

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño



OPTIMIZACIÓN DE UN
ADHESIVO BASE ACRÍLICA

TRABAJO FIN DE CARRERA

REALIZADO POR:

ÓSCAR HERRERA DÍAZ

DIRECTOR:

RICARDO PÉREZ HERRERÍAS

ÍNDICE

INDICE

1. Objetivo del trabajo fin de carrera	6
2. La empresa	8
2.1 Introducción	8
2.2 Productos	9
2.3 Necesidad del proyecto.....	14
2.4 Cronograma.....	15
3. Introducción teórica	16
3.1 Polímeros	17
3.1.1 Introducción a los polímeros.....	17
3.1.2 Macromoléculas	22
3.1.3 Fuerzas de los polímeros.....	23
3.1.4 Tipos.....	23
3.1.5 Procesos de polimerización.....	24
3.1.6 Cronología	33
3.1.7 Formulario sobre pesos moleculares.....	36
3.1.8 Determinación experimental sobre PM.....	40
3.1.9 Estado vítreo.....	45
3.1.10 Cristalinidad.....	49
3.1.11 Características de los elastómeros.....	56
3.1.12 Caract. De fibras artificiales y sintéticas.....	57

3.1.13 Características de los plásticos.....	58
3.1.14 Reología de polímeros.....	60
3.1.15 Fluidos newtonianos.....	62
3.1.16 Fluidos no newtonianos	63
3.1.17 Ley de potencias.....	66
3.1.18 Elasticidad de Hooke.....	68
3.2 Estructura de los polímeros.....	70
3.2.1 Ensayos.....	70
3.3 Propiedades de los polímeros.....	85
3.3.1 Propiedades mecánicas	85
3.3.2 Propiedades térmicas.....	87
3.3.3 Propiedades eléctricas.....	93
3.3.4 Propiedades ópticas.....	96
3.3.5 Propiedades fisicoquímicas.....	97
4. Resinas acrílicas.....	101
4.1 Composición monomérica.....	101
4.2 Tipo de proceso.....	102
4.3 Iniciadores empleados, descomposición.....	103
4.4 Ejemplos de polímeros acrílicos	104
4.5 Adición de cargas.....	108
4.6 Agitación de turboagitadores y planetarias.....	108
4.7 Parámetros a controlar.....	113

4.7.1 Viscosidad.....	113
4.7.2 Tack.....	114
4.7.3 Dureza.....	115
4.7.4 Amarilleo.....	117
4.7.5 Adhesión.....	117
4.7.6 Densidad.....	120
5. Desarrollo experimental	121
5.1 Preparación de muestras	122
5.2 Medida de las viscosidades.....	125
5.3 Medida de la densidad	130
5.4 Medida del tack	133
5.5 Medida de la dureza	136
5.6 Ensayo de tracción	138
5.7 Ensayo de pelado	141
6. Estudio económico.....	143
7. Presupuesto.....	143
8. Conclusiones	147
9. bibliografía	150
10. Anexos.....	152

1. OBJETIVO DEL TRABAJO FIN DE **CARRERA**

OBJETIVO

La finalidad de este trabajo es el estudio del comportamiento de un adhesivo base resina acrílica al añadirle distintas proporciones de carga.

Se preparan distintas series de ensayos variando la cantidad de carga, observando la evolución de los distintos parámetros típicos a controlar en este tipo de adhesivos, como la viscosidad, dureza en seco, densidad, amarilleo, etc. Con el fin de analizar la influencia de las cargas en las propiedades finales del adhesivo. Además se realizan ensayos de tracción y pelado para poder conocer las características de adhesividad que ofrece el producto.

Mediante los conocimientos adquiridos experimentalmente usando series, se consiguen unos resultados, los cuales indican una optimización de la base, y al mismo tiempo, se consigue la información necesaria para la obtención de nuevos productos con base acrílica, que dependerán de las características y aplicación del producto final demandado.

2. LA EMPRESA

2.1 INTRODUCCIÓN

La empresa QMC Tecnología Química se sitúa en el polígono industrial de la Poble de Vallbona – L’Eliana. Cuenta con un número de 23 empleados repartidos por los distintos departamentos de control de calidad, I + D, producción, comercial y transporte.

QMC fabrica una amplia gama de productos dirigidos a la industria de la piedra natural, y porcelánico, tales como adhesivos, selladores, masillas para juntas, protectores antimanchas etc. Esta gama de productos se destinan a nivel nacional e internacional, manteniendo siempre una relación estrecha con el cliente, de ahí, que aún teniendo un catálogo de productos base, también se elaboran productos específicos para cada cliente. Estos productos se comercializan con el nombre de “AKELIT”.

En los últimos años QMC ha participado en las principales ferias nacionales e internacionales del sector, realizando exposiciones en Madrid (Exposiciones PIEDRA) y en Valencia (exposiciones en el salón internacional de piedra natural), tratándose de acontecimientos de gran repercusión en el sector.

2.2 PRODUCTOS

➤ MASILLA POLIÉSTER

Las masillas poliéster se clasifican en “alta calidad”, “estándar”, “acabado” y “colocación, dependiendo del porcentaje de resina y aditivos que posean. De esta forma se obtiene un producto de peso específico variable, debido a la diferente densidad final obtenida, dada por el porcentaje mayor o menor de aditivos en su formulación.

a) Masillas de alta calidad:

Son productos que incluyen en su formulación porcentajes de resina elevados, siendo el resto de componentes aditivos. Sus características son:

- Dureza
- Alto brillo
- Facilidad de aplicación
- Alto precio (la resina es el producto más caro generalmente)
- Para líneas no demasiado rápidas y materiales caros (mármol)

b) Masillas estándar:

Estas masillas se caracterizan por ser las más equilibradas en sus porcentajes. Por lo tanto sus características finales son un término medio de brillo, rapidez y precio. Son más rápidas que las masillas de alta calidad y su tixotropía varía desde las masillas líquidas a las tix (mayor tixotropía).

c) Masillas de acabado:

Se emplean en líneas sin grandes requerimientos de brillo final (mármoles baratos) y muy rápidas (poco tiempo antes de entrar a la pulidora o calibradora). Su tixotropía varía desde las masillas líquidas a las tix.

d) Masillas de reparación, colocación o taller:

Empleadas en el pequeño taller o colocador final de mármol y granito para reparar imperfecciones y/o rejuntar las separaciones en la colocación de encimeras de cocina o baño, suelos, paredes, chimeneas, mesas etc.

Suelen emplear masillas de gran adhesión, incoloras, para que el cliente coloree según el tipo de material a reparar o rejuntar. Aún así, también se formulan masillas ya coloreadas en los principales colores utilizados en este tipo de trabajos. Por ejemplo, rosa porriño, crema marfil, travertino, blanca, etc, ..., que toman su nombre de la variedad de mármol o granito a la que van destinadas.

Su tixotropía tiene dos variantes principales, tix (que no descuelga) y líquida.

➤ RESINAS DE POLIÉSTER

Su formulación está basada en una base de resina de poliéster con diluyentes y aditivos. La división fundamental viene dada por el uso final, surgiendo dos grandes grupos:

a) Resinas de refuerzo:

Dentro de este grupo se encuentran las resinas cuya función principal es la de rellenar pequeñas grietas, fisuras o poros para que de este modo el mármol sea menos frágil y débil frente a posibles golpes en manipulación y sobre todo para hacerlo más resistente en el proceso de corte y pulido.

Se denominan resinas de poliéster de refuerzo porque se caracterizan por tener bajas viscosidades, por lo que penetran filtrando en la piedra, la cual es un material poroso. Presentan gran adherencia a sustratos minerales y rapidez de secado. A mayor rapidez de secado, menos tiempo de filtrado, y al revés.

Se suelen emplear por la parte trasera del material (cara no pulida), y sola o conjuntamente con una tela o malla, que crea un soporte para aumentar la dureza.

Se emplean en una gran variedad de mármoles aunque el más usual es el crema marfil.

Básicamente son resinas aceleradas. Presenta un color de amarillo a anaranjado, principal causa por la que se empleen por la parte trasera de la piedra, no coloreando así las grietas por la cara delantera que es la que va a quedar expuesta.

b) Resinas de acabado:

Son las resinas que se utilizan para tapar, siempre por la cara vista de mármol, los agujeros propios de la piedra, protegiéndola de la erosión, intrusión de suciedad etc. Este tipo de resina se aplica sobre mármol travertino en todas sus variedades. Esta piedra presenta una gran variedad de agujeros, que en algunos casos son pasantes (atraviesan la piedra en cada corte transversal).

La forma más usual de tratarla es tapando la cara trasera con masilla de poliéster convencional, en el color de la piedra y por la cara delantera aplicar resina transparente, rellenando todos los agujeros para luego calibrar toda la pieza.

Otra opción es masillar ambas caras con masillas convencionales en el color de la piedra o con tratamientos de la familia de resinas ultravioleta.

➤ RESINAS DE POLIÉSTER ULTRAVIOLETA

Su materia base son resinas de poliéster, pero con la diferencia del secado convencional mediante catalización redox, en que además de este sistema de catálisis se añaden aditivos que catalizan con luz ultravioleta, los cuales hacen una primera reacción en capas superficiales, dejando el mármol manipulable en poco tiempo. También existen lámparas de alta frecuencia para secado interno de la resina.

Son resinas empleadas en líneas diseñadas a tal efecto que incluyen en su proceso túneles de secado por radiación ultravioleta (alta y baja frecuencia).

Cuando la resina rellena determinados agujeros o grietas más profundas, es necesario añadir un proceso redox que asegure el secado allí donde no llegue la luz. En este caso se dice que se emplea un sistema de doble curado.

Se distinguen tres subgrupos:

a) Resinas de refuerzo UV:

Las resinas de refuerzo uv tienen las mismas propiedades y finalidades que las resinas de refuerzo anteriormente explicadas.

b) Resinas de acabado UV:

Las resinas de acabado uv tienen las mismas propiedades y finalidades que las resinas de acabado anteriormente explicadas.

c) Masillas UV:

Se distinguen varios grupos fundamentales:

c-1) Masillas transparentes UV de doble curado.

Su fórmula está basada en las fórmulas de resinas transparentes empleadas en relleno de agujeros de mármol. Su función básicamente, es la de tapar los pequeños poros que han quedado descubiertos tras aplicar resina UV mediante cortina aplicadora. La diferencia fundamental es la adición de tixotropantes en la fórmula para evitar descuelgue y conseguir mayor cuerpo.

c-2) Masillas coloreadas en el tono de la piedra.

Se utiliza este tipo de reacción cuando el cliente exige una coloración de la masilla en el tono del material. Se requiere que el secado sea rápido.

➤ FAMILIA SISTEMA EPOX

a) Resinas epoxi

Los sistemas epoxi constituyen un sistema de viscosidad y tensión superficial especialmente diseñado para el pegado y reparación de la piedra natural. Proporciona un excelente mojado de las superficies a tratar facilitando una muy buena adhesión de los sustratos minerales.

La formulación de *endupox* (endurecedor de resinas epoxi), basándose en aminas alifáticas y cicloalifáticas, proporciona un rápido curado de la mezcla para aplicaciones con horno, incluso a bajas temperaturas del mismo. En aplicaciones fuera del horno pueden aparecer superficies con ligera pegajosidad superficial (Tacking) fácilmente eliminable con un lavado con agua. El diseño de este endurecedor ha sido realizado para conseguir una alta estabilidad frente a la exposición de los rayos solares.

El sistema *epox-endupox*, se utiliza para dos métodos de trabajo:

a-1) Por la parte trasera del mármol como refuerzo y consolidación, aplicado sólo o con malla.

a-2) Por la parte delantera de granito para tapar minúsculas imperfecciones y otorgar alto brillo después del pulido.

Según el uso final, se distinguen dos formulaciones distintas:

1) formuladas para mármol

2) formuladas para granito

Las diferencias entre usar una fórmula para granito o mármol radican en la viscosidad de la mezcla, tiempos de curado y estabilidad a la luz.

Cuando se trabaja para el mármol, la epox se caracteriza por una viscosidad media-alta y la endupox por un secado rápido, mientras que cuando se trabaja para el granito la epox tiene una viscosidad baja y un secado medio.

La correcta dosificación de los sistemas *epox-endupox*, viene dada por la formulación y la interrelación de los porcentajes de cada uno de los componentes de epox y endupox. Esta relación se llama **relación de mezcla** y viene dada por una ecuación compleja que se calcula mediante un programa informático.

b) Masillas epoxi

Se utilizan para el pegado de superficies de mármol y granito entre ellas o con otros materiales como metales, plásticos, etc, con secado a temperatura ambiente. Se considera que las masillas epoxi tienen un alto índice de adhesión.

Están formuladas con aminas que tienen un buen secado sin hornos de temperaturas altas. Se componen de:

- Parte a: resina epoxi con tixotropantes.
- Parte b: endupox formulado con aminas para temperatura ambiente más tixotropantes que le dan la viscosidad adecuada.

2.3 NECESIDAD DEL PROYECTO

El estudio para la optimización de un adhesivo con base acrílico nació de la necesidad de vender un adhesivo con secado al aire para la industria cerámica. Dicho adhesivo debía obtener unas características específicas de adhesión entre cerámica-madera y madera-madera. Una densidad estándar para una correcta aplicación, mediante cargas de áridos de distintos diámetros de partícula, y color correcto en secado.

2.4 CRONOGRAMA

ACTIVIDADES	MESES											
	AGOSTO				SEPTIEMBRE				OCTUBRE			
	SEMANAS											
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
FASE 1												
OBJETIVO DEL PFC												
LA EMPRESA												
INTRODUCCIÓN TEÓRICA												
DESARROLLO TEÓRICO PARA RESINAS ACRÍLICAS												
FASE 2												
DESARROLLO EXPERIMENTAL												
PREPARACIÓN DE MUESTRAS												
MEDIDA DE LAS VISCOSIDADES												
MEDIDA DE LA DENSIDAD												
MEDIDA DEL TACK												
MEDIDA DE LA DUREZA												
ENSAYO DE TRACCIÓN DE UN ADHESIVO												
ENSAYO DE PELADO DE UN ADHESIVO												
FASE 3												
OBTENCIÓN DE PRESUPUESTO												
OBTENCIÓN DE CONCLUSIONES												
BIBLIOGRAFÍA Y ANEXOS												

3. INTRODUCCION TEORICA

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS

Polímero se define a la sustancia formada por moléculas, las cuales se caracterizan por la iteración de uno o más tipos de unidades de monómeros. Pueden formar tanto cadenas como redes, en las que los átomos se alinean uno junto a otro.

De esta definición se obtiene la de la unidad mínima o monómero, el cual es de bajo peso molecular y capaz de reaccionar consigo mismo o con otra sustancia para formar un polímero.

Atendiendo al prefijo poli ó mono de polímero y monómero, se entiende la definición de muchas (poli) o una sola (mono) parte (mero).

Para la palabra polímero existen varios sinónimos, como son macromoléculas o cadena polimérica. Y lo que realmente hace especial a estas macromoléculas no son el tipo de enlace covalente, sino la magnitud o longitud de la misma, que le confiere unas propiedades especiales al conjunto final.

Para buscar la primera aparición de polímero como tal, hay que remontarse a principios del siglo XX. Los químicos orgánicos de principio de siglo trabajaban para obtener productos puros cristalinos, con un punto de fusión claro y definido, caso que no se da en los polímeros. Aun así, se comerció a gran escala con productos derivados de la celulosa, como son: nitrato de celulosa, celulosa regenerada y acetato de celulosa.

En esa época se creía que las disoluciones de polímeros naturales eran uniones de pequeñas moléculas con enlaces secundarios, las cuales formaban ó dispersiones coloidales. Pero se demostró mas tarde que existía una relación bien definida entre el peso molecular y la viscosidad de las disoluciones, además se comprobó que el comportamiento coloidal no se veía modificado durante los cambios químicos.

La primera teoría macromolecular fue propuesta por Hermann Staudinger (Worms, 1881-Friburgo de Brisgovia, 1965) Químico alemán. Estudió en la Universidad de Halle, donde se doctoró en 1903. Trabajó en las Universidades de Darmstadt, Munich, Estrasburgo (1907), Karlsruhe (1908) y Zúric (1912), donde fue profesor de Leopold Ruzicka, y Friburgo (1926), donde en 1940 fue nombrado director del Instituto Estatal de Química Macromolecular. Su campo de investigación fue la Química de las macromoléculas o polímeros, Staudinger demostró que los monómeros que forman un polímero se unen entre sí mediante enlaces químicos ordinarios, pues antes se pensaba que la unión podía ser una mera yuxtaposición física.

También descubrió la ley que liga la masa molecular de un polímero con su viscosidad. Así se explican las anomalías debidas al gran tamaño y forma de las macromoléculas. Sus descubrimientos fueron importantes para el desarrollo de los plásticos y las fibras sintéticas.

En 1953 se le concedió el premio Nobel de Química por sus investigaciones sobre los polímeros.

En 1931 recibió el premio Leblanc y en 1933 el premio Cannizaro. Entre sus obras destacan *Die Kettene* (Las cadenas, 1912) y *Makromolekulare Chemie und Biologie* (Química y Biología macromolecular, 1947).

Existen tres campos distintos en los que se dividen los polímeros:

- A. Polímeros naturales.
- B. Polímeros naturales modificados.
- C. Polímeros sintéticos.

A.- POLIMEROS NATURALES:

Existen cuatro grupos distintos:

- 1. Polisacáridos (celulosa, almidón, etc,...).
- 2. Ácidos nucleicos.
- 3. Proteínas.
- 4. Caucho natural.

B.- POLIMEROS NATURALES MODIFICADOS:

- 1.1 derivados de la celulosa (acetato y nitrato de celulosa, regenerada, etc,...).
- 1.2 Caucho vulcanizado.

C.- POLIMEROS SINTÉTICOS:

- a) De adición (polipropileno, policloruro de vinilo, polietileno, etc, ...).

El doble enlace de las moléculas (monómeros) no saturadas tienen aún dos lugares potenciales de enlace: el enlace π puede abrirse, y ambos átomos de carbono pueden pasar del estado de hibridación sp^2 al sp^3 y captar cada uno de ellos un nuevo asociado en el enlace.

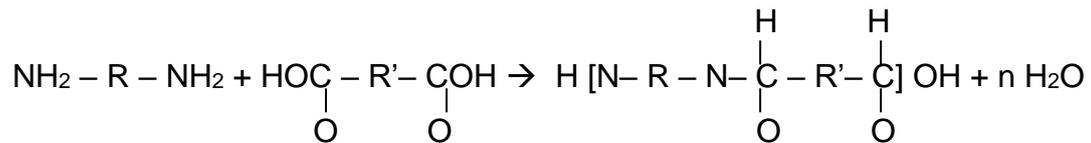
Un buen ejemplo de este caso sería el del polietileno:



b) De condensación (poliésteres, poliamidas, etc, ...)

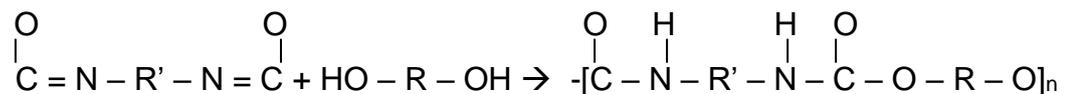
En este caso, los monómeros no son moléculas insaturadas, sino que, generalmente, poseen grupos funcionales en sus extremos. Para formar una cadena se escogen monómeros con grupos antagónicos que reaccionan entre ellos.

Un ejemplo sería la poliamida:



c) De poliadición (poliuretano):

Es la polimerización más cotidiana entre las más importantes de doble enlace, y no solo entre átomos de carbono, sino también entre todos los demás tipos de átomos. La poliadición más importante es la que se adicionan alcoholes del grupo isocianato $-\text{N} = \text{C} = \text{O}$; únicamente afecta al doble enlace nitrógeno-carbono; el doble enlace carbono-oxígeno (carbonilo) no se ve afectado.



Si se basa en la estructura molecular, las macromoléculas pueden ser de tres tipos distintos:

- A. Lineales.
- B. Ramificados.
- C. Entrecruzados.

Según la igualdad de los monómeros constituyentes pueden ser:

- A. Homopolímeros** (constituidos por un solo monómero).

- B. Copolímeros** (es un polímero constituido por moléculas que contienen gran número de unidades de dos o más tipos químicos distintos en una secuencia regular). Los Copolímeros pueden ser de bloque, de injerto y al azar.

La configuración molecular es la posición relativa de los átomos de la cadena polimérica. Esta disposición no puede ser alterada, a no ser que se produzca una rotura y se reorganicen los enlaces químicos primarios covalentes de la cadena.

Un ejemplo de configuración, es la distinta posición cabeza-cabeza y cabeza-cola en los polímeros vinílicos regulares:

Cabeza-cabeza \rightarrow $-(\text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2)-$

Cabeza-cola \rightarrow $-(\text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{CHCl})-$

Otros tipos de configuraciones se rigen por la posición espacial *cis* o *trans*, también existe las distintas posiciones alrededor de los átomos de carbono asimétricos que pueden dar lugar a:

- A. Polímeros atácticos, cuando los grupos que lo constituyen se disponen al azar por encima y por debajo del plano que contiene la cadena principal.
- B. Polímeros isotácticos, cuando los grupos sustituyentes están siempre a un mismo lado.
- C. Polímeros sindiotácticos, cuando los grupos sustituyentes están alternativamente a un lado y a otro del plano de la cadena principal.

3.1.2 CONFORMACIÓN DE LAS MACROMOLÉCULAS

Se llama conformación de una macromolécula, a la posición de los ángulos de un enlace en un momento dado. El mismo giro de estos ángulos de enlaces de la cadena principal, provoca la modificación de la conformación de la macromolécula, y esto puede ser debido a energía térmica o por la energía de interacción del disolvente.

Las macromoléculas suelen adoptar formas preferidas, o de mínima energía, como pueden ser la posición “zig-zag”, en forma de hélice, etc, ...

A estos tipos de posiciones se les llama estructuras, y existen de varios tipos:

- Estructura primaria, en los aminoácidos.
- Existen la estructura plegada y la de hélice o tornillo.
- La estructura terciaria, es el resultado del plegamiento de una hélice sobre sí misma.
- El agrupamiento de varias subunidades formando complejos mayores se denomina estructura cuaternaria.
- Por último tenemos el ovillo estadístico, en el cual las macromoléculas no toman ninguna forma determinada, sino que quedan como si fueran madejas.

3.1.3 FUERZAS DE LOS POLÍMEROS

- 1) Los enlaces covalentes.
- 2) Las creadas por las cargas eléctricas existentes en las cadenas.
- 3) Los momentos dipolares.
- 4) Las fuerzas de dispersión o de van der Waals, por los dipolos fluctuantes.
- 5) Los enlaces por puentes de hidrógeno.

3.1.4 TIPOS DE POLÍMEROS

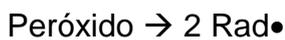
El **plástico** es un material que contiene como componente principal un polímero. En algunas de sus fases de transformación tiene unas características de fluido, que permiten su conformado. Pueden llevar plastificantes, pigmentos, estabilizantes, etc, ...

Un **termoplástico** es capaz de reblandecerse repetidamente mediante calor y endurecerse por enfriamiento en un intervalo de temperatura que es característico para cada plástico. De esta forma puede conformarse repetidamente en artículos acabados por aplicación de calor y presión.

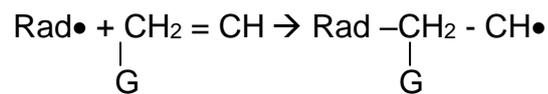
El **termoestable** es un plástico que al curar por calor u otros medios, se transforma en un producto sustancialmente insoluble e infusible.

La polimerización por radicales también puede desencadenarse sin radical iniciador por la acción de la luz, si el propio monómero contiene grupos fáciles de romper. Así se explica que en el aire y en presencia de luz muchas sustancias, cuyas moléculas contienen dobles enlaces, se polimericen espontáneamente, y que por ejemplo, ciertos aceites se resinifiquen. El secado de muchas lacas se basa, por ejemplo, en este principio. Una polimerización de adición por radicales libres, iniciada con peróxidos, tiene las siguientes fases:

1) Descomposición del iniciador



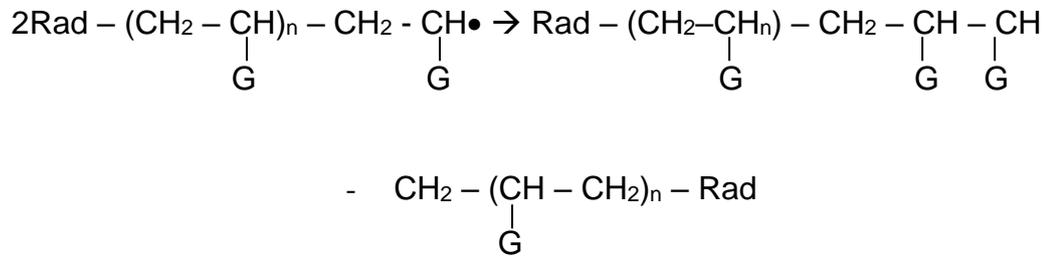
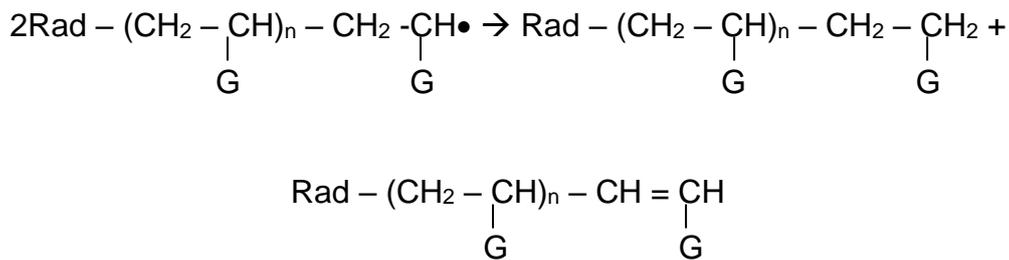
2) Iniciación



3) Propagación



4) Terminación

Combinación**Desproporción**

Si se añaden ciertos compuestos, se puede modificar drásticamente el proceso de polimerización. Por ejemplo, si se añade tetracloruro de carbono al estireno, este polimeriza con la misma rapidez que sin tetracloruro, pero el polímero resultante tiene un peso molecular promedio inferior, y además contendrá pequeñas cantidades de cloro. Esto es un ejemplo claro de transferencia de cadenas, que es la terminación de una cadena de polímero, mientras al mismo tiempo se inicia otra.

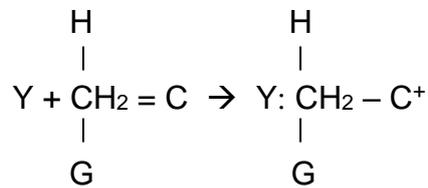
Hay algunas sustancias que pueden reaccionar con el radical libre en crecimiento para producir otro radical libre que no tiene suficiente actividad para unirse al monómero; de esta forma se interrumpe una reacción en cadena y no comienza ninguna nueva. Tales sustancias se denominan inhibidores.

Dentro de la polimerización por adición, existen distintos tipos dependiendo de los radicales:

Polimerización iónica

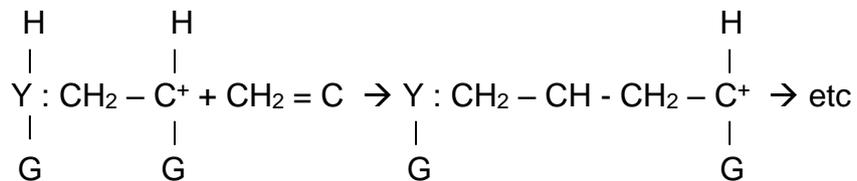
Este tipo de polimerización puede producirse mediante iones, en vez de radicales libres, como partículas propagadoras de la cadena. Estos pueden ser cationes o aniones, pero dependerá del tipo de iniciador utilizado.

- Polimerización catiónica: Es el caso más sencillo, se inicia por un ión hidrógeno cedido por un ácido fuerte. El catión necesita ambos electrones del doble enlace del monómero para unirse a la molécula, de tal manera que se forma un nuevo catión:

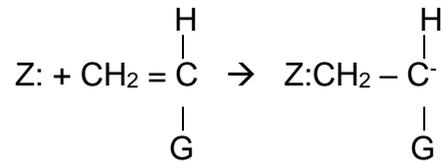


Un ácido

ión carbonio

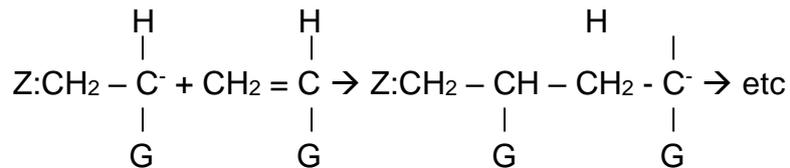


- Polimerización aniónica:



Base

carbanión



También existe fase de terminación de cadenas para la polimerización iónica. Lo que suele ocurrir particularmente en este caso es que el ión carbonio, en desarrollo puede sufrir dos reacciones: expulsión de un protón para producir un alqueno, o combinarse con un ión. Pero la terminación de una cadena incluye a menudo la reacción con impurezas o cualquier otra molécula que no forme parte necesariamente del sistema de polimerización. Este caso se da también en la polimerización catiónica.

Estas fases de terminación pueden evitarse o retardarse realizando un control de la temperatura. Esta reacción se detiene una vez se consume todo el monómero, pero sucede que la mezcla contiene moléculas de polímero vivo. De ahí que si se les continúa añadiendo monómero, la molécula seguirá creciendo. Esta actividad puede frenarse, o como comúnmente se denomina

“inactivar” la molécula, mediante la adición de un compuesto que reaccione con carbaniones, a saber, el agua serviría.

En la industria es muy importante la producción de polímeros vivos, ya que permite la obtención de Copolímeros de bloques además de la posibilidad de introducción de una amplia variedad de grupos terminales.

Polimerización esteroespecífica

La polimerización con catalizadores del tipo Ziegler-Natta, se denomina polimerización **esteroespecífica o de coordinación**, y tiene dos ventajas importantes sobre la polimerización por radicales libres:

- a. Las cadenas poliméricas que origina son lineales.
- b. Además permite el control estereométrico, es decir, que se consigan polímeros tácticos (isotácticos o sindiotácticos).

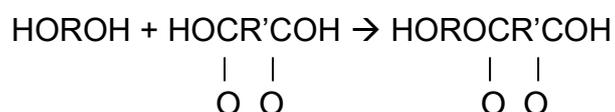
Polimerización por apertura de anillos

Se consiguen polímeros que implican la apertura de anillos, los cuales deben clasificarse estequiométricamente como adiciones, ya que en la reacción no se desprende ninguna molécula de tamaño reducido. Este tipo de polimerización tiene algunos aspectos semejantes en lo que a cinética y mecanismos se refiere, parecidos a los procesos de polimerización en cadena y en etapas.

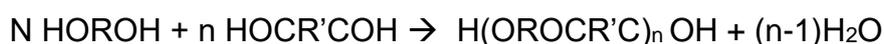
- POLIMERIZACIÓN POR CONDENSACIÓN:

En este tipo de polimerización los monómeros iniciales se unen entre sí con desprendimiento de agua u otras moléculas simples. El proceso consta de varias etapas:

Se toma como ejemplo de proceso por etapas la condensación de un compuesto con dos alcoholes, un diol, con un diácido. En la primera etapa se formará un dímero de la siguiente forma:



Este dímero reaccionará con otro monómero dando lo que se denomina trímero, o también con otro dímero dando un tetrámero, así sucesivamente hasta que se consuma uno de los reactivos. Para conseguir una macromolécula de un peso molecular determinado deben cumplirse una serie de etapas en las que se utilizan moléculas con un peso inferior y con una cierta inestabilidad. En cantidades estequiométricas de monómeros se debería obtener una única macromolécula:



A pesar de la estequiometría, los pesos moleculares medios alcanzables son del orden de <25.000, ya que para obtener esta macromolécula deberían realizarse n-1 condensaciones. Las causas de que no se obtenga un peso molecular medio completo son la dificultad de reacción, posibles reacciones colaterales, pureza y estequiometría de los materiales de partida, etc ...

Cuando se parte de monómeros de funcionalidad superior a dos, se consigue una estructura reticular, de ahí que se pueda conseguir la formación de una sola macromolécula que contenga todos los monómeros.

En la condensación de un polímero lineal, casi todos los monómeros han desaparecido en las primeras etapas de reacción (cuando el grado de polimerización es de alrededor de 10, la cantidad de monómero es inferior al 1%) y para obtener pesos moleculares altos debe forzarse la reacción hasta el límite de condensación posible (cuando el 99% de los grupos funcionales han reaccionado, el grado de polimerización es sólo de 100); pero esto puede necesitar muchas horas, e incluso días.

Para que la reacción se complete lo máximo posible, la polimerización se realiza a altas temperaturas, de esta forma las moléculas tienen la suficiente energía para formar uniones. Por otro lado, es necesario ir eliminando las pequeñas partículas que se forman(con vacío, destilación azeotrópica), para que las reacciones estén desplazadas hacia las macromoléculas deseadas, de esta forma se consigue el equilibrio.

EJEMPLOS DE REACCIONES DE CONDENSACIÓN

TIPO	FUNCION	PRODUCTOS DE PARTIDA	SUBPRODUCTO
Poliéster	-CO- O	HORCOH + HORCOH O O	H ₂ O
“	“	HOROH +HOCR'COH O O	H ₂ O
“	“	HOROH +CICR'CCI O O	HCl
“	“	CO HOROH + R' O CO	H ₂ O
“	“	HOROH + R''OCR'COR'' O O	R''OH
Poliamida	H	H H	H ₂ O

	-CN- O	HNR ₂ COH + HNR ₂ COH O O	
“	“	H H HNR ₂ COH + HNR ₂ COH O O	“
“	“	(H ₃ NRNH ₃) ⁺⁺ (OCR'CO)= O O	“
Fenol-formaldehído	ArCH ₂ Ar	ArOH + CH ₂	H ₂ O
Urea-formaldehído	-HNCH ₂ NH-	O H NH ₂ CNH ₂ + C=O H	H ₂ O
Poliuretano	H -OOCN-	HOROH + OCNR'NCO	H ₂ O
Poliurea	-HNCNH- O	H ₂ NRNH ₂ + OCNR'NCO	H ₂ O
Polisiloxano (silicona)	-SiOSi--	R ₂ Si(OH) ₂ + R ₂ Si(OH) ₂	H ₂ O

Si las sustancias de partida son muy reactivas, se pueden disolver ambas sustancias iniciales en dos disolventes inmiscibles (un ejemplo sería un dicloruro de diácido con una diamina, el tetracloruro de carbono y agua serían los disolventes inmiscibles). La disolución más ligera se esparce sobre la más pesada, entonces se produce la polimerización en la interfase. No es necesario calentar y es muy útil cuando los productos son inestables térmicamente.

3.1.6 SELECCIÓN CRONOLÓGICA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

- 1770; Priestley bautiza la goma de borrar.
- 1839; Goodyear (U.S), Macintosh y Llancock (Inglaterra), realizan la vulcanización de la goma natural.
- 1860; Moldeo de plástico natural como el barniz de laca y guta-percha.
- 1868; Hyatt (U.S), celuloide (artículos moldeados con nitrato de celulosa).
- 1891; Chardonnet (Francia), celulosa regenerada vía nitrato.
- 1893 – 1898 Cross, bevan, beadle, stearn (Inglaterra), tejido viscoso de fibras.
- 1907; Baekeland (U.S), resinas de fenol-formaldehído.
- 1910; Primera planta de tejido en los Estados Unidos.
- 1ª Guerra Mundial; Soluciones de acetato de celulosa para aeronaves; laminas de madera plegada y fábricas para la construcción del fuselaje de las aeronaves.
- 1920; Lacas de nitrato de celulosa para automóviles.
- 1924; Fibras de nitrato de celulosa.
- 1926; Resinas solventes de secado de aceites para recubrimientos.
- 1927; Policloruro de vinilo.
- 1929; Goma polisulfurada. Urea formaldehídos.
- 1931; Polimetacrilato de metilo. Neopreno.
- 1936; Poliacetato de vinilo para cristales laminados de seguridad.
- 1937; Poliestireno.
- 1938; Fibras de nylon 66.
- 1940; Goma de butilo (U.S).
- 1941; Producción de polietileno (Inglaterra).
- 1942; Poliésteres insaturados para laminados.
- 2ª Guerra Mundial; Siliconas, resinas fluorocarbonadas, poliuretanos (Alemania), pinturas de base latex.
- 1947; Resinas epoxi.
- 1948; Polímeros ABS.
- 1950; Fibras de poliéster.

- 1948-1950; Fibras acrílicas.
- 1954; Espuma de poliuretano en EE.UU.
- 1956; Polietileno lineal, acetatos (polioximetileno)
- 1957; Polipropileno, Policarbonatos.
- 1959; Poliéster clorado. Cis-poliisopreno sintético y goma de cis-polibutadieno.
- 1960; Goma de propilen-butadieno. Fibras expandidas.
- 1962; Resinas fenoxi, resinas de poliamidas.
- 1965; Poli (óxido de pentileno), polisulfuros, Copolímeros en bloque de estiren-butadieno.
- 1960; Adhesivos de cianoacrilatos. Poliamidas aromáticas. poliamidas de agentes de silano acoplado.
- 1970; Polibutano isotáctico.
- 1971; Poli(butil tereftalato).
- 1970; elastómeros termoplásticos con base de Copolímeros.
- 1806; Cough (Inglaterra) experimentos con la elasticidad de la goma natural.
- 1838; Renault (Francia) polimerización de cloruro de vinilo vía infrarrojos.
- 1859; Joule (Inglaterra) demostración de los principios termodinámicos de la elasticidad de la goma.
- 1884-1919; Emil Fischer (Alemania) Establece las fórmulas de algunos azúcares y proteínas.
- 1920; Staudinger (Alemania) avances en las hipótesis sobre macromoléculas.
- 1928; Meyer&Mark (Alemania) medición de los tamaños de las cristalizaciones en la celulosa y en la goma
- 1929; Carothers (U.S) elaboración y caracterización en la condensación de polímeros.
- 1930-1934; kuhn, Guth, & Mark (Alemania) Derivación de los modelos matemáticos para la configuración de polímeros. Teoría de la elasticidad de gomas.

- 2ª Guerra Mundial; Debye, dispersión de soluciones poliméricas. Flory, viscosidad de soluciones poliméricas. Harkins, teoría de la emulsión polimérica. Weissenberg, esfuerzo o fatiga en el flujo polimérico.
- 1950; Ziegler, polimerización por coordinación compleja. Natta, tacticidad de polímeros. Swarc, vida media de polímeros. Policondensación interfacial.
- 1955; Williams-Landel-Ferry ecuación para la superposición tiempo-temperatura de las propiedades mecánicas.
- 1957; Single cristales de polietileno caracterizado.
- 1960; T. Smith, el fallo del desarrollo.
- 1960; NMR aplicación del análisis de la estructura de los polímeros. Reometría ortogonal de Maxwell. GPC análisis de los moles. Distribución del peso total de Moore. Calorimetría diferencial. Análisis del trenzado torsional. Interpenetración de redes. Cromatografía líquida de alta ejecución.

3.1.7 FORMULARIOS SOBRE PESOS MOLECULARES:

Nomenclatura:

M_i = Peso molecular de la especie i .

W_i = Peso de la especie i .

W = Peso total del polímero.

w_i = Fracción en peso de $i = W_i / W$.

N_i = N° de moles de $i = W_i / M_i$.

N = N° moles totales $= \sum N_i$.

X_i = Fracción molar de $i = N_i / N$.

Peso molecular medio en número:

$$\bar{M} = \frac{w}{\sum N_i} = M_1 \frac{N_1}{\sum N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum N_i} + \dots = \frac{\sum (M_i N_i)}{\sum N_i}$$

Peso molecular medio viscosímetro:

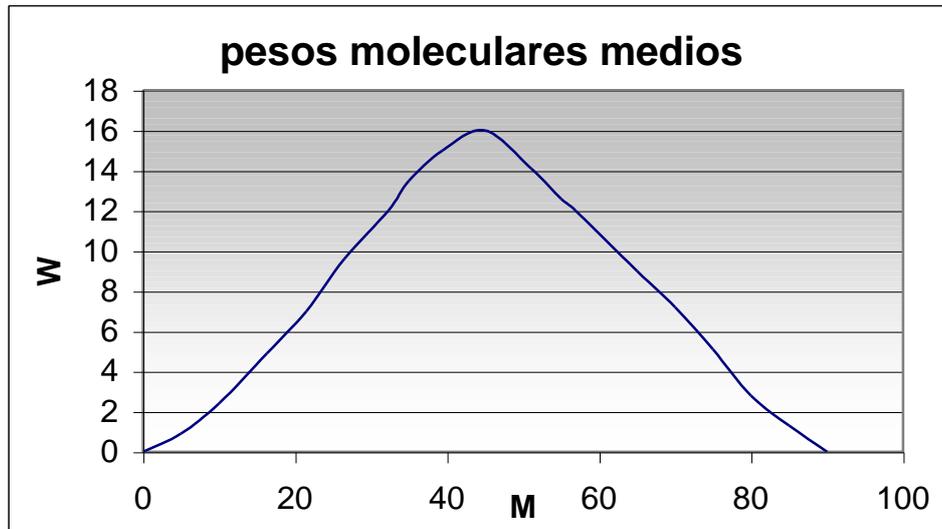
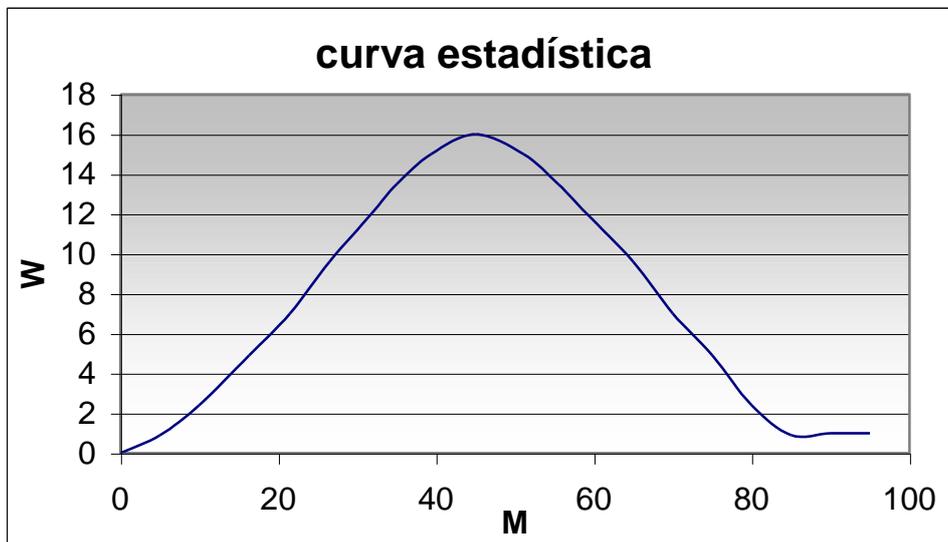
$$\bar{M} = \left[\sum M_i^a \frac{M_i N_i}{\sum (M_i N_i)} \right]^{1/2}$$

Peso molecular medio en peso o en masa:

$$\bar{M}_w = \sum (M_i w_i) = M_1 \frac{M_1 N_1}{\sum (M_i N_i)} + M_2 \frac{M_2 N_2}{\sum (M_i N_i)} + \dots = \frac{\sum (M_i^2 N_i)}{\sum (M_i N_i)}$$

Peso molecular medio de sedimentación:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum (M_i^2 w_i)}{\sum (M_i w_i)} = M_1 \frac{M_1^2 N_1}{\sum (M_i^2 N_i)} + M_2 \frac{M_2^2 N_2}{\sum (M_i^2 N_i)} + \dots = \frac{\sum (M_i^3 N_i)}{\sum (M_i^2 N_i)}$$

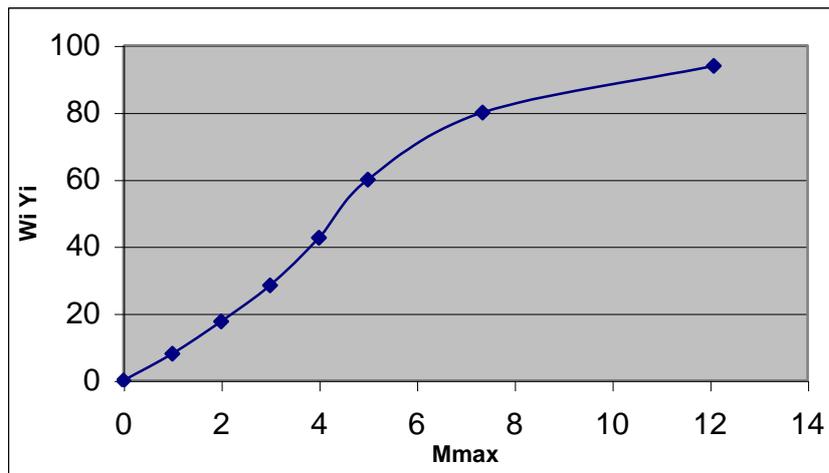
Curva de distribución de PM:**Distribución de pesos moleculares:**

Si se produjera un fraccionamiento ideal, aparecerían áreas rectangulares con todos los ΔM iguales. La altura es proporcional al área del rectángulo que representa el peso de la fracción, y la envolvente de este histograma mostraría la distribución real de pesos moleculares.

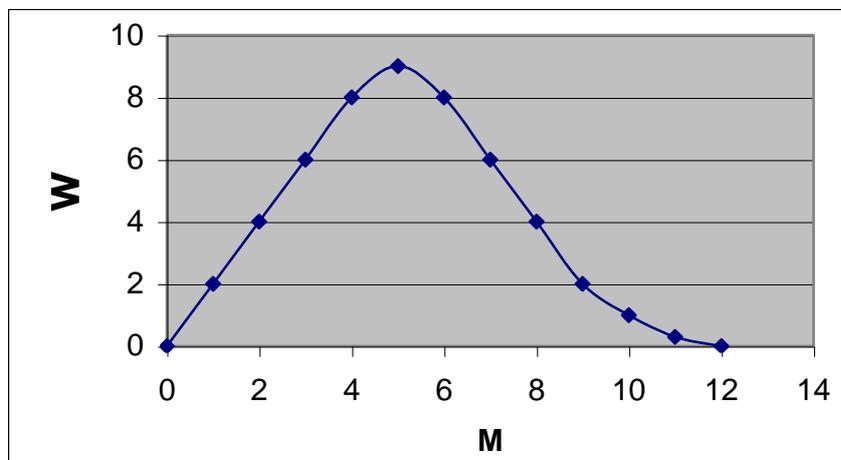
S áreas rectángulos = Peso del polímero.

Si existe un fraccionamiento real, se da un histograma en el que las alturas no son proporcionales a las áreas de los rectángulos, las cuales siguen representando los pesos de las fracciones de polímero, y la envolvente ya no es un reflejo de la distribución de los pesos moleculares.

A partir de este histograma se puede representar la curva de pesos acumulativos o curva integral:



La función derivada de la curva anterior define la distribución real de pesos moleculares de la muestra de polímero ensayada.



El área total = $\int_0^M \frac{dI}{dM} \cdot dM = W$, es decir, el 100% de polímero

$w = (dI / dM)_c$ cantidad de polímero de $M = M_c$.

Fraccionamiento de polímeros:

- Por precipitación añadiendo a la disolución un no disolvente del polímero.
- Por volatilización del disolvente.
- Por disolución del polímero.
- Por enfriamiento de la disolución.
- En columna: Se precipita el polímero sobre un soporte inerte en una columna y fluye con disolventes cada vez más potentes. Una modificación es aplicar un gradiente de temperatura, con lo que las especies experimentan una serie de disoluciones y precipitaciones antes de salir de la columna.
- Por permeación en poros de un gel (G.P.C.) "Gel permeation Chromatography": Las moléculas grandes atraviesan la columna con mayor rapidez que las pequeñas.
- Distribución de las moléculas entre dos líquidos inmiscibles.
- Mayor difusión de las moléculas en un disolvente dado.
- Separación por membranas sintéticas (ultrafiltración, diálisis, etc.)
- Adsorción cromatográfica diferencial de las moléculas sobre un sustrato.
- Fusión por zonas: El polímero emigra por una columna de disolvente solidificado cuando porciones de la columna se funden y resolidifican sucesivamente.

3.1.8 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PESOS MOLECULARES:

Por osmometría:

$$10^6 > M_n > 20.000$$

$$\pi \cdot V = nRT = \frac{g}{M_n} RT \rightarrow \pi \overline{M_n} = \frac{g}{V} RT \rightarrow \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n}$$

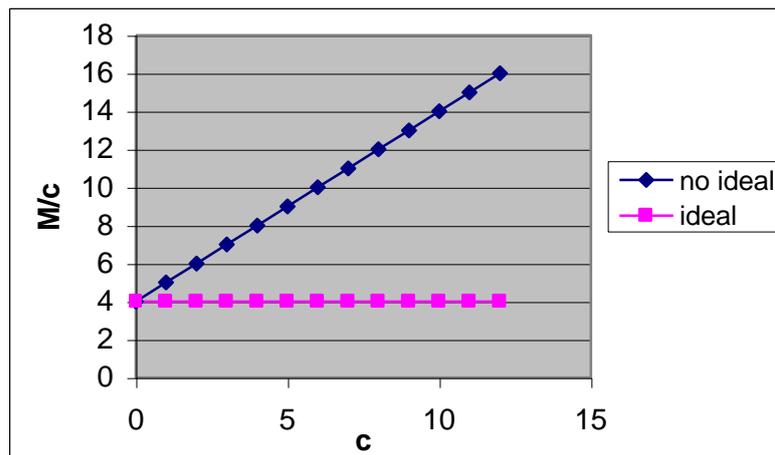
Las ecuaciones anteriores se refieren a disoluciones que presentan un comportamiento ideal. En el caso no ideal se tiene:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} (1 + \tau c + \tau' c^2 + \dots + \tau'' c''')$$

Si la disolución esta diluída:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} (1 + \tau c)$$

De este modo, por determinación experimental de la presión osmótica de las disoluciones de polímero con altos grados de dilución, se puede representar la línea recta que interceptará al eje de coordenadas en el punto $b = RT/M_n$, lo cual permite conocer el valor del peso molecular medio en número.



Por crioscopia y ebulloscopia:

$$M_n < 5.000$$

$$\frac{\Delta T_f}{c} = -\frac{RT^2}{\rho H_f} \frac{1}{M_n} (1 + \tau c + \tau' c^2 + \dots)$$

$$\frac{\Delta T_v}{c} = -\frac{RT^2}{\rho H_v} \frac{1}{M_n} (1 + \tau c + \tau' c^2 + \dots)$$

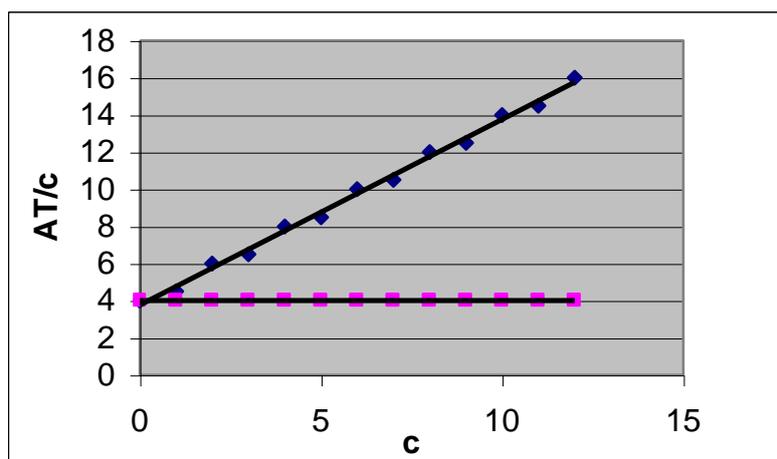
ΔT_f : Disminución de la temperatura de fusión de la disolución respecto de la del disolvente, a causa de la presencia del polímero.

ρ : Densidad de la disolución.

H_f = calor latente de fusión de la disolución.

ΔT_v : Aumento del punto de ebullición.

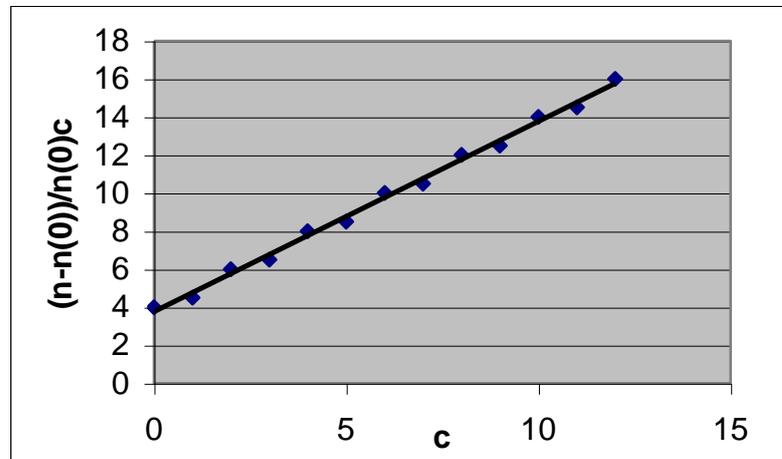
H_v : Calor latente de ebullición.



Por viscosimetría: M_h

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = K \overline{M}_\eta^a$$

Esta expresión, conocida como ecuación de Mark, Houwink y Sakurada, relaciona la viscosidad intrínseca de la disolución, $[\eta]$, la cual permite despejar el valor de M_η de la ecuación de Mark, Howink y Sakurada si conocemos los parámetros K y a .



En el supuesto de que K y a no se encuentren en las tablas, se pueden determinar por vía experimental. En efecto, la expresión de Mark, Howink y Sakuada, escrita en forma logarítmica es:

$$\log[\eta] = \log K + a \log \overline{M}_\eta$$

Representando en coordenadas logarítmicas los valores de $[\eta]$ frente a los de M_h se obtiene una serie de puntos que se ajustaran a una línea recta, cuya altura en el origen nos mostrará el valor de K . Por otro lado, con la pendiente de esta recta se obtiene el valor de a .

Estos parámetros se incorporarán a las tablas y se podrán utilizar siempre que se trate de determinar el peso molecular medio

viscosimétrico del polímero en cuestión con el disolvente dado y a la temperatura especificada.

Hay que indicar que para la realización de este ensayo se deberá disponer de tantas fracciones de polímero de distinto peso molecular, como puntos representativos se quiera representar. A cada una de estas fracciones se le determinará, por un lado, el correspondiente valor de $[\eta]$, tal como se ha indicado arriba; y por otro lado, el del peso molecular.

En este último caso se utiliza la técnica de dispersión de la luz, que sirve para conocer el peso molecular medio en peso M_w que, aunque no sea el peso molecular medio viscosimétrico deseado, no se diferenciará mucho de este, pues es el que se encuentra más próximo a él, más aún cuando se trata de fracciones de polímero muy homodispersas.

Por dispersión de la luz:

M_w peso molecular medio en peso.

Se suele utilizar una radiación láser de He-Ne de 6.328 Å, que no es absorbida por la mayoría de los polímeros. La intensidad de la luz dispersada es de alrededor de 10^{-9} veces la incidente. Partiendo de la ecuación de Rayleigh:

$$R_\phi = I_\phi / (I_0 V)$$

Donde:

R_ϕ : Factor de Rayleigh.

I_ϕ : Intensidad del haz dispersado.

I_0 : Intensidad del haz incidente. V: Volumen dispersor (visto por el detector).

En la siguiente tabla se puede observar las ventajas y desventajas que tienen las distintas técnicas de polimerización:

TECNICA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Masa	<ul style="list-style-type: none"> .-Elevada pureza. .-Equipos sencillos. 	<ul style="list-style-type: none"> .-Difícil control de la temperatura. .-Distribución de peso molecular ancha
Disolución	<ul style="list-style-type: none"> .-Fácil control de la temperatura. .-La disolución de polímero se puede utilizar directamente 	<ul style="list-style-type: none"> .-La presencia de disolvente implica menor peso molecular y menor velocidad de reacción. .-Difícil separación de disolvente.
Suspensión	<ul style="list-style-type: none"> .-Fácil control de la temperatura. .-Obtención de polímero en forma de perlas. 	<ul style="list-style-type: none"> .-Contaminación de polímero con estabilizantes y agua. .-Requiere agitación continua.
Emulsión	<ul style="list-style-type: none"> .-Polimerización rápida. .-Polímeros con elevado peso molecular. .-Fácil control de la temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> .-Contaminación de polímero con emulsionantes y agua.

3.1.9 ESTADO VÍTREO

Se denomina estado vítreo a la característica de vidrio que pueden adquirir determinados tipos de materiales. En este caso los polímeros amorfos adquieren esta cualidad al alcanzar una temperatura lo suficientemente baja. Estas características conllevan dureza, rigidez y fragilidad. Además de un bajo coeficiente de expansión de volumen, debido a un cambio en la pendiente de la curva de volumen frente a la temperatura, en un punto llamado temperatura de transición vítrea, y que se asocia como T_G .

Los polímeros semicristalinos también adoptan el estado vítreo en sus zonas amorfas, siendo la temperatura de transición vítrea independiente del grado de cristalinidad. La cantidad de partes amorfas desciende, mientras que los fenómenos asociados a T_G disminuyen, de ahí lo complicado que resulta detectar T_G en los polímeros altamente cristalinos. La forma más común de estimar T_G es utilizando el coeficiente de expansión de volumen.

La entalpía, índice de refracción, rigidez y dureza van incluidos en las propiedades másicas, y cuyos coeficientes de temperatura sufren grandes cambios para T_G , de ahí que se puedan utilizar para determinar T_G .

En ocasiones se puede detectar la transición vítrea mediante experimentos en los que el comienzo del movimiento molecular de las cadenas poliméricas es muy sensible. Se miden la fricción interna, la pérdida dieléctrica en los polímeros polares, y la espectroscopia RMN. El comienzo de la fragilidad, que se mide en los ensayos de impacto, y el reblandecimiento de los polímeros amorfos, de ensayos térmicos, tienen lugar a temperaturas próximas a T_G .

Interpretación molecular de T_G

En el estado vítreo no tiene lugar el movimiento molecular a gran escala. El único movimiento que se produce es el de átomos y pequeños grupos de átomos, que se mueven contra las restricciones de las fuerzas de enlace secundarias, muy parecido a cómo los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio en el retículo cristalino.

La transición vítrea corresponde al comienzo del movimiento tipo-líquido de segmentos largos de las moléculas, característico del estado del caucho. Un aumento en el volumen libre relativo cuando se sobrepasa la T_G conduce al mayor coeficiente de expansión del volumen en esta región. A temperaturas más bajas se producen otras transiciones distintas, producidas por el movimiento de segmentos cortos de la cadena principal o de las laterales. La característica de fragilidad suele producirse solo por debajo de una de estas transiciones inferiores, de ahí que se denomine a la transición de temperatura más alta T_G . Alternativamente, las transiciones tienen un orden decreciente de temperaturas y se les designa α , β , γ , etc, ...

El movimiento de pequeños segmentos dentro de la cadena principal del polímero se produce más prominentemente en los polímeros cristalinos, tales como el polietileno, el polipropileno y el politetrafluoretileno. Los cuales exhiben también típicamente una transición α .

Efecto del peso molecular y de los diluyentes

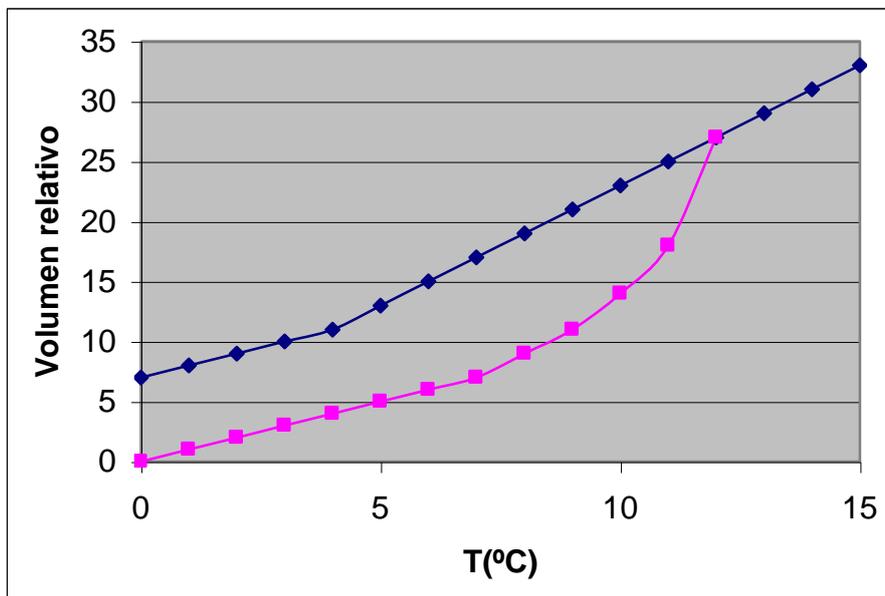
En los polímeros, T_G está más ligado al peso molecular que a la temperatura de fusión T_m , y la relación tiene la siguiente forma:

$$T_G = T_{G\infty} - (K/M_n)$$

Esta fórmula se deduce de consideraciones entre la temperatura y el volumen, siendo $T_{G\infty}$ la temperatura de transición vítrea a peso molecular infinito, y K es un valor que depende de cada polímero.

Efecto de la estructura

Si se realiza una gráfica de volumen frente a temperatura se esboza una curva como la siguiente:



Los efectos de la naturaleza de las unidades repetitivas de la cadena sobre T_g están íntimamente ligadas con las fuerzas intermoleculares, la rigidez de la cadena y la simetría. Probablemente el factor más

importante entre estos, es el impedimento a la rotación libre a lo largo de la cadena de polímero que resulta de la presencia de enlaces rígidos o grupos laterales voluminosos.

Si las fuerzas de cohesión molecular son elevadas, también lo será el parámetro de solubilidad y, en consecuencia, T_g . Si abundan las ramificaciones, entonces el volumen libre aumentará y T_g disminuirá. Lo contrario sucederá si hay reticulaciones. Si el peso molecular se reduce, aumentará el número de extremos libres y, en consecuencia, se elevará la movilidad. Por ello disminuirá T_g . De ahí que un polímero alcance su máximo valor de T_g a peso molecular infinito, de acuerdo con la expresión vista arriba. En T_g , el calor generado por rozamiento molecular debido a esfuerzos periódicos es máximo: Por debajo de T_g hay una elevada fricción, pero poca movilidad; por encima de T_g hay mayor movilidad, pero una menor fricción.

Efecto de la velocidad de ensayo

T_g aumenta con la velocidad de ensayo; por ello si se somete un caucho, por ejemplo, a un ensayo de tracción muy rápida, mostrará un comportamiento propio de un material rígido. Esto es una consecuencia de que las moléculas del material no tienen tiempo suficiente para ceder ante las exigencias del esfuerzo aplicado, dentro del intervalo de tiempo de actuación de este.

3.1.10 CRISTALINIDAD DE POLÍMEROS

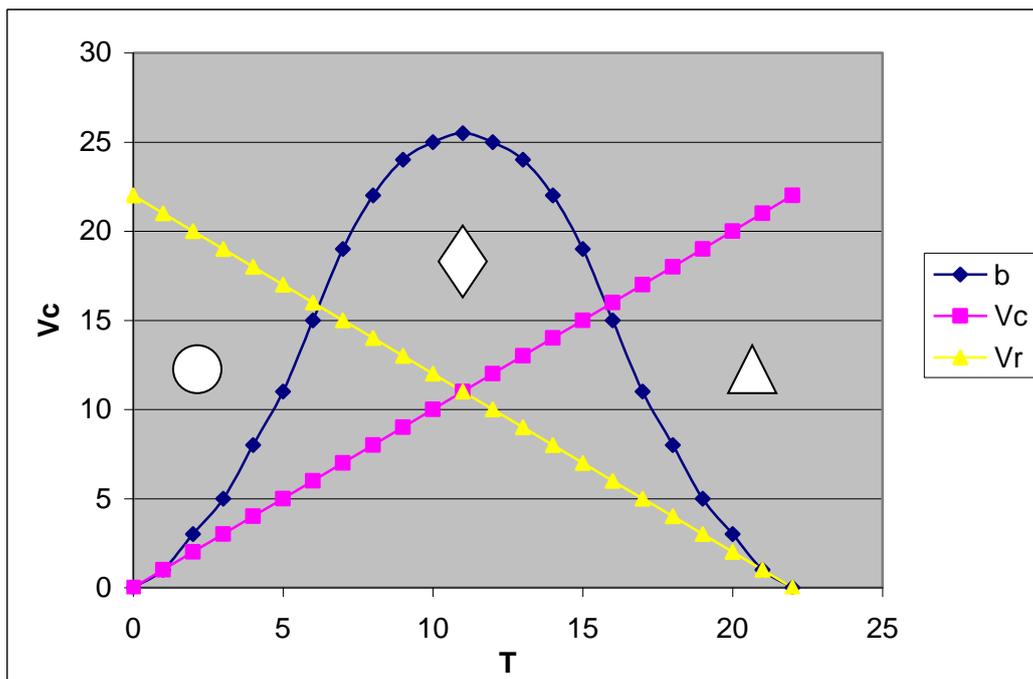
Para que un polímero pueda adoptar una estructura cristalina se han de cumplir una serie de condiciones estructurales:

- Cadena regular.
- Si hay carbonos asimétricos se han de dar lo que se denomina estereoespecificidad.
- Las cadenas han de ser flexibles para adoptar formas alargadas.
- No tiene que haber impedimento estérico.

Las cadenas relativamente sencillas de polietileno lineal, por ejemplo, se pueden ordenar por plegamiento de manera tan regular que se forman estructuras de ordenación cristalina.

La velocidad de cristalización, V_c , depende de dos factores contrapuestos: la velocidad de nucleación, V_n , y la velocidad de crecimiento de los cristales, V_c .

Gráficamente se puede representar de la siguiente manera:



Donde $V_c = V_n * V_c$

Si se eleva la temperatura de cristalización, aumentará V_c , debido a que la disminución de la viscosidad favorece la movilidad de las cadenas y con ello se facilita su difusión hacia las partículas cristalinas en crecimiento. Por el contrario, V_n disminuirá, pues las altas temperaturas favorecen la redisolución de los núcleos cristalinos y por lo tanto, reducen sus probabilidades de supervivencia.

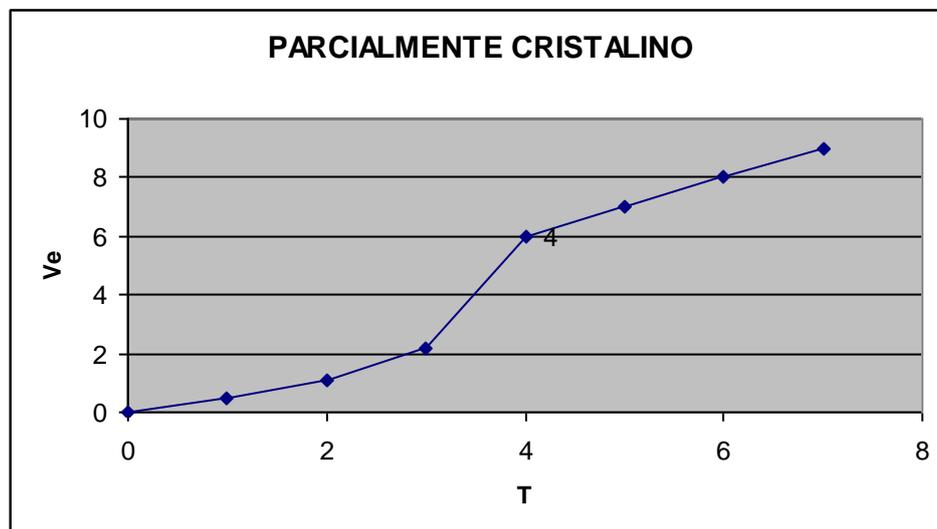
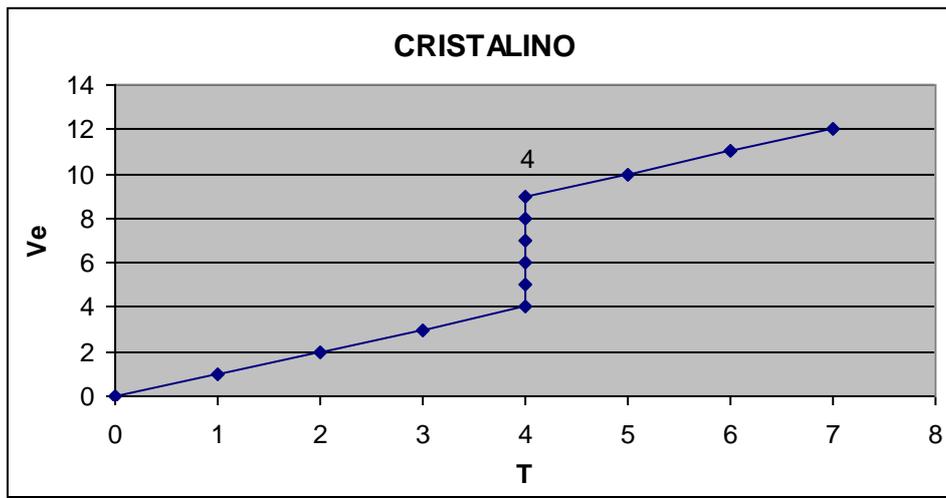
Así pues la zona del círculo se controla la difusión, es decir, es el factor limitante. Será una zona donde se producirá una gran cantidad de cristales, pero de pequeñas dimensiones. Sin embargo, en la zona extrema del triángulo, de altas temperaturas controlada por la nucleación, tendrá lugar la formación de pocos cristales, pero de gran tamaño.

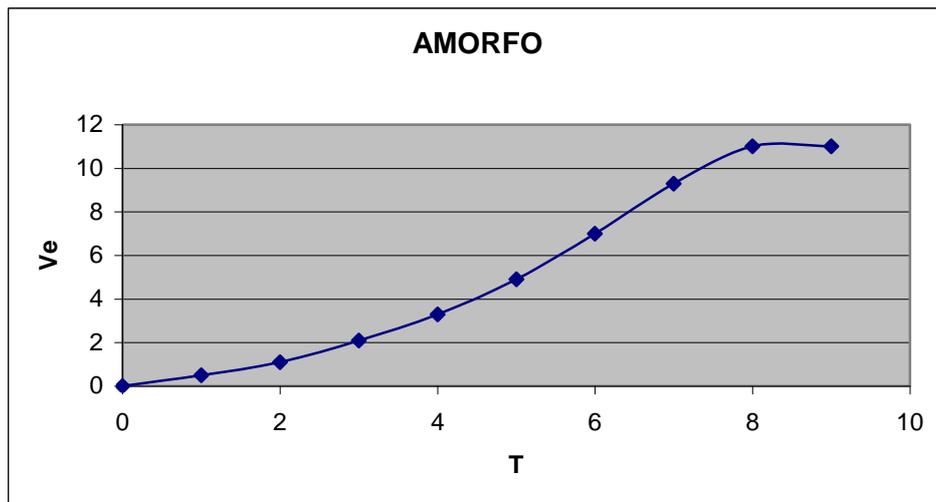
A temperaturas medias, la velocidad global de cristalización es máxima, pues es donde las contribuciones de V_n y V_c son óptimas. Por velocidad de cristalización se entiende el ritmo de aparición de la masa cristalina o lo que es lo mismo, de desaparición de masa amorfa.

Grado de cristalización

$$W_c = \frac{(V_{e.a} - V_{e.g})}{(V_{e.a} - V_{e.c})}$$

$V_{e.a}$, $V_{e.g}$, $V_{e.c}$ son los volúmenes específicos de las zonas amorfa, global y cristalina, respectivamente.





Temperatura de fusión de un sólido cristalino

El fenómeno de la fusión, o cristalización, se da cuando coexisten en equilibrio dos fases de una sustancia: la sólida y la líquida.

$$G (\text{sólido}) = G (\text{líquido})$$

O lo que es lo mismo:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f = 0$$

De donde:

$$T_f = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}$$

ΔH_f Es una medida de la energía de cohesión molecular.

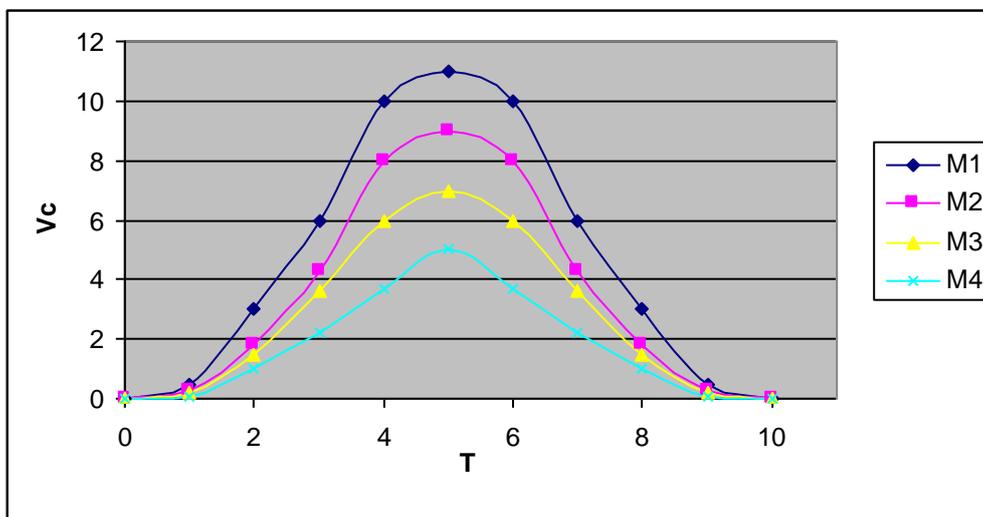
ΔS_f Presenta la probabilidad de desorden en el fundido.

Así pues para polímeros con cadenas rígidas, las entropías de fusión serán bajas, lo cual dará lugar a altas temperaturas de fusión. Por otro lado, los polímeros con elevada cohesión molecular, mostraran elevadas

entalpías de fusión, por lo que serán también difíciles de fundir y presentarán valores altos de T_f .

De La combinación de estas tendencias surgirá el valor de la temperatura de fusión de un polímero. En realidad no se puede hablar de temperatura de fusión en el caso de los polímeros, sino de intervalo de fusión, pues es prácticamente imposible encontrar un polímero cien por cien cristalino y con la regularidad de un sólido inorgánico.

Influencia del peso molecular en V_c



$$M1 < M2 < M3 < M4$$

Para un polímero dado, las fracciones de peso molecular M_1 cristalizan más rápidamente por presentar menor viscosidad en el estado fundido y por resultarles más fácil el encajar en la celdilla elemental.

Cristalización por estiramiento

Consiste en orientar el material en la dirección del esfuerzo. Si se estira a una temperatura T , tal que, $T_g < T < T_f$, la muestra se adelgaza y sufre un estrangulamiento brusco en un punto, a partir del cual la longitud crece a expensas de la zona no estirada.

Relación del estirado:

$R = \text{Longitud zona estirada} / \text{Longitud inicial}$

En el polietileno lineal de baja densidad esta relación es de 10/1, o incluso más.

Se produce un desplegado de moléculas, se forman fibrillas que contienen muchas moléculas que proceden de laminillas individuales. Las esferulitas se alargan a elipsoides y la rotura se efectúa en los bordes.

Cristalización del caucho por estiramiento

En un caucho estirado, los segmentos se encuentran más ordenados que en el caucho sin tensión, pues el estiramiento les obliga a permanecer alargados, más o menos paralelamente, en la dirección del esfuerzo.

Esto quiere decir que $\Delta S_{f(se)} \leq \Delta S_{f(e)}$, pues los segmentos del caucho estirado se desordenarán más al fundir que los del caucho sin estirar que, de por sí, se encuentran en un estado más aleatorio.

En cuanto a las fuerzas de cohesión intermoleculares, no existe apenas diferencia entre las que se dan en ambas situaciones, por lo que se puede suponer que $\Delta H_{f(se)} = \Delta H_{f(e)}$; desde este punto de vista es indiferente fundir un caucho sin estirar que estirado. Por lo tanto, combinando los dos efectos se obtiene:

$$\left(\frac{\Delta H}{\Delta S}\right)_{se} \geq \left(\frac{\Delta H}{\Delta S}\right)_e \Rightarrow T_{f(se)} \geq T_{f(e)}$$

Así pues, el caucho estirado (e) funde a menor temperatura que el caucho sin estirar (se), ya que lo que decide, es el efecto entrópico, que es mayor en el primer caso.

Cristalografía de rayos X

Se dirige un haz de rayos X contra la muestra cristalina y se determinan las direcciones que toman los rayos difractados por el material. Para cada posición que provoca difracción se obtiene una banda característica. De lo contrario se obtendría una banda difusa. A partir del patrón de difracción se establece la estructura molecular del cristal.

La cámara de rayos X es mecánicamente complicada para poder ver varios ángulos; el cristal va en un capilar.

Cristales líquidos

Ciertos polímeros pueden retener en el estado líquido un alto grado de ordenación. Hay dos tipos principales:

a) Liotrópicos:

Forman en disolución sistemas organizados líquido-cristal entre estos se encuentra la poliamida aromática Kevlar, que puede procesarse en filmes o en fibras de elevada resistencia a la tracción, debido a su estructura molecular muy compactada y alineada.

b) Termotrópicos:

Forman en estado fundido sistemas líquido cristal; la mayoría son poliésteres, que no tienen capacidad para formar enlaces de hidrógeno, por lo que se necesita menos energía para deshacer la estructura cristalina. Se pueden procesar no solamente en filmes y fibras, sino también moldearse en piezas de elevada resistencia mecánica en la dirección del flujo del polímero (debido al alto grado de orientación molecular).

Un problema de los termotrópicos es que con frecuencia tienen temperaturas de fusión que comprometen severamente la capacidad de plastificación de las máquinas convencionales de moldeo por inyección.

3.1.11 CARACTERÍSTICAS DE LOS ELASTÓMEROS

La elasticidad es la propiedad de recuperar la forma y dimensiones iniciales cuando cesan los esfuerzos causantes de la deformación. Si la deformación es proporcional al esfuerzo aplicado, se dice que el material presenta una elasticidad que obedece a la ley de Hooke (elasticidad ideal).

El mecanismo puede ser el de una elasticidad como la del acero (elasticidad de energía) o bien una elasticidad del tipo del caucho (elasticidad de entropía). Los elastómeros son polímeros que presentan una elasticidad del tipo del caucho, y han de reunir los siguientes requisitos:

- Cadenas lineales largas con fuerzas de cohesión débiles.
- Temperaturas de uso superiores a T_g .
- Amorfos, al menos en el estado no distorsionado.
- Gran movilidad local de las cadenas de polímero.
- Poca movilidad total de las cadenas.
- Presencia de reticulaciones.
- Elevados valores de σ y ϵ en el estado estirado.
- Rápido y amplio ΔL bajo tensión (500-1000%) con poco amortiguamiento.
- Rápida recuperación, alta resiliencia, baja deformación permanente.

3.1.12 CARACTERÍSTICAS DE LAS FIBRAS ARTIFICIALES Y SINTÉTICAS

Las fibras artificiales y sintéticas suelen fabricarse en forma de hebras o filamentos continuos pasando un polímero adecuado por una hilera. Cuando estos se cortan en hebras de longitud determinada, se les da el nombre de *fibras en floca*.

Un hilo se forma al torcer cierto número de dichas hebras o filamentos, también denominados cabos. Los polímeros susceptibles de formar fibras han de cumplir los siguientes requisitos:

- Cadenas lineales largas.
- Fuerzas de cohesión elevadas.
- Temperatura de fusión $T_m > 200\text{ °C}$, para soportar el planchado.
- $T_m < 300\text{ °C}$ para poder hilar a partir del fundido. En caso contrario el polímero ha de ser soluble para hilar a partir a partir del colodión.
- T_g no ha de ser alta, para no dar problemas en el estirado en frío o en el planchado.
- T_g no ha de ser baja, para que el tejido pueda mantener los pliegues.
- Elevada cristalinidad y orientación en el sentido longitudinal.

3.1.13 CARACTERÍSTICAS DE LOS PLÁSTICOS

Se define como plástico aquel material que contiene como componente fundamental un polímero y que en algunas de sus fases de transformación intermedia, tiene unas características de fluido que permiten su conformado. Los elastómeros, que también pueden conformarse no se consideran como plásticos.

Un plástico se considera termoplástico cuando es capaz de ser ablandado repetidamente por acción del calor y endurecido por enfriamiento en un intervalo de temperatura característico para cada material, y ser capaz de conformarse repetidamente en artículos acabados por aplicación de calor y presión.

Los termoplásticos han de cumplir los siguientes requisitos:

- Energía cohesiva intermedia entre la de las fibras y los elastómeros.
- Para aplicaciones mecánicas han de poseer una alta tenacidad: cristalinidad moderada, o plásticos reforzados (los plásticos reforzados son los que llevan incorporados en la masa fibras o tejidos de alta resistencia, con lo cual algunas propiedades mecánicas de los mismos resultan mejoradas).
- Para aplicaciones eléctricas, baja polaridad.
- Para aplicaciones ópticas, baja cristalinidad, o cristalinidad controlada.
- Si el peso molecular es bajo, la viscosidad del fundido también lo será y la transformación será fácil, pero las propiedades mecánicas del producto serán pobres.

Un plástico que curado por calor u otros medios, se transforma en un producto sustancialmente infusible e insoluble, se denomina termoestable. Todo termoestable se obtiene a partir de un material termoendurecible, denominado prepolímero.

Plásticos ingenieriles

El desarrollo tanto económico como técnico experimentado por los termoplásticos, ha superado y, con mucho, al resto de los materiales poliméricos. A él han contribuido de una manera muy especial, los denominados termoplásticos ingenieriles, que, en los últimos 20 años han evolucionado de una forma tan extraordinaria que muchos de los avances tecnológicos de los que hoy se disfrutan, no hubieran sido posibles sin ellos.

Los termoplásticos ingenieriles se agrupan no por ser similares en estructura química o morfológica, sino por poseer una serie de propiedades específicas o superiores. La combinación de estas propiedades es la que permite a los polímeros ingenieriles su uso en aplicaciones rigurosas, no solo dentro del campo de la electrónica y automoción, sino también en áreas de medicina, óptica y construcción.

3.1.14 REOLOGÍA DE POLÍMEROS

La reología es la parte de la física que trata la viscosidad, la plasticidad, la elasticidad y, en general, del flujo de la materia. En medios en que las longitudes pueden variar de forma continua. Para relacionar los esfuerzos con los gradientes se debe aplicar tensores.

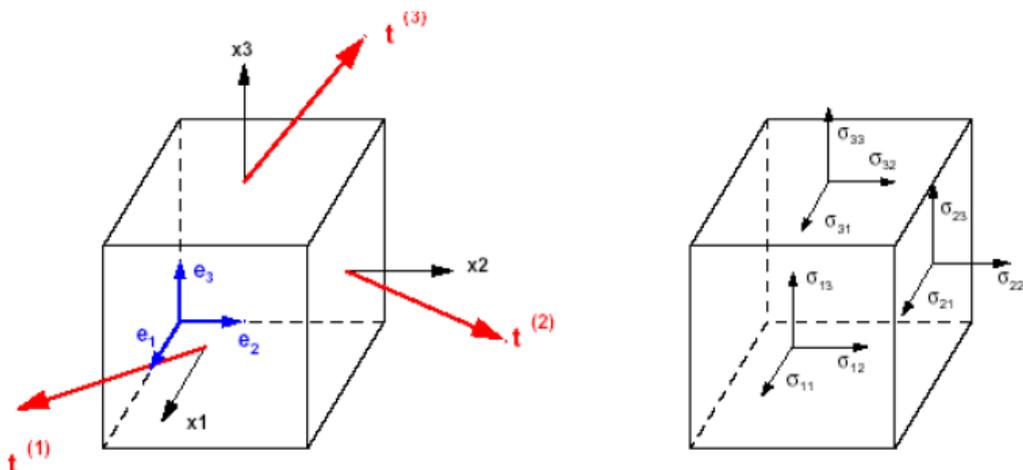
Flujo viscoso

Tensor de esfuerzos:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

σ_{ii} esfuerzos normales

σ_{ij} esfuerzos de cizalla



Tensor de deformaciones (gradientes de velocidad):

$$\mathbf{F} = D\mathbf{T}_D = \begin{pmatrix} \frac{\partial x'}{\partial x} & \frac{\partial x'}{\partial y} & \frac{\partial x'}{\partial z} \\ \frac{\partial y'}{\partial x} & \frac{\partial y'}{\partial y} & \frac{\partial y'}{\partial z} \\ \frac{\partial z'}{\partial x} & \frac{\partial z'}{\partial y} & \frac{\partial z'}{\partial z} \end{pmatrix}$$

La ecuación reológica es $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{f}(\mathbf{T}_D)$

La situación más corriente es la de un líquido que fluye entre un plano en reposo y otro paralelo, y a la velocidad v_x .

En este caso:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{vmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & 0 \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{ZZ} \end{vmatrix} \quad \Delta = \begin{vmatrix} 0 & dv_x/dy & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

La ecuación fundamental de la hidrodinámica se reduce a:

$$\sigma_{XY} = \eta * \left(dv_x / dy \right)$$

Es decir:

$$\sigma = \eta *$$

η es la viscosidad, que aparece como factor de proporcionalidad en las ecuaciones en que dv está referida a su dirección perpendicular. Los esfuerzos normales valen:

$$\sigma_{ii} = -p + \eta_{ii}$$

p = presión hidrostática (fuerza impulsora).

η_{ii} = esfuerzo adicional (nulo para newtonianos)

Como la viscosidad de los plásticos es muy elevada (alrededor de 10000 veces la del agua), suelen desprejarse las fuerzas de inercia, los términos de aceleración, la energía cinética, etc , ..., frente a las de tipo viscoso, en las ecuaciones físicas utilizadas en la determinación del comportamiento viscoso de un plástico fundido.

3.1.15 FLUIDOS NEWTONIANOS

En un fluido Newtoniano, para una temperatura dada, η es constante e independiente de G . En la práctica solo se da en líquidos sencillos (acetona, benceno, agua, etc, ...). En un fluido newtoniano aparecen esfuerzos de cizalladura del tipo $\sigma = \eta * G$ solamente en las caras paralelas a la dirección del movimiento; en las perpendiculares, el único esfuerzo es el debido a la presión hidrostática.

Los esfuerzos normales son del orden de magnitud de la viscosidad, y su valor absoluto viene dado por la presión hidrostática. Así se pueden plantear las siguientes ecuaciones reológicas:

$$\sigma_{XY} = \eta_{ii} * G$$

$$\sigma_{XX} - \sigma_{YY} = \varepsilon_1 * G \quad \varepsilon_1 = f_1(G)$$

$$\sigma_{XY} - \sigma_{ZZ} = \varepsilon_2 * G \quad \varepsilon_2 = f_2(G)$$

3.1.16 FLUIDOS NO NEWTONIANOS

En los fluidos no Newtonianos, la viscosidad a una temperatura dada, puede alterarse por otros medios, básicamente cizallando el fluido al agitarlo, verterlo o extenderlo. Entre los fluidos no Newtonianos destacan los siguientes tipos:

- a) Seudopásticos.
- b) Dilatantes.
- c) De Bingham.
- d) Tixotrópicos.
- e) Reopéticos.

a) Fluidos seudoplásticos

Un fluido presenta un comportamiento seudoplástico cuando al cizallarlo se consigue que la viscosidad disminuya. Cuanto más fuerte se bate un fluido seudoplástico, más decrece su viscosidad. A la larga, si la velocidad es lo suficientemente rápida, la viscosidad se estabiliza a un valor pequeño.

Una explicación del comportamiento de los fluidos seudoplásticos sería que, bajo la acción de las fuerzas de cizalladura, las partículas asimétricas o las moléculas largas del fluido se situasen paralelamente a las líneas de corriente y ofreciesen una menor resistencia al flujo.

La viscosidad mínima se obtendría cuando todas las partículas o moléculas se encontrasen alineadas. El grado de orientación, y por tanto, la viscosidad del fluido depende de la intensidad del cizallado.

Simplificando, se admiten las siguientes ecuaciones reológicas para estos fluidos:

$$\sigma_{XX} - \sigma_{ZZ} = \varepsilon_1 * G$$

$$\sigma_{YY} - \sigma_{ZZ} = \varepsilon_2 * G \quad \varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$$

$$\sigma_{XX} = \eta(G) * G \quad \eta_{ii} = \text{esfuerzos perpendiculares al movimiento}$$

$$\sigma_{YY} = \eta_{YY} - P$$

b) Fluidos dilatantes

Si al cizallar un fluido se provoca un aumento de la viscosidad, se dice que el fluido es “dilatante”. Cuanto más fuertemente se cizalla un fluido dilatante, mayor será su viscosidad, hasta llegar a un punto en el que ofrece una tremenda resistencia al movimiento. Algunos fluidos dilatantes son suspensiones o disoluciones de cadenas de polímeros que están enrolladas o formando bucles.

Cuando el fluido se somete a un cizallamiento, las moléculas se estiran y se alinean perpendicularmente a la dirección del flujo, a consecuencia de lo cual aumenta la viscosidad aparente, por reaccionar contra la corriente. El alineamiento ocurre de un modo casi instantáneo y desaparece también con idéntica rapidez cuando cesa la fuerza de cizallamiento.

c) Fluido de Bingham

Estos fluidos presentan un comportamiento tipo “flan”, necesitan una cierta fuerza, valor umbral, para empezar a fluir y entonces se comportan como líquidos Newtonianos.

d) Fluidos Tixotrópicos

En este tipo de fluidos, el comportamiento es bastante similar tanto a los pseudoplásticos como a los dilatantes, si bien su viscosidad depende no sólo de la intensidad del cizallamiento sino también del tipo que este dure. Estos fluidos presentan un comportamiento viscoso dependiente del tiempo. Si la viscosidad decrece al batirlo, se dice que el fluido es tixotrópico.

Si el fluido tixotrópico está compuesto por cadenas de polímero, puede suponerse que la orientación a lo largo de las líneas de corriente es el primer responsable del cambio en la viscosidad; es decir, que el batido puede desenrollar y alargar las cadenas para que, colocándose paralelamente a las líneas de corriente, ofrezcan una menor resistencia al flujo.

e) Fluidos reopépticos

En este tipo de fluidos, la viscosidad aumenta al batirlos. Los fluidos reopépticos pueden explicarse a través de una hipótesis según la cual el número de enlaces intermoleculares aumenta durante el movimiento, por lo que la viscosidad se elevaría en la medida en que el fluido se fuera transformando en gel.

Como ejemplo, se cita a continuación una serie de sustancias

- Newtonianos: Los líquidos sencillos.
- Seudoplásticos: la mayoría de los plásticos, ciertas tintas y pinturas, Mayonesa, etc, ...
- Dilatantes: Disolución de almidón, arenas movedizas, y ciertas tintas de impresión.
- Tixotrópicos: Mantequilla, cremas de afeitar, ciertas pinturas, y el ketchup.

Las ecuaciones reológicas son complejas, en la práctica se trabaja con fórmulas que aunque son aproximadas, resultan útiles, como por ejemplo, la LEY DE POTENCIAS.

3.1.17 LEY DE POTENCIAS

Las ecuaciones que conforman la Ley de Potencias son las siguientes:

$$\eta = \eta_0 * \left(\frac{G}{G_0} \right)^{n-1}$$

η_0 es la viscosidad media para el intervalo de trabajo.

G_0 es el gradiente de velocidad medio correspondiente.

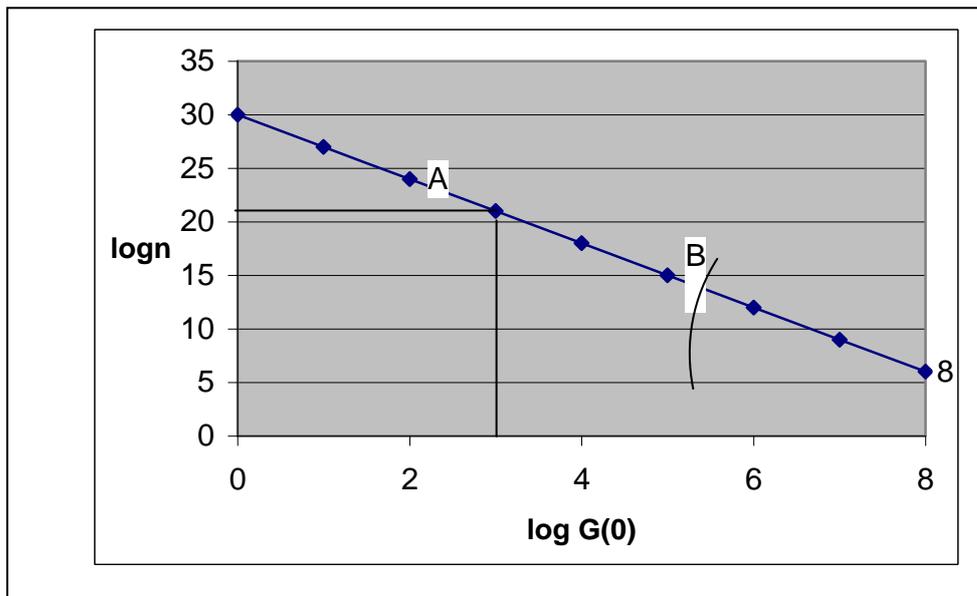
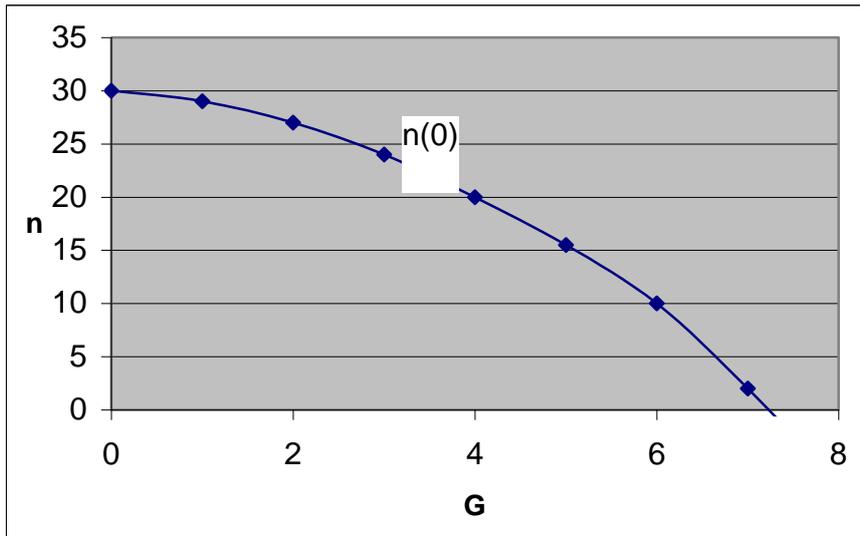
$n=1$ supone el comportamiento newtoniano.

$n<1$ supone comportamiento seudoplástico.

$n>1$ supone comportamiento dilatante.

Para determinar el valor de n se representa el tramo experimental en coordenadas logarítmicas, pues la Ley de las Potencias en su forma logarítmica es:

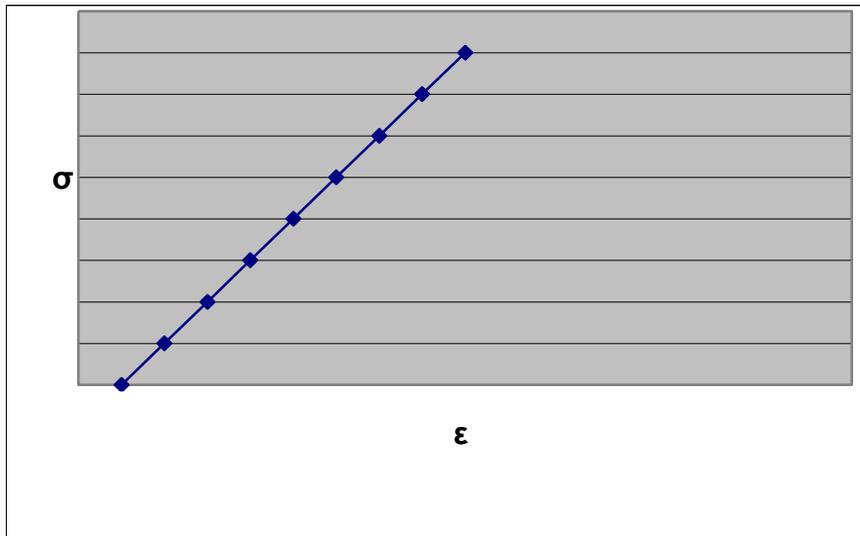
$$\text{Log } \eta = \text{log } \eta_0 + (n-1) * \text{log } (G/G_0)$$



La pendiente de la recta viene representada por $(n-1)$, y mediante ella podemos conocer el valor de n . Cuanto más recto sea el tramo experimental más se ajustará el comportamiento del fluido a la Ley de Potencias. En un polímero fundido, la viscosidad es función de la velocidad de deslizamiento de las cadenas, la cual está relacionada con la posibilidad de giro alrededor de los enlaces de la cadena principal, y el grado de enmarañamiento. La viscosidad dependerá de la temperatura, de acuerdo con la ley:

$$\eta = A * e^{(E/RT)}$$

3.1.18 ELASTICIDAD DE HOOKE



$$\sigma = E * \varepsilon$$

σ = Esfuerzo unitario (N/m²)

E = Módulo de elasticidad (N/m²)

ε = Deformación unitaria ($\Delta L/L$)

Solo se deforman los enlaces y los ángulos de enlace por la acción del esfuerzo. Cuando cesa el esfuerzo, la recuperación es instantánea y reversible. El movimiento de trozos de cadena está altamente restringido.

Elastómero ideal

Las ecuaciones que rigen el comportamiento ideal de un elastómero son las siguientes:

$$W_{elast} = f * dl = dG$$

$$G = H - TS$$

$$(\delta G / \delta l)_{T,P} = (\delta H / \delta l)_{T,P} - T * (\delta S / \delta l)_{T,P} = f$$

f = fuerza de recuperación elástica.

En el comportamiento ideal se supone que $(\delta H / \delta l)_{T,P} = 0$, por lo cual:

$$f = -T * (\delta S / \delta l)_{T,D} = (\delta G / \delta l)_{T,P}$$

Esta ecuación nos dice que si estiramos (aumento de l), disminuirá S (por orientación de las cadenas) y aumentará G (pues se realiza un trabajo sobre el elastómero). Por otro lado se tiene:

$$f = \left[(3 * K * T) / N * l^2 \right] * |L_x|$$

N = Número de enlaces C-C de la cadena.

l = Longitud del enlace C-C.

$|L_x|$ = Distancia extremo-extremo de la cadena.

En una cadena teóricamente estirada:

$|L_x| = N * l$, por lo que:

$$f = \left[(3 * K * T) / l \right]$$

Que es el valor máximo de f para una temperatura dada.

Así pues si quisiéramos mantener una cadena con un alargamiento $|L_x|$ dado, y se aumentara T , forzosamente se aumentaría también f , o lo que es lo mismo, si se calentara la molécula estirada, en vez de alargarse, se encogerá.

Esto obedece a que el caucho estirado tiene un coeficiente de dilatación térmica negativo (en vez de dilatarse se contrae); lo cual es debido a la tendencia de las cadenas a ovillarse, a causa de la mayor movilidad que les proporciona el calentamiento.

3.2 ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

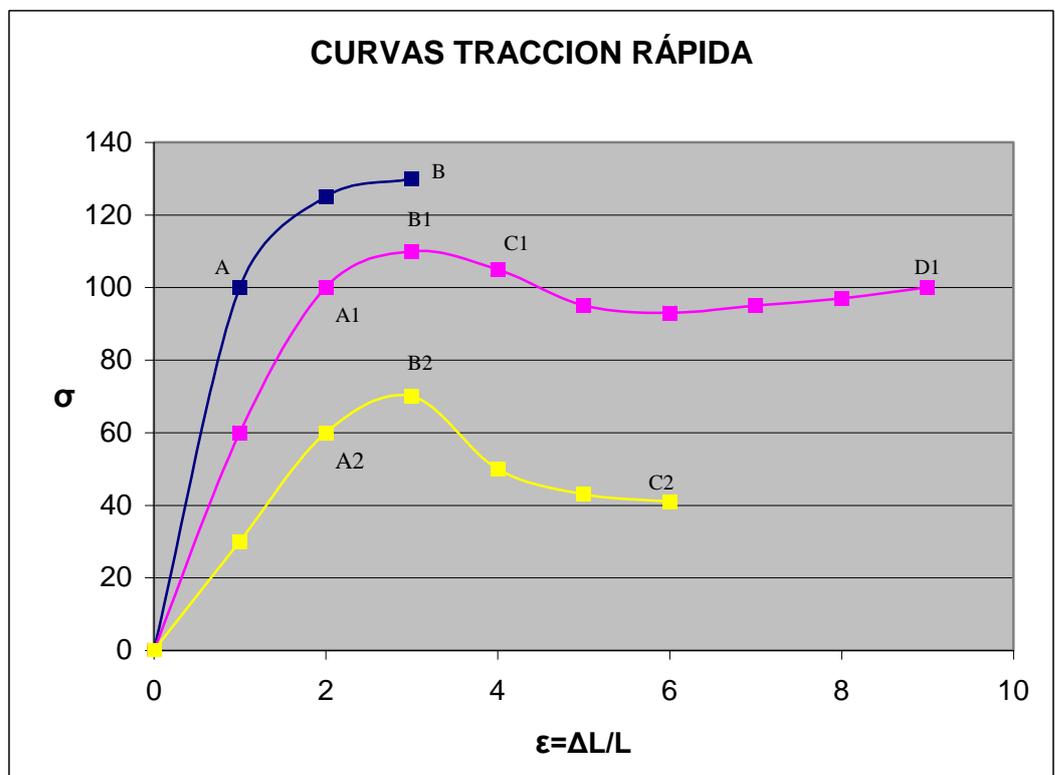
3.2.1.- ENSAYOS:

La capacidad de soportar esfuerzos y deformaciones sin ser inutilizado, por parte de un polímero, viene definida por las propiedades mecánicas de un material. Estos comportamientos dependen directamente de su naturaleza, composición, estructura, modo de transformación, forma de la probeta, condiciones operatorias del ensayo, etc,...

A.- ENSAYOS DE CORTA DURACION

A.1.- Ensayos de tracción rápida

Mediante los ensayos de tracción rápida se obtienen distintas curvas tracción-alargamiento, como las que siguen a continuación:



0A, 0A1, 0A2	Deformaciones elásticas (ángulos de enlace y oscilaciones de los enlaces).
AB, A1B1, A2B2	Deformaciones viscoelásticas (desovillamiento).
C1D1	Refuerzo por orientación molecular.
B2C2	Deformación permanente.

La línea 0AB muestra el comportamiento de un material de muy bajo alargamiento en la rotura. Cuando existe una velocidad de ensayo grande, desaparece la zona AB y el material presenta rotura fácil.

En la zona plástica $B_1C_1D_1$ aparecen mayores al del punto de influencia B_1 dando lugar a un fenómeno de refuerzo.

En la zona plástica B_2C_2 de deformación permanente, el material fluye como un líquido muy viscoso; también se denomina zona de deformación plástica.

Las pendientes de los tramos elásticos (0A, 0A₁, 0A₂) miden los correspondientes módulos de elasticidad o de tracción.

Al aplicar una carga constante de larga duración, que provoque la influencia del material, el módulo de elasticidad varía con el tiempo y toma el nombre de módulo de fluencia o de retardo, y vale $E_f = \sigma / \varepsilon (t)$.

El módulo de tracción fuera del límite elástico se define por $E = \lim (\Delta\sigma / \Delta\varepsilon) = d\sigma / d\varepsilon$.

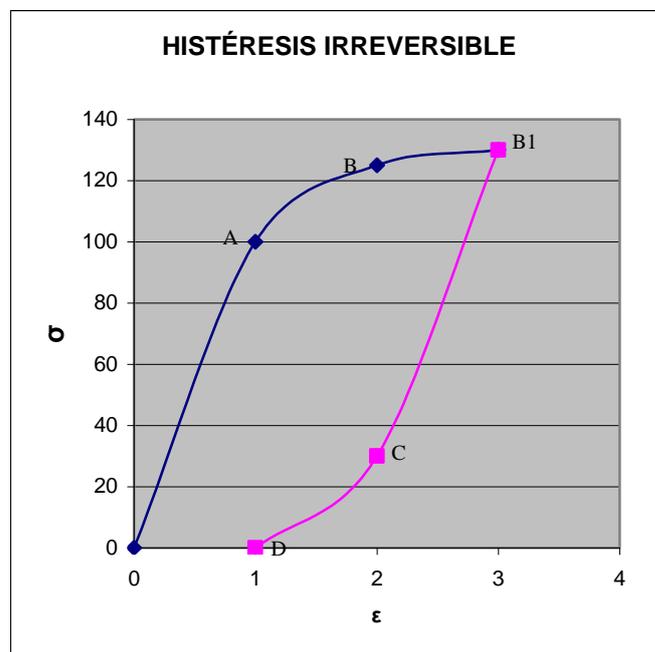
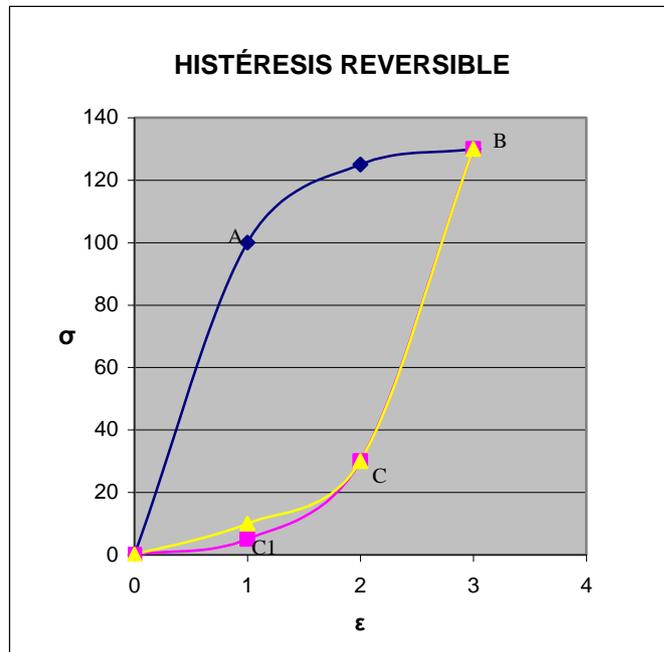
Si se quiere calcular la deformación para un esfuerzo dado, σ_i , se puede utilizar el módulo secante o de elasticidad aparente, $E_{ap} = \sigma_i / \varepsilon_i$.

Los módulos de elasticidad de los termoplásticos varían entre 40 y 350 Kg/mm²; en los termoestables, entre 700 y 1200 Kg/mm². Cuando se trata de plásticos reforzados con fibra de vidrio, se eleva a 1300 Kg/mm² para los termoplásticos, y hasta 3500 Kg/mm² para los termoestables.

El factor tiempo es de gran importancia en las condiciones operatorias del ensayo, pues los efectos de la aplicación de los refuerzos pueden variar. Así si se trata de un caucho, si el ensayo de tracción es muy rápido, puede detectarse un módulo de elasticidad superior a 10⁴dN/cm², característico de los cuerpos sólidos y duros.

En el caso de un material plástico, un tiempo prolongado del ensayo pondrá de manifiesto el fenómeno de la influencia. Los ensayos clásicos tienen inconveniente de que al realizarse en tiempos relativamente cortos no dan idea del fenómeno de influencia. Cualquier característica cifrada no es representativa si no se conocen las condiciones exactas en las que ha sido determinada. Hay que normalizar la velocidad del ensayo para que los resultados sean comparativos. Si el ensayo es suficientemente rápido, no aparecerá la zona viscoelástica y se obtendrá una rotura fácil. También hay que tener en cuenta la temperatura del ensayo, pues los plásticos son más sensibles a la temperatura que los metales o los materiales inorgánicos.

A.2.- Fenómeno de Histéresis



Histéresis reversible (viscoelástica): Consiste en la no coincidencia de las curvas de extensión y de contracción, en la zona que llega hasta el límite viscoelástico del diagrama de esfuerzos-deformaciones. Pero el trabajo que se ejecuta contra el sistema en la etapa de extensión, es realizado por este en la etapa de contracción, recuperándose el estado inicial.

Histéresis irreversible: Al sobrepasar el límite de deformación viscoelástica, aparece el fenómeno de fluido viscoso, y provoca una deformación permanente (plástica). Entonces, además de no coincidir las curvas de extensión y de contracción en el diagrama de esfuerzos frente deformaciones, el sistema ya no recupera el estado inicial, ya que parte de la energía que recibe en la etapa extensiva, se disipa en forma de calor, a causa del trabajo realizado por las fuerzas de rozamiento. Debido a esto, es por lo que, en la contracción, el sistema no recupera su estado inicial. La elasticidad de Hooke (tramos OA) no presenta área de histéresis: la extensión y la contracción ocurren a lo largo del mismo camino. La recuperación es total.

A.3.- Ensayos de compresión

Este ensayo no suele utilizarse muy frecuentemente en los materiales plásticos debido a que se obtienen unos resultados muy dispersos. Las cargas de rotura por compresión suelen ser superiores a las de rotura por tracción y oscilan entre 1,5 y 35 Kg/mm².

A.4.- Ensayos de rotura por flexión.

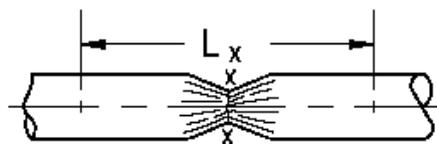
El ensayo de rotura es provocado por una acción lenta y progresiva de un esfuerzo de flexión sobre probeta, la cual está apoyada en dos extremos, o en algunos casos, empotrada. Se puede obtener el esfuerzo de rotura por flexión, la flecha indicadora y el trabajo de rotura, así como el módulo de elasticidad en flexión en función de la flecha y el esfuerzo. La resistencia a la flexión varía entre 0,2 y 20 Kg/mm². En los plásticos reforzados con fibra de vidrio se puede alcanzar de 7 a 42 Kg/mm².

A.5.- Ensayos de flexión dinámica o de choque.

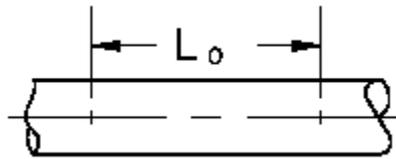
Sirve para determinar la reacción al impacto o resiliencia del material. La resiliencia se mide mediante la energía la energía que provoca el impacto, por lo que la resiliencia es la inversa de la fragilidad. Se mide en unidades de trabajo por unidad de sección de la probeta, si esta no lleva entalla. En caso contrario, se mide en unidades de trabajo por centímetro de longitud de entalla. Se puede considerar la resistencia al choque como la capacidad que tiene el material para resistir una carga brusca o un esfuerzo aplicado a gran velocidad.

Existen varias posibilidades respecto al resultado del ensayo:

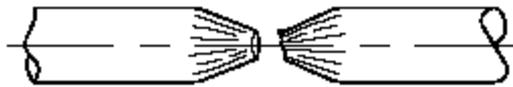
- Si el material ha quedado deformado sin llegar a romperse, se dirá que el material es dúctil.



- Si el material a penas se deforma, se trata de un material resiliente.



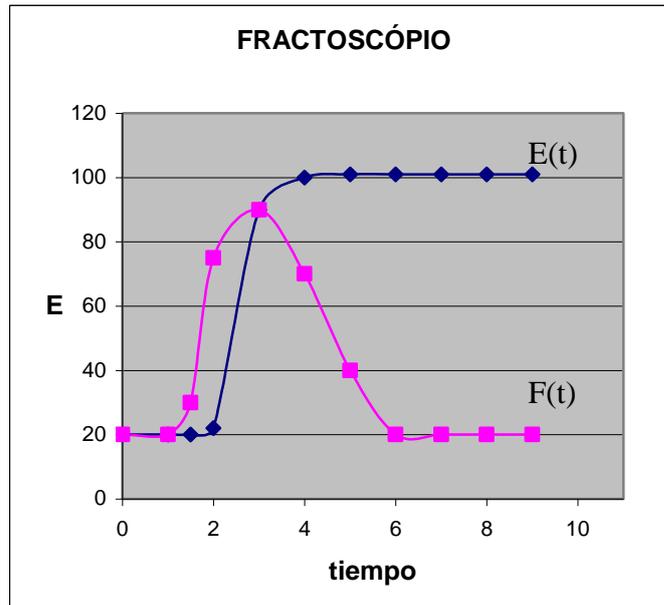
- Si se produce rotura del material, este será quebradizo.



Los ensayos de choque se suelen realizar generalmente por impacto de péndulo sobre la probeta, la cual está apoyada por los dos extremos (método Charpy) o simplemente empotrada en un extremo (método Izod). También mediante el rebote de una bola que golpea a la probeta desde una cierta altura.

Los péndulos de gran masa y las bajas velocidades de impacto reducen los fenómenos inerciales. Las ondas inerciales se deben a las vibraciones que tienen lugar entre la masa del péndulo y la probeta al ponerse en contacto. Las vibraciones pueden reducirse bajando la velocidad de impacto.

A.6.- Fractoscópio

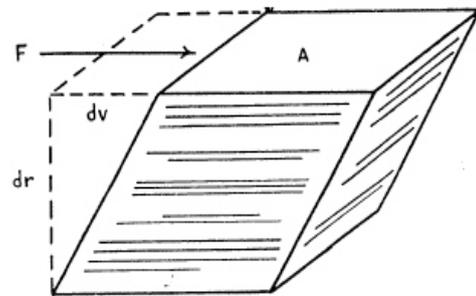
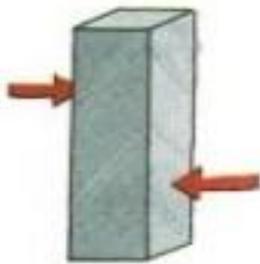


El fractoscópio es un aparato que se adapta al péndulo y al dardo de caída y mide las propiedades debidas a sollicitaciones de naturaleza dinámica. El impacto se realiza en un periodo de tiempo muy reducido (milisegundos), y este aparato es capaz de describir el historial de la rotura. Registrando la fuerza de impacto en función del tiempo dentro del intervalo de la rotura.

La base de tiempo se elige de 2ms, porque el aparato ha de leer lo que sucede en ese tiempo. Si se dividen los 2 ms (2000 μ s) por 2016 intervalos, obtenemos 2016 intervalos, denominados dígitos binarios (bits), lo que equivale a 1 μ s, y el instrumento registra la fuerza que se ejerce sobre la probeta en cada intervalo de estos, con lo que se construye la curva $F = f(t)$.

A.7.- Ensayos de cizallamiento.

Mide la capacidad del polímero para soportar esfuerzos de corte, es decir, la resistencia que ofrecen dos superficies contiguas (en este caso pegadas) a deslizarse una sobre la otra. Este tipo de ensayos suele realizarse últimamente en distintos tipos de aceites para motores. Respecto a al industria cerámica y de la piedra, se realizan ensayos de cizallamiento, centrándose en la parte de rejuntado y pegado de piezas.

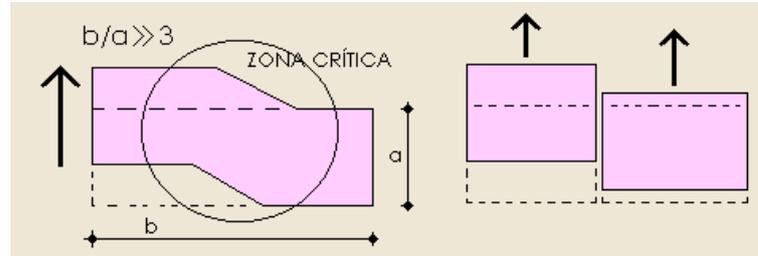


A.8.- Módulo de rigidez.

También llamado módulo de torsión o de elasticidad transversal. Se determina sometiendo una probeta prismática aun esfuerzo de torsión mediante un par aplicado durante algunos segundos, con el fin de que no aparezca el fenómeno de fluencia (la fluencia por no ser un fenómeno elástico no está relacionada con la rigidez). Viene dado en función del ángulo de torsión, del par aplicado y de las dimensiones de la probeta. Guarda la siguiente relación con el módulo de tracción E.

$$G = E / [2 x (1 + \mu)]$$

μ es el coeficiente de Poisson, que es la relación entre la deformación unitaria transversal y la axial. Para los plásticos este coeficiente tiene un valor alrededor de 0,25.



A.9.- Ensayo de torsión alterna.

Con este ensayo se mide la capacidad de amortiguamiento de los materiales plásticos sometidos a esfuerzos de torsión alternos, en función de la temperatura y de la frecuencia del esfuerzo. El módulo de torsión que se obtiene, se denomina *Modulo Dinámico* G' , al cual se le hace corresponder también un módulo de elasticidad dinámico E' , ambos están relacionados por la ecuación:

$$G' = E' / [2 \times (1 + \mu)]$$

Como consecuencia de las alternancias del momento de torsión aplicado, se produce una pérdida de energía mecánica ΔW debido al rozamiento interno. Esta pérdida mide la capacidad de un material para amortiguar las vibraciones. Este poder de amortiguación viene dado por la relación $\Delta W / W$, donde W es la energía total puesta en juego, y recibe el nombre de coeficiente de rozamiento interno o factor de pérdidas mecánicas.

Los plásticos amorfos presentan una zona de amortiguamiento máximo cuando están a la temperatura de transición vítrea T_g , y esto es así porque por debajo de T_g las cadenas de polímero no

se pueden mover y por lo tanto, difícilmente pueden aparecer fuerzas de rozamiento interno. Y por encima de T_g , la viscosidad interna cada vez es menor debido a la mayor facilidad de movimiento que adquieren las cadenas, por lo que, al decrecer las fuerzas de rozamiento interno, se disipa cada vez menos energía.

A.10.- Resistencia al rasgado.

Este ensayo se aplica a filmes o láminas de plástico. Un trozo de film se coloca entre dos guías que lo sujetan en sentido vertical. Se le aplica un pequeño corte en el centro y por medio de un péndulo se le da un golpe que lo desgarran en dos mitades. Se mide la energía que ha absorbido y la longitud de rotura.

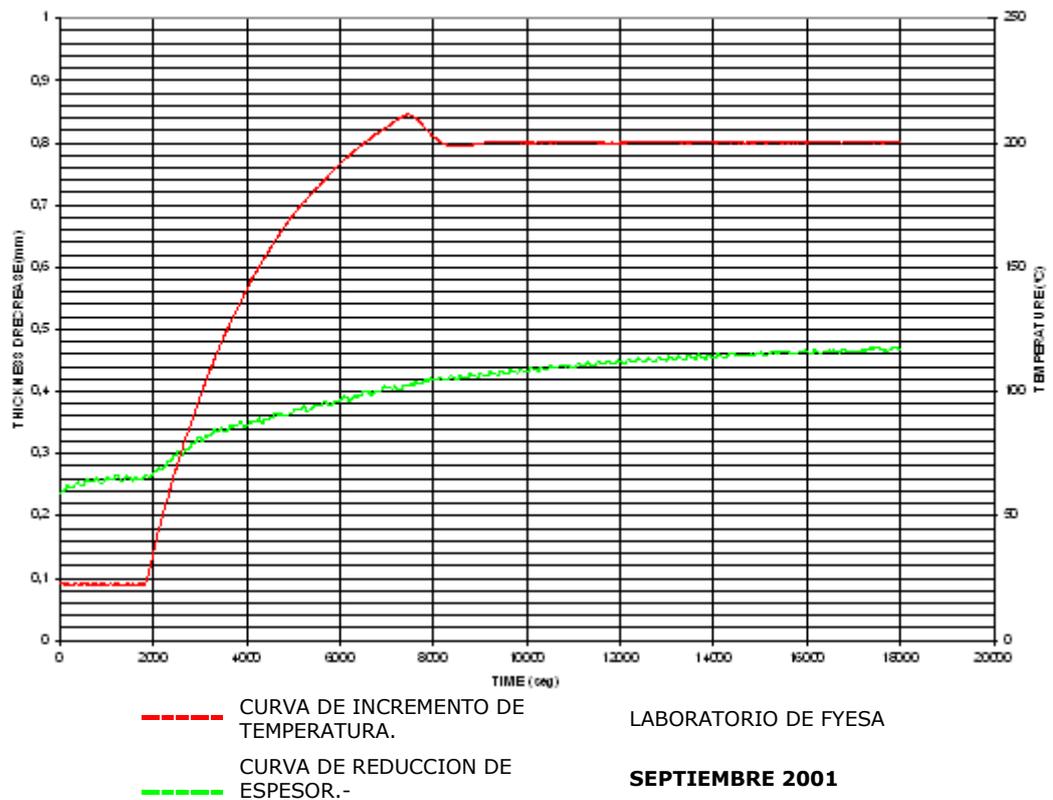
B.- ENSAYOS DE LARGA DURACION

B.1.- Ensayo de fluencia.

La fluencia provoca una deformación que depende del tiempo y resulta de la aplicación de un esfuerzo constante. Supongamos un material que se compone según el modelo siguiente:

- ENSAYO DE FLUENCIA CON TEMPERATURA

CSA 45 - 1.5 mm - 50 MPa - 200 °C



Si la carga aplicada es suficientemente pequeña, habrá riesgo de rotura hasta que transcurra un tiempo prácticamente infinito, en el cual se alcanzará el alargamiento de rotura, pues hacia él se tiende asintóticamente.

Si ha transcurrido un tiempo $t = t_s$, la probeta alcanza el punto C, de deformación ε_c , que suponemos que es la tolerable por fluencia, el esfuerzo σ que la ha provocado se toma como esfuerzo admisible. Si en ese instante cesa el esfuerzo, el material se recupera a lo largo de la pendiente máxima. Se puede hacer el siguiente esquema:

- Deformación elástica retardada: 2000 – 4000.
- Deformación viscosa: 4000 – 7000.
- Recuperación viscoelástica: 7000 – 8100.
- Deformación permanente: a partir de 8100 en adelante.

La ecuación que relaciona la deformación con el tiempo, para un esfuerzo dado σ_0 :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \frac{1}{G_0} + \sigma_0 \frac{1}{G_1} (1 - e^{-\frac{G_1 t}{\eta_1}}) + \sigma_0 \frac{t}{\eta_2}$$

G_0 = Módulo de tracción del resorte en serie.

G_1 = Módulo de tracción del resorte en paralelo.

η_1 = Coeficiente de rozamiento del amortiguador en paralelo.

H_2 = Coeficiente de rozamiento del amortiguador en serie.

σ_0 = Esfuerzo aplicado hasta el tiempo t_s .

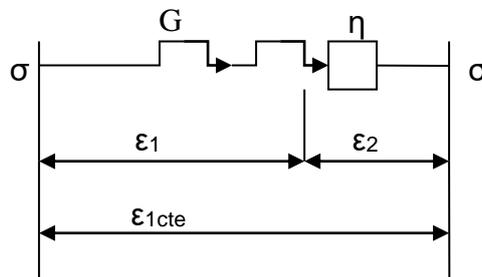
Características:

- En el instante de aplicación de la carga se produce de forma inmediata, la deformación elástica.
- La deformación viscoelástica se va generando de acuerdo con una ley exponencial, que se caracteriza por que transcurrido un tiempo $t = \eta_1/G_1$, que se conoce como tiempo de retardo ζ , la deformación viscoelástica vale $(1-1/e)$ veces su valor final σ_0/G_1 .
- La deformación viscosa aumenta constantemente desde el principio, de acuerdo con el factor σ_0 / η_2 .

B.2.- Ensayo de relajación viscoelástica.

La probeta se somete a un esfuerzo de tracción que le ocasiona una cierta deformación; para que esta deformación no varíe con el tiempo, se ha de disminuir la carga de manera adecuada para compensar la fatiga que el material experimenta con el tiempo y que lo haría fluir.

Se define como tiempo de relajación, el tiempo que ha de transcurrir para que el esfuerzo σ que soporta el material, descienda al valor σ_0 / e , es decir, quede reducido a la 1/2,7 parte de su valor inicial, por un fenómeno de decrecimiento exponencial. El modelo más sencillo que permite hacer un análisis del fenómeno de relajación viscoelástica, consta de un resorte y un amortiguador, dispuestos en serie, tal como se indica a continuación:



La ecuación del resorte es:

$$\epsilon_1 = \frac{\sigma}{G} \quad \text{Para que varíe } \epsilon \text{ ha de variar } \sigma.$$

$$d\epsilon_1 / dt = (1/G) \times (d\sigma / dt)$$

La ec. del amortiguador es:

$$d\epsilon_2 / dt = \sigma / \eta \quad \text{Para que varíe } \epsilon, \text{ no es necesario que lo haga } \sigma.$$

Como estos dispositivos están en serie, se han de cumplir las siguientes igualdades:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$$

$$d\varepsilon_1/dt + d\varepsilon_2/dt = d\varepsilon/dt$$

Al imponer la condición de que se mantenga constante la deformación, es decir, que $d\varepsilon/dt = 0$, se obtendrá:

$$(1/G) \times (d\sigma/dt) + \sigma/\eta = 0$$

$$-\int (G/\eta) dt = \int d\sigma/\sigma$$

$$-(G/\eta)t = \ln \sigma$$

Donde τ es el tiempo de relajación.

$$\sigma = \sigma_0 * e^{-(G/\eta)t} = \sigma_0 * e^{-(t/\tau)}$$

$$\tau = \eta/G$$

Valores pequeños para τ pequeños, indican que las cadenas del polímero son muy sensibles al fenómeno de fluencia, y exigen una rápida reducción del esfuerzo si se quiere que se mantengan en el estado de deformación dado.

B.3.- Ensayo de fatiga.

Se define como el comportamiento de los materiales plásticos bajo el efecto de esfuerzos de tipo cíclico, ya sean de contracción, compresión, flexión, etc, ...

Para un esfuerzo dado, la rotura aparece al cabo de un cierto número de ciclos, que depende de la frecuencia con que éstos se repiten. Como los esfuerzos que provocan la rotura son siempre inferiores a los que la producirían en un nuevo ensayo de corta duración a carga constante, se dice que la rotura tiene lugar por fatiga del material.

3.3 PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

3.3.1- PROPIEDADES MECÁNICAS:

A.- Dureza.

La dureza es una característica por la que un material se opone a ser rayado o a ser penetrado. Se suele medir por el valor del esfuerzo aplicado a una bola o un punzón, para imprimir una deformación dada en la superficie del material. En el caso de los plásticos, la medida de la dureza deriva de los métodos aplicados a los metales (Rockwell) o a los cauchos (Shore). Existen varias escalas que abarcan los distintos intervalos de dureza.

B.- Coeficiente de rozamiento.

Da una condición de la posibilidad de deslizamiento entre dos superficies en contacto. Depende del estado de la superficie, de la naturaleza del material y de la velocidad de deslizamiento.

C.- Presión x Volumen.

Es una medida indicativa de la posibilidad de utilizar un material en unas condiciones dadas de presión de contacto y velocidad de deslizamiento frente a otro. Cada material tiene un **P x V** límite, que señala la energía mecánica máxima que es capaz de disipar en forma de calor por unidad de superficie de rozamiento y tiempo, sin que sufra deterioro. Se determina multiplicando la presión de contacto por la velocidad de deslizamiento.

D.- Desgaste.

Lo podemos definir como el resultado del desplazamiento de partículas sólidas de las superficies que rozan. Si una de las superficies es más dura y rugosa, cabe considerarse como abrasión.

En cualquier caso, se mide por la pérdida de peso de la probeta en unas condiciones de rozamiento dadas.

E.- Adherencia.

Indica la posibilidad de reacción o interacción de un material en contacto con otro (aspecto químico), por efecto de rozamiento (aspecto mecánico), o por acción electrostática (aspecto eléctrico).

F.- Deformabilidad.

Es la aptitud de un material para experimentar elevadas deformaciones reversibles bajo tensión, sin sufrir deterioro. El índice de deformabilidad se define como:

$$D = (\sigma_L / G) \left[(1 - \mu^2) / (1 - \mu + \mu^2)^{1/2} \right]$$

σ_L = Esfuerzo límite de utilización en el dominio elástico.

G = Módulo de elasticidad longitudinal.

μ = Coeficiente de Poisson.

En aplicaciones mecánicas de los plásticos resultan apropiados altos valores de σ_L y D.

3.3.2- PROPIEDADES TÉRMICAS:

Se entiende por propiedades térmicas, aquellas que miden algún efecto de la temperatura sobre el material.

A.- Calor específico

Suponiendo que dos plásticos tengan los mismos puntos de fusión, y similares calores latentes de fusión, aquel que tenga un calor específico más alto, exigirá mayor cantidad de calor para fundir; la evacuación de calor en el molde, si se trata de un termoplástico, dependerá también del calor específico.

B.- Tiempos de calentamiento y enfriamiento

Para un plástico, el tiempo de calentamiento o enfriamiento, es proporcional al término $\rho c / K$, y al cuadrado del espesor del objeto.

ρ = peso específico.

c = calor específico.

K = conductividad calorífica.

La potencia de calefacción de las máquinas de transformación y los circuitos de enfriamiento o calentamiento de los utillajes están condicionadas por estas magnitudes.

C.-Coeficiente de dilatación lineal.

En plásticos el coeficiente de dilatación lineal es de 5 a 10 veces superior al del acero. Lo que hace aconsejable disponer de juntas de dilatación en piezas de plástico con metales, cuando se trate de

piezas de gran tamaño sometidas a cambios sensibles de temperatura.

D.- Temperatura de deformación bajo carga.

Es la temperatura a partir de la cual pueden aparecer las primeras deformaciones en una pieza en tensión. Generalmente se determina midiendo la temperatura a la cual la probeta, en unas condiciones de carga constante, sufre una deformación acordada (penetración si se trata de aguja, flecha si se trata de flexión, etc,...).

En los plásticos para aplicaciones eléctricas, es conveniente que esta temperatura sea elevada, ya que pueden experimentar fuertes calentamientos. En los termoestables no tiene sentido hablar de la temperatura de deformación bajo carga, sino de punto de degradación térmica.

E.- Índice de fluidez.

Se define como el peso en gramos extruidos bajo una carga estándar, en un elastómero normalizado, a 190°C durante 10 min. Se define como la cantidad de material (medido en gramos) que fluye a través del orificio de un dado capilar en 10 minutos, manteniendo constantes presión y temperatura estándares.

El índice de fluidez consiste en tomar una cantidad de polímero a una temperatura conocida arriba de su T_g y obligarlo con la fuerza de gravedad y un peso dado a través de un orificio por un tiempo determinado, (según la norma que se utilice, e.g. ASTM).

La prueba no dura diez minutos, sino que puede durar un minuto o menos, pero de forma continua y luego se ajusta el valor a las unidades adecuadas.

La fluidez del polímero es función de:

- Presión utilizada (peso del émbolo).
- Diámetro del orificio.
- Viscosidad del material.

Este índice es de vital importancia para quienes hacen moldeado por inyección, extrusión, rotomoldeo u otro proceso que implique la conformación de una pieza de termoplástico.

F.- Combustibilidad de los plásticos.

Se suele determinar en función de la velocidad de propagación de la llama cuando se hace arder la probeta con un mechero Bunsen. Según el desarrollo de la combustión se establece una escala de 0 a 8 (velocidad de combustión nula y velocidad muy alta, respectivamente)

Un material es autoextinguible cuando separado del foco térmico, se apaga. Es incombustible cuando en contacto con el foco térmico no es capaz de arder.

Los agentes ignífugos se pueden clasificar en los siguientes grupos principalmente:

- A) Compuestos halogenados, que forman oxihaluros que actúan como gases protectores y evitan la oxidación de la parte hidrocarbonada.
- B) Alúmina hidratada, que desprende el agua de hidratación y absorbe así el calor de combustión.
- C) Óxido de ciertos metales, por ejemplo: óxido de antimonio, que desactivan los radicales libres de la combustión.

D) Cadenas poliméricas con una relación C/H elevada, por ejemplo: poliamidas aromáticas, puesto que el Carbono es menos inflamable que el Hidrógeno.

G.- Resistencia a la incandescencia.

Se mide por el efecto destructivo producido en una probeta por una fuente de calor definida, por ejemplo: 950°C durante 3 minutos (ensayo Schramm). El producto es la pérdida de peso por la longitud degradada expresa el efecto destructivo.

H.- Termogravimetría.

Es una técnica mediante la cual, una muestra se pesa continuamente a medida que, al mismo tiempo, se calienta a una velocidad controlada. La variación de peso frente a la temperatura da lugar a una curva, denominada termograma, que proporciona información acerca de la estabilidad térmica y composición de la muestra original, también la composición y la estabilidad de los compuestos intermedios y la composición del residuo. Cada material tiene su termograma correspondiente, lo cual permite su identificación.

Grado de conversión: $C = (W_0 - W) / W_0 = 1 - W / W_0$

Fracción residual: $1 - C = W / W_0$

W_0 = Peso inicial de la muestra.

W = Peso final.

I.- Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Está basado en la medida de los cambios térmicos que ocurren en una sustancia, ya sea por reacciones químicas, o por

transformaciones físicas. Se calienta una muestra, a la vez que un material de referencia, a una velocidad uniforme, y se representa en función de la temperatura, la diferencia de temperaturas entre las dos sustancias. La evolución térmica de la muestra hace que su temperatura se adelante o se atrase con respecto a la del material de referencia, que es inerte, y se obtienen unos diagramas que muestran unos picos positivos o negativos, escalones, etc, ...

Según los tipos de transformaciones endotérmicas o exotérmicas del proceso, se pueden detectar fenómenos tales como:

- Transición vítrea.
- Cristalización fría.
- Transición cristal – cristal.
- Cristalización por enfriamiento del polímero fundido.
- Desorientación cristalina y fusión.
- Reacciones de polimerización, o que producen cambios energéticos (rotura de enlaces, degradación térmica, etc, ...

J.- Calorimetría Diferencial (DSC).

El análisis calorimétrico diferencial o DSC (Diferencial Scanning Calorimetry), es una técnica basada en la determinación del flujo diferencial necesario para mantener, una muestra de un material y una que sirve de referencia inerte, a la misma temperatura. Esto se denomina principio de balance nulo de temperatura.

Se programa la velocidad de calentamiento o enfriamiento, y las temperaturas de la muestra y de referencia se mantienen al mismo nivel, variando la energía suministrada. Se representa la variación de energía frente a la temperatura.

K.- Memoria Plástica.

Un material termoplástico que ha sido deformado en caliente (por encima de T_g pero por debajo de T_f) y enfriado para mantener la conformación impartida, tiende a perder esta forma y volver a la inicial si se le calienta de nuevo.

Esto se debe a que en la deformación, las cadenas de polímero se ven obligadas a salir de sus conformaciones de equilibrio; al enfriar, no pueden obtener movimiento y se quedan en tensión. Un calentamiento posterior da la movilidad que necesitan las cadenas para desplazarse a sus posiciones primitivas. A este fenómeno se le denomina “memoria” plástica.

Así para asegurar una buena estabilidad dimensional frente al calor, es conveniente conformar las piezas de plástico a una temperatura bastante por encima de la de servicio, pero sin llegar al punto de fusión.

3.3.3- PROPIEDADES ELÉCTRICAS:

A.- Resistividad de Volumen (ASTM D 257).

Es la resistividad óhmica de la masa dieléctrica de material medida como si este fuera conductor.

Se define como la resistencia entre las caras opuestas de un cubo de 1 cm de lado. Este valor depende de la temperatura, frecuencia, y voltaje, y variará con el material.

B.- Resistividad Superficial (ASTM D 257).

Se define como la resistencia entre dos electrodos sobre la superficie de un material aislante.

Se puede medir solamente en materiales que tengan una elevada resistividad de volumen. Las unidades son ohmios/cm². Su valor depende de la temperatura, frecuencia, y voltaje, pero está muy afectado por la humedad y los ciclos de acondicionamiento del aire aplicado, todo lo cual debe indicarse junto con el valor.

C.- Resistencia de aislamiento.

Es una combinación de la resistencia de volumen y la superficial.

D.- Huella conductora.

Es la formación de un camino conductor, como consecuencia de haberse carbonizado, sobre la superficie de un aislante, por la

reacción de dos electrodos mantenidos a una cierta diferencia de potencial.

E.- Resistencia al arco (ASTM D 495).

Se evalúa por el tiempo que en segundos en que un arco puede actuar sobre la superficie de un material sin que la vuelva conductora. La corriente que provoca el arco es de baja intensidad y alto voltaje. El fallo puede darse por carbonización, calentamiento, y otras causas, y depende de la temperatura, frecuencia, y acondicionamiento, lo cual, así como el tipo de fallo, debe especificarse.

F.- Constante dieléctrica (ASTM D 150).

Se define como la relación entre la capacidad de un condensador con un determinado dieléctrico, y la capacidad del mismo condensador con el aire como dieléctrico. Su valor depende de la frecuencia y de la temperatura, y varía con el grado de humedad, lo cual debe ser especificado.

G.- Factor de disipación (ASTM D 150).

Es la relación entre la potencia real (en fase) y la potencia reactiva (con 90° de desfase), y está relacionada con el factor de potencia (coeficiente entre la potencia real y el producto voltios-amperios) designado mediante la siguiente expresión:

$$\text{Factor de disipación} = \frac{\text{Factor de potencia}}{\left[1 - (\text{Factor de potencia})^2\right]^{1/2}}$$

El factor de disipación ($\text{tg } \delta$) es una medida de la conversión de la potencia real, que se manifiesta en forma de calor. El modo de

calentamiento puede ser por flujo electrónico o iónico y por rotación de los dipolos. Depende de la frecuencia, temperatura, acondicionamiento y potencial.

H.- Pérdida de potencia.

La pérdida de potencia en el dieléctrico viene dada por la siguiente expresión:

$$P = \frac{E}{e} \cdot \frac{V \cdot f \cdot K \cdot \text{tg} \delta}{1,8 \cdot 10^2}$$

E = Tensión.

e = espesor del dieléctrico.

V = Volumen del dieléctrico.

S = Superficie del dieléctrico.

f = Frecuencia.

K = Cte. Dieléctrica.

Tg = Factor de disipación.

Así pues, un plástico aún estando sometido a un campo intenso y de altas frecuencias (factores externos), no se calentará mucho si adquiere en esas circunstancias bajos valores de K y de tg δ .

3.3.3- PROPIEDADES OPTICAS:

A.- Transparencia.

Un plástico será transparente cuando no disipe la luz que lo atraviesa y tampoco la absorba.

Para que exista la transparencia, el índice de refracción en el plástico ha de ser constante en la dirección que va desde el objeto al ojo humano. Un plástico cristalino no será transparente debido a que las interfases entre las regiones de distinta densidad y, por lo tanto, de diferente índice de refracción, dispersarán los rayos de luz. No obstante, si las zonas cristalinas son más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente, no se producirán interferencias y el polímero será transparente. Un plástico con zonas cristalinas de mayor tamaño que la longitud de onda de luz, la dispersarán si las densidades de las zonas cristalinas son distintas de las zonas amorfas, pues esto implica que los índices de refracción serán diferentes.

Será transparente cuando la zona amorfa y la cristalina tengan la misma densidad. La transparencia se define como la fracción de la luz que incide en el sentido normal a la superficie, y se transmite con una desviación inferior a $0,1^\circ$ de la dirección del haz primario.

La transmitancia es la relación entre la intensidad de la luz transmitida y la incidente. Un material que no transmite luz, pero la refleja, es opaco, y se caracteriza por su reflectancia o relación entre la luz reflejada y la incidente.

Si se refleja una parte y se transmite otra, se llama translúcido.

Por otro lado, la turbidez u opalescencia, es la fracción de luz transmitida que se desvía más de $2,5^\circ$ C de la dirección del haz primario.

3.3.4- PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS:

A.- Parámetro de solubilidad.

Se toman dos líquidos y se ponen cuidadosamente en contacto. Las moléculas del primero desarrollan entre sí fuerzas de atracción (cohesión). Lo mismo ocurre con las moléculas del segundo. Ahora bien, entre las moléculas de ambos líquidos pueden actuar asimismo fuerzas recíprocas de atracción (fuerzas de adhesión).

En principio se admiten dos casos:

- A) Las fuerzas de atracción de las diversas moléculas (poder de adhesión) son mayores que las de cohesión que imperan dentro de cada líquido. En este caso pasarán moléculas de un líquido a otro y se disolverán.
- B) Las fuerzas de cohesión de cualquiera de los dos líquidos son mayores que el poder adhesivo de uno sobre el otro líquido.

Entonces, como en el caso del aceite y agua, no pasarán moléculas del primero al segundo, sino que se formará una superficie limitante manifiesta. El primer líquido está encerrado en su propia capa que está en tensión (superficial), mientras que el segundo líquido hace lo mismo con su propia superficie; de modo que ambas superficies se rehuyen, y en cada capa fronteriza se produce a su vez una tensión (interfacial). Así pues, si la atracción entre las moléculas de distinta

especie (polímero y disolvente) es intermedia entre las de la misma especie (polímero-polímero y disolvente- disolvente) y no hay interacción específica entre ambas, se obtendrá:

$$F_{PP} < F_{PD} < F_{DD}$$

Si, además, se cumple que $F_{PP} = F_{DD}$, entonces, $F_{PP} = F_{PD} = F_{DD}$, habrá solubilidad. La densidad de energía cohesiva (E cohesiva por unidad de volumen molar) mide la atracción intermolecular de una sustancia, y se expresa por:

$$D = \left[\frac{\Delta H - RT}{M/d} \right]^{1/2}$$

ΔH = Calor latente de vaporización.

T = Temperatura de vaporización.

M = Peso molecular.

d = Densidad.

El parámetro de solubilidad δ , es la raíz cuadrada del valor anterior.

$$\delta = D^{1/2} = \left[\frac{\Delta H - RT}{M/d} \right]^{1/2}$$

Un polímero se disolverá en un disolvente cuando los parámetro de solubilidad de ambos se diferencien en menos de una unidad, y además, el polímero no ha de encontrarse en estado cristalino (si esto sucediera, habría que fundirlo previamente).

Esto no es un factor limitante cuando hay interacción específica entre polímero y disolvente; en efecto, si hay interacción específica, F_{PD} será mayor que F_{PP} y que F_{DD} , y habrá solubilidad a causa de un

mecanismo de interacción entre los grupos funcionales del polímero y disolvente, respectivamente.

B.-Parámetro de permeabilidad.

La permeabilidad P, de un polímero se define por el producto de la solubilidad S, y la difusión D.

$$P = S \times D$$

$$S = f \text{ (parámetro de solubilidad)}$$

$$D = f \text{ (estructura o grado de compactación)}$$

4. RESINAS ACRÍLICAS

4.- RESINAS ACRÍLICAS

El término "Resinas Acrílicas" está asociado a los materiales obtenidos a partir de la polimerización por reacción de adición de diferentes monómeros. Estos monómeros son básicamente ésteres de los ácidos acrílico y metil acrílico (metacrílico) con diferentes alcoholes.

La familia de las Resinas Acrílicas está formada por una amplia gama de productos que se diferencian entre sí por cuatro características básicas que de hecho determinan diferentes criterios de clasificación.

4.1.- COMPOSICIÓN MONOMÉRICA.

A) Monómeros duros y blandos:

Según las características de rigidez, dureza y elasticidad, que le confieren a la película del recubrimiento una vez curada.

- Los monómeros duros son materiales cuyo T_g es superior a los 70 °C. Su estructura se caracteriza por la presencia de grupos voluminosos que impiden su movilidad (arilo, metilo) y cadenas alifáticas cortas. Son considerados monómeros duros el metacrilato de metilo, ácido metacrílico, estireno, etc,...

- Monómeros blandos por el contrario presentan estructuras móviles y plásticas. El componente alcohol del éster acrílico ó metacrílico es de cadena larga y generalmente lineal, los acrilatos de etilo, propilo, butilo, hexilo, dodecilo, etc.

B) Monómeros funcionales y no funcionales.

Algunos de los monómeros utilizados en la formulación de resinas acrílicas presentan grupos funcionales que serán utilizados en reacciones de curado con otras resinas. Los más utilizados son:

Carboxílicos - Hidroxilados - Amido - Amino - Epoxi

La posibilidad de formular polímeros acrílicos capaces de reaccionar con otras resinas, a través de los grupos reactivos que poseen, genera otra clasificación basada en su reactividad y las propiedades del recubrimiento una vez curado:

- Resinas acrílicas no reactivas ó termoplásticas ó "lacas" y su contraparte

- Resinas acrílicas reactivas ó termoestables

4.2.- TIPO DE PROCESO.

Los monómeros acrílicos pueden ser polimerizados en distintas condiciones y cada tipo de proceso determina que clase de polímero se obtiene.

A.- Polimerización en solución.

La concentración porcentual de mezcla de monómeros a solventes suele oscilar entre el 30 y el 75 %. Los solventes varían ampliamente desde mezclas de alifáticos y aromáticos,

aromáticos y ésteres o cetonas y ésteres.

B.- Polimerización en Masa.

En estos procesos no se utilizan solventes sino que el monómero no reaccionado actúa como solvente del polímero. Los polímeros procesados en masa se descargan en estado líquido (fundidos) y son posteriormente transformados en polvos, escamas ó perlas.

C.- Polimerización en emulsión.

Los procesos en emulsión facilitan la obtención de polímeros de muy alto peso molecular a través de procesos que permiten un control muy eficiente de los parámetros de polimerización y temperatura.

D.- Polimerización en suspensión.

Al igual que en emulsión, la polimerización se lleva a cabo en fase heterogénea respecto del medio de reacción que puede ser agua ó solvente orgánico.

4.3.- INICIADORES EMPLEADOS, DESCOMPOSICIÓN.

- Iniciadores solubles en el medio orgánico de descomposición térmica.
- Iniciadores que se descomponen por acción de radiaciones como luz UV, haz de electrones de alta energía, radiación gama, RF, etc.

Polimerización del PMMA

- A) En bloque, para manufactura de planchas, barras y tubos. Al polimerizar contrae alrededor del 20%, por lo que primero se prepolimeriza y luego se vierte el siruposo en el molde, y se cura a una temperatura inferior a 100°C. Posteriormente se estabiliza el polímero a 140°C. En la fabricación de las varillas, se introduce el siruposo en tubos que se van sumergiendo en un baño para que se cure, y al contraer, deje caer la parte superior. Los tubos se fabrican como en el moldeo rotacional, pero con un molde tubular con un solo eje de giro.
- B) En suspensión, se consigue pesos moleculares menores sin necesidad de masticar el obtenido por polimerización en bloque.

Estructura y propiedades

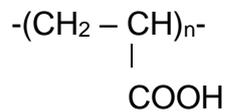
El polímero comercial suele ser 54% sindiotáctico, 37% atáctico, 9% isotáctico. Es amorfo. Transparente. Los sustituyentes del C_{α} reducen la flexibilidad de la cadena.

$T_g = 104^{\circ}\text{C}$. Es duro y transparente, por lo que puede sustituir al vidrio. Al ser polar, no es muy adecuado como aislante eléctrico. Como los dipolos están en la cadena lateral, la constante dieléctrica y el factor de potencia podrán ser altos aún por debajo de T_g , en que está inmóvil el esqueleto. Por debajo de 20°C, las cadenas laterales se inmovilizan y disminuye la constante dieléctrica y el factor de pérdidas.

El parámetro de solubilidad es $\delta = 18,8$ (MJ/m³)^{0,5}; es soluble en acetato de etilo ($\delta = 18,6$), dicloruro de etileno ($\delta = 20$), tricloroetileno ($\delta = 19$), cloroformo ($\delta = 19$), tolueno ($\delta = 20$),

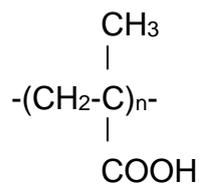
Tiene la excelente resistencia al envejecimiento. Mejor resistencia al impacto que el vidrio. Absorbe poca luz; si incide normal, se refleja un 4% y se transmite aproximadamente un 92%. El índice de refracción es 1,49.

A) Poliácido acrílico.



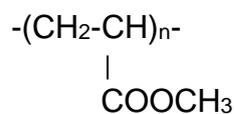
Es soluble en agua e insoluble en su monómero. Por calentamiento no se transforma en termoplástico. Sus sales sódica y amónica se emplean como espesantes de emulsión.

B) Poliácido metacrílico.



Tiene propiedades similares al poliácido acrílico.

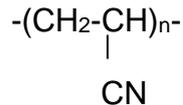
C) Poliacrilato de metilo.



Tiene aspecto gomoso. Interés en recubrimientos de superficie.

No se usa como material moldeable.

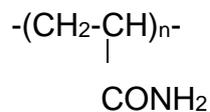
D) Poliacrilo nitrilo.



Es solo ligeramente termoplástico, incluso cuando se calienta a 200 – 300°C. Los productos sin plastificar son muy difíciles de moldear. No se utiliza como plástico.

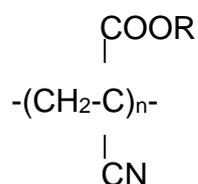
Existen importantes termoplásticos que contienen acrílico nitrilo: los polímeros ABS, los copolímeros de acrílico nitrilo – cloruro de vinilideno, cauchos nitrílicos (copolímeros de butadieno y acrílico nitrilo) y los copolímeros cloruro de vinilo – acrílico nitrilo, capaces de formar fibras. Su principal aplicación es en la fabricación de fibras (Orlón, Acrilán, Courtelle)

E) Poliacrilamida.



Es soluble en agua. Se utiliza como espesante y floculante.

F) Cianoacrilatos.



Son adhesivos líquidos, transparente, incoloros, no tóxicos, mono componentes, de viscosidad que varía desde la siruposa a la del agua. Reaccionan a temperatura ambiente mediante la acción iniciadora de trazas de humedad presentes normalmente en la superficie de cualquier objeto.

G) Composiciones anaeróbicas de dimetacrilatos.

Se suministran con un peróxido como iniciador y una amina como endurecedor (como en el caso de las resinas epoxídicas o poliésteres) en botellas de polietileno permeables al oxígeno, que inhibe la polimerización. Cuando se colocan entre substratos que excluyan el oxígeno polimerizan obteniéndose productos entrecruzados.

4.5.-ADICIÓN DE CARGAS

Las cargas que se añaden a los adhesivos de resinas acrílicas son casi exclusivamente inorgánicas. La lista es larga e incluye especialmente óxidos y silicatos. Se añaden cargas por una gran variedad de razones: alteran el estado físico de los adhesivos no curados haciéndolos más gruesos, creando en algunos casos tixotropía parcial.

El efecto sobre el adhesivo curado es con frecuencia aumentar la resistencia a la cizalladura. Por otra parte, si se añade carga a un adhesivo quebradizo, se consigue aumentar la resistencia a la flexión y en algunos casos, resistencia al pelado.

4.6.-AGITACION EN TURBOAGITADORES Y PLANETARIAS

Para la fabricación de masillas base acrílica con cargas es necesario usar planetarias o turboagitadores de disco de alta velocidad.

A.-TURBOAGITADORES:

Generalmente constan de un eje central giratorio, en cuyo extremo existe una pala dentada que gira a alta velocidad.

Para utilizar un turboagitador de forma óptima se deberán utilizar los distintos tamaños de palas dentadas para conseguir una dispersión óptima.

En la proximidad inmediata a la corona dentada y superficie del disco rotativo que gira con elevado número de revoluciones, actúan las fuerzas de cizalla más elevadas, de modo que los aglomerados de áridos son divididos también por un efecto de choque mutuo (fricción interna). De este modo, la composición de la molienda circula por zonas de elevada presión, que de inmediato están expuestas a una depresión, de modo que se forman las llamadas burbujas de cavitación (cavidades huecas), en las cuales cae la composición de la molienda. Debido a este rápido cambio de presión se produce una intensa humectación, indispensable para una dispersión perfecta.

Los parámetros que se deben tener en cuenta para que la dispersión sea perfecta son:

- i. El diámetro “d” del disco agitador debe ser aproximadamente de la mitad a un tercio del diámetro del recipiente “D”.
- ii. La distancia entre el disco agitador y el fondo del recipiente debe ser por lo menos $1/2 d$, para que también por debajo del disco agitador pueda tener efecto una fuerte caída de las fuerzas de cizalladura.
- iii. La altura de llenado debe estar comprendida entre “1d” y “2d”.

Un parámetro también importante es la velocidad periférica del disco agitador. El número de revoluciones por minuto del disco agitador debe ser elegido en función de su diámetro de modo que alcance una determinada velocidad periférica mínima.

Es evidente que al disminuir el diámetro del disco agitador se necesita un mayor número de revoluciones para alcanzar una determinada velocidad periférica. Especialmente en el caso de turboagitadores de laboratorio con pequeños discos agitadores se subestima muchas veces el número de revoluciones necesario. Por eso como ayuda práctica, en la figura siguiente vienen representadas gráficamente las relaciones de interdependencia, que pueden ser calculadas con la siguiente fórmula:

$$v = \pi * d * n / 6000$$

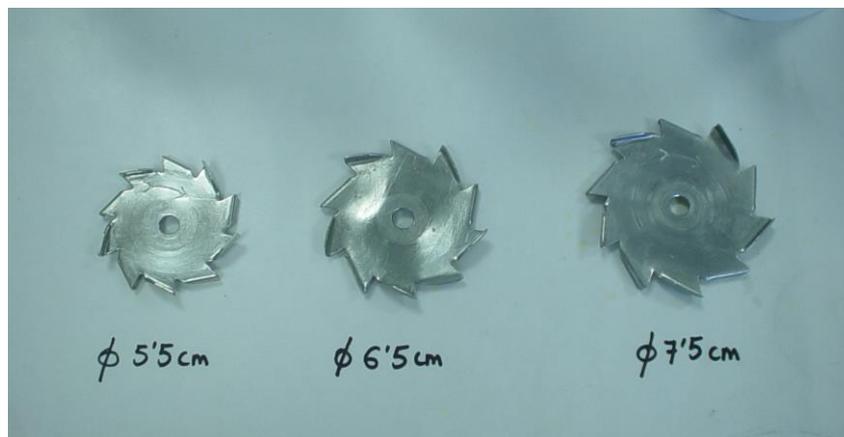
v = Velocidad periférica.

π = 3,1415...

d = Diámetro del disco agitador (cm).

n = Número de revoluciones por minuto del disco agitador.

A continuación se muestra un detalle de las palas del turboagitador que se utilizarán para realizar las muestras, con sus correspondientes diámetros.



En el caso de la producción de los productos a gran escala, se utilizan turboagitadores como el que se muestra a continuación:



En este caso, es muy importante controlar todos los parámetros lo mejor posible, ya que cualquier error que en el laboratorio puede ser insignificante, en producción puede ocasionar que el producto caduque antes de tiempo o incluso que las características finales varíen. Uno de los parámetros imprescindibles a controlar es la temperatura, ya que en agitación, debido al roce continuo de las partículas con la pala agitadora, la temperatura asciende rápidamente.

Además de los parámetros geométricos y de la velocidad periférica, también el flujo correcto de la composición de molienda en el turboagitador constituye una condición esencial para una dispersión completa en un tiempo lo más corto posible.

Para conseguir una buena base de molienda se deben incorporar los productos por un orden determinado, tanto para la parte A como para la parte B. En el caso de la parte A se introduce aproximadamente un 25% de la cantidad total de resina y a continuación se añaden poco a poco las cargas; de esta forma se obtiene una mezcla viscosa, en la cual, la resina envuelve

perfectamente las partículas de carga y asegura que no se depositen con el tiempo. Por último se añaden los diluyentes y el resto de resina. En la parte B ocurre lo mismo, en primer lugar se introducen los productos más viscosos y sobre éstos se añaden las cargas. Poco a poco se van introduciendo el resto de productos, dejando los más líquidos para el final.

La composición de molienda se centrifuga tangencialmente hacia fuera y debe subdividirse en la pared del recipiente en dos direcciones, para retornar al disco agitador. Una parte de la composición de molienda fluye cerca del fondo del recipiente y la otra asciende a lo largo de la pared para luego bajar hasta el disco agitador. De este modo se forma, en el caso ideal, un cono de aspiración que llega hasta la superficie del disco, de modo que hasta un tercio del disco agitador llega a estar visible. Simultáneamente, en la superficie de la base de molienda se forma un reborde que rota lentamente en el mismo sentido que el disco agitador.

Este estado de fluidez ideal, que se denomina “efecto doughnut”, es indispensable para un proceso de dispersión óptimo en el turboagitador, debido a que solamente de este modo toda la composición de molienda es alcanzada e impulsada.

En todos los casos resulta importante la viscosidad de la composición de molienda: si ésta es demasiado elevada, se imposibilita el flujo, la composición de molienda se detiene y el disco agitador gira sin arrastrarla. Si la viscosidad es demasiado baja, tampoco puede formarse el “efecto doughnut” ya que la composición de molienda salpica y gotea, resultando una dispersión no óptima.

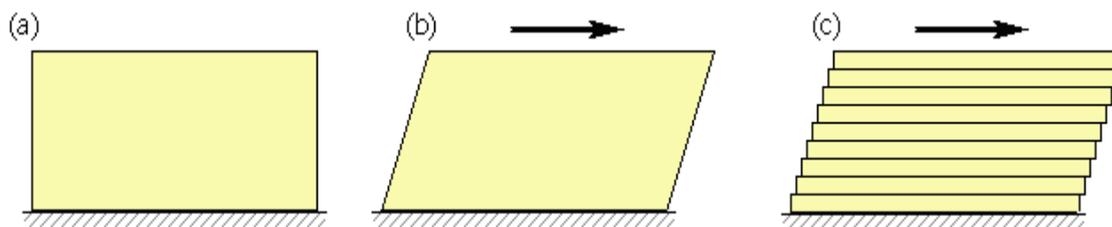
B.-BATIDORAS PLANETARIAS

Las batidoras planetarias tienen una estructura parecida a la de los turboagitadores. La única diferencia radica en el tipo de eje agitador. En este caso no consta de una única cuchilla, sino que el eje se subdivide en varias ramificaciones que vuelven a unirse en la parte inferior, con lo que se consigue que la masilla se bata también en el interior de las ramificaciones.

4.7 PARÁMETROS A CONTROLAR.

4.7.1 VISCOSIDAD

Imaginemos un bloque sólido (no fluido) sometido a una fuerza tangencial; en este caso, el material sólido opone una resistencia a la fuerza aplicada, pero se deforma, tanto más cuanto menor sea su resistencia. Si imaginamos que el bloque está formado por delgadas capas, unas sobre otras, el resultado de la deformación es el desplazamiento relativo de unas capas respecto de las adyacentes, tal como muestra la figura.



En los líquidos, el pequeño rozamiento existente entre capas adyacentes se denomina viscosidad. Cabe señalar que la viscosidad sólo se manifiesta en fluidos en movimiento, ya que cuando el fluido está en reposo adopta una forma tal en la que no actúan las fuerzas tangenciales que no puede resistir. Es por ello por lo que llenado un recipiente con un líquido, la superficie del mismo permanece plana, es decir, perpendicular a la única fuerza que actúa en ese momento, la gravedad, sin existir por tanto componente tangencial alguna.

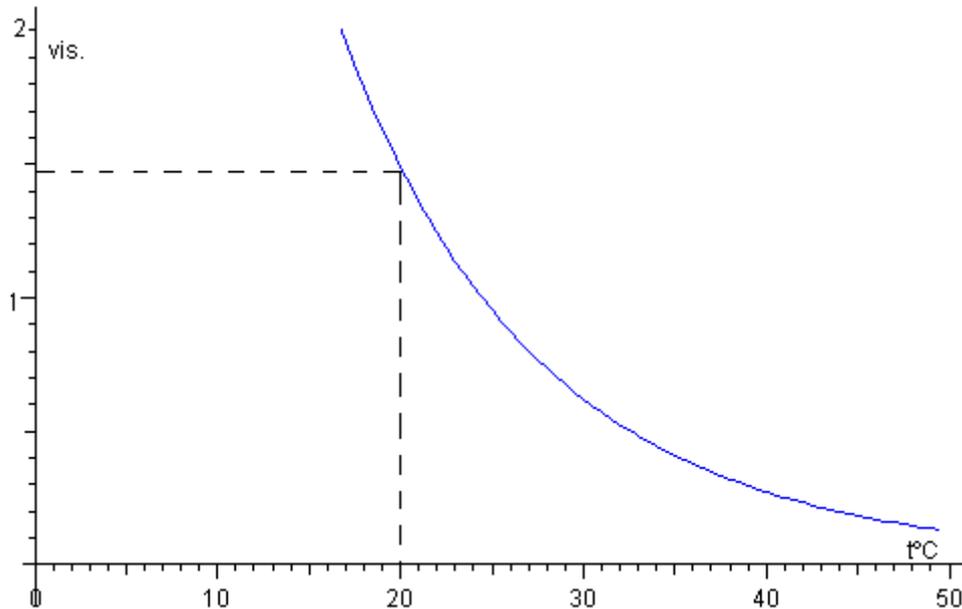
Si la viscosidad fuera muy grande, el rozamiento entre capas adyacentes lo sería también, lo que significa que éstas no podrían moverse unas respecto de otras o lo harían muy poco, es decir, estaríamos ante un sólido.

La viscosidad varía con la temperatura, de forma que disminuye muy rápidamente a medida que se incrementa la ésta. La relación entre las dos magnitudes viene dada por la siguiente fórmula:

$$\eta = a \cdot \exp(b/T)$$

dónde T es la temperatura en kelvin, y a y b son dos parámetros que dependen del tipo de líquido.

La figura muestra la representación gráfica de esta función, en el eje horizontal la temperatura se expresa en grados Celsius.



4.7.2 TACK

Se dice que una superficie tiene “tack” cuando todavía no ha perdido su pegajosidad. Ésta se observa presionando ligeramente la superficie con los dedos pulgar e índice. Si se requiere una fuerza para efectuar la separación entre ambas superficies es porque tiene tack. Por lo general cuanto más acelerada se encuentre el sistema epoxi, más rápido perderá el tack.

Éste también varía con la temperatura a la que se encuentre sometido la epoxi, ya que a mayor temperatura menor será el tiempo de tack. Normalmente se realiza el curado a una temperatura de 45°C con la piedra precalentada, o a temperatura ambiente.

4.7.3 DUREZA

Por medio de este método obtenemos características mecánicas importantes de forma rápida y no destructiva.

Una definición de dureza es: "La mayor o menor resistencia que un cuerpo opone a ser rayado o penetrado por otro".

Existen varios tipos de ensayos de dureza:

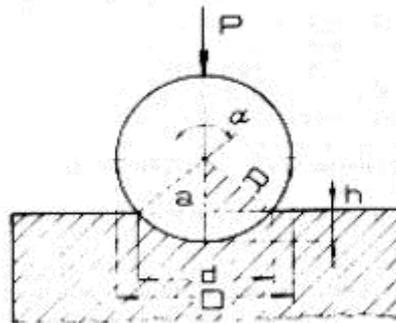
➤ **ENSAYO DE PENETRACIÓN:**

Define la dureza como la resistencia a la penetración o resistencia a la deformación plástica que opone un material a ser presionado por un penetrador determinado y bajo la acción de cargas preestablecidas.

• **DUREZA BRINELL.**

Consiste en comprimir sobre la superficie del material a ensayar una bolilla de acero muy duro durante un cierto tiempo (t) produciendo una impresión con forma a casquete esférico.

Resulta de dividir la carga aplicada por la superficie dada del casquete.



➤ **PENETRADORES:**

Bolilla de acero diámetro 15; 5; 2,5; 2; 1 *mm*.

de acero hasta 450HB, de carburos (tungsteno) hasta 630 Hb

*El tiempo de aplicación Aceros =>15 seg. , en metales blandos =>30seg.

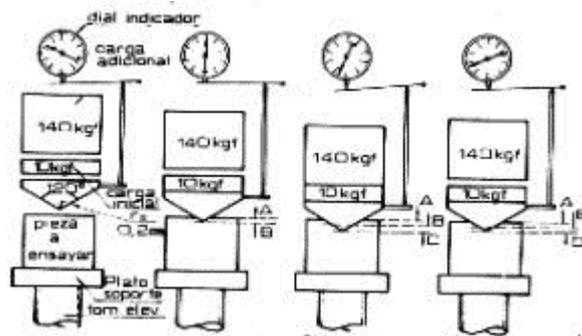
(no debe producirse efectos dinámicos)

*Cargas empleadas: 3000kgf - 1500kgf - 500kgf

- **DUREZA ROCKWELL**

Se calcula la dureza en base a la profundidad de penetración y la carga total no se aplica en forma continua. Hay una carga inicial y otra adicional (varia según las condiciones de ensayo).

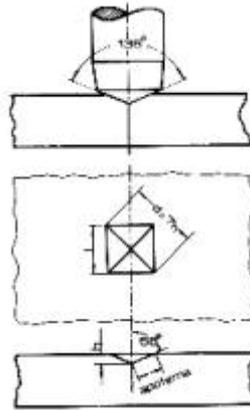
El valor se obtiene en directa del dial del indicador. La dureza esta dada por el incremento de penetración debido a la acción de la carga adicional y una vez suprimida ésta



La carga inicial es de 10 kgf y las adicionales son de 50, 90 y 140 Kgf y los penetradores utilizados son: bolilla de 1/16", 1/8", 1/4" y 1/2" o cono de diamante. Las escalas más usadas son HRC (con cono de diamante y carga de 150Kgf) y HRB (con bolilla de 1/16" y carga de 100 kgf).

- **DUREZA VICKERS**

Es semejante a la de Brinell o sea su valor depende de la carga aplicada y de la superficie de la impronta o huella. Las cargas varían de 1 a 120 kgf y el penetrador es una punta de diamante con forma piramidal.



4.7.4 AMARILLEO

En algunos casos la resina acrílica pueden utilizarse en superficies que posteriormente pueden quedar expuestas a la luz solar. Debido a los acelerantes que incorporan, puede producirse un ligero amarilleo de la acrílica.

Para conocer el grado de amarilleo, se pasa la resina, una vez curada, por la lámpara ultravioleta durante 15 segundos a 90 vatios. El resultado obtenido se contrasta con unas muestras patrón.

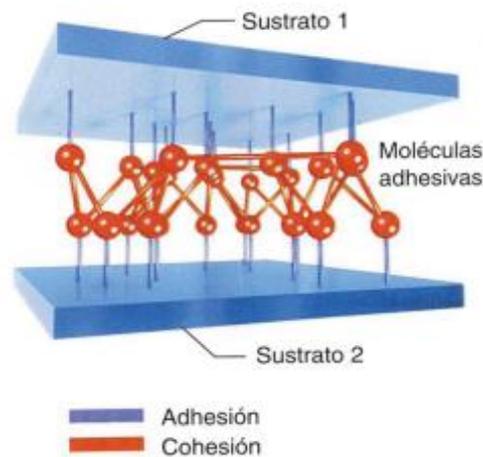
4.7.5 ADHESIÓN

Un adhesivo es un material que permite la unión entre dos superficies o sustratos en el que actúan dos fuerzas esenciales, la adhesión y la cohesión: la adhesión es la fuerza de unión que se produce entre el adhesivo y el sustrato y la cohesión es la resistencia ejercida en el interior del adhesivo.

La máxima adhesión se consigue cuando adhesivo está en contacto íntimo con las zonas a unir.

Este es el motivo por el que el adhesivo debe penetrar totalmente en la rugosidad superficial y mojar toda la superficie. La resistencia de la fuerza adhesiva depende del grado de mojado (contacto intermolecular) y de la capacidad adhesiva de la superficie.

La cohesión es la fuerza entre las moléculas dentro del propio adhesivo, manteniendo el material unido. Estas fuerzas incluyen los enlaces interatómicos fuertes de las cadenas poliméricas y los enlaces intermoleculares débiles (fuerzas de Van der Waals) de atracción entre distintas cadenas. La cohesión del adhesivo será por tanto la máxima resistencia esperable en una unión adhesiva.



Existen una gran cantidad de adhesivos de diferentes naturalezas y origen. Eso hace que la clasificación de los mismos se haya realizado de muy diversas maneras, pero la más simple es la que los divide en dos grandes grupos:

Adhesivos reactivos: el curado se realiza después de su aplicación, como en el caso de las epoxi, siliconas, cianoacrilatos, anaeróbicos, poliuretanos, etc.

Adhesivos no reactivos: prepolimerizados antes de su aplicación como las colas y adhesivos de contacto, PVC, colas blancas, cintas adhesivas, etc.

Otra clasificación puede realizarse en función de la naturaleza del material del que están fabricados:

Adhesivos termoplásticos: como indica su nombre se ablandan hasta fundir con al temperatura, por lo que tienen poca resistencia al calor y a la fluencia, lo que puede ser una ventaja en aplicaciones de sellado. Tienen resistencia al despegue entre buena y moderada.

Adhesivos elastómeros: vulcanizados o con enlaces cruzados, dan mejores valores para la resiliencia, presentan menos fluencia y tienen una resistencia al calor superior a los termoplásticos; por otro lado, son superiores a todos los restantes en resistencia a la flexión.

Adhesivos termoestables: están formados por polímeros que experimentan por curado una transformación.

DISEÑO Y EVALUACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS

Los tecnólogos de la adhesión diseñan normalmente las formulaciones adhesivas para lograr que las fuerzas adhesivas sean siempre superiores a las cohesivas. De este modo, conociendo las propiedades mecánicas del adhesivo se puede evaluar y, por tanto predecir, el comportamiento mecánico de una unión adhesiva. Según este enfoque, las propiedades mecánicas de la unión pueden estudiarse en base a las propiedades mecánicas del adhesivo que la constituye.

En la práctica, esto quiere decir que la naturaleza y la magnitud de las tensiones que se esperan durante el servicio del ensamblaje deben conocerse antes de decidir el tipo de adhesivo que se debe emplear. Los esfuerzos mecánicos actúan sobre los conjuntos ensamblados como esfuerzos de tracción, de compresión, de flexión, de torsión y de cortadura, provocando así las tensiones.

Aún así, las tensiones no aparecen únicamente como consecuencia directa de transmitir fuerzas o energías, sino que también se pueden dar por la aparición de fenómenos secundarios que acompañan a los cambios de

temperatura. Esquemáticamente, podemos hablar de los siguientes tipos de sollicitaciones sobre las uniones adhesivas:

- Esfuerzos normales: de tracción y de compresión.
- Esfuerzos de cortadura o cizalla.
- Esfuerzos de desgarro.
- Esfuerzos de pelado.

4.7.6 DENSIDAD

La densidad se define como el cociente entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa. Su unidad de medida es el gramo por centímetro cúbico (*gr./c.c.*).

El valor de la densidad depende tanto del estado en el que se encuentre el elemento como de la temperatura del mismo. Las mediciones se realizan a 25°C.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

➤ MASILLA ACRÍLICA

Se elaboran 12 series de muestras distintas, en las cuales, se varía el porcentaje de resina y de carga, de forma que se deja constante la cantidad de aditivos. De este modo se puede apreciar la variación de viscosidad y densidad al aumentar la carga, y una vez acabado el experimento, también la fuerza de adhesión.

Para que las muestras tengan un tiempo de vida mayor y para que no se pose la carga, se realiza una base de molienda con el turboagitador, tal como se explicó anteriormente. Además, se utilizará un tixotropante para disminuir la deposición de la carga. Las muestras de masilla acrílica deben guardarse en recipientes de plástico, evitando los metálicos, ya que son base agua y pueden oxidar el envase. Estos serán de 500 ml de capacidad.

Los porcentajes de resina-carga-aditivos son las siguientes:

ACRÍLICA 1	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	65%
ARIDO GRUESO	15%
ARIDO FINO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 2	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	60%
ARIDO GRUESO	20%
ARIDO FINO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 3	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	55%
ARIDO GRUESO	25%
ARIDO FINO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 4	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	50%
ARIDO GRUESO	30%
ARIDO FINO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

A partir de este punto, se cambia el árido fino sustituye al grueso en la fórmula, por lo que va variando la cantidad de carga fina, mientras que el porcentaje de grueso e intermedio se mantiene constante.

ACRÍLICA 5	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	65%
ARIDO FINO	15%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 6	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	60%
ARIDO FINO	20%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 7	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	55%
ARIDO FINO	25%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 8	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	50%
ARIDO FINO	30%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO INTERMEDIO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

A partir de este punto, se cambia el árido intermedio sustituye al fino en la fórmula, por lo que va variando la cantidad de carga de diámetro intermedio, mientras que el porcentaje de fino y grueso se mantiene constante.

ACRÍLICA 9	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	65%
ARIDO INTERMEDIO	15%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO FINO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 10	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	60%
ARIDO INTERMEDIO	20%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO FINO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 11	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	55%
ARIDO INTERMEDIO	25%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO FINO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

ACRÍLICA 12	
COMPONENTES	PORCENTAJES
RESINA ACRILICA	50%
ARIDO INTERMEDIO	30%
ARIDO GRUESO	10%
ARIDO FINO	9%
RETICULANTE	1%
TOTAL	100

5.2 MEDIDA DE LAS VISCOSIDADES

En el proceso de medición de la viscosidad es necesario atemperar las muestras a una temperatura de 25°C en un baño de agua, el recipiente debe estar perfectamente estanco para evitar la pérdida de agua de la masilla, ya que el aumento de la temperatura produce una pérdida de agua, con el consiguiente secado de la masilla. En este caso, debido a la diversidad de viscosidades de las muestras, el viscosímetro a utilizar es un rotámetro o viscosímetro Brookfield, el cual, determina la viscosidad aparente en centipoises, midiendo el esfuerzo de torsión requerido para rotar un huso a una cierta velocidad.

Existen diversos husos para las distintas viscosidades de las muestras; se numeran R1, R2, R3, R4, R5 y R6, usando el R1 (mayor radio de giro) para las muestras más líquidas y el husillo R6 (menor radio de giro) para las más viscosas.

En la siguiente imagen se muestra el viscosímetro Brookfield con los distintos tamaños de husillos:



Para que las medidas sean correctas, las palas de los husillos no deben tocar las paredes del recipiente a medir, y deben hundirse en la muestra hasta la hendidura que tienen, es decir, deben introducirse a 5 cm de profundidad, pero sin tocar el fondo del recipiente. Además, se debe tener en cuenta el porcentaje de error que aparece en la pantalla mientras se realiza la medición, ya que para que la lectura sea correcta debe encontrarse entre el 30% y el 70%.

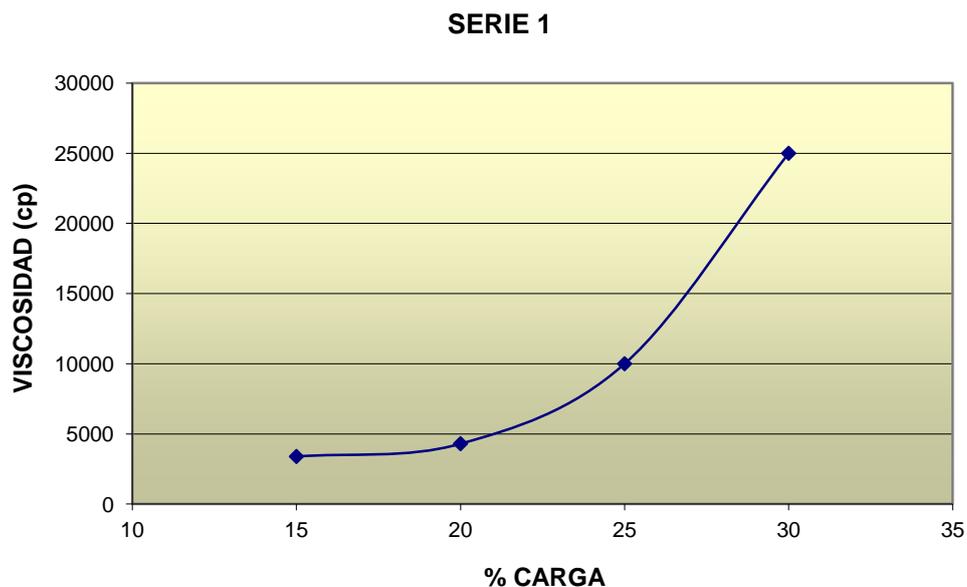
En las siguientes tablas se comparan los valores de viscosidad dependiendo del porcentaje de áridos.

	% DE CARGA GRUESA	VISCOSIDAD (Cp)
ACRÍLICA 1	15%	3390
ACRÍLICA 2	20%	4300
ACRÍLICA 3	25%	10000
ACRÍLICA 4	30%	25000

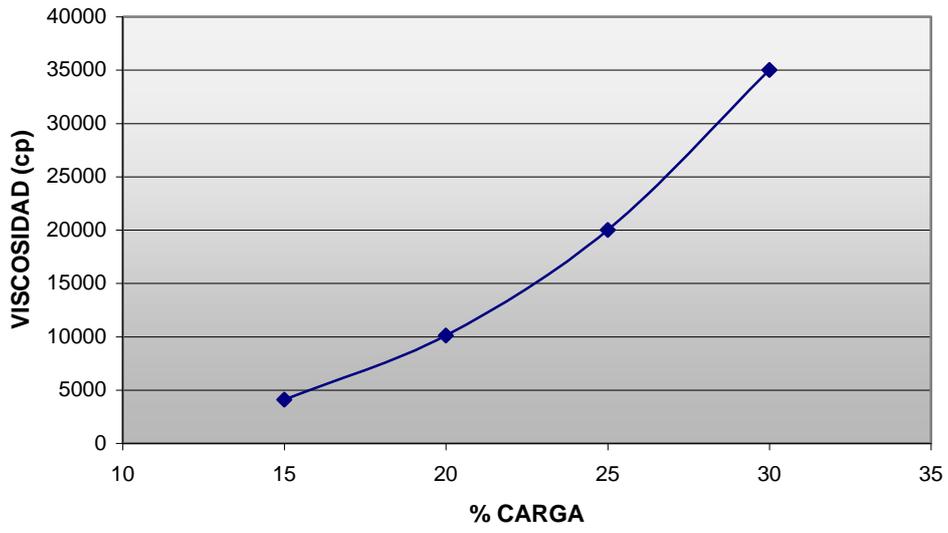
	% DE CARGA FINA	VISCOSIDAD (Cp)
ACRÍLICA 5	15%	4100
ACRÍLICA 6	20%	10100
ACRÍLICA 7	25%	20000
ACRÍLICA 8	30%	35000

	% DE CARGA INTERMEDIA	VISCOSIDAD (Cp)
ACRÍLICA 9	15%	5355
ACRÍLICA 10	20%	11000
ACRÍLICA 11	25%	22000
ACRÍLICA 12	30%	40000

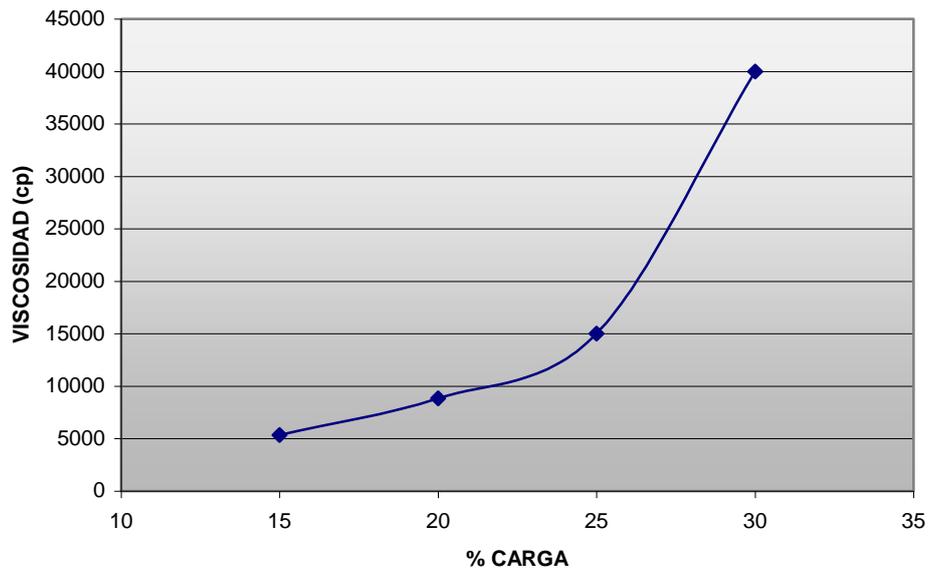
A continuación se muestra la representación gráfica del porcentaje de carga utilizado frente a la viscosidad.

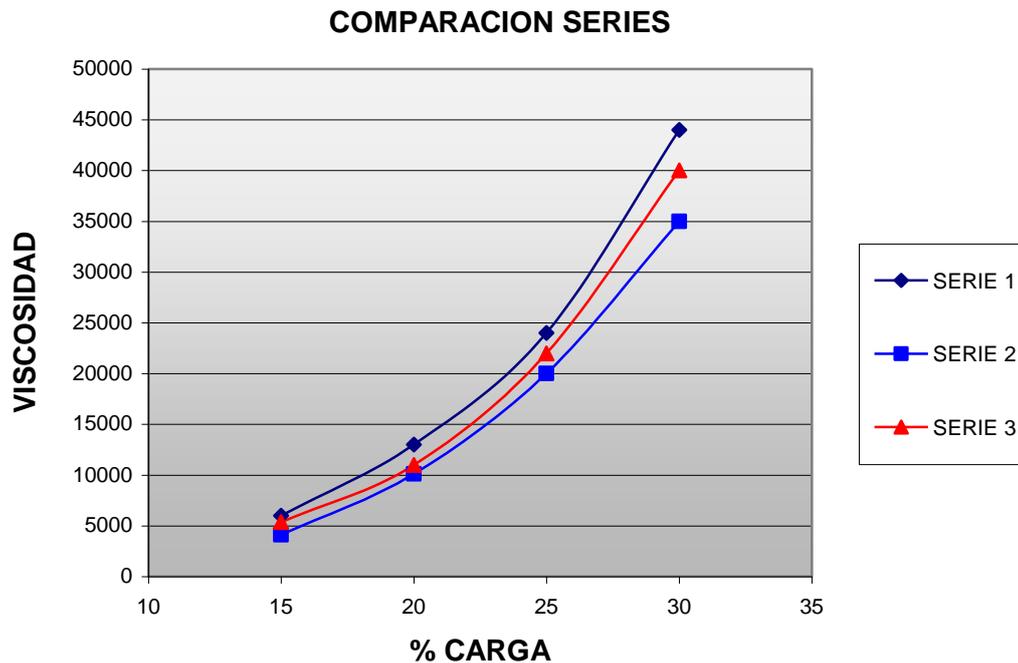


ACRÍLICA 2



ACRÍLICA 3





➤ CONCLUSIONES

En la totalidad de las gráficas puede observarse como aumenta progresivamente y de manera exponencial la viscosidad al aumentar el porcentaje de carga. Esto se debe a que las partículas de la carga quedan envueltas por la resina, siendo éstas más difíciles de mover por el husillo, ya que obstaculizan su movimiento. Estas partículas representan una barrera física ante el movimiento continuo del husillo, por lo que existe un mayor rozamiento y por tanto un aumento de la viscosidad.

Una vez alcanzado el 100% de saturación la resina no admitiría más carga, siendo necesario para continuar, la adición de diluyente, para disminuir la viscosidad, o la propia resina.

Si se realiza una comparación en cuanto al diámetro de carga dominante, se tienen tres series comparativas distintas. La primera serie (carga gruesa dominante) es la que mayores niveles de viscosidad tiene, le sigue la serie tercera (carga intermedia dominante) y en último nivel de viscosidad se sitúa la segunda serie (carga fina dominante). Existe una pequeña diferencia entre

series consecutivas debido a que intercede un pequeño porcentaje de intermedio, en un caso, y fino, en el otro, que hace que se igualen en cierta medida los valores de viscosidad.

5.3 MEDIDA DE LA DENSIDAD:

Las medidas de densidad se realizan con el picnómetro a 25°C, temperatura que se alcanza en el baño de agua.

Para que las medidas de las densidades sean correctas se debe realizar los siguientes pasos:

1. Se lava y seca perfectamente el picnómetro. Se pesa, anotando el peso del picnómetro vacío.
2. Se llena completamente con agua destilada hasta casi rebosar y se tapa con la pieza que tiene la señal de enrase o aforo. El nivel del agua debe quedar por encima de la señal de aforo.
3. Con un trozo de papel de filtro se seca el picnómetro por fuera y con otro trocito de papel de filtro se quita el agua que queda por encima de la señal de aforo, dejándolo perfectamente enrasado.
4. Se pesa el picnómetro con el agua destilada a 25° C y se anota el peso.
5. Se vacía y enjuaga por dentro un par de veces con un poco de líquido problema.
6. Se llena el picnómetro con el líquido problema hasta hacerlo casi rebosar, se seca por fuera y se enrasa perfectamente.
7. Se pesa el picnómetro con el líquido problema, se anota el peso.

Masa del picnómetro con el líquido problema:

8. Aplicando la fórmula de la densidad relativa:

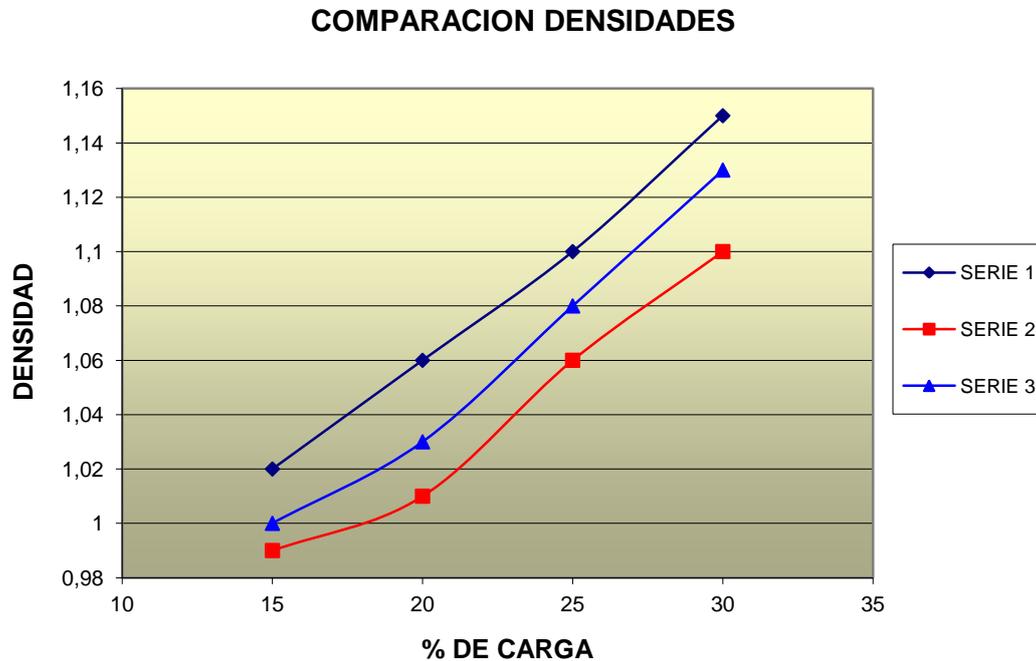
$$\text{Densidad relativa del líquido} = \frac{\text{Masa del líquido problema}}{\text{Masa del agua}}$$

A continuación se muestran los resultados de las medidas:

	% DE CARGA GRUESA	DENSIDAD(g/l)
ACRÍLICA 1	15	1,02
ACRÍLICA 2	20	1,06
ACRÍLICA 3	25	1,10
ACRÍLICA 4	30	1,15

	% DE CARGA FINA	DENSIDAD (g/l)
ACRÍLICA 5	15	0.99
ACRÍLICA 6	20	1,01
ACRÍLICA 7	25	1,06
ACRÍLICA 8	30	1,1

	% DE CARGA INTERMEDIA	DENSIDAD (g/l)
ACRÍLICA 5	15	1,00
ACRÍLICA 6	20	1,03
ACRÍLICA 7	25	1,08
ACRÍLICA 8	30	1,13



➤ CONCLUSIONES

Al igual que en la medida de la viscosidad, la densidad sufre un aumento progresivo conforme aumenta el porcentaje de árido de mayor diámetro de partícula. Se confirma la ecuación de Densidad = masa / volumen, ya que al mantener constante el volumen y aumentar la masa, la densidad aumenta de forma lineal (igualdad de primer grado).

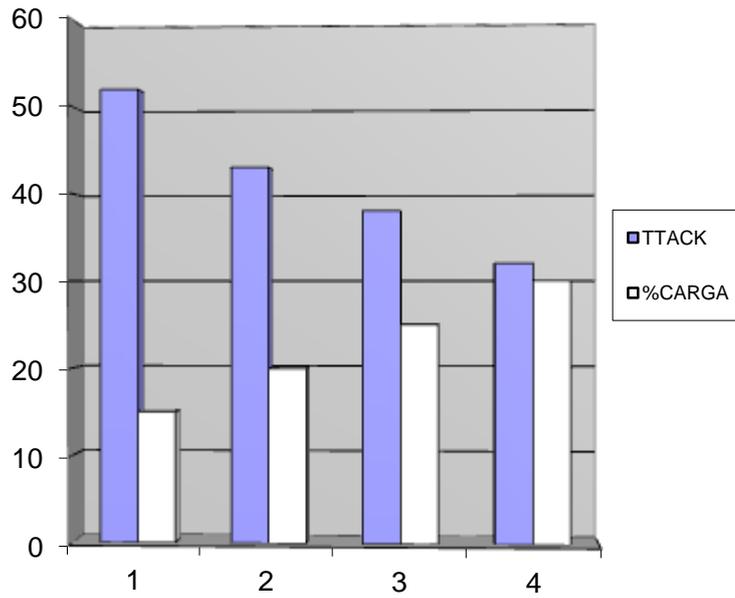
5.4 MEDIDA DEL TACK

El tack o tacking es el tiempo en el que una capa fina de un producto seca su superficie, al mismo tiempo que deja una fina película. Se consigue el tack cuando al tocar la superficie, esta no deja mancha en el objeto con el que se toca.

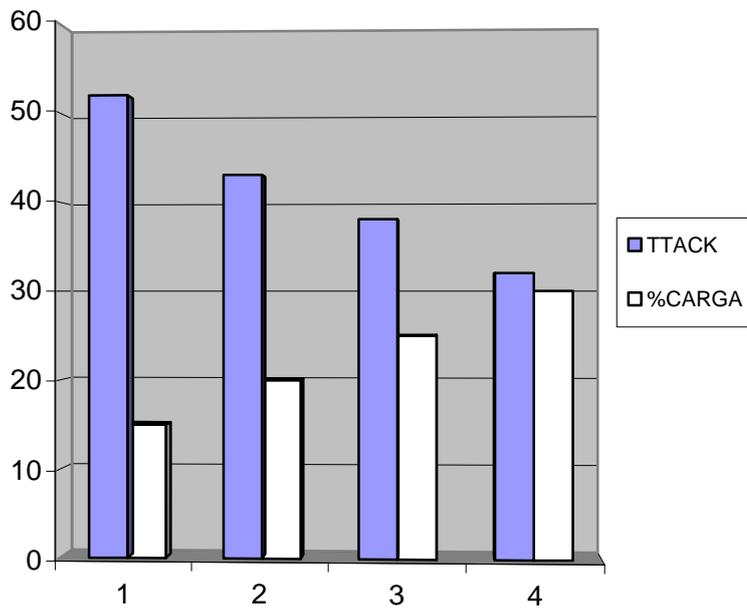
Para realizar la prueba del Tiempo de Tack, se realiza una extensión de 60 micras de grosor por cada tipo de acrílica, y se pone en marcha un cronómetro. Cada minuto de debe realizar una medición con el dedo hasta que se forme la película de secado, y no manche. Una vez la extensión no mancha, se anota el tiempo obtenido. En la siguiente tabla se incluyen los tiempos de Tacking:

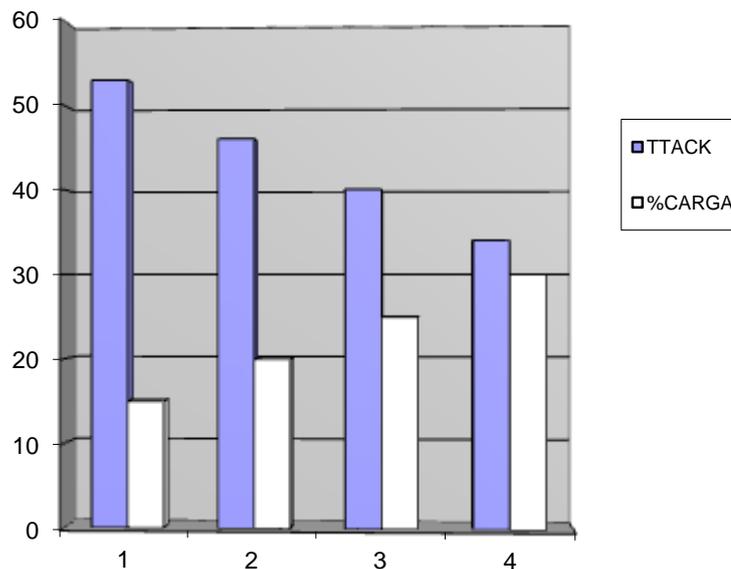
	% DE CARGA GRUESA	TTACK (min)
ACRÍLICA 1	15	44
ACRÍLICA 2	20	38
ACRÍLICA 3	25	33
ACRÍLICA 4	30	30
	% DE CARGA FINA	TTACK (min)
ACRÍLICA 5	15	52
ACRÍLICA 6	20	43
ACRÍLICA 7	25	38
ACRÍLICA 8	30	32
	% DE CARGA INTERMEDIA	TTACK (min)
ACRÍLICA 9	15	53
ACRÍLICA 10	20	46
ACRÍLICA 11	25	40
ACRÍLICA 12	30	34

SERIE 1



SERIE 2



SERIE 3**➤ CONCLUSIONES**

Como se ha podido comprobar en las gráficas, el tiempo de Tack disminuye de forma lineal conforme aumenta el porcentaje de áridos en las muestras.

Este resultado se debe a que se trabaja con una resina base agua, de secado por evaporación. De ahí que cuanto más cantidad de carga gruesa posea, más viscosidad y densidad, menos cantidad de resina, y por lo tanto, menos cantidad de agua que evaporar. Todo esto deriva en un secado más rápido.

En el caso de tack superficial, no supone un problema el espesor de la extensión. Al no producirse variaciones entre polimerización en masa y en extensión, el secado superficial es exactamente idéntico.

5.5 MEDIDA DE LA DUREZA

Para medir la dureza de la masilla acrílica se necesita que el producto haya secado completamente, además la superficie a medir debe tener un grosor superior a 1 cm. Se realiza una extensión con 1cm de grosor. Para conseguir una extensión de grosor uniforme se utiliza un filmógrafo. Este instrumento debe estar apoyado sobre una superficie lisa, se rellena el interior con la masilla y se arrastra sobre la superficie, dejando solo atrás el grosor especificado. Véase imagen.



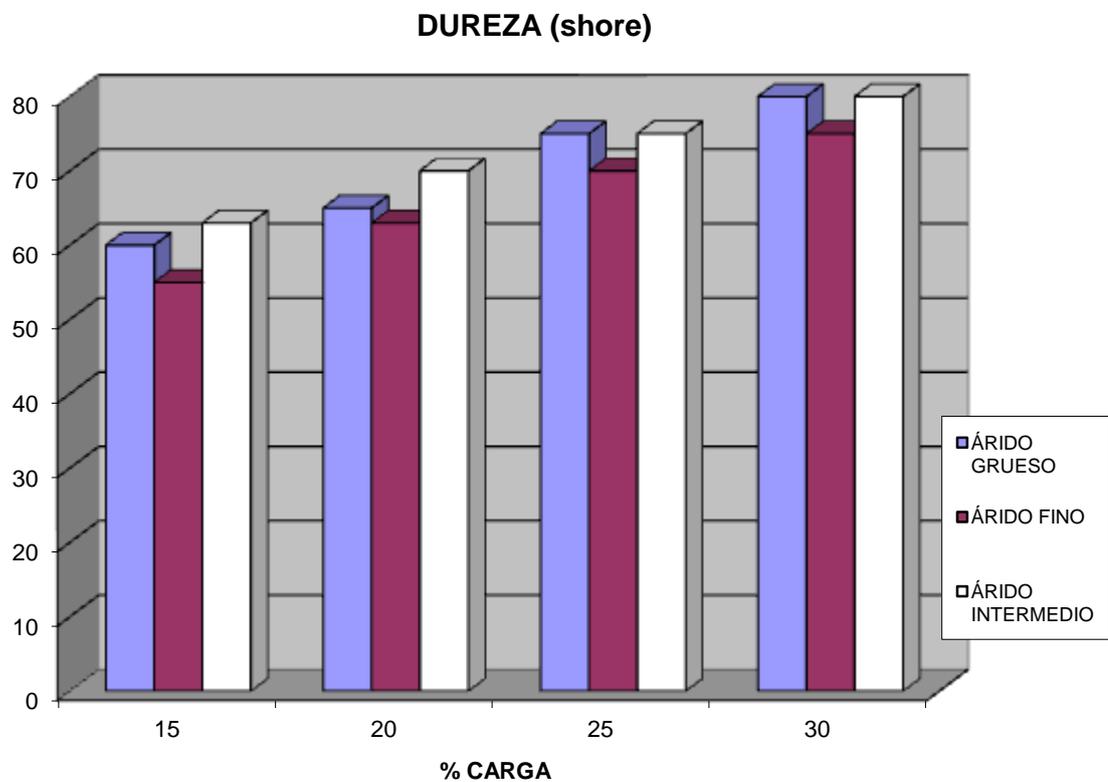
Se deja secar el producto y mediante un durómetro se mide su dureza shore.



Los resultados de dureza obtenidos son los siguientes:

	% DE CARGA GRUESA	DUREZA (shore)
ACRÍLICA 1	15	60
ACRÍLICA 2	20	65
ACRÍLICA 3	25	75
ACRÍLICA 4	30	80
	% DE CARGA FINA	DUREZA (shore)
ACRÍLICA 5	15	55
ACRÍLICA 6	20	63
ACRÍLICA 7	25	70
ACRÍLICA 8	30	75
	% DE CARGA INTERMEDIA	DUREZA (shore)
ACRÍLICA 9	15	63
ACRÍLICA 10	20	70
ACRÍLICA 11	25	75
ACRÍLICA 12	30	80

De la tabla anterior se obtienen las siguientes gráficas:



➤ **CONCLUSIONES**

Esta parte del ensayo es complicada porque la extensión posee una carga muy gruesa y al secar puede que se este midiendo la dureza de la carga en vez de la del producto en conjunto, de ahí que se realicen muchas mediciones y se obtendrá una media ponderada.

Respecto a los resultados obtenidos, se produce un leve ascenso de la dureza conforme aumenta el porcentaje de carga dominante. Y la serie con valores más altos es el de la tercera serie aunque coincide con el último valor de la serie 1.

5.6 ENSAYO DE TRACCIÓN DE UN ADHESIVO.

Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que la rotura no sea en ningún caso adhesiva, es decir, que la separación nunca se produzca en la interfase sustrato-adhesivo, en pocas palabras, que el adhesivo no pegue. Los modos de rotura adhesiva no son nunca predecibles, puesto que la magnitud de la fuerza de adhesión, depende de un gran número de factores rara vez controlables en su totalidad. Por el contrario, sí se pueden conocer las características mecánicas del adhesivo y, por tanto, se pueden predecir las cargas a la rotura en modo cohesivo bajo diferentes tipos de esfuerzos. La rotura del sustrato se produce cuando se ha sobredimensionado la zona de unión, en función de las propiedades del material base.

Para realizar el ensayo de tracción se construye un soporte donde se depositará la pieza de mármol con unas piezas de madera pegadas con las distintas series de adhesivo acrílico. El soporte consiste en dos columnas de 1 metro de altura con medio metro de separación entre ellas, hechas con bloques de hormigón, y suplementadas con baldosas de mármol de menor espesor para ajustar en enrase en altura.

En la parte superior de ambas columnas, se coloca una barra de hierro con forma de “L”, sirviendo como soporte para la pieza de mármol.

Sobre el mármol se pegan con la masilla acrílica, piezas de madera cortadas a medida y se dejan curar durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación se adjunta la tabla con los pesos de adhesivo y piezas:

	Ppieza (g)	Padhesivo(g)
ACRILICA 1	18,13	0,38
ACRILICA 2	18,16	0,38
ACRILICA 3	17,24	0,42
ACRILICA 4	16,2	0,46
ACRILICA 5	16	0,38
ACRILICA 6	17	0,42
ACRILICA 7	14,63	0,56
ACRILICA 8	14,26	0,39
ACRILICA 9	15,15	0,42
ACRILICA 10	14,9	0,39
ACRILICA 11	17,5	0,45
ACRILICA 12	14,58	0,43
Pmedio	16,15	0,423

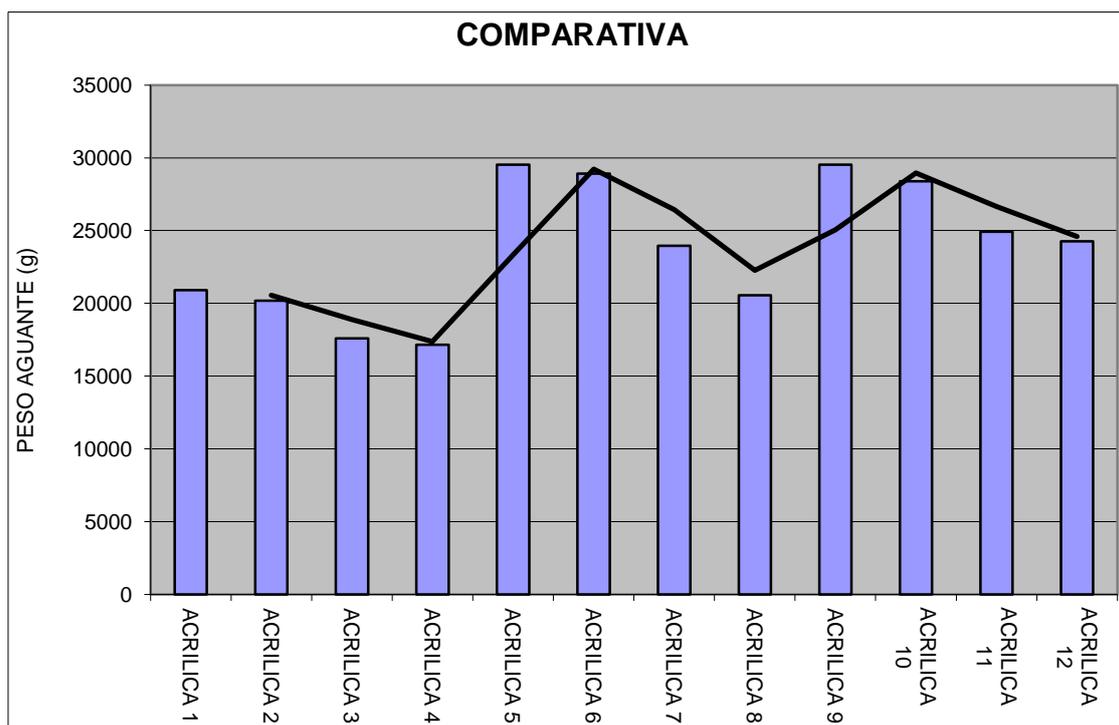
Cualquier ensayo no se debe hacer en caliente, ya que los resultados pueden ser desfavorables; por lo tanto se dejan enfriar las muestras durante un par de horas y se realizan los ensayos. Las piezas de madera tienen unas medidas de 3 cm de anchura y 8 cm de longitud.



El peso que cuelga debe ser manejable, por lo que la superficie de pegado debe ser pequeña, Por este razonamiento se decidió que la superficie de pegado fuera de 3 cm de anchura por 2 cm de longitud.

Del extremo inferior de la madera se realiza un orificio por donde cuelga el peso; se deja 10 segundos en el aire y se observan los resultados.

	% CARGA GRUESA	PESO AGUANTE (g)
ACRILICA 1	15	21038
ACRILICA 2	20	20038
ACRILICA 3	25	18042
ACRILICA 4	30	17046
	% CARGA FINA	PESO AGUANTE (g)
ACRILICA 5	15	30038
ACRILICA 6	20	29042
ACRILICA 7	25	24056
ACRILICA 8	30	20039
	% CARGA INTERMEDIA	PESO AGUANTE (g)
ACRILICA 9	15	29042
ACRILICA 10	20	28039
ACRILICA 11	25	25045
ACRILICA 12	30	24043



➤ CONCLUSIONES

Se ha obtenido el resultado esperado. Cuanto más porcentaje de carga y menos resina base y aditivos tenga la masilla, peor poder de adhesión. Los áridos perjudican a la elasticidad del producto, la elasticidad es beneficiosa para conseguir valores más altos en el ensayo de tracción. En el caso de los aditivos, benefician la parte adhesiva, cohesiva, etc, interna de la masilla, de ahí que su descenso provoque valores más bajos de aguante.

5.7 ENSAYO DE PELADO DE UN ADHESIVO.

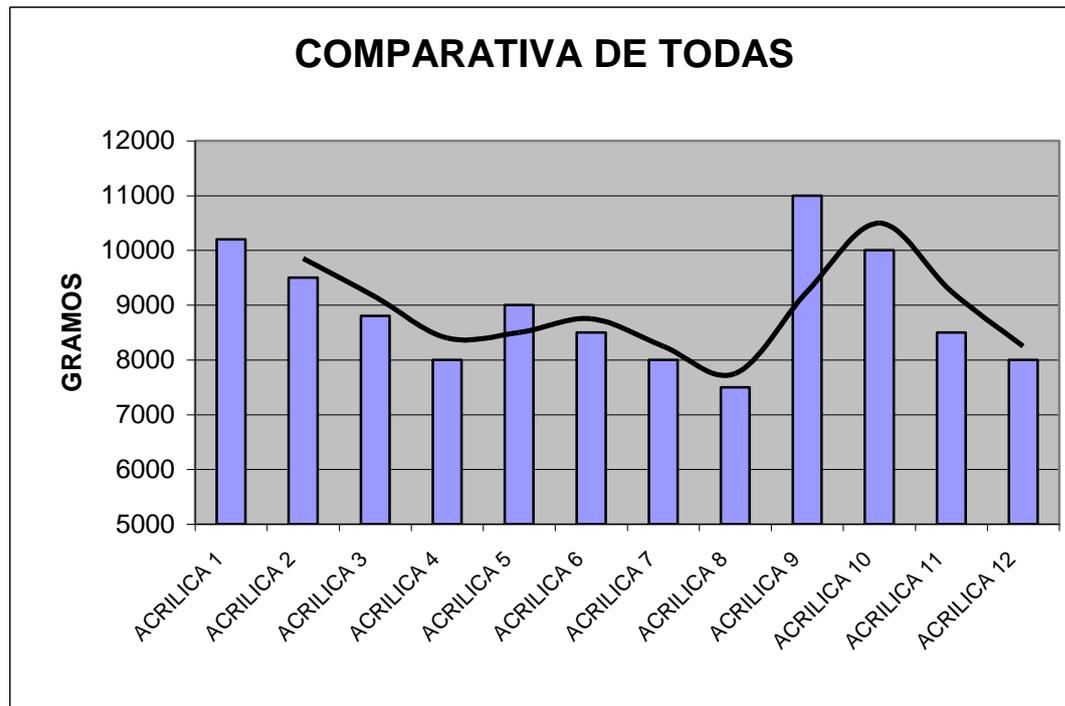
Para el ensayo de pelado se utiliza la misma instalación y material que para el ensayo de tracción. También se realiza el mismo procedimiento para la preparación de muestras.

En este caso, la pieza de aglomerado se coloca en posición paralela al suelo y se cuelgan los pesos de los agujeros aplicados sobre un extremo de la madera, hasta que ésta se despega.

Los resultados obtenidos tras la realización del ensayo son:

	% CARGA GRUESA	PESO AGUANTE (g)
ACRILICA 1	15	10200
ACRILICA 2	20	9500
ACRILICA 3	25	8800
ACRILICA 4	30	8000
	% CARGA FINA	PESO AGUANTE (g)
ACRILICA 5	15	9000
ACRILICA 6	20	8500
ACRILICA 7	25	8000
ACRILICA 8	30	7500
	% CARGA INTERMEDIA	PESO AGUANTE (g)
ACRILICA 9	15	11000
ACRILICA 10	20	10000
ACRILICA 11	25	8500
ACRILICA 12	30	8000

La representación gráfica es la siguiente:



➤ CONCLUSIONES

Se obtienen resultados parecidos a los de la prueba de tracción, pero de menor valor ya que en este tipo de despegue la superficie con adhesivo posee menos rozamiento y la pieza salta antes.

6. PRESUPUESTO

En este apartado se realizará un cálculo aproximado del coste total necesario para llevar a cabo el ensayo realizado.

La mayor parte de los productos empleados son básicamente materias primas o semielaborados que constituyen el producto final, con el que después se procede a ensayar. Como el trabajo se realiza en un laboratorio, las cantidades fabricadas de cada una de las series son pequeñas, de aproximadamente 500 gramos.

➤ PRESUPUESTO DEL MATERIAL

MATERIAL	UNIDAD	PRECIO/UNIDAD	PRECIO TOTAL(€)
VASOS DE PLÁSTICO	50	0,05	2,5
PALOS DE MADERA	50	0,04	2
BOTES METÁLICOS 500mL	10	1,5	15
BOTES PLÁSTICO 1L	10	1,11	11,1
ESPÁTULA 16mm	1	3,33	3,33
GAFAS DE SEGURIDAD	1	12,8	12,8
GUANTES	100	0,04	4
PIPETAS PASTEUR 3mL	50	0,096	4,8
TOTAL			55,53

➤ PRESUPUESTO REACTIVOS

MATERIAL	KG	PRECIO/KG (€/KG)	PRECIO TOTAL(€)
RESINA ACRILICA	6	2	7
RETICULANTE	0,8	4	3,2
CARGA 1	2	0,5	1
CARGA 2	1	3	3
CARGA 3	1,8	3	5,4
TOTAL			19,6

➤ PRESUPUESTO INSTRUMENTAL

MATERIAL	PRECIO UNIDAD	VIDA MEDIA (HORAS)	HORAS DE USO	PRECIO TOTAL (€)
ESTUFA "RAYPA" 250W	837,1	52560	20	0,3185312
TURBOAGITADOR	5800	35040	8	1,32420091
BALANZA SENSIBILIDAD (0,01G)	690	43800	22	0,34657534
PICNÓMETRO 100cc.	135,5	43800	1	0,00309361
VISCOSÍMETRO ROCKFIELD	2566	43800	6	0,35150685
BAÑO DE AGUA 5L	298,7	52560	18	0,10229452
TERMÓMETRO DIGITAL	17,5	8760	8	0,01598174
CRONÓMETRO	16,23	17520	25	0,02315925
TOTAL				2,48534342

➤ PRESUPUESTO ENSAYO TRACCIÓN Y PELADO

MATERIAL	UNIDADES	PRECIO UNIDAD	TOTAL
BLOQUE HORMIGÓN	10	0,15	1,5
MADERA CORTADA A MEDIDA	50	0,1	5
TABLERO AGLOMERADO	10	3	30
PESOS DE 10Kg	4	5,5	22
PESOS DE 5KG	2	3	6
PESOS DE 1Kg	5	0,5	2,5
TOTAL			67

Teniendo en cuenta el total de las horas empleadas en el laboratorio para realizar el trabajo completo y sabiendo que el precio por hora del empleado es de 30€ se puede calcular el coste total de los ensayos.

HORAS EMPLEADAS	PRECIO/HORA	TOTAL (€)
70	30	2100

➤ PRESUPUESTO TOTAL

A continuación se detalla el coste total:

CONCEPTO	TOTAL EUROS
MATERIAL	53,53
REACTIVOS	19,6
INSTRUMENTAL	2,48
ENSAYOS	67
TIEMPO LABORATORIO	2100
TOTAL	2242.61

7. CONCLUSIONES

Tras haber realizado los ensayos con las distintas series de muestras, partiendo de una formulación base y aumentando el porcentaje de carga en cada una de ellas, se demuestra que:

- Al aumentar el porcentaje de carga en las muestras la adhesividad disminuye, como se demuestra en los ensayos de tracción y de pelado. En la gran mayoría de pruebas realizadas para valorar la adhesividad, la rotura se producía por un fallo de adhesión y no de cohesión, es decir, la unión entre el adhesivo y los sustratos era la zona por donde se rompía el enlace, y rara vez se producía una rotura entre los enlaces internos del aglomerado o de la masilla acrílica. La masilla posee un pequeño módulo de elasticidad, de ahí que su ensayo de tracción consiga aguantar mayores pesos que en el ensayo de pelado.
- Estos enlaces internos pueden ser fuertes, como los interatómicos de las cadenas poliméricas, o enlaces intermoleculares débiles de tracción entre distintas cadenas (enlaces de Van der Waals).
- Por tanto, la cohesión del adhesivo es la máxima resistencia esperable de una unión adhesiva.
- Los principales fallos de adhesión se producen en las series de acrílicas 4, 8 y 12, cuyo porcentaje de carga dominante es del 30% y los principales fallos de cohesión aparecen en las mismas series. Este empeoramiento en el producto se debe a que las partículas de carga no se impregnan de resina y perjudican al ligante de la resina acrílica. Si se impregnasen las partículas de carga, pasarían a formar parte del enlace y favorecerían la parte interna del ligante, aumentando la cohesión y en cierto modo la adhesión
- Al aumentar el porcentaje de carga dominante y disminuir la cantidad de grupos acrílicos que pierden agua y polimerizan, el tiempo de reacción y de curado disminuye en cada serie, además de apreciarse un cambio de color en el producto final que evoluciona del blanco (color de la resina), al amarillento- amarronado (debido al color de la carga).

- Cuanto más amarilla sea la masilla, más rápido polimerizará. Por el contrario, cuanto más blanca sea la resina, más tiempo tardará en polimerizar.
- Todas las reacciones ensayadas son poco endotérmicas, llegando en algunos casos a alcanzar unos pocos grados por debajo de la temperatura ambiente. Al aplicarle calor, la masilla reacciona desprendiendo agua por evaporación, lo que ayuda al proceso de polimerización.

8.BIBLIOGRAFÍA

- Adhesión de polímeros y elastómeros mediante adhesivos de contacto. Martín Martínez, José Miguel, 1993.
- Adherencia y adhesivos. Houwink, 1978.
- Ciencia de los polímeros. Billmeyer, Fred W., 1978.
- Adhesivos industriales. Liesa Mestres, Francisco, 1990.
- Adhesivos. Houwink, 1978.
- Principales polímeros comerciales, D. Ing. Química y Nuclear; Álvarez Blanco, Silvia; Vincent Vela, M^a Cinta (Universidad Politécnica de Valencia).
- Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos, L. Garrido, L. Ibarra y C. Marco
- Ciencia y tecnología de polímeros, D. Ing. Química y Nuclear; Álvarez Blanco, Silvia; Vincent Vela, M^a Cinta.
- www.pslc.ws/spanosh
- www.tq.educ.ar
- www.wikipedia.com
- pslc.ws/spanish/crystal.htm
- www.mtas.es/insht/plastico

9. ANEXOS

Código	0
Descripción / Description	Esmalte acrílico monocomponente de base acuosa de curado en horno.
Usos / Applications	Recubrimiento de alta dureza, adherencia y brillo para la aplicación directa sobre metal. Adhiere sobre chapa de hierro o aluminio. Posee muy buena resistencia a la intemperie.
Vehículo / Vehicle	Resinas acrílica y melamínica en dispersión acuosa.
Pigmento / Pigment	Dióxido de titanio y otros, según color.
Relación de Mezcla	
Peso Específico	1.23
Punto de Inflamación	
Vida útil de la mezcla	
Aditivos Especiales	
Sólidos en volumen	39 %
Espesor seco recomendado	25-35 micrones
Rendimiento	13 m ² / litro con un espesor de 30 micrones.
Color	Blanco teñido. Otros, según pedido.
Brillo	
Número de manos	1.
Secado Tacto	
Secado Duro	
Repintado Minimo	
Repintado máximo	
Limpieza y Dilucion	Agua.
Tiempo de Almacenamiento	12 meses.
Tratamiento Previo	Limpiar y desengrasar la chapa a pintar. Es aconsejable un tratamiento de fosfatizado para obtener mejor protección anticorrosiva.
Aplicacion	Homogeneizar el contenido del envase. Aplicar sin diluir o con una mínima cantidad de agua. En caso de ser necesario aumentar la viscosidad, agregar Aditivo Regulador de Viscosidad (código: 9220000) mezclando con una espátula. La cantidad sugerida puede variar entre 0,1 y 0,5 %. Utilizar soplete convencional con aire o soplete airless, dejar orear de 10 a 15 minutos y hornear.
Sistema a utilizar	
Precauciones de Seguridad	Producto NO INFLAMABLE. Ver ficha de seguridad.
Riesgos Ambientales	
Primeros Auxilios	