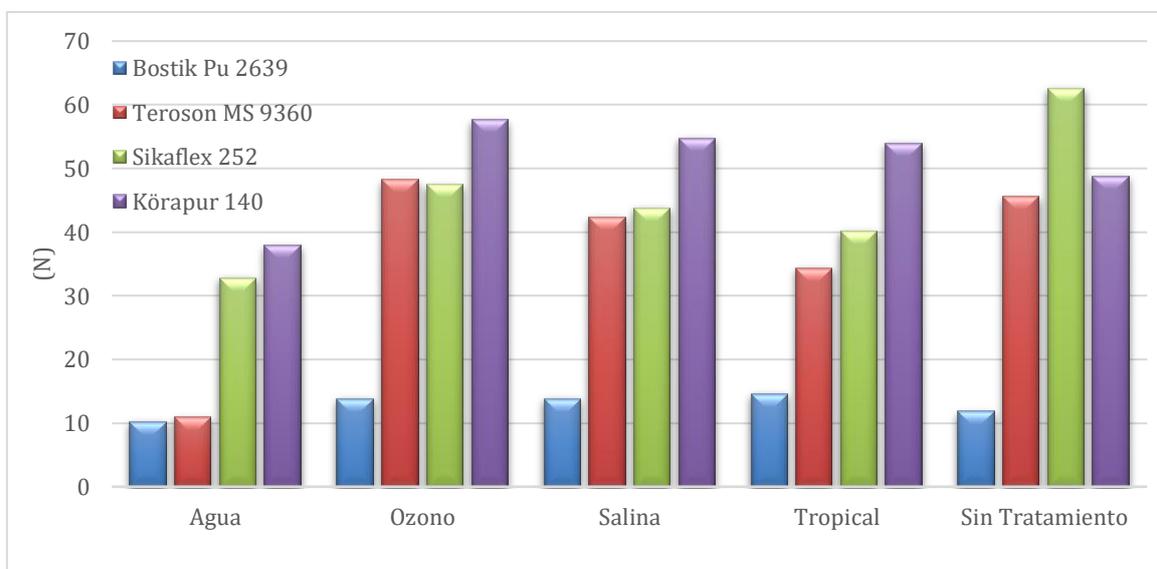


Figura 35. Gráfica conclusiones máxima carga (N) en adhesivos

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

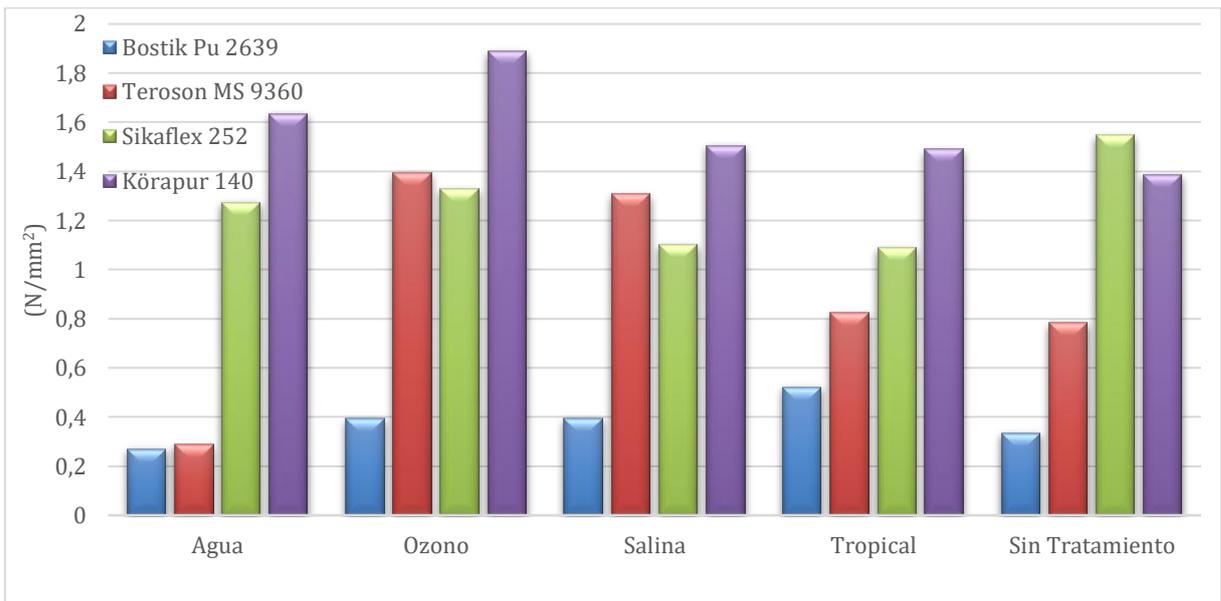


Figura 36. Gráfica conclusiones módulo (N/mm²) en adhesivos

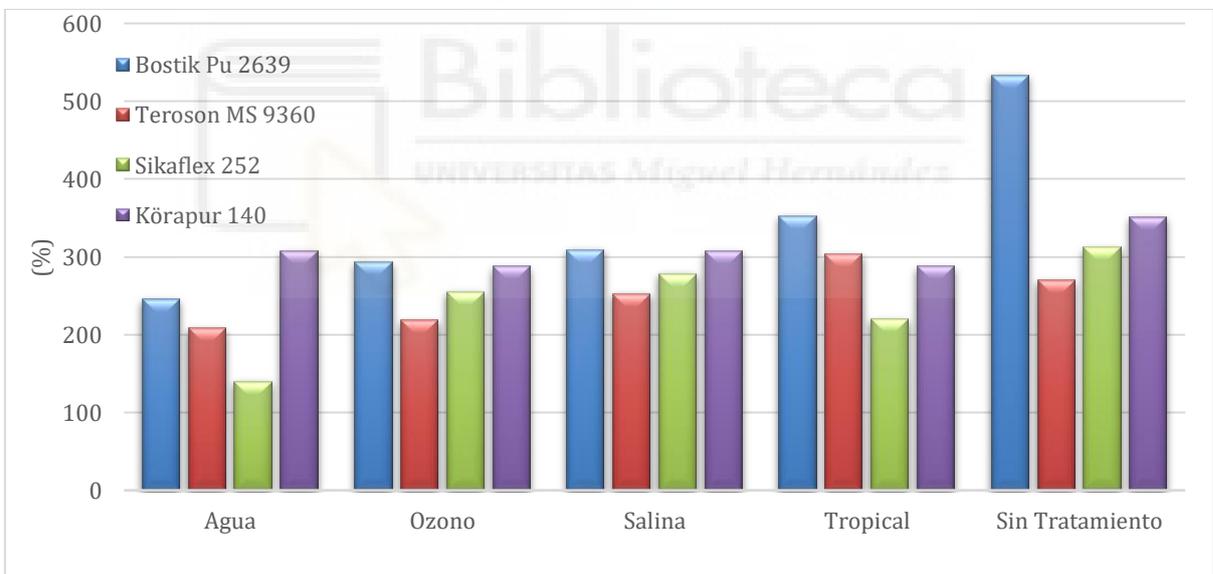


Figura 37. Gráfica conclusiones alargamiento máximo (%) en adhesivos

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”

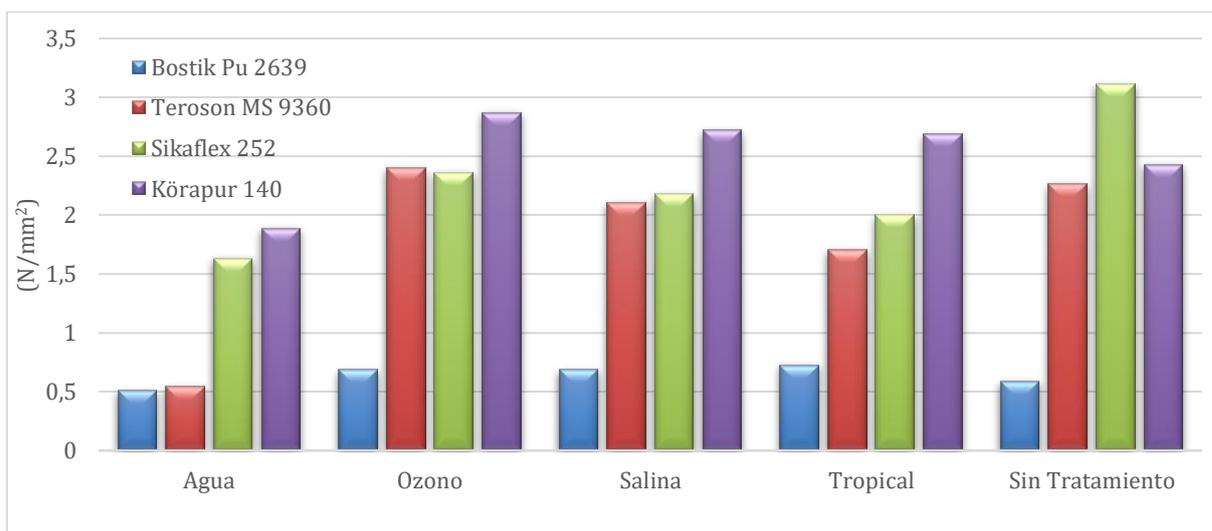


Figura 38. Gráfica conclusiones resistencia máxima (N/mm²) en adhesivos

Como análisis final a estas gráficas comparativas entre todos los tratamientos y los adhesivos estudiados podemos concluir que el adhesivo al que más afecta a sus propiedades después de realizar todos los envejecimientos en general es el adhesivo Sikaflex 252, salvo en el % de alargamiento máximo que el adhesivo Bostik Pu 2639 será el que más disminuya ya que su alargamiento sin tratamiento es con diferencia mucho mayor al resto, aunque a excepción de esto, el adhesivo Bostik Pu 2639 sería el menos afectado por el resto de tratamiento realizados en este estudio, por otra parte el tratamiento de envejecimiento aplicado que más afecta y disminuye las propiedades de todos los adhesivos en general es el de inmersión en agua y el tratamiento que en general a sido menos agresivo con los adhesivos estudiados en proporción al resto sería el aplicado en una cámara de niebla salina.

4.5.2. Ensayo de cizalladura

Realizaremos la prueba con las probetas envejecidas, que en este ensayo serán todas de Teroson MS 9360 con dos tipos de envejecimientos realizados niebla salina y ambiente tropical, tres pruebas de cada una de ellas.

A continuación, se fijará la probeta a las mordazas (**Fig. 39**) a través de unos pernos que atravesarán unos agujeros presentes tanto en las mordazas como en los dos lados de la probeta, uniendo primero una de las mordazas en la parte fija y se desplazará el pistón de la máquina hidráulica hasta poder colocar el perno en la otra mordaza, aprovecharemos en esta fijación de colocar también un taco de PLA hecho en impresora 3d del hueco restante del interior de la mordaza con la unión hecha para mantener la unión recta y sin movimientos laterales durante la prueba. Con las dos mordazas unidas, mantendremos la probeta en reposo sin aplicarle ninguna tensión externa ni provocar ninguna deformación en su longitud inicial.

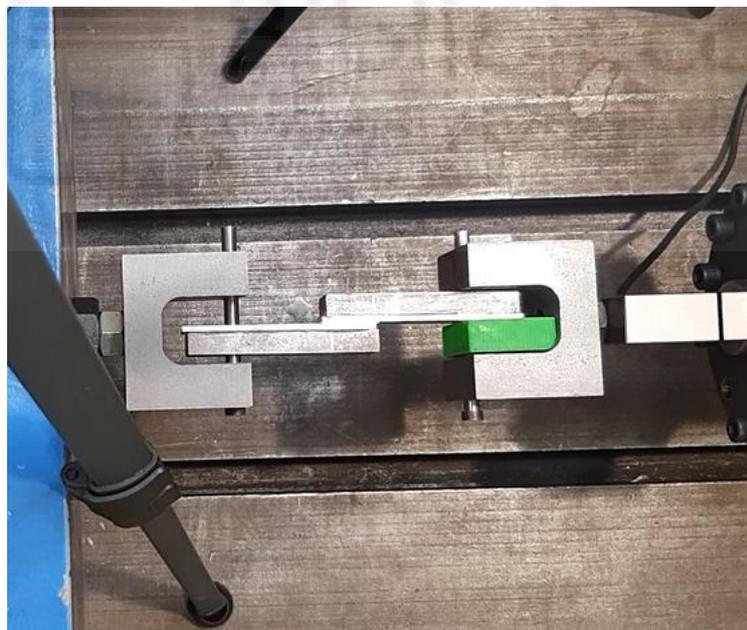


Figura 39. Unión tipo SLJ en reposo colocada en el banco hidráulico

Entre la parte móvil y la mordaza se ubicará el transductor de fuerza para recopilar los datos de la fuerza empleada en cada momento y transferirlos al software del ordenador. Al iniciar la prueba, si hay alguna otra razón que justifique detener la prueba antes de su finalización podremos hacerlo manualmente.

Una vez completado este proceso, se recopilarán los datos de la fuerza empleada y el desplazamiento resultante del pistón en función del tiempo y a través de las gráficas generadas con estos valores (**Fig. 40**) (**Fig. 41**), podremos comparar los resultados con los de otros adhesivos y los dos procesos de envejecimiento aplicados previamente, el de niebla salina y el de ambiente tropical.

-Salina:

Podemos observar (**Fig. 40**) los resultados de las curvas de fuerza-desplazamiento de los diferentes ensayos de las probetas SLJ fabricadas con el adhesivo Teroson MS 9360, una vez sometidas a un envejecimiento acelerado mediante niebla salina. Podemos apreciar que la rigidez no se ve afectada tras en tratamiento. La fuerza máxima es similar también a la probeta sin tratamiento aplicado.

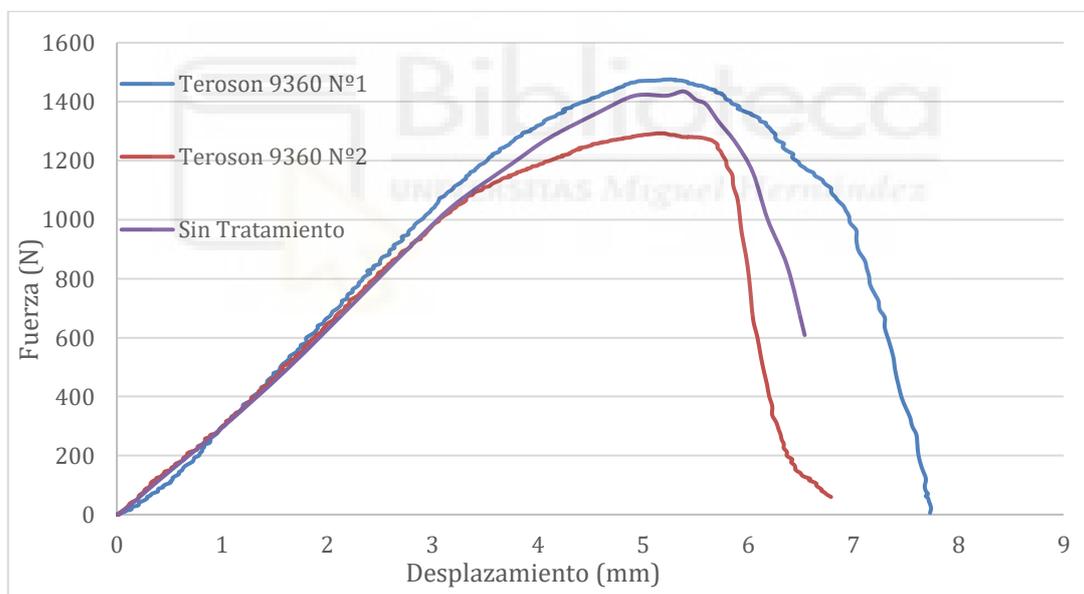


Figura 40. Gráfica Fuerza-Desplazamiento con envejecimiento salino en probetas SLJ

-Tropical:

Podemos observar (**Fig. 41**) los resultados de las curvas de fuerza-desplazamiento de los diferentes ensayos de las probetas SLJ fabricadas con el adhesivo Teroson MS 9360, una vez sometidas a un envejecimiento acelerados mediante ambiente tropical.

Como podemos ver la rigidez es similar hasta un desplazamiento de 2.5 mm, después de ahí en las dos probetas con tratamiento disminuirá notablemente la rigidez necesaria para su desplazamiento, generado al separarse y romperse la probeta, y sin embargo en la probeta sin tratamiento se solicitará una mayor fuerza para terminar de romperse esta.

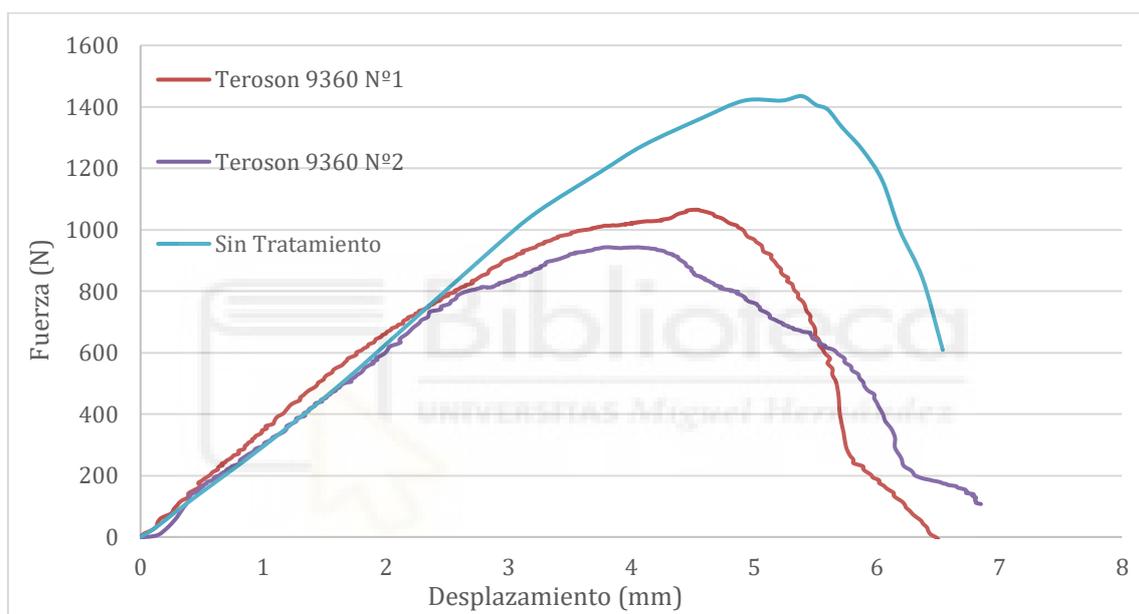


Figura 41. Gráfica Fuerza-Desplazamiento con envejecimiento tropical en probetas SLJ

4.5.3. Absorción de agua

Otro de los tratamientos de envejecimientos comunes es inmersión en agua muestras de adhesivo (**Fig. 42**). Para esta investigación se han fabricado probetas de los diferentes adhesivos contemplados en este trabajo de dimensiones 20 x 40 mm. Las muestras fueron sumergidas en un tarro herméticamente cerrado, protegido de la luz solar y de fluctuaciones extremas de temperatura.

Para determinar la cantidad de agua absorbida por cada uno de los adhesivos se pesan de manera periódica los especímenes.



Figura 42. Diferentes muestras de adhesivos sumergidas en agua

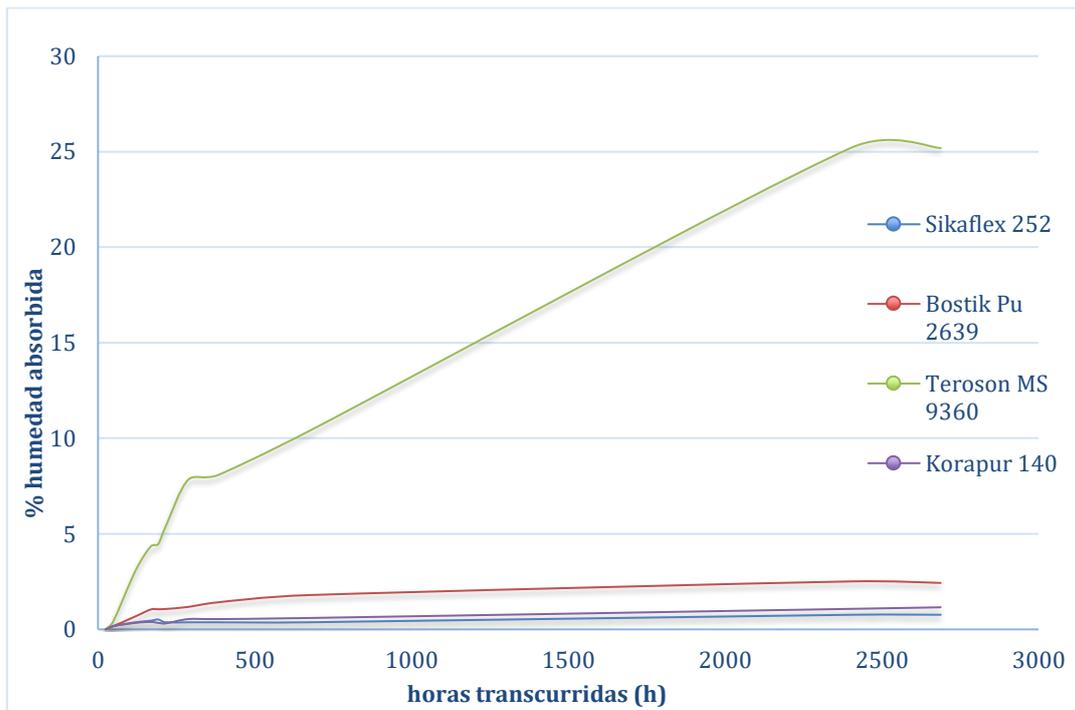
Se extraerán las muestras sumergidas en un recipiente con agua, se secarán y se pesarán en intervalos regulares para medir la variación de peso y determinar la cantidad de agua absorbida durante ese período. Para esta tarea, se empleará una balanza de alta precisión de la marca Hom Geek (**Fig. 43**) con una capacidad de medición de 0.001g y un rango máximo de 50g.



Figura 43. Báscula de precisión

Para llevar a cabo este estudio se determinó sumergir las muestras a lo largo de los meses un total de 112 días, que son 2.688 horas. Las medidas de las muestras fueron tomadas en el transcurso de las siguientes horas: 24, 48, 120, 168, 192, 216, 288, 384, 672, 2400 y 2688 horas. Se muestran el porcentaje de humedad absorbida en función del tiempo (h) (**Fig. 44**) Como se puede apreciar en la gráfica, el adhesivo que mayor porcentaje de humedad ha absorbido es, por mucha diferencia respecto al resto de adhesivos estudiados, el Teroson MS 9360.

“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
DE ADHESIVOS HIPERELASTICOS SOMETIDOS A
ENVEJECIMIENTOS ACELERADOS”



b)

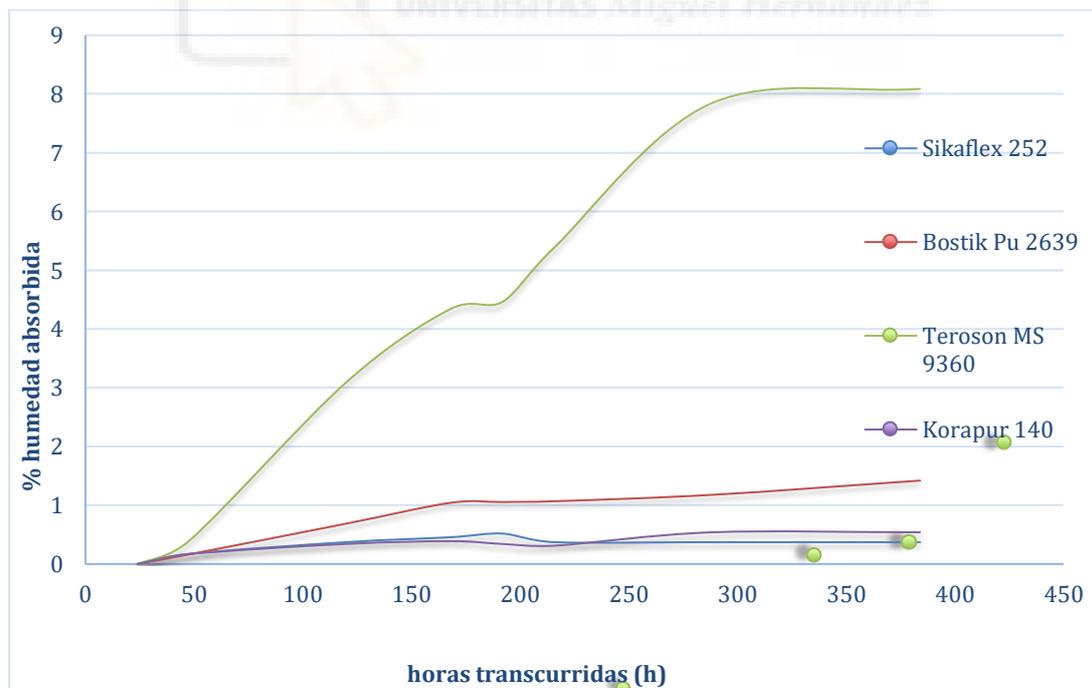


Figura 44. a) Gráfica resultados adhesivos sumergidos en agua; b) Zoom grafica hasta 400 h

5. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

En el transcurso de este trabajo, se ha estudiado el impacto de diferentes procesos de envejecimiento acelerado (Inmersión de agua, Ozono, Tropical, Niebla salina) en adhesivos de alta flexibilidad. Los resultados revelan que se han producido modificaciones en las propiedades mecánicas del adhesivo. A continuación, se detallan las conclusiones específicas para cada tipo de adhesivo:

Bostik Pu 2639:

Las probetas muestran una rigidez similar hasta deformaciones del 0.5, excepto en el tratamiento tropical, donde aumenta. Las probetas sometidas a envejecimientos han roto ante una carga de aproximadamente 13 N y una deformación del 300 %. El tratamiento de envejecimiento que más afecta las propiedades es la inmersión en agua.

Teroson MS 9360:

La rigidez es similar hasta deformaciones del 0.3, excepto en la inmersión de agua, donde disminuye la rigidez considerablemente. Todas las probetas han roto ante una carga de alrededor de 34 N y una deformación del 246 %.

Sikaflex 252:

La rigidez es similar hasta deformaciones del 0.1, después, las curvas toman desviaciones, aumentando ligeramente en los tratamientos de ozono e inmersión en agua y disminuyendo en ambiente tropical y salino. Todas las probetas han roto ante una carga de aproximadamente 41 N y una deformación del 223 %.

Körapur 140:

La rigidez es similar hasta deformaciones del 0.1 en ozono e inmersión en agua, disminuyendo en los demás tratamientos, siendo el tropical el más deformable. Todas las probetas han roto ante una carga de alrededor de 51 N y una deformación del 297 %. El tratamiento de envejecimiento que más afecta las propiedades es la inmersión en agua.

En los ensayos de cizalladura con Teroson MS 9360, se observa que la rigidez no se ve afectada por el envejecimiento salino, pero disminuye en ambiente tropical.

En el estudio de absorción de agua, el adhesivo Teroson MS 9360 muestra la mayor absorción, lo que indica una sensibilidad significativa a la humedad.

Estos resultados proporcionan una visión general de cómo los adhesivos responden a diferentes condiciones de envejecimiento acelerados, siendo crucial considerar estas conclusiones al seleccionar un adhesivo para aplicaciones específicas.

Las líneas futuras de investigación pueden enfocarse en varios aspectos para continuar explorando y mejorando la comprensión de los adhesivos de alta flexibilidad, ante envejecimientos acelerados.

- Incrementar la duración de la exposición de las probetas a los procesos de envejecimiento acelerado.
- Estudiar nuevos adhesivos de alta flexibilidad y adherentes frente a envejecimientos acelerados.
- Investigar la combinación de diferentes procesos de envejecimiento acelerado en una sola probeta.
- Colaborar con expertos en áreas relacionadas, como química e ingeniería de materiales, para obtener una comprensión más completa de los factores que afectan las propiedades de los adhesivos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LIBROS Y ARTÍCULOS

- [1] Antonio Miravete, “*Materiales compuestos I*”, Editorial Reverté, 2007
- [2] Mario Madrid, “*Tecnología de la adhesión*”, Departamento técnico de Loctite España
- [3] B. Yang et al, “*Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer*”, *Polymers* 47, 4, 2006
- [4] C. Alia et al, “*Degradation in Seawater of Structural Adhesives for Hybrid Fibre-Metal Laminated Materials,*”, Hindawi, vol. 2013, 2013.
- [5] Y. Zhang “*Absorption and glass transition temperature of adhesives exposed to water and toluene*”, *The Journal of Adhesion*, 50, 2014
- [6] J. da Costa et al, “*The influence of interfacial failure on the tensile S–N response of aged Arcan joints*”, *Polymers* 139, 16, 2021
- [7] Wulff Possart, “*Adhesive joints ageing and durability of epoxies and polyurethanes*”, Editorial Wiley, 2018
- [8] J. da Costa et al, “*Cyclic ageing of adhesive materials*”, *The Journal of Adhesion*, 2021
- [9] L.D.R. Grant et al, “*Experimental and numerical analysis of single slap joints for the automotive industry*”, *The Journal of Adhesion*, 29, 2008.
- [10] R. L. Norton, “*Diseño de máquinas. Un enfoque integrado*”, Pearson Educación México, 2011.

NORMA

- [11] UNE-ISO 37:2017, Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties
- [12] UNE-EN 1465:2009, Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados
- [13] UNE-EN ISO 9227:2017, Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina

- [14] UNE-ISO 1431:2017, Caucho vulcanizado o termoplástico. Resistencia al agrietamiento por ozono. Parte 1: Ensayo de deformación en condiciones estáticas y dinámicas.
- [15] UNE-EN 12749:2000, Calzado. Condiciones de envejecimiento.
- [16] DIN EN 13400:1999-01, Footwear - Sampling location of components for footwear;

WEBS

- [17] <https://www.losadhesivos.com/>
- [18] <https://esp.sika.com/>
- [19] <https://www.bostik.com/global/en/smart-adhesives/>
- [20] <https://www.hbfuller.kr>
- [21] <https://www.henkel-adhesives.com/>

