

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA
CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA



Casa abierta al tiempo

ESTUDIO DE ADHESION ENTRE
ELASTOMERO Y PLASTICO REFORZADO //

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T A
LEONARDO REJON GARCIA

MEXICO, D. F.

FEBRERO, 1990

Gpc 14/10/92

097159

A MIS PADRES POR TODO SU APOYO
CARIÑO Y CONFIANZA

A MIS HERMANOS

G.L.D.

A MARIA DEL CONSUELO POR SU CARINO

Y APOYO EN MOMENTOS DIFICILES.

**CON TODO RESPETO A MIS ASESÓRES DR. ANGEL MANZUR Y
DR. ROBERTO OLAYO POR SU GRAN ORIENTACION Y AMISTAD
A LO LARGO DEL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO.**

AGRADEZCO MUY ESPECIALMENTE A:

**EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELECTRICAS POR EL APOYO
Y FACILIDADES PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.**

**AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA POR SU APOYO
ECONOMICO PARA MIS ESTUDIOS DE MAESTRIA.**

**AL M.C. MARCO A. PONCE VELEZ POR SUS CONSEJOS, ORIENTACION
Y AMISTAD**

A LOS TECNICOS:

RAUL HERRERA B.

SERGIO ARIZA

ISMAEL DIAZ M.

TEODORO QUIÑONES

**POR SU COLABORACION EN LAS PRUEBAS DE LABORATORIO
Y AMISTAD.**

A LA Q.I. GUADALUPE CRUZ G. POR SU PACIENCIA Y GRAN AMISTAD

A MIS COMPAÑEROS DE TRABAJO POR APOYO Y AMISTAD

ING. DAVID PONCE N.

ING. JORGE MAZA R.

M.C. ESTEBAN VALLE J.

ING. FILEMON DELGADO

SRA. SILVIA E. BAENA.

A TODOS MIS COMPAÑEROS DE MAESTRIA EN ESPECIAL A :

ING. JAVIER NAVARRO C.

ING. AGUSTIN PEREZ R.

POR LA GRAN AMISTAD QUE NOS UNE.

**AGRADEZCO DE MANERA ESPECIAL A LA FAMILIA REYES LOPEZ
Y REYES URQUIJO POR SU APOYO Y AMISTAD EN LOS MOMENTOS
DIFICILES.**

ESTUDIO DE ADHESION ENTRE ELASTOMERO Y PLASTICO REFORZADO

CONTENIDO

CAPITULO 1

INTRODUCCION

5

CAPITULO 2

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1.- La Adhesión.	8
2.2.- Teorías de Adhesión.	8
2.3.- Teoría de Difusión en Adhesión.	12
a) Evidencia de la difusión a través de la interfase.	13
b) Influencia de la viscosidad y difusión en la unión.	13
2.4.- Efecto de la Humedad en la Unión.	18
a) Dependencia de la fuerza de unión con el contenido de agua.	19
b) Efecto del agua en la interfase.	20
2.5.- Influencia de Propiedades Viscoelásticas sobre la Adhesión.	21
a) Viscoelasticidad.	22
b) Aplicación de la transformación WLF a la fuerza de enlace.	26
c) Efecto de enredamientos moleculares	37
2.6.- Teoría de Enlace Químico en Adhesión.	40
a) Agentes acoplantes silanos.	40
b) Requerimientos químicos de un agente acoplante.	41
c) Silanización de superficies para su modificación funcional.	44

CAPITULO 3

MATERIALES Y TECNICAS EXPERIMENTALES

3.1.- INTRODUCCION.	47
3.2.- EXPERIMENTAL.	48
1.- Materiales y preparación de muestras.	48
2.- Métodos de prueba de adhesión.	52
3.- Medición de propiedades mecánicas del elastómero.	54
a) Tensión.	
4.- Medición de la temperatura de transición vítrea del elastómero con DSC.	55

CAPITULO 4

RESULTADOS E INTERPRETACION.

4-1.- Influencia del tratamiento de la superficie y carga en la fuerza de adhesión.	56
4-2.- Efecto de la velocidad de pelado y temperatura sobre el trabajo de desprendimiento.	59
4-3.- Variación del trabajo de desprendimiento con la modificación en la formulación elastomérica.	64
4-4.- Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo en el elastómero.	80
4-5.- Influencia de la temperatura sobre la deformación del elastómero.	86
4-6.- Relación entre esfuerzo, deformación y fuerza de adhesión.	88
4-7.- Influencia del contenido de agente reticulante en la T_g del elastómero.	89

4-8.- Efecto del agente acoplante en la fuerza de adhesión.	91
4-9.- Influencia del mecanismo de adhesión sobre el trabajo de desprendimiento.	95

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	97
APENDICE.	99
Correlación de la ecuación WLF.	100
BIBLIOGRAFIA.	101

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Debido al desarrollo en las últimas décadas en la industria de los polímeros principalmente en lo que refiere al sintético, se ha planteado tanto a nivel internacional como últimamente nacional líneas de investigación en esta área, principalmente en las ramas de síntesis, caracterización y procesado entre las más importantes.

Otro de los motivos por el cual la investigación en este tipo de materiales se ha incrementado es debido a la gran utilización que tienen en muchas industrias como lo son la automotriz, eléctrica, textil entre otras. Todo lo anterior no se daría, sin un desarrollo en paralelo de las técnicas de transformación de estos materiales. En la actualidad la industria nacional tiene la base de su desarrollo en la industria petroquímica y esta es una de las más importantes proveedoras de la materia prima para plásticos. En general el objetivo principal que se persigue es el de reemplazar materiales convencionales por plásticos. Un caso específico es la industria eléctrica donde materiales tales como porcelana y vidrio principalmente ya se están reemplazando por materiales poliméricos como elastómeros sintéticos reforzados, resinas epóxicas, poliésteres, etc.

Considerando la gran utilización de los materiales poliméricos, el estudio de fenómenos como el de adhesión se ha hecho importante principalmente en la fabricación de accesorios en los que se requiere unir dos o más piezas; tal es el caso de la elaboración de aisladores sintéticos para la transmisión de energía eléctrica. No sólo en este caso sino en todo tipo de uniones ya sea entre materiales iguales o distintos. En los últimos años el uso de adhesivos de tipo polimérico ha tomado gran importancia ya que comparados con otros medios de unión presenta grandes ventajas como la de minimizar la concentración de

esfuerzos en los puntos de unión al comparar con uniones del tipo soldadura, otra ventaja es el empleo de bajas temperaturas para formar uniones. Una de las grandes desventajas es el hecho de que se requiere mucho cuidado en la preparación de las superficies a unir con el objetivo de evitar la deposición de materiales contaminantes que pueden afectar fuertemente la unión adhesiva. Últimamente los fenómenos de difusión molecular y enlace interfacial (usando agentes acoplantes) han ganado interés en el procesado de accesorios que requieren la unión de dos o más piezas para su conformación.

Tanto el desarrollo de los plásticos como su uso dependen del avance en las técnicas y equipos para su transformación, así como sus propiedades de flujo, mecánicas, eléctricas, etc.

Una de las necesidades que tiene la industria eléctrica es la transmisión de voltajes cada vez mayores (115 y 230 KV), y la de sustituir materiales convencionales por polímeros con la finalidad de abatir costos y facilitar su procesado.

Considerando lo anterior el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) propone la sustitución de aisladores convencionales (vidrio, porcelana) por aisladores fabricados a base de materiales poliméricos para los voltajes mencionados. Estos aisladores están constituidos por un núcleo de fibra de vidrio-poliéster pultruida cubierta con faldones de elastómero reforzado resistentes a alto voltaje y fenómenos de intemperie. En los extremos del núcleo en forma de barra se anexan herrajes metálicos para las uniones mecánicas correspondientes, dicha barra da la resistencia mecánica y la cubierta elastomérica la resistencia eléctrica. La elaboración de este tipo de aisladores se basa principalmente en la inyección del material elastomérico sobre la barra de fibra de vidrio-poliéster bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y tiempo. La unión entre estos materiales debe ser bastante buena ya que si no lo es podría ser un camino para la penetración de humedad y con ello crear una falla eléctrica degradando el material cuando el aislador se encuentre realizando sus funciones en una red de transmisión de energía eléctrica.

Dadas las etapas de desarrollo de estos aisladores, este proyecto interviene en lo que se refiere a la etapa de adhesión entre la barra de fibra de vidrio-poliéster y la cubierta elastomérica.

Para explicar la adhesión entre plásticos se han propuesto varias teorías. Muchas de ellas tratan con la formación del enlace adhesivo. En sí, cada teoría trata un aspecto del fenómeno complejo. El objetivo central de este trabajo es el estudio de diferentes mecanismos de adhesión entre elastómero y plástico reforzado. El estudio es fundamentalmente experimental y se analiza la influencia sobre la unión de variables tales como temperatura, velocidad de pelado, contenido de agente reticulante en el elastómero y el tipo de agente acoplante. También se estudian las propiedades mecánicas del elastómero para determinar su influencia en la evaluación de la unión.

Los mecanismos estudiados en este trabajo son:

Mecánico, que se basa en el área de mojado de la superficie. En este caso, será el tratamiento de la superficie del sustrato rígido mediante un erosionado.

Difusivo, establece que la difusión de las cadenas poliméricas a través de la interfase es necesaria para un fuerte enlace.

Químico, considera que los enlaces interfaciales químicos pueden promover la adhesión. En este trabajo se generarán enlaces interfaciales mediante el uso de agentes acoplantes.

A continuación se menciona el orden de exposición de este trabajo. En el capítulo 2 se hace una revisión bibliográfica acerca de los mecanismos de adhesión y factores que influyen en ellos. En el capítulo 3 se da el desarrollo de la parte experimental mencionando la metodología empleada. Seguido en el capítulo 4 se dan los resultados de las mediciones de la fuerza de adhesión, propiedades mecánicas y fisicoquímicas así como su interpretación. Finalmente, en el capítulo 5 se darán las conclusiones correspondientes a los resultados obtenidos, así como las recomendaciones para estudios futuros.

CAPITULO 2

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1.- LA ADHESION.

Es posible pensar en algunos ejemplos de superficies las cuales cuando se ponen en contacto requieren del uso de una fuerza para poder separarlas. Si dos superficies van a ser unidas, es necesario alguna unión mecánica, que estén fundidas y unir las a ellas mismas, o aplicar un adhesivo o goma entre ellas. Es por lo tanto fácil definir un adhesivo como un material el cual cuando se aplica a superficies puedan ser unidas y presentar resistencia a la separación. Así, la adhesión se define como el proceso de atracción entre sustancias por el cual cuando se ponen en contacto es necesario realizar un trabajo para separarlas. La ciencia moderna de adhesión se enfoca a nivel fundamental para entender esta atracción entre sustancias, para medir su magnitud y estudiar el efecto de agentes extraños. La adhesión puede darse por el uso de un adhesivo o simplemente por la aplicación de una fuerza bajo ciertas condiciones de los materiales a unir. Antes de entrar en detalle se definirán términos ya que constantemente se emplearán: adherente: término aplicable a un material cuando éste forma parte de la unión adhesiva y cuyas superficies están impregnadas de adhesivo.

substrato: es aplicable a un material que tiene adhesivo en su superficie la cual no es parte de la unión. En este estudio el término se aplicará al plástico reforzado (poliéster-fibra de vidrio) que va a hacer unido al elastómero.

2.2.- TEORIAS DE ADHESION.

Las teorías de mecanismos de adhesión han sido estudiadas desde muchos puntos de vista. Muchos trabajos han sido basados en la adhesión entre dos superficies planas o la adhesión de un

polímero orgánico a una superficie plana. En general, los mecanismos de adhesión no están totalmente entendidos y en la literatura se encuentran muchas teorías.

Existen seis teorías de enlace adhesivo en uso común, y estas son: Enlace Mecánico, Electroestática, Adsorción, la Teoría de Capa Límite, Difusión y Enlace Químico. Recientemente estas teorías han sido revisadas por Kinlock (1), y Wake (2,3). En esta revisión solo se dará un resumen de las primeras cuatro y dada la importancia que para este estudio tienen la difusión molecular y enlace químico las teorías que rigen estos mecanismos se tratarán con más detalle en secciones posteriores.

TEORIA DE ENLACE MECANICO

La teoría de enlace mecánico se basa en la penetración del adhesivo dentro de las irregularidades de la superficie del sustrato. El hecho de obtener una buena adhesión con placas de superficies lisas, no significa que en muchas situaciones la contribución del enlace mecánico no sea importante. Un caso es la adhesión de polímeros a textiles donde el primero penetra el hilo.

TEORIA ELECTROSTATICA

La transferencia de carga eléctrica a través de la interfase la cual da origen a una doble capa eléctrica, es la base de la teoría de adhesión electrostática, la cual fue primero propuesta por Deryaguin (4). Es bien conocido que cuando cintas adhesivas son peladas desde sustratos en la oscuridad, ocurren emisiones de luz las cuales pueden deberse a descargas eléctricas. En base a estas evidencias fué propuesta esta teoría pero existe controversia si tales descargas son la causa de la adhesión o el resultado de ellas. Respecto al contacto de materiales disimilares, la transferencia de electrones desde un material a otro daría realce anticipado a la doble capa, pero puede obtenerse una buena adhesión con el mismo material. Adicionalmente, la naturaleza de transportadores de carga en muchos polímeros es incierta, los aditivos e impurezas pueden tener un gran efecto sobre sus habilidades para formar dobles capas. Una variante de la teoría electrostática se debe a Fowkes (5) quien propuso que en las

interfases pueden presentarse un par donador-aceptador. Estas incluyeron copolímeros de ácido maleico o acrílicos enlazados a óxidos de metal o superficies de hidróxidos donde el grupo $-COO-$ constituye un camino para la formación de cargas negativas en el polímero. En términos generales, átomos con un solo par pueden ser considerados como donadores, y grupos conteniendo cloros, fluor como aceptadores.

TEORIA DE ADSORCION

La teoría de adsorción propone que para materiales en contacto íntimo, las fuerzas de van der Waals entre moléculas de las interfases son suficientemente fuertes para dar una buena adhesión. Mientras las fuerzas de van der Waals son la fuerzas intermoleculares más débiles, se ha demostrado que sus fuerzas combinadas pueden exceder la fuerzas medidas en uniones. Las fuerzas de van der Waals incluyen fuerzas de dispersión las cuales son debidas a la atracción de dipolos fluctuantes y ocurrirían entre todos los materiales, además de las fuerzas polares generalmente más fuertes y éstas se deben a dipolos permanentes. Las poliolefinas no polares y los politetrafluoroetilenos no forman enlaces fuertes, pero la fuerza de enlace puede ser realizada por tratamiento de las poliolefinas por descarga de efecto corona con una flama aire-gas o por oxidación en una solución conteniendo ácido crómico, donde ha sido demostrado (6) que se introducen grupos polares en la superficie. Similarmente, la polaridad de la superficie de politetrafluoroetileno puede ser incrementada por defluorinación química o electroquímica (7).

Los enlaces covalentes son más fuertes que las fuerzas de van der Waals y su presencia a través de una interfase produciría un enlace adhesivo fuerte. Hay evidencia para esto cuando agentes acoplantes del tipo silanos son utilizados como medio de preparación de la superficie para la adhesión (primers) en acero. Estos "primers" tienen la fórmula general $XSi(OR)_3$ donde R es un metil o etil y X contiene un grupo el cual reaccionaría con el adhesivo, que puede ser una amina, grupo epoxi o vinilo. La presencia de enlaces covalentes a través de la interfase puede ser

un factor importante en la durabilidad de adhesivos fenólicos.

TEORIA DE CAPA LIMITE DEBIL

La capa límite débil es una película delgada que se forma en la superficie de algunos polímeros generalmente móvil que actúa como desmoldante en las uniones adhesivas. Esta teoría más que de adhesión es de no adhesión. La capa límite débil ocurre en sustratos contaminados. La formación de una capa límite débil puede ser más común en polímeros que en metales por su tendencia a desear sustancias extrañas a su superficie por el proceso de difusión. Una sustancia que puede ser fuente de formación de la capa límite débil es un polímero de baja masa molecular. Schorhon (6) y sus colaboradores han defendido el concepto de capa límite débil. El tratamiento de la superficie a adherir (6), es ampliamente considerado como una parte esencial en la preparación de uniones durables por ejemplo Schonhorn y Hansen (8) consideran que un tratamiento de descarga por efecto de corona es muy efectivo para el tratamiento de polietileno. El tratamiento incrementa significativamente la masa molar del material e introduce algunas uniones, pero al mismo tiempo no cambiaría el mojado de la superficie. De aquí que la descarga por efecto corona incrementa la fuerza cohesiva de un material débil. Muchos polímeros semicristalinos tienen una capa límite débil entre 0.02 y 10 μm de espesor, compuesta de material de baja masa molar la cual desaparece durante la cristalización. En recientes trabajos por Briggs y Brewis (9), empleando microscopía electrónica para análisis químico (ESCA) no encontraron evidencia de falla en la interfase en sustratos de polietileno tratados y demostraron que un tratamiento efectivo de la superficie introduce varios grupos polares dentro de la superficie del polímero lo cual puede considerarse que realzan la adhesión.

2.3- TEORIA DE DIFUSION EN ADHESION.

Semejante a las teorías antes mencionadas la teoría de difusión no es una teoría general, por lo que solamente es aplicable a algunos casos. Uno de los precursores de esta teoría es Voyutskii (10). Esta teoría establece que la autoadhesión intrínseca entre polímeros grandes y la adhesión a otro, es debida a una difusión mutua de las moléculas de los polímeros a través de la interfase, fig. 1. Para que esto ocurra es necesario que el movimiento molecular en las superficies a adherir sea grande, además de ser compatibles para mezclarse en la interfase. Esta restricción de la teoría es apropiada para la autoadhesión de elastómeros no vulcanizados. El término autoadhesión ha sido usado para describir este fenómeno.

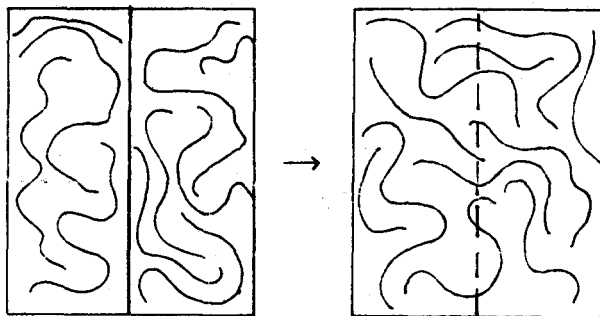


Figura 1.- Difusión en la interfase de dos polímeros en contacto.

2.3a.- EVIDENCIA DE LA DIFUSION A TRAVES DE LA INTERFASE.

La difusión en la interfase entre policloruro de vinilo (PVC) y poli(ε-caprolactona) (PCL) se ha demostrado usando análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) combinado con microscopía electrónica (11,12). Estos polímeros son compatibles en el fundido en todas proporciones, pero ocurre separación de fases en el enfriado hasta temperatura ambiente. Sin embargo se ha presentado que polímeros completamente incompatibles pueden dar buen enlace adhesivo debido a la compatibilidad local.

El parámetro de solubilidad es una simple guía para la posibilidad de mezclado. Forbed y Macleod (13) midieron la unión entre tres hules diferentes tomándolos en pares. La unión entre un par de polímeros diferentes fue menor que la unión promedio entre hules idénticos, pero la diferencia fue menor conforme la diferencia entre parámetros de solubilidad de los polímeros fue disminuyendo. Si graficamos la fuerza de la unión contra la diferencia en parámetros de solubilidad podemos observar que siguen una relación lineal creciente. Como la condición óptima para el mezclado es que los parámetros de solubilidad sean iguales, esto indica que la máxima adhesión ocurre cuando el mezclado es óptimo.

2.3b.- INFLUENCIA DE LA VISCOSIDAD Y DIFUSION EN LA UNION.

Skewis (14) midió la fuerza de unión de hule a hule y hule a vidrio como una función del tiempo de contacto y sus resultados son mostrados en la fig. 2. Los dos factores que pueden contribuir en la unión para este caso es el contacto íntimo entre las superficies por flujo viscoso del polímero y la difusión del polímero a través de la interfase. La difusión no ocurriría entre vidrio y polímero, y los bajos niveles de unión que se desarrollan entre hule estireno-butadieno (SBR) y Hule Butil (BR) indican bajos niveles de adhesión. Altos niveles de autoadhesión se presentaron con pares de polímeros semejantes y Skewis lo atribuye

a difusión a través de la interfase. Como ambos flujos viscoso y difusivo son controlados por la misma constante de fricción, estos factores cambian el coeficiente de difusividad (D) y la viscosidad (η) en una manera similar, haciendo difícil distinguir el efecto de los parámetros.

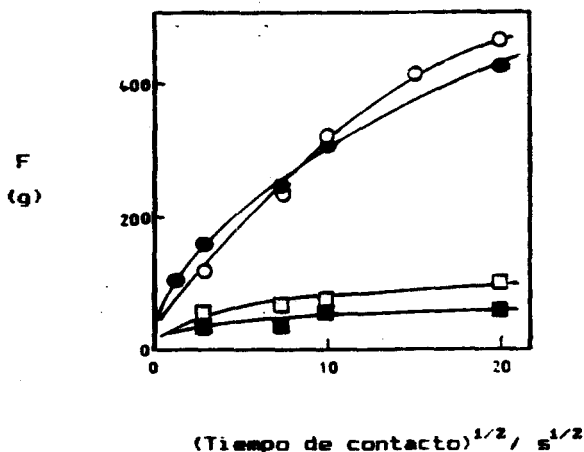


Figura 2.- Adhesión a varios tiempos de contacto de Estireno-Butadieno (SBR) y Hule Butil. (○) SBR/SBR; (●) BUTIL/BUTIL; (□) SBR/BUTIL; (■) SBR/VIDRIO (14).

Skewis (14) muestra que los coeficientes de autoadhesión de algunos hules butadieno-estireno, butil, etileno-propileno y naturales caen en la misma región de una gráfica log de D vs log masa molar, demostrando que el tamaño molecular es el primer factor controlante de la difusión en estos materiales no polares. El efecto de la masa molar sobre la autoadhesión y sobre la fuerza tensil se muestra en la figura 3. Mientras la fuerza tensil del hule se incrementa con la masa molar, la fuerza adhesiva tiende a caer.

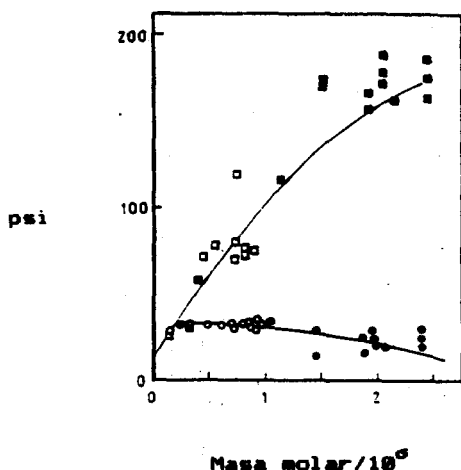


Figura 3.- Dependencia de la fuerza tensil (●,●) y la fuerza de unión (□,□) del hule natural en la masa molar. (●,●) hule molido; (□,□) hule no molido.

Una relación similar entre la fuerza de pelado y masa molar ha sido mostrada para algunos copolímeros de butadieno-acrilonitrilo por Voyutskii y Vakula (15). Skewis propuso que sólo moléculas con una masa menor que 300000 son suficientemente móviles para fluir a través de la interfase en 30 segundos de tiempo de contacto.

Gent y Vondracek (16), observaron que la fuerza de pelado en uniones de hule de silicón ligeramente reticulado a vidrio, cuarzo, o una segunda muestra de hule se incrementó linealmente con el tiempo sobre un período de días, eventualmente la fuerza de enlace alcanza la fuerza de fractura del hule. El comportamiento no es diferente a los sistemas donde la adhesión ha sido causada por la difusión, pero la interpretación dada por Gent y Vondracek es hidrólisis del polímero, lo cual significa la formación de grupos reactivos los cuales se entrelazan con grupos existentes en la superficie del sustrato.

Desde el punto de vista de la teoría de difusión, el efecto de la presión en la unión es simplemente para mejorar el contacto

íntimo entre los adherentes. Así, para algún enlace existe una presión crítica encima de la cual no hay incremento en la adhesión. Se han realizado algunos estudios sobre el efecto de la presión hidrostática utilizando polietilén-tereftalato (PETP) y Nylon 6. Se encontró que generalmente la disminución del coeficiente de difusión (D) con la presión P obedece una ecuación del tipo

$$\left[\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right]_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

donde $\Delta V^\ddagger$ es el volumen de activación para difusión. Por otro lado Voyutskii (17) examinó la autoadhesión de poliisobutileno de masa molar 150 000 presionado por 5 minutos a diferentes temperaturas y una presión de 40 g/cm². Se han hecho intentos de representar la fuerza de pelado con una gráfica del tipo Arrhenius. El ajuste de la fuerza de pelado del caso anterior a una gráfica del tipo Arrhenius nos da una energía de activación de autoadhesión de 11.70 KJ mol⁻¹, la cual Voyutskii sostiene ser característica de la energía de activación para procesos de difusión, un punto de vista el cual J. Comyn (18) considera que no es fácil de justificar. Básicamente hay poca información en la literatura sobre la autodifusión en polímeros y las comparaciones son difíciles debido a la diferencia en masas molares y nivel de reticulamiento empleados en los experimentos.

La estructura de las unidades repetidas en un polímero afectan la difusión y viscosidad en una manera similar. La introducción de grupos polares incrementan las fuerzas inter e intramoleculares y esto da lugar a la pobre autoadhesión entre policloropreno y hules nitrilo en comparación con hule natural. La fuerza de pelado para hules nitrilo con diferentes niveles de acrilonitrilo son reportados por Voyutskii y Shtarkh (19). El incremento en el contenido de acrilonitrilo, no sólo disminuyó la fuerza de pelado sino también incrementó la energía de activación de pelado. Esto es posiblemente desfavorable para una buena adhesión.

El reticulado reduce el movimiento molecular e impide el flujo viscoso; los hules vulcanizados no tienen apreciable autoadhesión. Similarmente, la cristalinidad limita el movimiento molecular. Dos pares de polímeros los cuales son similares en estructura son poliisobuteno y polietileno, y hule natural (poli-cis-1,4-isopreno) y gutapercha (poli-trans-1,4-isopreno), pero el primer miembro de cada par es amorfo y el segundo parcialmente cristalino. Los polímeros amorfos muestran autoadhesión aún a temperatura ambiente mientras que los cristalinos no, por lo tanto, en sus puntos de fundido ambos exhiben autoadhesión.

M. D. Ellul y A.N. Gent (20) estudiaron la autoadhesión de una mezcla de polímeros poliisobutileno-co-isopreno reticulado conteniendo poliisobutileno lineal disuelto y la adhesión de ellos a polietilenteraftalato (Mylar). Encontraron que la autoadhesión se realizó cuando el peso molecular del polímero disuelto fué mayor, esto fué atribuido a la interdifusión de las moléculas de poliisobutileno lineal. Sin embargo, la adhesión a Mylar fue afectada fuertemente con un decaimiento en la fuerza de adhesión, esto provocado tal vez por una incompatibilidad de los materiales. Posterior a este trabajo los mismos M.D. Ellul y A. N. Gent (21) investigaron la difusión molecular de EPDM (terpolímero etileno-propileno dieno) en la autoadhesión y adhesión a Mylar. Encontrándose que la autoadhesión de EPDM conteniendo hule etileno-propileno (EPR) lineal disuelto fué mayor que la adhesión de éstos a Mylar, el realce en la autoadhesión fué atribuido a la interdifusión de los ramales de las cadenas de EPDM y EPR. Sin embargo, se encontró un cambio en el comportamiento de las curvas maestras de adhesión donde la fuerza de adhesión presenta un decaimiento con la disminución en la temperatura y aumento en la velocidad de pelado, principalmente en regiones intermedias de ésta, probablemente debido a un bajo grado de reticulado de EPDM y por lo tanto una mayor tendencia a formar enredamientos.

2.4.- EFECTO DE LA HUMEDAD EN LA UNION.

El agua es una de las principales sustancias que crea los mayores problemas en la estabilidad ambiental de las uniones adhesivas. La gran mayoría de estructuras enlazadas son expuestas a aire húmedo, y si la humedad relativa es alta en un periodo de tiempo la fuerza de la unión esencialmente decae. El comportamiento típico de uniones adhesivas en aire húmedo es ilustrado por la figura 4, puede verse que a mayor humedad la fuerza de unión cae con el tiempo pero tiende a un valor constante diferente de cero.

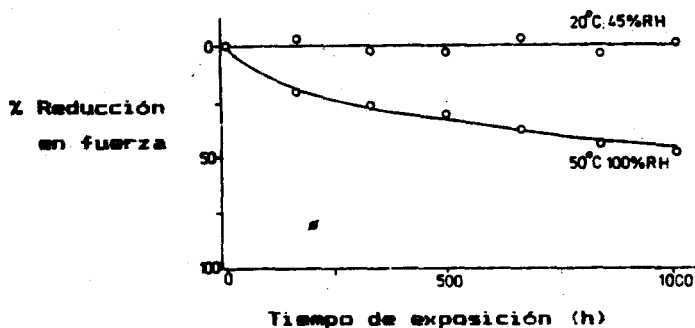


Figura 4.- Comportamiento típico de la fuerza de unión expuesta a 100 % de humedad relativa (RH) y 45 % de humedad relativa (RH). El adhesivo fue epóxi-poliamida FM1000 con un transportador fibroso de nylon y aluminio de adherente (25).

Hay dos problemas fundamentales que aparecen con el contenido de agua, estos son su capacidad de esparcimiento y el hecho de que el adhesivo sea hidrofílico debido a que contiene grupos polares. Se ha visto que el tratamiento de la superficie de los adherentes es el mejor medio de mantener la fuerza en el mojado (22). Materiales basados en epóxicos, fenólicos o acrílicos son usados como adhesivos estructurales. Los epóxicos son los adhesivos más

ampliamente estudiados considerando su durabilidad, mientras que los adhesivos acrílicos son más recientes.

Cuál es el mecanismo por el cual el agua altera la fuerza de unión adhesiva? Podría verse que el agua puede entrar y alterar una unión por una combinación de los siguientes procesos. Primero, el agua puede entrar a la unión por

- a) difusión a través del adhesivo.
- b) difusión a través del adherente si es permeable.
- c) transporte a lo largo de la interfase, un proceso frecuentemente referido como mecha; en este contexto la interfase sería la interfase adhesivo-adherente, o si se tiene un transportador fibroso en el adhesivo entonces también se considera la interfase transportador-adhesivo.
- d) acción capilar a través de grietas o fracturas en el adhesivo; este proceso es más común que ocurra en las uniones que han sido preparadas mucho tiempo atrás.

Segundo, teniendo agua en la unión, ésta puede causar debilitamiento por los mecanismos siguientes,

- e) alterar las propiedades del adhesivo en una manera reversible; un proceso puede ser plastificación del adhesivo.
- f) alterar las propiedades del adhesivo en una manera irreversible; puede ser una hidrólisis, grieta o fractura.
- g) atacar la interfase adhesivo-adherente por desplazamiento del adhesivo o por hidratación de metal u óxido de metal en la superficie del adherente.
- h) inducir esfuerzo por inchamiento de la unión adhesiva.

2.4a-DEPENDENCIA DE LA FUERZA DE UNION CON EL CONTENIDO DE AGUA.

Comyn y colaboradores (23), han observado una dependencia lineal decreciente de la fuerza de unión con el contenido total de agua para un número de aleaciones de aluminio enlazadas

adhesivamente. Algunos resultados se obtuvieron para el adhesivo DBEBA (Diglicidil éter de bisfenol-A) - DAPEE (di(1-aminopropil-3-etoxieter)) (23) el cual ha mostrado tener un coeficiente de difusión independiente de la concentración, dando confianza al contenido de agua calculado. Se vió que la linealidad persiste a altos niveles de contenido de agua. Las uniones en este estudio fueron placas expuestas cerca de un año para alcanzar altos niveles de contenido de agua.

Una relación similar fué observada para uniones usando el adhesivo epóxico modificado BSL 312 con ácido crómico pegado a la aleación de aluminio como adherente (24), pero para el caso del adhesivo epoxi-poliamida FM1000 (25) se presentó una marcada desviación de la linealidad a altos contenidos de agua. Probablemente esto representa el ataque de agua en la interfase después de mucho tiempo de exposición.

2.4b.- EFECTO DEL AGUA EN LA INTERFASE.

Epleando los siguientes argumentos Kinloch y colaboradores (25,26) han demostrado que el agua puede desplazar un adhesivo desde la interfase. El trabajo termodinámico de adhesión, W , esto es, el trabajo requerido para separar una unidad de área de dos fases x e y en contacto, está relacionado a la energía libre de superficie y por la ecuación de Dupré (18). Un valor negativo de W , indica que una interfase es inestable en presencia de agua y que el agua es capaz de desplazar el adhesivo desde el sustrato. Sin embargo, la cinética puede ser tal que el desplazamiento por agua no ocurra espontáneamente o hasta después de un largo periodo. Se ha observado que uniones entre epóxicos y vidrio, aluminio, hierro o acero son termodinámicamente inestables en la presencia de agua. Los enlaces a compuestos fibra-carbon (CFRP) son estables, aunque se muestra un caso donde el tratamiento de la superficie (CFRP tratado con ácido nítrico) reduce la estabilidad. Generalmente los enlaces a CFRP pueden ser termodinámicamente

estables y las fallas interfaciales no se pueden observar ampliamente, pero se pueden presentar pérdidas de fuerza posiblemente debiéndose a otro proceso tal como plastificación.

Frecuentemente se pueden observar uniones que incrementan su fuerza de enlace en el secado, y el hecho de recuperación completa no siempre es reportado debido a que los tiempos de secado realmente son cortos. La duración de exposición y tiempo de secado son controlados por la velocidad de difusión del agua.

2.5.-INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS SOBRE LA ADHESION.

La respuesta de un material polimérico a esfuerzos es totalmente diferente a la de un metal u otro sólido cristalino, aunque los polímeros pueden exhibir cristalinidad. Una sustancia en el estado sólido forma cristales los cuales se comportan elásticamente a baja deformación siendo la deformación proporcional al esfuerzo. La energía involucrada en la deformación es sustancialmente recuperada cuando la fuerza deformante es retirada. Un cuerpo cristalino pasa desde el estado sólido al líquido sobre un pequeño intervalo de temperatura a una temperatura dada y el líquido exhibe una viscosidad la cual es independiente de la velocidad de corte.

Los polímeros se comportan de diferentes maneras cuando se les aplica un esfuerzo. Cuando existen en forma líquida, dependen de su complejidad molecular. Si son polímeros lineales y su peso molecular no es muy grande, se asemejan a un fundido y forman líquidos cuya viscosidad no es constante. La viscosidad tiende a aumentar momentáneamente con la velocidad de corte, pero a muy altas velocidades de corte puede decrecer. El material fundido al enfriarse no forma un sólido cristalino a una temperatura dada, pero incrementa en viscosidad en un estado intermedio de materia conocido como el estado vítreo. En este estado tiene más o menos una estructura amorfa, aunque a veces presenta una mezcla de

regiones amorfas interactuando con regiones cristalinas, formando una estructura de mayor o menor perfección.

Algunos polímeros en su estado amorfo se deformarían irreversiblemente bajo la acción de esfuerzos extremadamente pequeños, en este caso se comportan como líquidos. Si se aplica un esfuerzo relativamente rápido se encuentra una resistencia y el cuerpo se comporta como un sólido pero no como un sólido elástico normal debido a que la energía es absorbida irreversiblemente en la deformación. Ni la energía ni la deformación son totalmente recuperadas, y la deformación no continúa instantáneamente sobre la aplicación de una carga. Por lo tanto, la magnitud de la deformación, la cual puede ser aplicada sin destrucción del cuerpo es totalmente diferente a la que puede ser aplicada a un cuerpo cristalino como un metal o una sal.

Los líquidos poliméricos presentan una mayor o menor tendencia a algunos fenómenos elásticos tal como un recuperación cuando el esfuerzo de corte es retirado repentinamente. Estas propiedades complejas son agrupadas y definidas con el término elastoviscosidad. Similarmente, el recuperación retardado del sólido polimérico desde la deformación y su respuesta retardada a esfuerzos es conocido como viscoelasticidad. Desde el punto de vista de la ciencia de adhesión, el conocimiento de ambos es deseable y esencialmente del último.

2.5a.- VISCOELASTICIDAD.

La viscoelasticidad es el término que se emplea para describir las propiedades de deformación de los polímeros lineales a temperaturas mayores que su T_g y menores que su temperatura de fundido. Si se aplica una fuerza, la respuesta al equilibrio total via deformación no es instantánea y el recuperación tampoco desde la deformación cuando la fuerza es removida. Por lo tanto, el recuperación no es completo. Si el polímero lineal posee algunos puntos de reticulamiento en su cadena, el recuperación

puede ser completo, pero si no, es incompleto en la ausencia de atracciones intermoleculares fuertes entre las cadenas. Este comportamiento viscoelástico puede ser representado en base a los modelos derivados por Maxwell ec. 2 y Voigt ec.3.

$$(dc/dt) = (1/\eta)\sigma + (1/G)(d\sigma/dt) \quad (2)$$

$$(dc/dt) = (1/\eta)\sigma - (G/\eta)c \quad (3)$$

donde c es la deformación, σ es el esfuerzo, t es el tiempo, η es la viscosidad y G es el módulo. La relación η/G tiene la dimensión de tiempo y puede ser considerado como ese intervalo de tiempo en el cual una relajación de esfuerzo alcanza $1/e$ de su valor inicial. La integración de estas ecuaciones da las ecuaciones (4) y (5), respectivamente

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-t/\tau)} \quad (4)$$

$$c = (\sigma/G) [1 - e^{(-t/\tau)}] \quad (5)$$

donde τ es el tiempo de relajación y σ_0 es el esfuerzo inicial.

El modelo de Maxwell en la ec. (4) es el equivalente matemáticamente al considerar un resorte en serie con un elemento viscoso, mientras el modelo de Voigt ec. (5), involucra elasticidad y viscosidad en paralelo. La ec. (4) expresada en esa forma describe cómo, si un polímero es estirado por una fuerza y mantiene un estiramiento constante, la fuerza relaja a una rapidez determinada por el tiempo de relajación τ . La ec. (5) describe el comportamiento de un material cuando se le aplica una fuerza constante y la deformación tiende a su valor de equilibrio a una rapidez determinada por τ , algunas veces llamada tiempo de retardación.

Los polímeros se caracterizan por no tener un solo tiempo de relajación sino por un espectro de tiempos. Si existiera un solo

tiempo de relajación muchas de las deformaciones o relajaciones de esfuerzos ocurrirían dentro de un tiempo, es decir, diez veces el valor de τ , pero con un espectro de tiempos de relajación la deformación o la relajación pueden extenderse hasta varias décadas en esa unidad de tiempo.

La respuesta de un polímero viscoelástico a esfuerzos es por lo tanto un proceso de rapidez, que toma lugar en el tiempo. El tiempo de relajación τ el cual determina este proceso de rapidez varía con la temperatura de aquí que implica una relación recíproca entre la rapidez y la temperatura. La aplicación de deformaciones o esfuerzos a una mayor rapidez o frecuencia, produce una relación directa con la disminución en la temperatura para una rapidez constante. Esta equivalencia tiempo-temperatura fué primero realizada experimentalmente por Alexandrov y Lasurkin (27) quienes investigaron la relación dinámica esfuerzo-deformación de hule vulcanizado en repetidas deformaciones cíclicas sobre un intervalo de temperatura.

El principio de superposición de Boltzmann establece que si la deformación es una función lineal del esfuerzo, como una consecuencia de esto el efecto total de aplicar varios esfuerzos, es independiente del orden en el cual son aplicados y el efecto total es su sumatoria. Si este principio es combinado con el hecho de la equivalencia tiempo-temperatura se hace posible construir desde datos limitados, el espectro del comportamiento mecánico (o eléctrico) sobre una serie de condiciones no todas realizables experimentalmente. El principio de Boltzmann es aplicable a materiales en el estado viscoelástico tan bien como a los perfectamente elásticos para los cuales fué originalmente planteado. No es aplicable cuando el comportamiento elástico del material cambia, por ejemplo, cuando un polímero parcialmente cristalino tal como el nylon es deformado y la cristalinidad cambia como un resultado de la deformación.

La relación entre temperatura y rapidez de deformación de materiales viscoelásticos es expresada como la razón $A\tau$

$$A_T = \frac{\text{tiempo de relajación } \tau \text{ a temperatura } T}{\text{tiempo de relajación } \tau_0 \text{ a temperatura } T_0} \quad (6)$$

La ec. (6) estrictamente se aplica con un valor diferente del parámetro A_T para cada tiempo de relajación τ de todos los procesos de relajación que toman lugar. Es decir, A_T varía con la temperatura de prueba a la cual se midan los τ . Se ha encontrado experimentalmente que A_T es independiente de τ para polímeros no polares. Esto significa que un cambio en la temperatura cambia τ de un valor a otro para cualquier proceso de relajación involucrado para cualquier τ dado. El proceso de relajación involucrado se hace progresivamente más lento como la temperatura es disminuida y efectivamente cesa cuando el polímero amorfo se congela y se convierte en un vidrio. Esta temperatura puede ser identificada más o menos volumétricamente y térmicamente tan bien como la velocidad de proceso y es conocida como la temperatura de transición vítrea (T_g). La relación entre tiempo, temperatura y transición vítrea fue primero identificada empíricamente por Williams, Landel, y Ferry (28) como:

$$\log a_T = -C_1 (T - T_g) / (C_2 + (T - T_g)) \quad (7)$$

Las constantes C_1 y C_2 de esta ecuación están relacionadas al volumen libre del polímero, esto es, aquellas partes del volumen del material no ocupados por los grupos moleculares formando el polímero y dentro del cual ellos pueden moverse en el hecho de responder a esfuerzos. Es algunas veces conveniente usar alguna otra temperatura de referencia T_0 más grande que T_g . La temperatura de referencia es arbitraria.

2.5b.- APLICACION DE LA TRANSFORMACION WLF A LA FUERZA DE ENLACE

Bent y Patrich (29) midieron las fuerzas requeridas para pelar un polímero viscoelástico desde un sustrato flexible pero relativamente inextensible sobre un amplio intervalo de temperaturas y velocidades de pelado y sus resultados lo redujeron a una temperatura de referencia por uso de la transformación WLF. Cabe mencionar que ellos no fueron los primeros en aplicar la ec. WLF, pero el tratamiento y la naturaleza de sus datos hacen sus resultados particularmente interesantes. El adhesivo polimérico fue puesto en contacto con el sustrato por uso de calor y presión manteniendo uniforme el espesor de los materiales, los sustratos fueron poliestireno, celulosa regenerada, polietilen-tereftalato (PETP) y polietileno el cual tuvo que ser cristalizado en contacto con metal para producir una región cristalina en la superficie. Los materiales viscoelásticos usados fueron copolímeros de butadieno-estireno, conteniendo A 48 y B 43 % de estireno ambos con T_g cerca de -40°C . Estos materiales (A y B) contienen más estireno que un hule típico SBR. La figura 5 muestra la fuerza promedio de pelado requerida para desprender un polímero A en una configuración T-peel desde PETP a tres temperaturas y sobre un intervalo de velocidades de pelado.

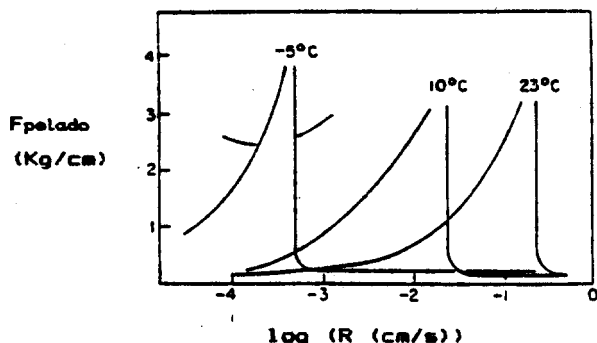
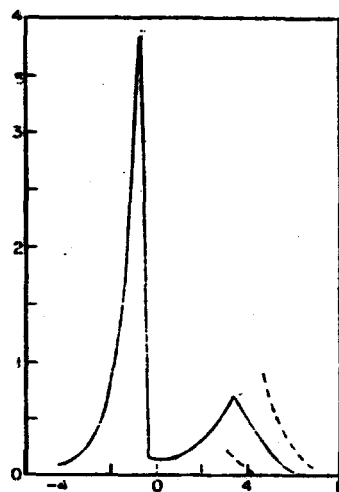


Figura 5.- Fuerza de pelado como una función de la velocidad de pelado a tres temperaturas, desprendiendo un polímero estireno-butadieno desde un película de PETP (28).

Para permitir un cambio en el módulo con la temperatura, es costumbre reducir la fuerza medida por un factor de corrección T_1/T donde T_1 es la temperatura a la cual se construye una curva maestra y T es la temperatura del experimento del cual se derivan los resultados. La corrección surge directamente de la teoría cinética de material-huloso. Esta corrección se ha hecho para presentar la curva maestra derivada desde la transformación WLF usando los datos de la figura 5 para dar la figura 6. A velocidades de pelado extremadamente bajas la falla es cohesiva y la fuerza disminuye sobre la izquierda en la figura 6. El primer pico ocurre como una transición desde una falla cohesiva a una adhesiva en la interfase, con una caída catastrófica en la fuerza de pelado. Puede ser que esa caída esté ocurriendo a muy bajas velocidades de pelado pero experimentos bajo presión hidrostática eliminaron esta posibilidad. La formación gradual de la fuerza ocurre como un comportamiento puramente viscoso dando lugar a viscoelasticidad, y el desprendimiento del polímero desde el sustrato ocurre cuando la velocidad hace que la fuerza requerida para estirar el polímero alcance un valor mayor que el necesario para equilibrar la unión al polímero.

296 F_{pelado}/T
(Kg/cm)



$\log RAr$ (cm/s)

Figura 6 .- Curva maestra a 23°C derivada de la figura 5. Las líneas discontinuas denotan la presencia del comportamiento de barra deslizable en el pelado.

Para tratar de explicar el comportamiento viscoelástico de polímeros cuando se someten a pruebas de pelado, en la figura 7 se muestran relaciones típicas de esfuerzo-deformación para diferentes polímeros o el mismo polímero a diferentes velocidades de estiramiento.

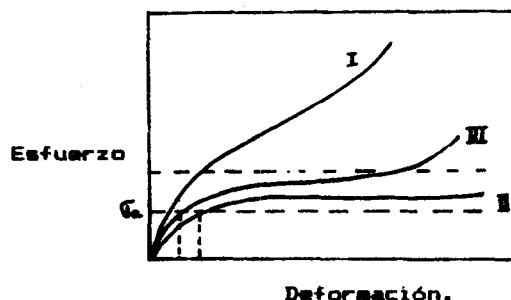


Figura 7.- Relación esfuerzo-deformación para material huloso (I), semejante al líquido (II) y materiales endurecidos por deformación (III). Las líneas discontinuas indican los niveles posibles de máximos esfuerzos de enlace interfacial y las deformaciones límites están marcadas para uno de esos niveles de esfuerzos.

La fuerza de pelado F , debe reflejar el trabajo hecho sobre el polímero en el punto de separación por estiramiento de uno u otro material hasta que fallen cohesivamente o se separen los sustratos. El valor de F es dado por:

$$F = h \int_0^{\sigma_m} \sigma \, d\epsilon \quad (8)$$

donde h es el espesor del adhesivo, ϵ es la deformación del adhesivo, normal al sustrato, σ es el esfuerzo en el adhesivo, σ_m es el máximo esfuerzo obtenido

El máximo esfuerzo obtenido puede ser limitado por la última fuerza cohesiva del polímero, como es el caso para la curva II en la figura 7, o por pequeña fuerza de desprendimiento indicada por la línea horizontal discontinua ∞ . Si el polímero tiene las propiedades de la curva III ya sea por mayor reticulada que II o porque el mismo polímero es estirado a mayor velocidad, entonces la falla adhesiva sucede a una menor deformación y a una fuerza menor, ya que, la integral bajo la curva sería menor.

El segundo pico de la figura 6 está asociado con la temperatura de transición vítrea y con el trabajo de deformación

de la capa de adhesivo conforme se endurece. Una ingeniosa modificación del modo de pelado fué usado por los autores (29) para demostrar esto. En lugar de un pelado en T se usaron dos pelados de 90° como muestra la figura 8. En la versión (a), un adhesivo fué adherido firmemente a un sustrato de alta energía, acero y una película de PETP pelada desde él. En la versión (b), la película de PETP fué firmemente adherida al acero y al adhesivo, el adhesivo es sostenido con algodón como un fortalecimiento, pelado desde el PETP.

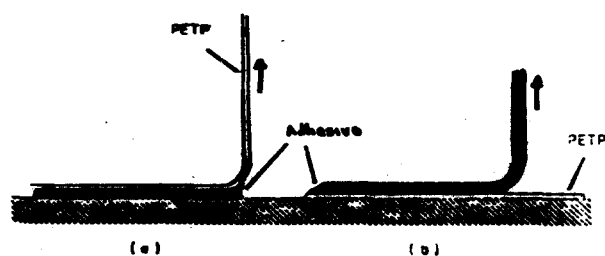


Figura 8.- Situaciones de pelado usadas por Gent y Petrich.

La fuerza de pelado medida en un amplio intervalo de velocidades de separación y temperatura son presentados en la curva maestra dada por la figura 9. Diferencias a bajas velocidades de pelado son insignificantes pero en el segundo pico hay una marcada diferencia con la curva II comparada con las curvas I y III. La primera (II) representa el comportamiento del experimento mostrado en la figura 8(b), en el cual la película de adhesivo es doblada, las dos últimas curvas se refieren al experimento original de la figura 8 y la situación experimental de la figura 8(a). La curva III del experimento original empieza a doblarse y por lo tanto el material (PETP) absorbe trabajo pero eventualmente se hace rígido y ocurre la separación. En la curva

I, sin embargo, no hay doblamiento aunque hay deformación de la superficie. La separación toma lugar en el mismo punto y las curvas I y III son después indistinguibles.

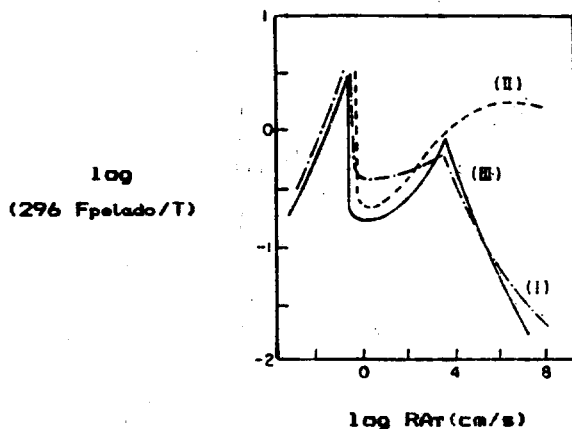


Figura 9.- Curva maestra para copolímero estireno-butadieno pelado desde una película PETP. I como en B(a), II como en B(b), y III por T-pelado normal.

Este cuadro general es aplicable a otros sustratos los cuales muestran curvas maestras de forma similar, pero con la caída vertical sobre el primer pico presentándose antes o después que el mostrado en la figura 6 y parece ser una función de la energía de superficie de la película del sustrato. Investigaciones posteriores por Gent y Shultz (30) presentan el trabajo requerido para desprender una unidad de área de un adhesivo viscoelástico desde un sustrato, con el objeto de mostrar que existe un valor limitante W_0 a muy bajas velocidades de pelado. Como un resultado de esto se postula que:

$$W_A = W_0 \cdot H$$

(9)

en el cual el trabajo de adhesión W_A está dado por el producto W_0 con algún factor H el cual comprende factores disipativos de energía, y el factor de transformación de velocidad (RAt) juega un papel importante. La viscoelásticidad de la masa de polímero empleado como adhesivo ocupa la mayor parte en la resistencia a la separación por pelado aún cuando la separación sea en la interfase y los factores de superficie se esperan que predominen.

TRABAJOS PREVIOS DEL PAPEL DE LA DIFUSION MOLECULAR EN LA FUERZA DE ADHESION EN ELASTOMEROS.

En trabajos recientes Ellul y Gent (20) presentan la importancia que tiene la difusión de elastómeros sobre la fuerza de adhesión a ellos mismos (autoadhesión) y a un sustrato rígido (Mylar). La difusión de polímeros a través de la interfase ha sido propuesta como el factor predominante en la adhesión (10). Verdaderamente la interdifusión molecular puede no ser totalmente requerida; el contacto molecular puede ser suficiente para una fuerte adhesión entre capas de polímeros idénticos o aún en polímeros diferentes (31). En este trabajo se emplearon Hule Butil (poliisobutileno-co-isopreno) mezclado con poliisobutileno y luego se reticuló la mezcla para producir mallas macromoleculares conteniendo macromoléculas disueltas (poliisobutileno lineal de diferentes pesos moleculares). Se investigó la adhesión de estos materiales entre si y a un sustrato inerte en un amplio intervalo de velocidad de pelado y temperatura. Se encontró un mayor realce en la fuerza de autoadhesión cuando moléculas de poliisobutileno lineal de peso molecular alto estuvo presente en la mezcla, pero la adhesión al sustrato inerte Mylar fué duramente afectada con un decremento. El realce en la autoadhesión se atribuye a la interdifusión de moléculas de poliisobutileno. Por otro lado la presencia de poliisobutileno de bajo peso molecular en grandes cantidades incrementó el nivel de autoadhesión y adhesión a Mylar

en un grado similar al poliisobutileno de alto peso molecular, sobre un amplio intervalo de velocidades de pelado. Este efecto es atribuido al incremento en las pérdidas viscosas en la capa elastomérica durante la separación. Además, encontraron que el comportamiento de la curva trabajo de desprendimiento contra velocidad de pelado es fuertemente dependiente del carácter viscoelástico del elastómero así como de la temperatura. Cabe mencionar que la adhesión en este caso fué promovida por la interdifusión de los elastómeros para el caso de autoadhesión y por la difusión del elastómero para el caso de adhesión a Mylar. También concluyen que la adhesión fué mayor entre elastómeros que entre elastómero y sustrato rígido. Esto lo atribuyen a la compatibilidad que existe entre los elastómeros, no así con el Mylar. Por otro lado el efecto de la temperatura de prueba en buen grado sigue la relación WLF para la movilidad segmental de simples sustancias viscoelásticas. Además observaron que la adición de elastómeros de alto peso molecular realza la autoadhesión y solo un pequeño cambio ocurre en la adhesión a Mylar. Todo este estudio se refleja en las figuras 10 y 11.

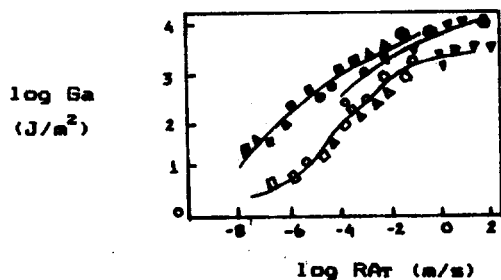


Figura 10.- Trabajo de desprendimiento (G_a) de autoadhesión de una muestra conteniendo poliisobutileno (punto oscuro) y a Mylar (punto claro) a $25^\circ C$, como función de la velocidad efectiva de pelado R_{Ar} (20).

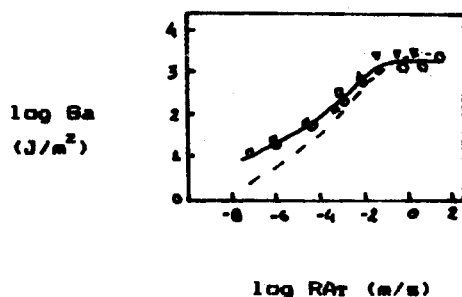


Figura 11.- Trabajo de desprendimiento (G_a) de un hule Butil conteniendo 50% de un poliisobutileno de peso molecular alto (L-100). La línea discontinua muestra la diferencia entre 0 y 17% de L-100 (20).

En un trabajo posterior Ellul y Gent (21) presentan un estudio similar al discutido anteriormente, en este caso se estudió la autoadhesión de tiras de EPDM (terpolímero etileno propileno dieno) ligeramente reticuladas y la adhesión de éstas tiras a Mylar. También se estudió el efecto de la incorporación de un EPR saturado (copolímero etileno propileno) al EPDM antes del reticulado, con el objetivo de producir una red molecular conteniendo macromoléculas de EPR disueltas. El efecto se verá en la autoadhesión de estos materiales y la adhesión a Mylar. Las pruebas se realizaron en un amplio intervalo de velocidades de pelado y temperatura. Los resultados se reportan en forma de curvas maestras, éstas se construyeron empleando la ecuación WLF. Se encontró que la autoadhesión de los materiales (EPDM y EPR) fué mucho mayor que la adhesión a Mylar, sobre un amplio intervalo de velocidades de pelado. Esto se atribuye a la interdifusión de moléculas de EPDM y EPR. Por otro lado, en la autoadhesión del EPDM conteniendo EPR se notó una pequeña discontinuidad en la fuerza de autoadhesión de las curvas maestras a una velocidad efectiva de pelado de 100 mm/s a 25 °C. Para el caso de la adhesión a Mylar se notó un cambio más drástico pero no discontinuo. Estos cambios se muestran en la figura 12. Ellul y Gent mencionan que la pequeña discontinuidad en la fuerza de autoadhesión se debe a que en esa velocidad de pelado las moléculas que interdifundieron se rompen, y para el caso de la adhesión a Mylar lo atribuyen a que el deslizamiento de los enredamientos no se realiza libremente y como consecuencia el material cambia su comportamiento viscoelástico. Para estos cambios los autores proponen una explicación: la relación esfuerzo tensil σ y deformación tensil ϵ para el material EPDM - EPR es fuertemente dependiente de la fuerza de deformación como se muestra en la figura 13. A altas velocidades este material es rígido y elástico. A bajas velocidades, por lo tanto, se hace altamente extensible y muestra comportamiento semiductil.

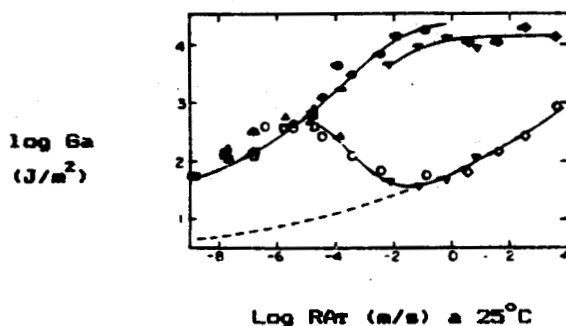


Figura 12.-Autoadhesión (punto oscuro) y Adhesión a Mylar (punto claro) de un EPDM conteniendo igual cantidad de EPR graficados contra la velocidad efectiva de pelado a 25°C. La temperatura crece hacia la izquierda (21).

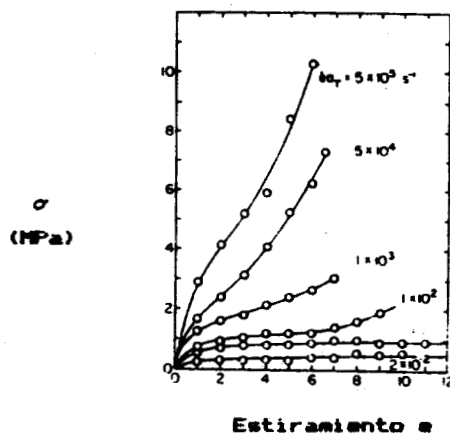


Figura 13.- Relación esfuerzo-deformación a diferentes velocidades efectivas de pelado a 25°C, para EPDM reticulado conteniendo igual cantidad de EPR (21).

2.5c.-EFECTO DE ENREDAMIENTOS MOLECULARES.

El enredamiento de cadena es un tipo de factor controlante de la reología de fundido (32), del comportamiento mecánico de un sólido (33) y propiedades adhesivas de polímeros (34). Actualmente la estructura de enredamientos y su relación con la estructura de cadena aún no es clara.

Para formar uniones por enredamientos es necesario considerar un largo ensamble de cadenas de moléculas, las cuales son suficientemente grandes. Estas uniones son distribuidas al azar y son formadas y rotas constantemente. Su vida depende de la velocidad de movimiento de relajación molecular a una temperatura dada. Por lo tanto, el número total de enredamientos permanece constante y su distribución es al azar. En otras palabras, las mallas de enredamientos están en equilibrio dinámico. Por consiguiente, sus propiedades promedio pueden ser representadas por una estructura instantánea.

Las uniones por enredamientos confinan la difusión de una molécula dentro de un trayecto tortuoso. También actúan como puntos de reticulado transiente restringiendo el deslizamiento de cadena durante la deformación bajo esfuerzo (32). Las uniones por enredamientos deben ser un punto de contacto involucrando dos o más cadenas. los puntos de contacto binario son más frecuente que se presenten que uno de orden mayor.

Existen tres tipos diferentes de contactos binarios de intercadena: plano, gancho sencillo, y gancho binario, mostrados esquemáticamente en la figura 14. Aquí nos preguntamos qué tipo de contacto binario de cadena constituye un enredamiento. Es conocido que el comportamiento de enredamientos depende fuertemente de la estructura de cadena (38). Se cree que las dos últimas formas (fig.14 b,c) constituyen un enredamiento.



Figura 14.- Tipos de contacto binario de intercadenas.

En reciente trabajo A.N. Gent y R.H. Tobias (35) analizan el efecto del enlace interfacial generado por enredamientos sobre la fuerza de enlace adhesivo en elastómeros. Para este propósito emplearon polidimetilsiloxano (PDMS) formando redes por enlace del final de las moléculas lineales de PDMS. Cuando una segunda capa es puesta encima de una capa mas baja totalmente gelada, las nuevas moléculas difunden dentro de la superficie de la capa inferior y los finales de las moléculas forman enredamientos entre ellas en el trayecto. Se hicieron mediciones del trabajo requerido para separar tales capas a bajas velocidades, altas temperaturas y en algunos casos en estado hinchado. Se encontró que el trabajo de desprendimiento fué mayor para altas densidades de entrelazado, así como con el incremento en el peso molecular de la capa superior. Gent y Tobias concluyen que permanentemente los lazos moleculares parecen tener la misma longitud que las moléculas enlazadas covalentemente con la misma fuerza. Además el trabajo o ruptura a través de un plano de tales enredamientos es rigurosamente proporcional a la cantidad inferida de enredamientos interlazados.

Tratando de explicar el comportamiento entre enredamientos y la estructura de cadena, Souheng Wu (36) muestra que la unión por enredamientos puede ser modelada como un contacto binario de ganchos de nodos de Kuhn entre dos cadenas, figura (15). El

comportamiento de enredamiento es determinado por la tortuosidad de la cadena y está dado por $N_v = (1/\beta) C_0^\alpha$, donde N_v es el número de enlaces reales o virtuales de esqueleto en un enredamiento ramal, C_0 es la relación característica, $\alpha = 2$ es el número de ganchos involucrados en una unión por enredamientos, $\beta = 1/3$ es la fracción de configuraciones de ganchos binarios fuera de todas las posibles configuraciones en un contacto nodal binario. En otras palabras, tenemos $N_v = 3C_0^2$, la cual se verificó para 44 polímeros, cubriendo una amplia variedad de esqueletos, y estructuras estereoisoméricas (tacticidad). Así, C_0 puede ser estimado por aditividad de grupos. La ecuación antes mencionada puede predecir el comportamiento del enredamiento desde la estructura química. Finalmente mencionan que la relación propuesta indica que el comportamiento de enredamientos es principalmente controlado por la tortuosidad de la cadena (o convolución). Es decir entre más densa sea una cadena, el enredamiento será mayor.

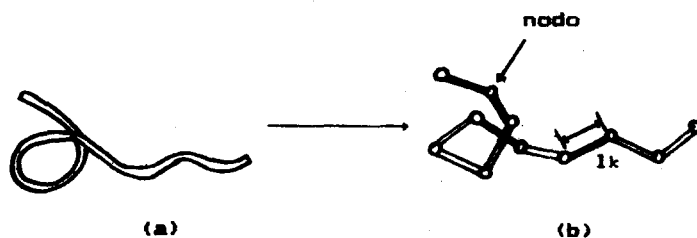


Figura 15.- Esquema de una cadena real y una cadena Kuhn equivalente.

2.6.- TEORIA DE ENLACE QUIMICO EN ADHESIÓN.

La adhesión entre materiales por enlace químico de sus superficies en contacto está basada en la teoría de adhesión por adsorción antes mencionada. En esta sección hablaremos del funcionamiento de compuestos acoplantes, como lo son los organosilanos, ya que son promotores del enlace químico entre un elastómero y un sustrato rígido.

2.6a.- AGENTES ACOPLANTES SILANOS.

Consideraciones generales.- Los agentes acoplantes silanos son monómeros químicos de silicón usados ampliamente por la habilidad que presentan para enlazar químicamente polímeros orgánicos a materiales inorgánicos, como vidrio, rellenos minerales, metales y óxidos metálicos. Entre las aplicaciones tenemos resinas rellenas y reforzadas, elastómeros reforzados, entre otras.

Cuando un agente silano es adicionado a estos sistemas las propiedades mecánicas y eléctricas son mejoradas, este mejoramiento se mantiene luego de estar sometido al ambiente.

Los agentes acoplantes silanos son compatibles con la mayoría de polímeros orgánicos. Los rellenos inorgánicos reforzantes pueden ser fibras o partículas, y el silano puede ser aplicado al sustrato como un pretratamiento o adicionado directamente a la resina.

Además, requerimientos de temperatura de servicio, técnicas de fabricación, y métodos de aplicación de silanos tienen una importancia significativa para obtener la fuerza máxima.

2.6b.- REQUERIMIENTOS QUIMICOS DE UN AGENTE ACOPLANTE.

Históricamente, los compuestos acoplantes silanos encuentran su primera aplicación en compuestos reforzados con fibra de vidrio. La fórmula genérica de un agente acoplante silano es:



donde R es un radical (alquilo, éster, etc.), X es un grupo hidrolizable, Si es el silicón e Y es un grupo organofuncional.

Las unidades X en esta fórmula representan grupos hidrolizables enlazados al silicón. En agentes acoplantes comerciales comúnmente son: cloro, alcoxi, o grupos acetoxi. En la aplicación estos grupos hidrolizan para formar silanoles y HX, es decir,



En esta porción de molécula de agente acoplante, el SiX_3 o su producto de reacción, mejora las propiedades de adhesión a la fase inorgánica de un compuesto.

Las unidades Y de esta fórmula representan una organofuncionalidad y son seleccionadas para reaccionar o adherirse a la matriz orgánica de un compuesto. Ellas son enlazadas al silicón en una forma hidrolítica y estable térmicamente.

Los agentes acoplantes silanos mejoran la adhesión entre la fase orgánica e inorgánica de un compuesto por adherencia del componente individual con diferentes porciones de la misma molécula, puenteando la interfase.

REACTIVIDAD INORGANICA.

Se han hecho esfuerzos considerables para describir la manera en la cual los agentes acoplantes silanos mejoran la adhesión a superficies inorgánicas, en general, y a fibra de vidrio en particular. Pruebas directas del mecanismo de adhesión son difíciles de realizar dada su complejidad y los mecanismos sugeridos han sido basados en la interpretación de evidencias secundarias. La siguiente es una lista de mecanismos de adhesión propuestos o contribuciones que los agentes acoplantes silanos pueden hacer a la adhesión:

Adhesión Silano-Vidrio.

- (a) envoltura reticulada alrededor del vidrio.
- (b) eliminación del agua de la superficie del vidrio.
- (c) adsorción física al vidrio.
- (d) enlace de hidrógeno al vidrio.
- (d) enlace covalente al vidrio.
- (e) protección al vidrio: eliminación de microgrietas, prevención de fallas, prevención de corrosión y de acceso de agua.

Es posible que en un instante dado dos o más de estos mecanismos sugeridos contribuyan a la adhesión de agentes acoplantes silanos a una superficie de fibra de vidrio.

La porción de agente acoplante $-SiX_3$ es convertida a $Si(OH)_3$ + $3HX$ por hidrólisis, parece ser que el grupo específico X no afectaría significativamente el funcionamiento del agente acoplante.

REACTIVIDAD ORGANICA.

En la sección previa se discutió la adhesión de silanos a la porción inorgánica de un compuesto; para completar el puente del área interfacial y de aquí el realce de la transferencia de esfuerzos desde la resina matriz al reforzante, es necesario establecer la adhesión del silano a la resina. Un gran número de mecanismos han sido estudiados para explicar la efectividad de agentes acoplantes silanos en el mejoramiento de la adhesión de silano-vidrio tratado a la resina, incluyen lo siguiente:

Adhesión Silano-Resina.

- (a) mejorar el mojado de resina.
- (b) incrementa la superficie rugosa.
- (c) transferencia de esfuerzos en la capa límite.
- (d) barrera de agua.
- (e) mejora la compatibilidad o enlace difusional.
- (f) enlace covalente.

Es generalmente aceptado que mientras uno o más de estos mecanismos puedan contribuir para mejorar la adhesión en un instante específico, el establecimiento de enlace covalente entre el grupo organofuncional en el silicón y la resina matriz es el factor controlante en el desarrollo y permanencia de una buena adhesión.

Se ha indicado que el grupo hidrolizable en un agente acoplante silano puede influenciar su solubilidad y características de manejo, pero tiene pequeño efecto sobre su funcionamiento. La selección de un grupo organofuncional es de importancia crítica en la obtención del máximo esfuerzo de un compuesto reforzado.

2.6c.- SILANIZACION DE SUPERFICIES PARA SU MODIFICACION FUNCIONAL.

En la mayoría de los casos los agentes acoplantes silanos están sujetos a hidrólisis para su reacción con sustratos, figura 16.

Considerando la hidrólisis, se forma un grupo reactivo silanol, el cual puede condensar con otros grupos silanol, por ejemplo, aquellos presentes en la superficie de rellenos del tipo sílice, para formar enlaces siloxano

El grupo R es un grupo orgánico no hidrolizable que puede poseer una funcionalidad que imparte características deseadas.

El agua para hidrólisis puede venir de varias fuentes. Puede ser adicionada, estar presente sobre la superficie del sustrato, o puede venir de la atmósfera. El agua para la hidrólisis puede ser generada in situ por disolución de silanos en exceso de alcohol. La reacción con alcohol produce alcoxisilanos y HCl los cuales puede reaccionar con alcohol adicional para formar un alquilalido y agua.

Muchos de los organosilanos ampliamente usados tienen un sustituyente orgánico. La reacción de estos organosilanos involucra cuatro etapas. Inicialmente, ocurre la hidrólisis de los tres grupo lábiles fig 16a, siguiendo la condensación a oligómeros figura 16b. Los oligómeros entonces enlazan al H con grupos OH del sustrato figura 16c. Finalmente durante el secado o curado, se forma un enlace covalente con el sustrato con pérdida concomitante de agua figura 16d. En la interfase, hay usualmente solo un enlace desde cada silicón del organosilano a la superficie del sustrato. Los dos grupos silanol restantes están presentes en forma condensada o libre.

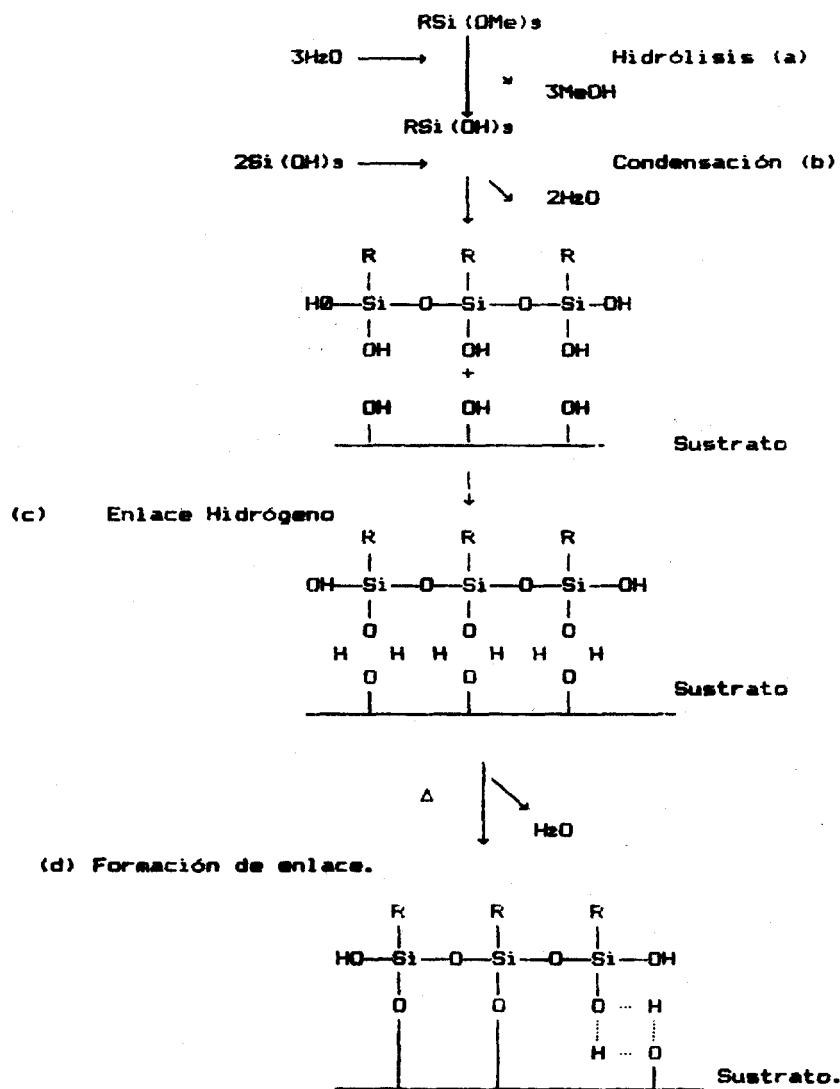


Figura 16.- Mecanismo de hidrólisis de silanos.

En uno de los trabajos referentes al comportamiento de organosilanos como medio de unión entre dos superficies, A. Ahagon y A.N. Gent (37), estudiaron el comportamiento del enlace interfacial mediante unión química sobre la fuerza de adhesión. Ellos determinaron la fuerza de enlace adhesivo de una capa de elastómero acoplada a un sustrato rígido (vidrio). Los sitios de enlace se obtuvieron silanizando la superficie del vidrio con mezclas de agentes acoplantes del tipo vinil y etil silano. Una capa de hule polibutadieno fué aplicada y reticulada in situ por un proceso de radicales libres. El estudio lo realizaron en un amplio intervalo de velocidades de pelado y temperaturas. Encontraron que los resultados obedecieron el principio de equivalencia velocidad-temperatura de la ecuación WLF (32). Pudieron observar que la funcionalidad del organosilano es un factor importante en el realce de la fuerza de adhesión, por otro lado es importante señalar que se encontró mayor adhesión del hule al vidrio sin silano. Sin embargo no pudieron explicar el mecanismo de unión. Es de importancia señalar que la mayoría de los trabajos realizados acerca de los organosilanos son sobre su comportamiento en materiales compuestos como son relleno-hule entre otros (38-40), no así como un "primer" para promover la adhesión en un sistema polimérico.

CAPITULO 3

MATERIALES Y TECNICAS EXPERIMENTALES

3.1.- INTRODUCCION.

En la actualidad el estudio de mecanismos de adhesión como la difusión molecular y enlace interfacial (químico) son de gran importancia, si consideramos el avance en el desarrollo de nuevos materiales de tipo polimérico y el uso de éstos en la vida cotidiana.

En trabajos recientes sobre los mecanismos de adhesión mencionados el objetivo principal es el estudio de la unión entre elastómeros y diferentes sustratos rígidos, estando en su forma más pura (20,21,35,37,41). El objetivo particular perseguido en estos trabajos es el de presentar de manera experimental cómo la velocidad de pelado, temperatura y en algunos la funcionalidad de compuestos acoplantes influyen fuertemente sobre el trabajo de desprendimiento adhesivo entre materiales. El objetivo anterior es de interés en este estudio, solo que el sustrato rígido es un material compuesto. En esta sección se mencionan los materiales utilizados, sus características, el procedimiento que se empleó tanto para la elaboración de las probetas como para sus correspondientes pruebas (pelado y viscoelásticas), además de los métodos empleados para la evaluación de la fuerza de pelado y propiedades tensiles del material elastomérico.

3.2.1.a.- Preparación de muestras para la adhesión por difusión molecular.

Se prepararon mezclas de EPDM con diferentes concentraciones de peróxido de dicumilo (0.3, 0.5, y 1.3 % peso respecto del EPDM). La cantidad del EPDM preparada por mezcla fue de 250 gramos. Los materiales se mezclaron en un mezclador interno tipo B. Bambury (Rheomix 300). El proceso de mezclado se llevó a cabo para todos los casos a una temperatura promedio de 185°C, durante 15 minutos.

La mezcla del plástico reforzado se preparó de la siguiente manera: la resina poliéster y la fibra de vidrio se prepararon a una concentración del 60 % de fibra de vidrio. El mezclado se llevó a cabo en un mezclador mecánico Baker Perkins a temperatura ambiente durante 10 minutos.

Posterior al mezclado se moldeó la mezcla del plástico reforzado para la elaboración de placas por compresión a 5.24 MPa de presión, una temperatura de 115 °C y un tiempo de 10 minutos. Obteniéndose placas de dimensiones 200 x 200 mm² y 3 mm de espesor. Una de las caras de estas placas se sometió a un tratamiento mecánico (erosionado) con arena 50/60 durante aproximadamente 10 segundos antes de ser unida al elastómero, con el objeto de eliminar la posible presencia de contaminantes depositados durante el moldeo, ya que estos influyen fuertemente sobre la adhesión.

La unión del elastómero a la placa de plástico reforzado se llevó a cabo en una prensa hidráulica a una temperatura de 180°C, en un tiempo de 10 minutos y una presión de 5.24 MPa. Cabe mencionar que la reticulación se efectuó in situ. La superficie libre del elastómero se unió a una tela de algodón-lino para minimizar la deformación del elastómero en el instante de la prueba de pelado. Una vez hecha la placa se cortaron probetas de 20 mm de ancho x 200 mm de largo, teniendo una longitud de unión de 80 mm.

3.2.1b.- Preparación de muestras para la adhesión por enlace químico.

Para este caso la mezcla de elastómero y peróxido de dicumilo (Dicup-R) fué la misma que en 3.2.1a, con la diferencia que solo se preparó a una concentración de 0.5% de agente reticulante. Las placas de plástico reforzado se prepararon igual que en 3.2.1a. Para la aplicación de los silanos a la superficie a unir se procedió de la siguiente manera: los diferentes silanos se aplicaron a temperatura ambiente por inmersión de las placas de plástico reforzado por 15 minutos en una solución 1 % peso de los diferentes silanos en una mezcla 50/50 por volumen de etanol y agua, conteniendo 0.2 % peso de ácido acético glacial como catalizador para la hidrólisis del silano. Después de retirar las placas de plástico reforzado de la solución de silano, fueron secadas al vacío a una temperatura promedio de 65°C por un tiempo de 10 minutos. Posteriormente se aplicó la capa de elastómero a una temperatura de 180°C, durante 10 minutos y 5.24 MPa de presión. La reacción de curado se llevo a cabo in situ, suponiendo que la reacción es en cadena formando uniones por cada molécula de peróxido de dicumilo descompuesta. La superficie no adherida de elastómero quedó unida a una tela de lino-algodón delgada, con el objetivo de minimizar la deformación del elastómero en la prueba de pelado. Es importante mencionar que para este caso y el anterior la tela fué lavada para quitar posibles recubrimientos. En ambos casos se obtuvieron sandwiches de tela-hule-plástico, con un espesor de la capa elastomérica de 2.7 mm.

3.2.1.c.- Preparación de muestras para pruebas mecánicas.

Las probetas para evaluaciones mecánicas se obtuvieron de las placas de elastómero resultantes del moldeo de la mezcla elastómero-peróxido proveniente del mezclador B Bambury. El moldeo se realizó a las condiciones de moldeo de la unión elastómero-plástico reforzado. La forma y dimensiones de la probeta se basó en la norma ANSI/ASTM D638-88, la velocidad de deformación (velocidad del cabezal) fue de $1.67E-3 \text{ ms}^{-1}$, en un amplio intervalo de temperaturas.

Las evaluaciones de la fuerza de adhesión y propiedades viscoelásticas se realizaron en una maquina universal INSTRON 1125.

Nota.- La norma menciona que la probeta tiene la forma de hueso de perro y la relación longitud-ancho de la sección de deformación es igual a 5. En este estudio dada las características del EPDM se disminuyo la sección de deformación.

3.2.2.- METODO DE PRUEBA DE ADHESIÓN.

Las pruebas adhesivas son utilizadas por una variedad de razones, algunas de estas son:

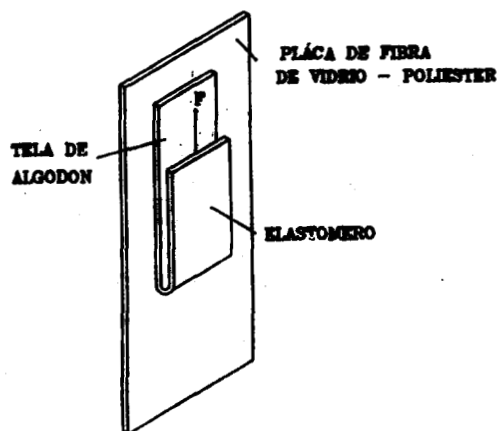
- Comparación de propiedades (tensión, corte, pelado, impacto, etc.).
- Verificar la efectividad de la superficie y/u otra preparación.
- Determinación de parámetros útiles en la predicción del funcionamiento. (condiciones de curado, de secado, espesor del adhesivo).

Para nuestro estudio la prueba importante es la de pelado. Este tipo de prueba esta diseñada para medir la resistencia a esfuerzos altamente localizados figura 17. Los resultados son expresados en términos del trabajo requerido W_d para separar una unidad de área de interfase dada por:

$$W_d = \frac{2 F}{w} \quad (12)$$

donde F es la fuerza de pelado promedio y w es el ancho de la interfase, generalmente de 15-20 mm.

Las mediciones del trabajo de desprendimiento W_d se realizarón a varias velocidades de pelado entre $1.67e-5$ y $8.33e-3$ y un amplio intervalo de temperaturas de $-20^{\circ}C$ hasta $70^{\circ}C$. Los resultados se reportan en forma de curva maestra, empleando la ecuación MLF (32).



ADHESION A PLACA DE FIBRA DE VIDRIO - POLIESTER

Figura 17. Método empleado para medir el trabajo de desprendimiento W_d .

3.2.3.- METODO DE MEDICION MECANICA DEL ELASTOMERO.

TENSION.

La prueba de tensión en los materiales poliméricos es una de las más sencillas. Un corte específico en la forma Dog-Bell (hueso de perro), con una sección calibrada entre las ampliaciones es estirada a una velocidad uniforme. En nuestro caso la velocidad de estiramiento fue 1.67 E-3 m/s . Este experimento se realizó con el objetivo de tratar de correlacionar las propiedades tensiles del elastómero con la fuerza de adhesión en el sistema. El cambio en el carácter viscoelástico del material con la temperatura se muestra en una curva esfuerzo o deformación contra temperatura. Los valores tanto para el esfuerzo como para la deformación se tomaron en la región de máxima extensión de cadena, es decir donde existe el cambio en la pendiente de una curva esfuerzo-deformación (fig. 4-12). Los valores de deformación del elastómero se obtuvieron a partir de la ecuación

$$\lambda_{mec} = \frac{L}{L_0} \quad (13)$$

y el esfuerzo real a máxima extensión de cadena está dado por:

$$\sigma_R = \frac{F_{mec}}{A_0} \lambda_{mec} \quad (14)$$

donde L_0 es la separación inicial de las mordazas de la máquina Instron, L es la distancia total recorrida, F es la fuerza de tensión a la máxima extensión de cadena y A_0 es el área transversal inicial.

3.2.4.- MEDICION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DEL ELASTOMERO CON DSC.

El análisis térmico se emplea actualmente y en forma muy generalizada para la caracterización térmica de polímeros. Esta se lleva acabo estudiando el comportamiento de variables tales como diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y una referencia; la energía involucrada en una transición (ΔH); la variación de masa (ΔW); la variación dimensional de la muestra y todas estas en función de la temperatura de la muestra o del tiempo.

En nuestro estudio se hizo la evaluación de la temperatura de transición vítrea del EPDM en estado puro y con un contenido de peróxido de 0.5% peso, con el objeto de poder observar algún cambio en el termograma con la variación en la formulación. El equipo utilizado fue una Analizador Térmico Du Pont 900 como modulo central, y para nuestra prueba se le anexó el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). Las condiciones de prueba son:

TEMPERATURA DE TRABAJO($^{\circ}\text{C}$)

-130 hasta 70 (DSC).

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

En forma continua desde
5.0

PRECISION EN LA VEL. DE CALENTAMIENTO ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ± 1

METODO DE OPERACION.

Cíclico.

CAPITULO 4

RESULTADOS E INTERPRETACION

4.1.- Influencia del tratamiento de la superficie y carga en la fuerza de adhesión.

En esta sección veremos la influencia que tiene el hecho de modificar la superficie de un sustrato rígido mediante un erosionado con arena malla 50/60 por un tiempo de 18 segundos y la presencia de un reforzante inorgánico (fibra de vidrio) en la formulación de dicho sustrato. Para el logro de este objetivo se hicieron evaluaciones de la fuerza de adhesión entre un elastómero (EPDM) reticulado con 0.5 % de peróxido de dicumilo (Dicup-R) y los distintos sustratos con sus modificaciones mencionadas.

En la figura 4-1 se reportan la mediciones realizadas del trabajo de desprendimiento W_d requerido para separar una capa elastomérica (EPDM) desde un sustrato rígido realizadas a varias velocidades de pelado y a temperatura ambiente

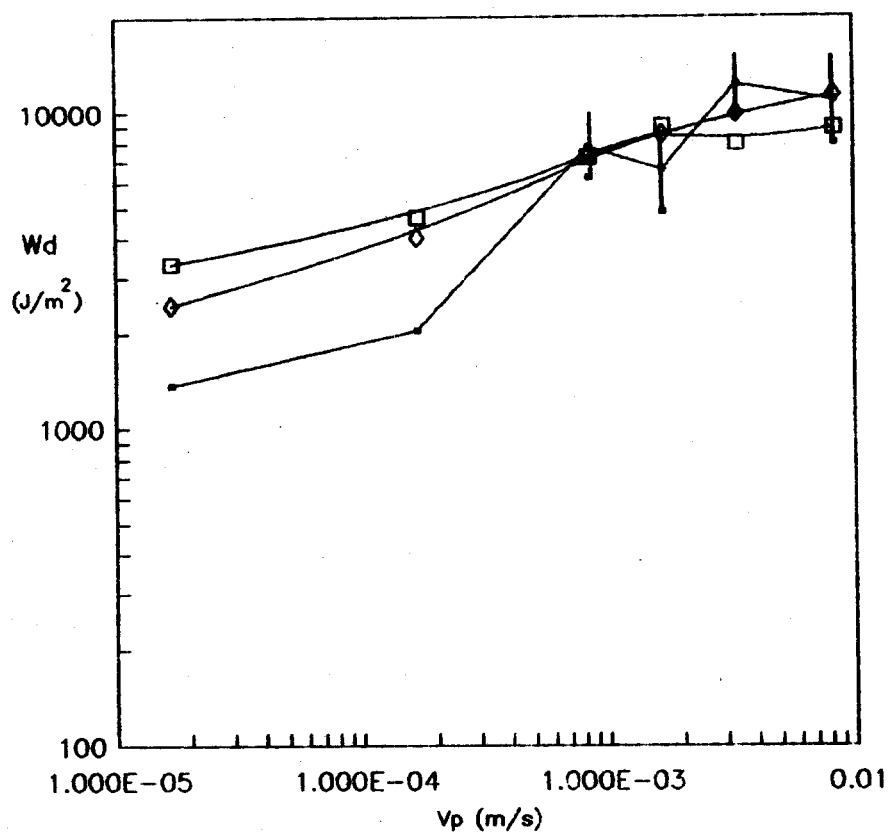
La fuerza de adhesión aumenta con la velocidad de pelado. A bajas velocidades de pelado el material elastomérico se comporta como un flujo, es decir se aparta del sustrato deslizándose lentamente, originando fuerzas de adhesión considerablemente bajas. Por el contrario, a altas velocidades de pelado los anudamientos posibles generados por la difusión del elastómero se hacen fuertes en respuesta a estas velocidades por lo que la fuerza de adhesión se realiza.

Para explicar el efecto de las variables, primero analizaremos la influencia de la modificación de la superficie del sustrato rígido por un tratamiento mecánico en este caso un erosionado.

Observando la figura 4-1, y comparando las curvas de adhesión que representan la adhesión a un sustrato con carga y erosionado y la correspondiente a uno con carga sin erosionar podemos inferir que existe una diferencia considerable en el trabajo de desprendimiento a bajas velocidades de pelado reduciéndose ésta a altas velocidades. En este último caso es importante hacer notar la existencia de una incertidumbre significativa en los valores del trabajo de desprendimiento para un sustrato sin erosionar con lo que se puede pensar que la adhesión a esta superficie no es homogénea, originado tal vez por la presencia de una capa límite débil causada por la emigración de algún compuesto de la formulación del sustrato. No se muestran las incertidumbres de las otras dos curvas ya que son menores o iguales al tamaño del símbolo. Cada punto representa un promedio de cuatro experimentos.

Para el caso de la influencia de la carga podemos observarla si comparamos las curvas correspondientes a un sustrato con carga y uno sin carga, manteniendo constante el erosionado. De la comparación podemos decir que la carga no tiene influencia significativa ya que su exposición en la superficie es mínima. Las evaluaciones del trabajo de desprendimiento del elastómero y el sustrato rígido se basó considerando una sola concentración de carga correspondiendo a un 60 % peso del peso total de la formulación.

Dado los resultados obtenidos y observando la gran incertidumbre que presenta la curva para un sustrato sin erosionado en la región de altas velocidades de pelado comparada con la continuidad de las otras dos curvas se decidió trabajar con la superficie erosionada con el objeto de obtener una adhesión homogénea entre los sistemas. Además del uso de la carga en la formulación del sustrato con la finalidad de facilitar el moldeo de la placa de sustrato plástico reforzado para su evaluación en la prueba de pelado.



TRATAMIENTO

—●— CARGA SIN EROSIONADO —□— SIN CARGA+EROSIONADO

—◇— CARGA + EROSIONADO.

Fig.4.1.- Trabajo de desprendimiento W_d como una función de la velocidad de pelado, a diferentes condiciones de superficie del sustrato plástico reforzado.

4.2.- Efecto de la velocidad de pelado y temperatura en la fuerza de adhesión.

En este apartado se explicará de acuerdo a los resultados obtenidos la influencia de algunas variables interesantes para este estudio como lo son la velocidad de desprendimiento y la temperatura en la fuerza adhesiva ya que dichas variables son importantes en el comportamiento de los materiales considerados. Aquí sólo se discutirá una sola formulación del elastómero, más adelante se verá el efecto de la formulación que estará relacionada con el contenido de agente reticulante.

Los valores del trabajo de desprendimiento W_d requerido para separar una capa de EPDM reticulado con 1.3 % de peróxido de dicumilo (Dicup-R) desde un sustrato rígido (plástico reforzado), son mostrados en la figura 4-2, contra la velocidad de pelado. Debido a los amplios intervalos de velocidades empleados, se usó escala logarítmica en ambos ejes. Cada punto representa un promedio de la fuerza de pelado medida sobre una distancia de separación de 80 mm aproximadamente, promediada para un mínimo de 5 probetas de prueba. Además reduciremos los resultados obtenidos en forma de curvas maestras donde graficaremos el trabajo de desprendimiento W_d como una función de la velocidad efectiva de pelado $V_p A_t$ donde A_t es un factor de corrimiento que depende de la temperatura de prueba.

Antes de describir y discutir cada una de los resultados desarrollaremos el mecanismo por el cual se obtuvieron las curvas maestras

En primer lugar utilizando los resultados obtenidos y presentados en la figura 4-2 se efectuó una traslación de las curvas visualmente con respecto a los experimentos realizados a temperatura ambiente (30°C). Una vez hecho lo anterior se obtuvo un factor A_t que lo llamaremos de corrimiento para cada temperatura en el intervalo de velocidades utilizadas para la

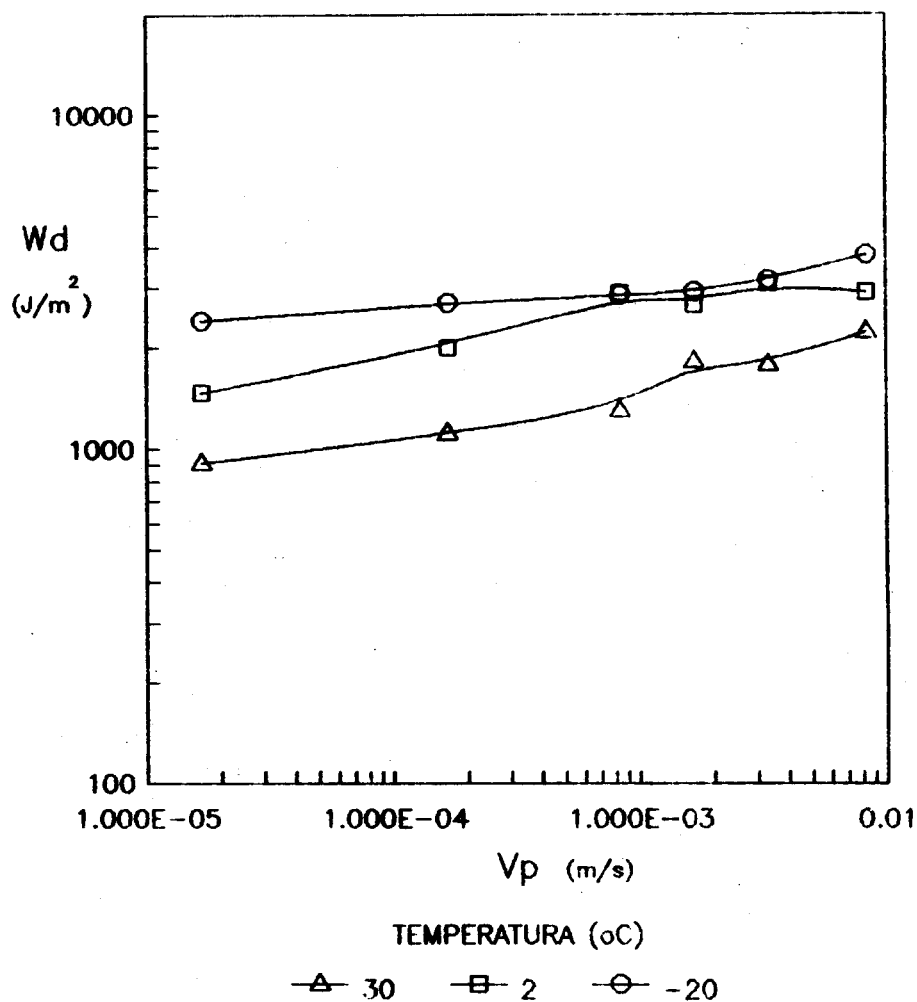


Fig.4-2.—Curva característica de adhesión para un elastómero EPDM reticulado con 1.3 % de Dicap-R

evaluación de la fuerza de adhesión. Es importante mencionar que el corrimiento se hizo sobre el eje de la velocidad de pelado, con el objeto de poder predecir cómo se comporta la unión adhesiva a velocidades menores y mayores que las evaluadas ya que no son posibles obtenerlas experimentalmente.

Una vez que se obtienen los valores de A_t visualmente, los correlacionamos a una ecuación empírica que describa el comportamiento de nuestros resultados. Se pensó en una ecuación del tipo WLF (32), ya que ésta nos relaciona variables como velocidad-temperatura con propiedades como son movimientos segmentales de cadena de materiales elastoméricos. La ecuación WLF tiene la siguiente forma

$$\log A_t = - \frac{C_1 (T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (15)$$

donde C_1 y C_2 son constantes que dependen de las características del material, T es la temperatura de prueba y T_r es la temperatura de referencia a la cual se hacen los corrimientos (30°C). Rearreglando la ecuación anterior y expresándola en forma lineal con el inverso de la diferencia de temperaturas tenemos

$$\frac{1}{\log A_t} = - \frac{C_2}{C_1} \frac{1}{T - T_r} - \frac{1}{C_1} \quad (16)$$

donde $a = -1/C_1$ y representa la ordenada al origen y $b = -(C_2/C_1)$ representa la pendiente. Una vez identificada nuestra ecuación graficamos $1/\log A_t$ vs $1/(T - T_r)$; obtenemos una aproximación lineal de la cual conocemos los valores de a y b , podemos determinar nuestras incógnitas C_1 y C_2 . Con estos valores y con la ayuda de la ecuación (15) calculamos A_t ajustada y multiplicando A_t por el intervalo de velocidades de pelado empleadas obtenemos la velocidad efectiva de pelado V_{pA_t} ajustada. Graficando W_d vs V_{pA_t} obtenemos la curva maestra característica de adhesión, figura 4-3.

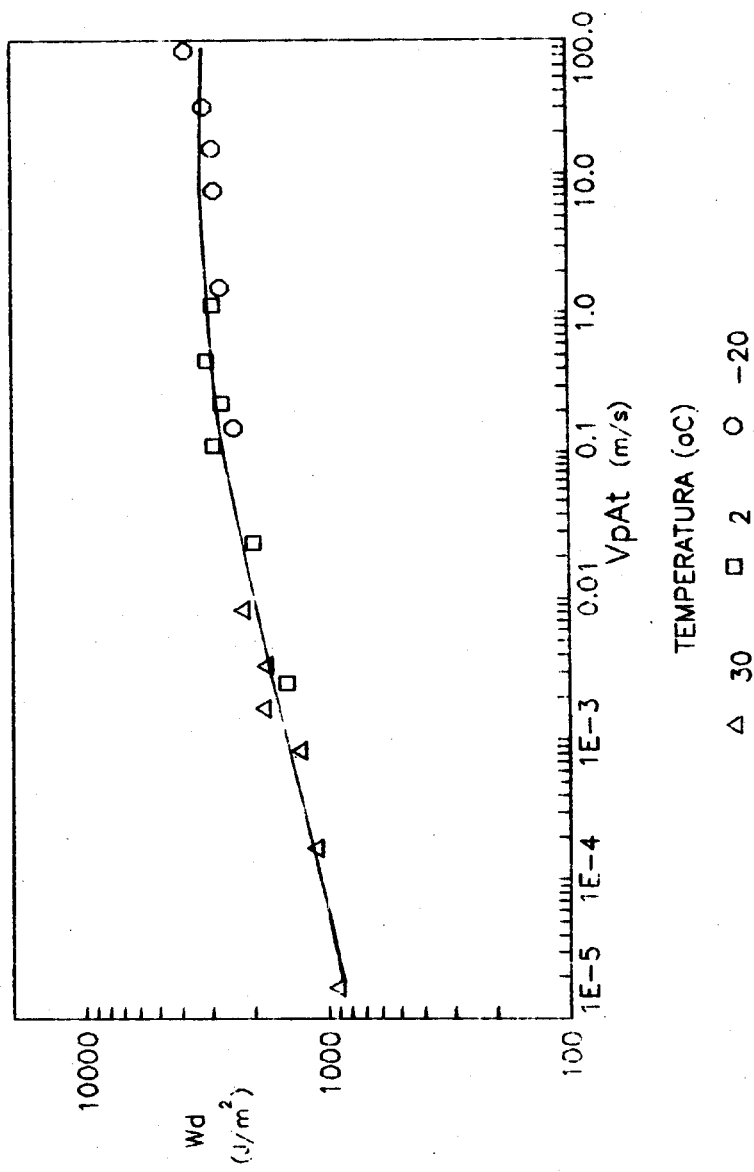


Fig 4.3.—Curva maestra de adhesión para elastómero reticulado con 1.3% de Dicap-R.

Después de describir el procedimiento de obtención de la curva maestra, se menciona la ecuación que rige el comportamiento de la figura 4-3.

$$\log A_t = - \frac{59.24 (T - T_r)}{799.26 + T - T_r} \quad (17)$$

Una vez determinada la ecuación que rige el comportamiento de la curva característica de adhesión para una concentración de Dicup-R en el elastómero de 1.3 %, pasaremos a la interpretación de las figuras 4-2 y 4-3. Observando la primera figura podemos ver con claridad que la fuerza de adhesión se incrementa con la velocidad de pelado y con la disminución de la temperatura; además, las curvas de adhesión están dispuestas en forma casi paralela una con respecto a la otra. Por otro lado, observando la figura 4-3 podemos ver más claro el comportamiento antes mencionado. Este tipo de comportamiento se presentó en un trabajo realizado por Ellul y Bent (20), solo que los materiales empleados fueron poliisobutileno como elastómero y como sustrato rígido Mylar (polietilen-tereftalato). Este comportamiento probablemente se deba a un cambio en las propiedades reológicas del material elastomérico, es decir, a temperaturas altas (mayor que la ambiente) y bajas velocidades de pelado el material fluye con lo cual las moléculas que difundieron al sustrato rígido y a la vez pudieron formar uniones físicas (enredamientos) se resbalan lentamente ofreciendo poca resistencia al estiramiento por tal causa los valores de la fuerza de adhesión resultan menores. Por el contrario, a bajas temperaturas y altas velocidades de pelado el movimiento molecular se restringe dando lugar a que los posibles anudamientos físicos se hagan efectivos reflejándose en un realce en la fuerza de adhesión.

4.3- Variación del trabajo de desprendimiento con la modificación en la formulación elastomérica.

En esta sección se discutirá la influencia que puede presentar la variación del contenido de agente reticulante en el elastómero sobre la fuerza de adhesión en el sistema, además de poder influir sobre el comportamiento de las curvas maestras de adhesión. La variable que aquí se analizará es importante ya que en base a los resultados que se obtengan se podrá inferir sobre el mecanismo de adhesión que predomina en nuestro estudio.

Se hicieron evaluaciones del trabajo de desprendimiento requerido para separar un material elastomérico (EPDM) reticulado con 0.3, 0.5 y 1.3 % de peróxido de dicumilo desde un sustrato rígido (plástico reforzado). La obtención de las curvas maestras se hizo bajo las condiciones mencionadas en la sección anterior. Las evaluaciones se hicieron a un amplio intervalo de velocidades de pelado y temperaturas. Cabe señalar que no se hicieron evaluaciones a temperatura arriba de la ambiente para el caso de 1.3 % de peróxido ya que los valores de fuerza de adhesión eran muy pequeños para la sensibilidad del equipo empleado, además no se trabajó con mayores contenidos de agente reticulante dado que presentaban regiones de alto índice de reticulado provocando que el material se hiciera quebradizo es decir, sus propiedades mecánicas se ven afectadas y con ello se descarta toda posibilidad de evaluación.

En la sección anterior pudimos observar un comportamiento en la curva característica de adhesión del tipo ya reportado (28). Sin embargo si hacemos la observación en la figura 4-4 en la cual se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de la fuerza de pelado para un elastómero reticulado con 0.5 % de Dicup-R, podemos ver que el comportamiento es totalmente diferente al expuesto en la figura 4-2. Primero las curvas no se encuentran dispuestas en forma paralela una con respecto de las otras, parece ser que existen dos regiones con comportamientos diferentes. Por otro lado, a bajas temperaturas entre -20 y 6°C y velocidades

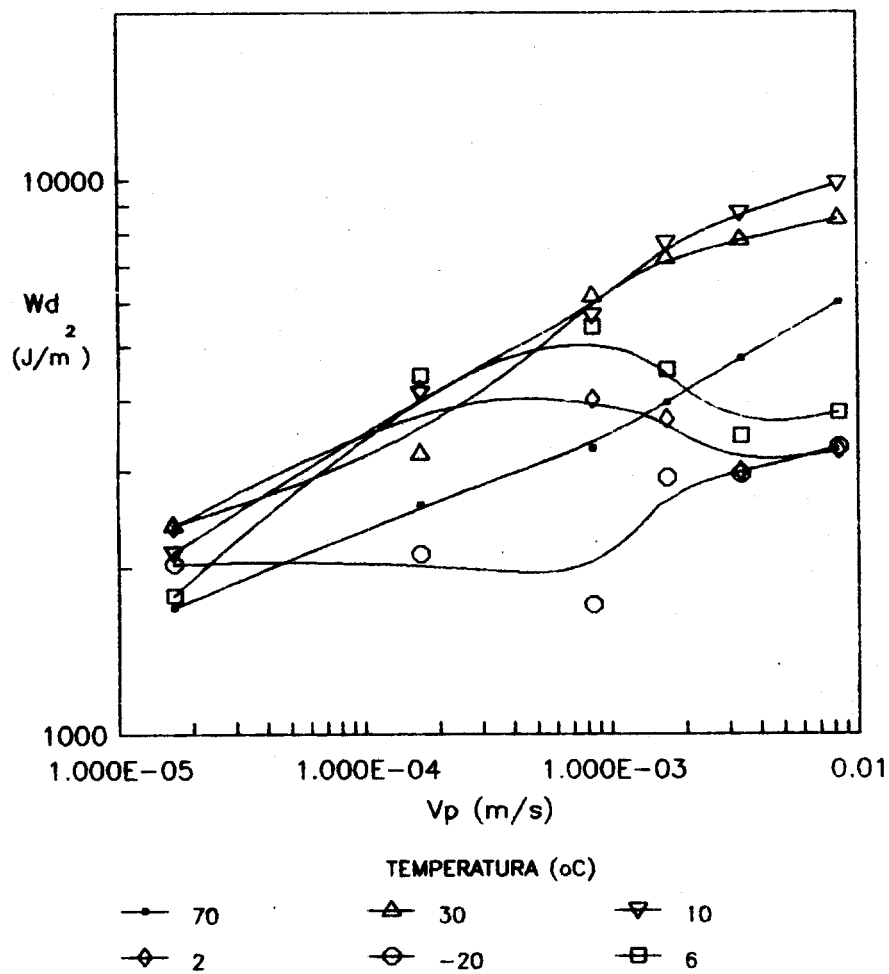


Fig.4-4.- Trabajo de desprendimiento Wd como función de la velocidad de pelado V_p para EPDM reticulado con 0.5% de Dicup-R a un amplio intervalo de temperaturas.

intermedias de pelado (entre $7E-4$ y $1E-3$ m/s) existe un decremento en la fuerza de adhesión y a altas velocidades parece incrementar. Dada la complejidad en el comportamiento presentado, el corrimiento visual de las curvas de adhesión para formar la curva maestra se realizó de tal manera que las curvas se acoplaran a una curva continua por lo que se trabajó en dos regiones distintas, es decir la primera entre 10 y 70°C , la segunda entre -20 y 6°C . La temperatura a la cual se hizo el corrimiento fue la ambiente (30°C). Este corrimiento visual se puede observar en la figura 4-5. El análisis de los resultados para su correlación con una ecuación del tipo WLF se aplicó a cada una de las regiones y el mecanismo de obtención de ambas curvas maestras fué el descrito en la sección anterior. En la figura 4-6 se presentan las curvas maestras ajustadas. Las ecuaciones WLF que rigen estas dos curvas para dos regiones distintas son:

para T mayor o igual a 10°C

$$\log A_t = - \frac{1.57 (T - T_r)}{102.827 - T + T_r} \quad (18)$$

para T menor o igual a 6°C

$$\log A_t = - \frac{135.59 (T - T_r)}{1669.15 - T + T_r} \quad (19)$$

En esta figura (4-6) podemos observar un cambio brusco en el trabajo de desprendimiento con la velocidad efectiva de pelado. Para tener más evidencias de dichos cambios bruscos y ver que sucede con una pequeña disminución en el contenido de agente reticulante en el elastómero, se hicieron evaluaciones de la fuerza de adhesión para una concentración de Dicup-R en el elastómero igual a 0.3% . Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4-7. Como podemos observar tanto el cambio brusco como la discontinuidad en la curva maestra se presenta en las mismas regiones que para el caso de las figuras 4-5 y 4-6. La ecuación

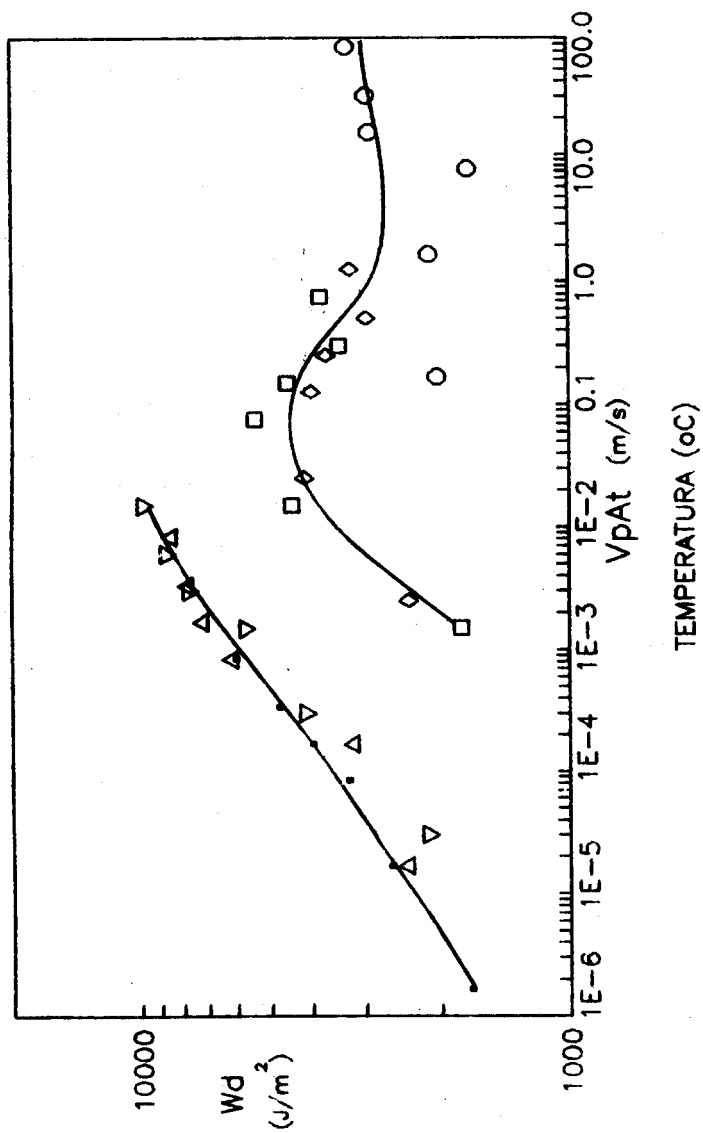


Fig.4-5.- Curva maestra de adhesión con elastómero reticulado con 0.5% peróxido de dicumilo. Traslación visual.

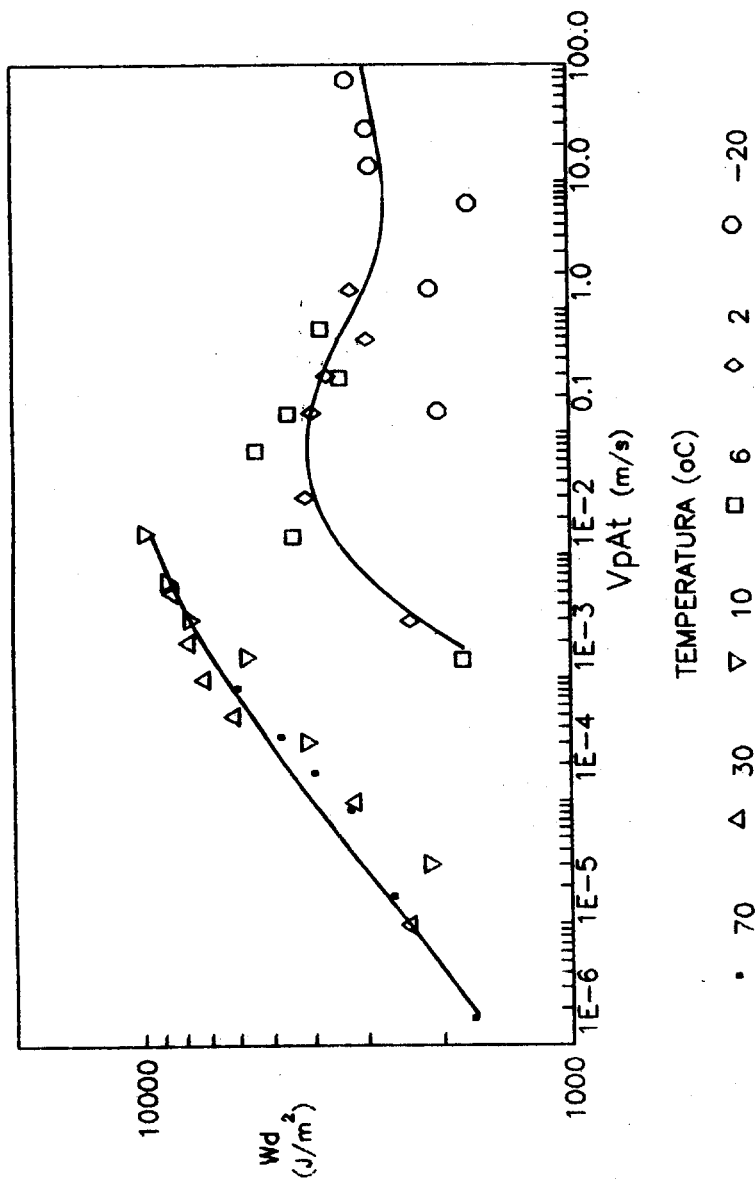


Fig.4-6.- Curva maestra de adhesión con elastómero reticulado con 0.5 % peróxido de dicumilo, empleando WLF a 30°C

WLF que rige el comportamiento de la figura 4-7 es la misma que para la figura 4-6.

Para interpretar el comportamiento de las curvas maestras de adhesión a las concentraciones de dicup en el elastómero de 0.3 y 0.5 %, y dado que ambas concentraciones presentan el mismo comportamiento en las curvas de adhesión, el análisis se basará en la concentración de 0.5 %. Observando la figura 4-4 que representa el comportamiento de la última concentración, se puede apreciar que la familia de curvas de adhesión presentan un comportamiento diferente en todo el intervalo de velocidades de pelado y temperaturas de prueba que las correspondientes a una concentración de 1.3 % de dicup-R (fig.4-2) y los presentados en trabajos recientes de Ellul y Gent (20,21). De la figura 4-4 podemos ver que la fuerza de adhesión incrementa con la disminución en la temperatura y con el aumento en la velocidad de pelado, sin embargo al llegar a una temperatura de 6°C la fuerza de adhesión se incrementa a velocidades bajas pero a una velocidad de pelado de 1.0 E-3 m/s la fuerza empieza a decrecer conforme la velocidad de pelado aumenta hasta llegar a establecerse cerca de 8.0 E-3 m/s , este comportamiento permanece hasta que a una temperatura de -20°C la fuerza de adhesión crece con la velocidad de pelado pero la magnitud de dicha fuerza es menor que para temperaturas mayores. Considerando los cambios expuestos anteriormente en las curvas de adhesión del sistema, existen dos comportamientos distintos, determinados por la temperatura de prueba. Estas regiones y el cambio en la fuerza de adhesión se ve más claro en las curvas maestras (figuras 4-6 y 4-7). En estas figuras se observa que en cierto intervalo de velocidades efectivas de pelado (1.0 E-6 a 5.0 E-3 m/s) y temperaturas de 10 a 70°C la fuerza de adhesión crece con la disminución en la temperatura y con el aumento en la velocidad efectiva de pelado. Este comportamiento posiblemente se deba a la repuesta del material elastomérico en el momento de la prueba de pelado, es decir a mayor temperatura de prueba y bajas velocidades de pelado el material fluye por lo que los enredamientos físicos creados por

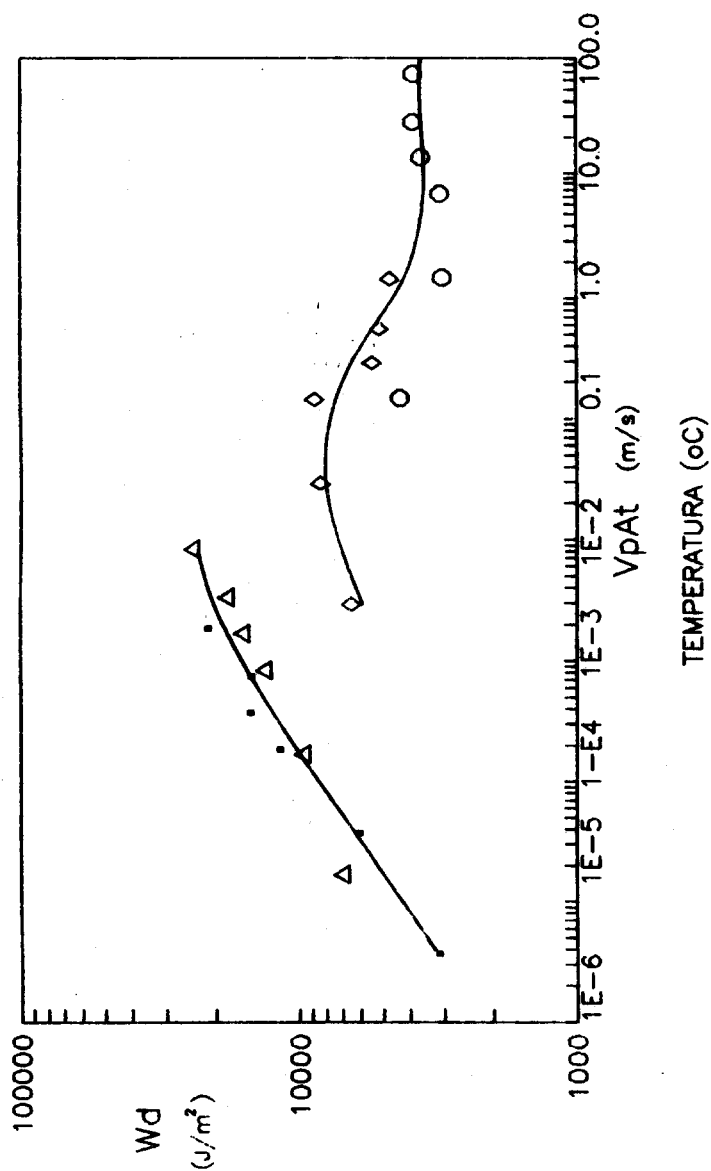


Fig.4-7.-Curva maestra de adhesión para elastómero reticulado con 0.3 % de peróxido de dicumilo, empleando WLF a 30oC

la moléculas que difundieron hacia el sustrato rígido en el momento del contacto entre los materiales parece que no ofrecen resistencia al estiramiento. Para altas velocidades de pelado hasta 5.0 E-3 m/s y temperatura de 10°C los enredamientos físicos de las moléculas del elastómero se hacen efectivos dado que el movimiento molecular es menor como la temperatura disminuye, el resultado de este comportamiento en el material elastomérico se ve reflejado en un realce en la fuerza de adhesión. El análisis anterior fue sobre el comportamiento de la curva maestra de adhesión de la primera región ya que como mencionamos anteriormente el comportamiento general para una concentración de dicup-R de 0.5 % es necesario describirlo por dos regiones, determinadas principalmente por la temperatura de prueba. Analizando la segunda región que comprende la curva maestra para bajas temperaturas de prueba (de -20 a 6°C) y velocidades efectivas de pelado entre 1.0 E-3 y 100.0 m/s , podemos observar que la curva maestra se comporta de distinta manera a la correspondiente a la primera región. En esta segunda región podemos observar que la fuerza de adhesión incrementa con el decremento en la temperatura (de 6 a 2°C) hasta una velocidad de efectiva de pelado de 0.1 m/s , a velocidades mayores la fuerza de adhesión cae bruscamente para luego incrementar muy lentamente a la temperatura de prueba de -20°C y velocidades efectivas de pelado de 50 m/s , la magnitud del incremento es muy pequeña si la comparamos con la magnitud de la fuerza de adhesión obtenida a temperaturas mayores. De acuerdo a los comportamientos observados en las curvas maestras de adhesión (figuras 4-6 y 4-7) podemos considerar que el cambio en las propiedades viscoelásticas del elastómero son afectadas fuertemente por pequeños cambios en la temperatura de la prueba de pelado y son la causa principal de dichos comportamientos en las curvas maestras de adhesión. Es posible que el comportamiento de la curva maestra de adhesión en el intervalo de temperaturas entre 2 y 6°C y velocidad efectiva de pelado entre 1.0 E-3 y 8.0 E-2 m/s se deba a un efecto combinado de flujo de EPDM y rompimiento de las moléculas de EPDM que difundieron hacia el sustrato rígido, mientras el primer efecto

produce un aumento en la fuerza de adhesión con la velocidad efectiva de pelado, el segundo hace que la magnitud de dicha fuerza caiga. Sin embargo al seguir aumentando la velocidad efectiva de pelado el efecto de rompimiento de moléculas empieza a predominar sobre el efecto de flujo ocasionando un decaimiento drástico en la fuerza de adhesión. Como se disminuye la temperatura hasta -20°C el efecto del rompimiento es predominante dando como resultado pequeños valores en la fuerza de adhesión con mínima variación de ésta con el aumento en la velocidad efectiva de pelado. A muy bajas temperaturas y altas velocidades efectivas de pelado en sistemas ligeramente reticulados como es el caso que estamos analizando posiblemente las moléculas del material elastomérico por efecto combinado de temperatura y altas velocidades estén cristalizando por lo que los enredamientos físicos se rompen antes de llegar hacerse efectivos, dando como resultado bajos niveles de adhesión, aunque Ellul y Gent (21) mencionan que hay evidencias de que el EPDM no cristaliza. Es importante mencionar que en el trabajo de Ellul y Gent (21) donde presentan un estudio similar ocurre algo parecido, sin embargo ellos lo explican bien empleando solo una ecuación MLF y por lo tanto presentan una curva continua de adhesión con un pequeño cambio en la fuerza de adhesión. Haciendo un análisis cuidadoso sobre los resultados de Ellul y Gent podemos observar que no existen resultados en la región donde tenemos el decaimiento de la fuerza adhesiva con la temperatura (2°C) y la velocidad efectiva de pelado ($4\text{E}-3$, $4\text{E}-2$ m/s), que serían los resultados que a nosotros nos quedan debajo de la primera curva con los cuales no podemos describir un comportamiento continuo como en (21). Es muy importante mencionar que la incertidumbre de los resultados de Ellul y Gent en la región del cambio es considerablemente grande aproximadamente de 4 a 5 veces el tamaño del símbolo empleado.

Si comparamos las tres curvas de la figura 4-8, la fuerza de adhesión es clara función del grado de reticulado favoreciéndola con una disminución de éste, pero a su vez es el responsable de la presencia de los cambios bruscos en las curvas maestras de

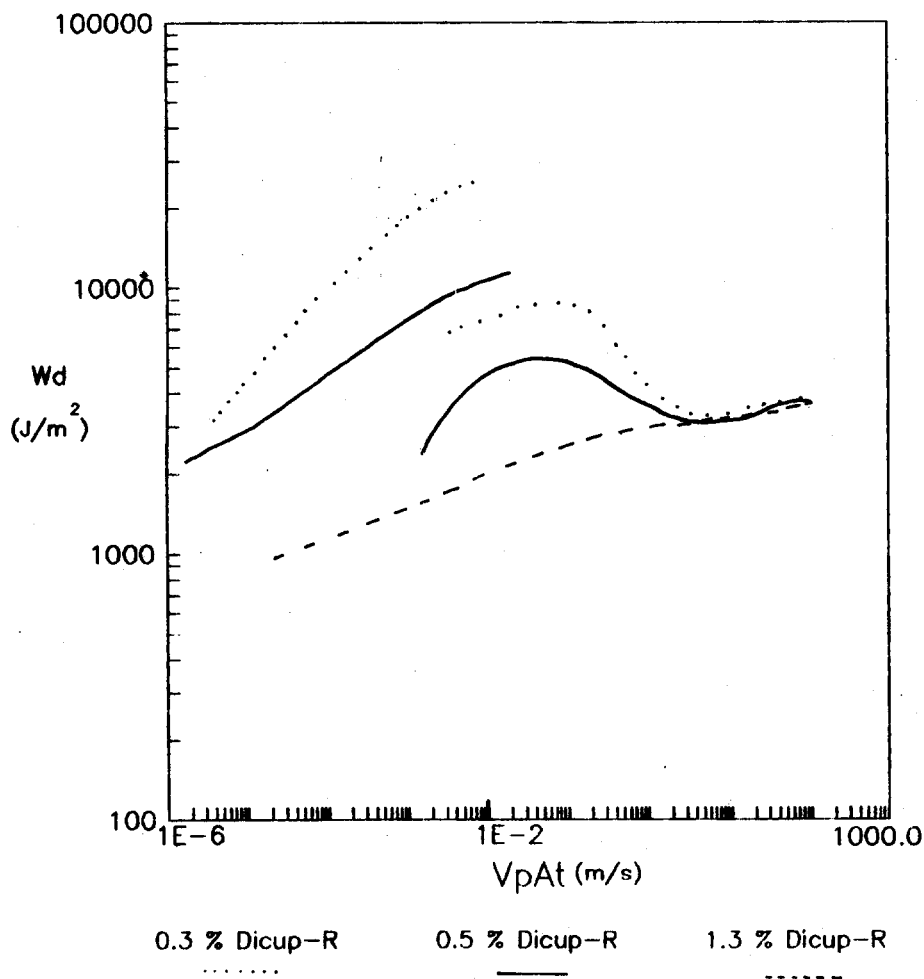


Fig.4.8- Curvas maestras de adhesión para diferentes formulaciones de EPDM.

ahesión con el incremento de la velocidad efectiva de pelado. Una observación que es clara en las curvas mencionadas es que la que describe el comportamiento para un contenido de agente reticulante de 1.3 % (fig. 4-3), la curva característica de adhesión presenta solo una región y esto se refleja cuando correlacionamos los resultados obtenidos con una ecuación del tipo MLF.

Si observamos en la figura 4-8 la curva correspondiente a una concentración de 1.3 % de Dicap-R la fuerza de adhesión incrementa con la disminución en la temperatura y el aumento en la velocidad efectiva de pelado. Esto tal vez se deba a que las bajas velocidades de pelado empleadas le permitan al material fluir y a temperaturas mayores de prueba el movimiento molecular del material elastomérico sea mayor dando lugar a que los enredamientos físicos generados puedan deshacerse, una combinación del efecto de baja velocidad-temperatura mayor da como resultado bajos niveles de adhesión. Como la temperatura disminuye y la velocidad de pelado aumenta, el movimiento molecular se ve disminuido y los enredamientos se hacen efectivos. Esto se ve reflejado en un incremento en la fuerza de adhesión. En este tipo de sistemas con relativamente alto grado de reticulado el movimiento molecular se hace mas complejo involucrando los distintos segmentos de cadena que estan a la vez enlazados. Sin embargo los niveles de adhesión son bajos dado que la cantidad de moléculas difundidas es menor además, que la longitud de estas se reduce. Por otro lado tambien se ve disminuido el flujo viscoso por el reticulado y este parece ser un parámetro importante en el realce de la difusión molecular elastomérica en las condiciones bajo las cuales se pusieron en contacto los materiales.

Haciendo énfasis en la figura 4-8 y comparando las magnitudes de la fuerza de adhesión para las tres formulaciones podemos ver que el factor predominante en el realce de la fuerza de adhesión es la difusión molecular del elastómero acompañado por flujo viscoso y estos son función del contenido de agente reticulante (dicup-R). Es importante señalar que a altas velocidades efectivas de pelado del orden de 10 a 100 m/s y bajas temperaturas (-20°C)

el contenido de agente reticulante en el material elastomérico parece no influir en la fuerza de adhesión dado que la magnitud de ésta no varía significativamente en esta región, al menos en las formulaciones consideradas. Lo que significa que el EPDM se comporta igual independientemente del grado de reticulado en la región donde el efecto predominante es el rompimiento de moléculas.

Una vez hecho el análisis para los tres casos de contenido de dicup-R en el material elastomérico podemos decir que la cantidad de agente reticulante influye fuertemente en la fuerza de unión entre un sustrato rígido y un elastómero, por lo que un bajo contenido de agente reticulante favorece la fuerza de unión ya que es posible que la cantidad de moléculas que difundan hacia el sustrato sea mayor. Por otro lado la disminución de la cantidad de dicup-R en el elastómero causa el cambio brusco de la fuerza de adhesión en las curvas maestras.

Considerando necesario ampliar el estudio del comportamiento de las curvas de adhesión para la formulación que presenta el cambio brusco en la fuerza de adhesión y dado que la mayoría de las razones expuestas se basan en el comportamiento viscoelástico del elastómero, se hicieron evaluaciones de propiedades tensiles de éste con el objeto de relacionarlas con las propiedades de adhesión. Para este propósito utilizamos la formulación con un contenido de dicup-R de 0.5 %. Las evaluaciones se hicieron a temperatura ambiente y varias velocidades de estiramiento, las cuales coinciden con las de pelado. Particularmente se busca que los resultados que se obtengan apoyen la hipótesis "a bajas velocidades de pelado el material fluye y a altas velocidades los enredamientos físicos se hacen importantes ya que no tienen tiempo de safarse dando altos niveles en la fuerza de adhesión". Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4-9 donde el esfuerzo σ se expresa como una función de la deformación (E). De la figura podemos ver que efectivamente el material a bajas velocidades de estiramiento se comporta como un hule suave el cual fluye y se rompe hasta que los enredamientos se desbaratan, por el contrario a altas velocidades los enredamientos se hacen efectivos

necesitando mayor fuerza para romperlos y por ende se observan mayores niveles de esfuerzos. Este comportamiento se ve reflejado en los bajos niveles de adhesión a bajas velocidades de pelado y altos niveles de adhesión como la velocidad de pelado incrementa.

Para analizar mejor el efecto de la temperatura sobre la fuerza de adhesión en las figuras 4-10 y 4-11 se presenta el trabajo de desprendimiento en función de la temperatura de prueba para dos formulaciones distintas de elastómero. Para elastómeros con baja densidad de reticulado (figura 4-10) se observa un cambio brusco de la fuerza de adhesión con la temperatura además, a bajas velocidades de pelado parece ser que la temperatura no influye fuertemente sobre la fuerza de adhesión. Es claro que como la velocidad de pelado disminuye el efecto de la temperatura no se manifiesta en forma drástica. En el caso de altas concentraciones de dicup-R figura 4-11, el comportamiento en las curvas de adhesión es claro es decir, a menor temperatura y mayor velocidad efectiva de pelado la fuerza de adhesión crece.

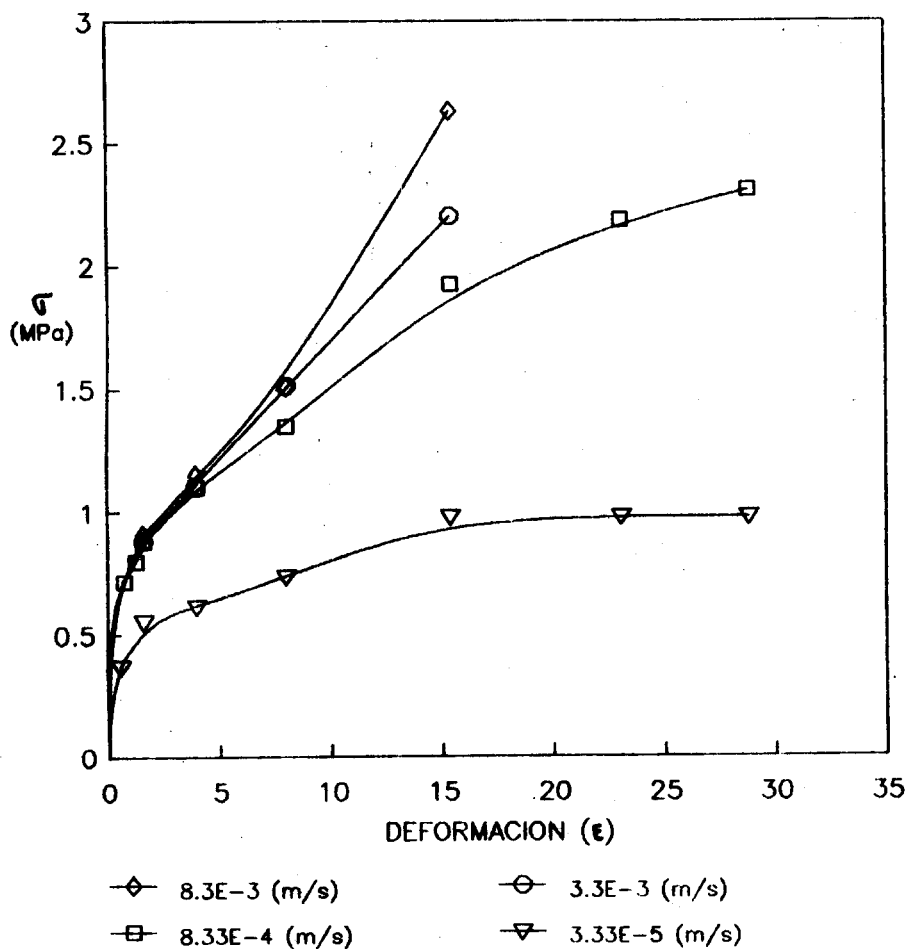


Fig. 4-9.- Relación esfuerzo-deformación a diferentes velocidades de estiramiento a 28°C para un EPDM con 0.5 % de Dicup-R.

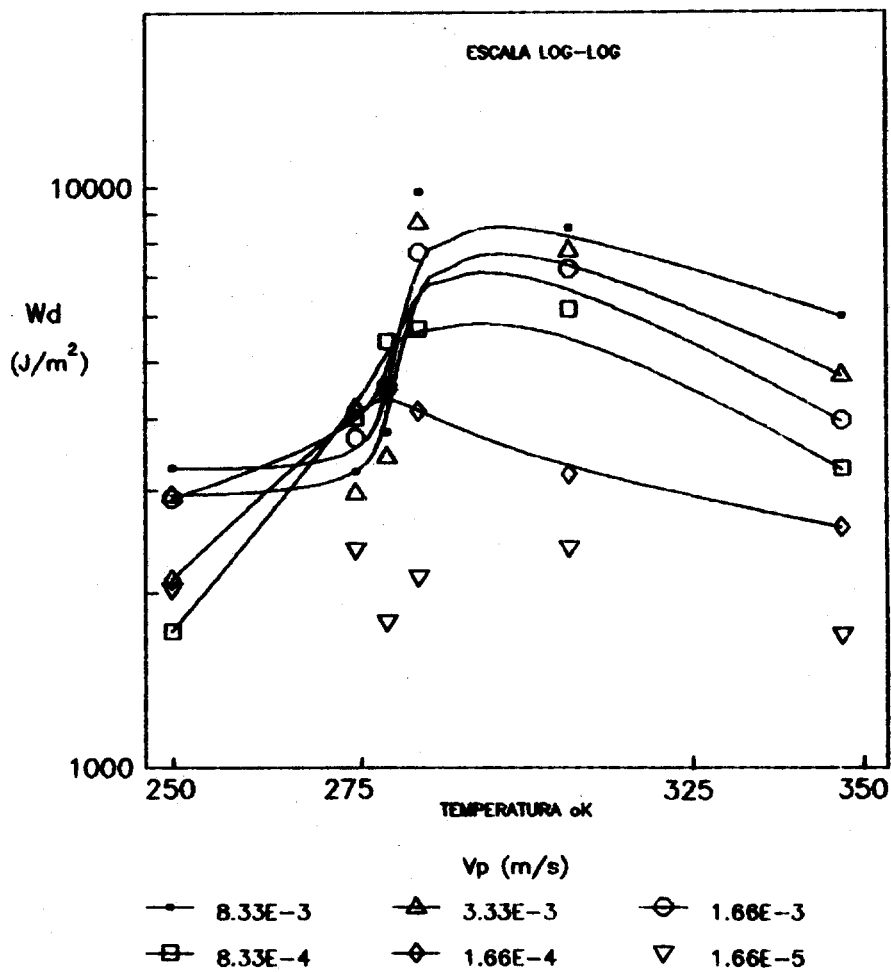


Fig.4.10.— Trabajo de desprendimiento W_d como función de la temperatura a varias velocidades de pelado para un EPDM con 0.5 % de Dicup-R

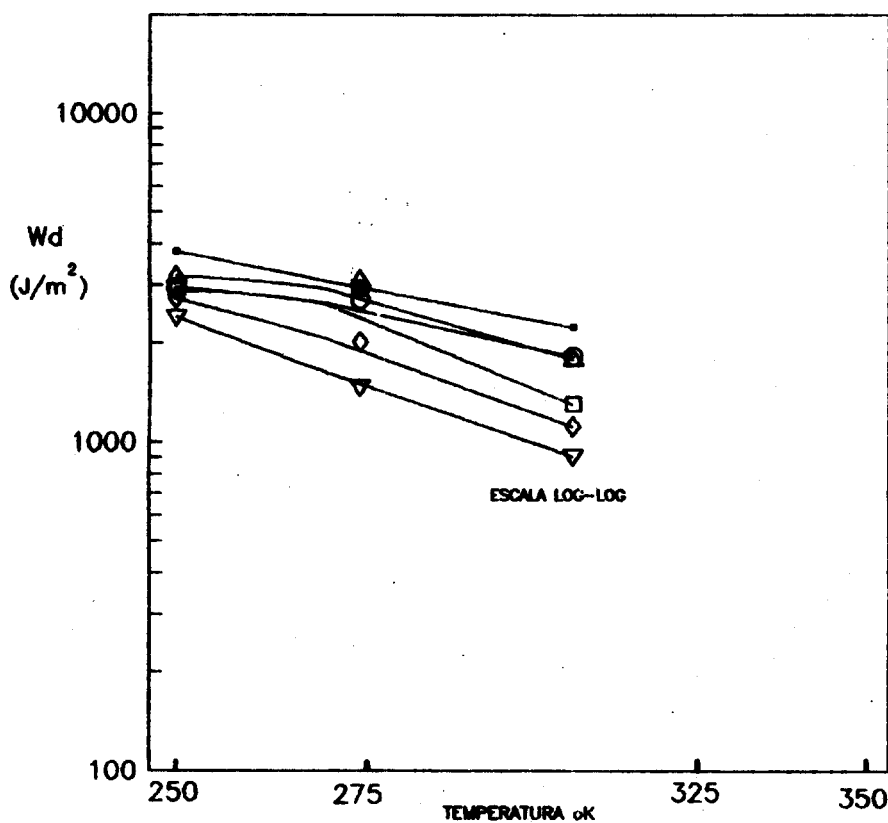


Fig.4.11.- Trabajo de desprendimiento W_d como función de la temperatura a varias velocidades de pelado para un EPDM con 1.3 % de Dicup-R.

4.4.- Efecto de la temperatura sobre el esfuerzo en el elastómero.

Con el objeto de conocer las propiedades viscoelásticas del elastómero y poder correlacionarlas con las propiedades de adhesión, se realizaron pruebas de tensión a un elastómero reticulado con 0.5 % de agente reticulante (Dicup-R), a una velocidad de deformación igual a $1.67E-3$ m/s a la cual se presentan los cambios bruscos en las curvas de trabajo de desprendimiento contra velocidad de pelado. Las evaluaciones se realizaron en el intervalo de temperaturas de -20 a 70°C .

Antes de entrar en detalle describiremos algunos términos que se emplearán para la interpretación de los resultados así como para su discusión. En primer lugar los valores de la fuerza tensil empleados para la evaluación del esfuerzo se tomaron en la región de máxima extensión de cadena en donde los enredamientos generados dentro del elastómero se hacen efectivos por efecto de la velocidad de estiramiento y temperatura de prueba. Esto se ve reflejado en un cambio en la pendiente de la curva esfuerzo vs deformación, esto se ejemplifica en la figura 4-12. Lo anterior con la finalidad de relacionar la influencia de los enredamientos con la fuerza de adhesión.

En segundo lugar el esfuerzo aparente se calculó apartir de la fórmula siguiente

$$\sigma = \frac{F_{mec}}{A_i} \quad (20)$$

donde F_{mec} es la fuerza a máxima extensión de cadena y A_i es el área transversal inicial de la probeta de prueba. Por otro lado el esfuerzo real se calculó con la ecuación

$$\sigma_R = \frac{F_{mec}}{A_i} \lambda_{mec} \quad (21)$$

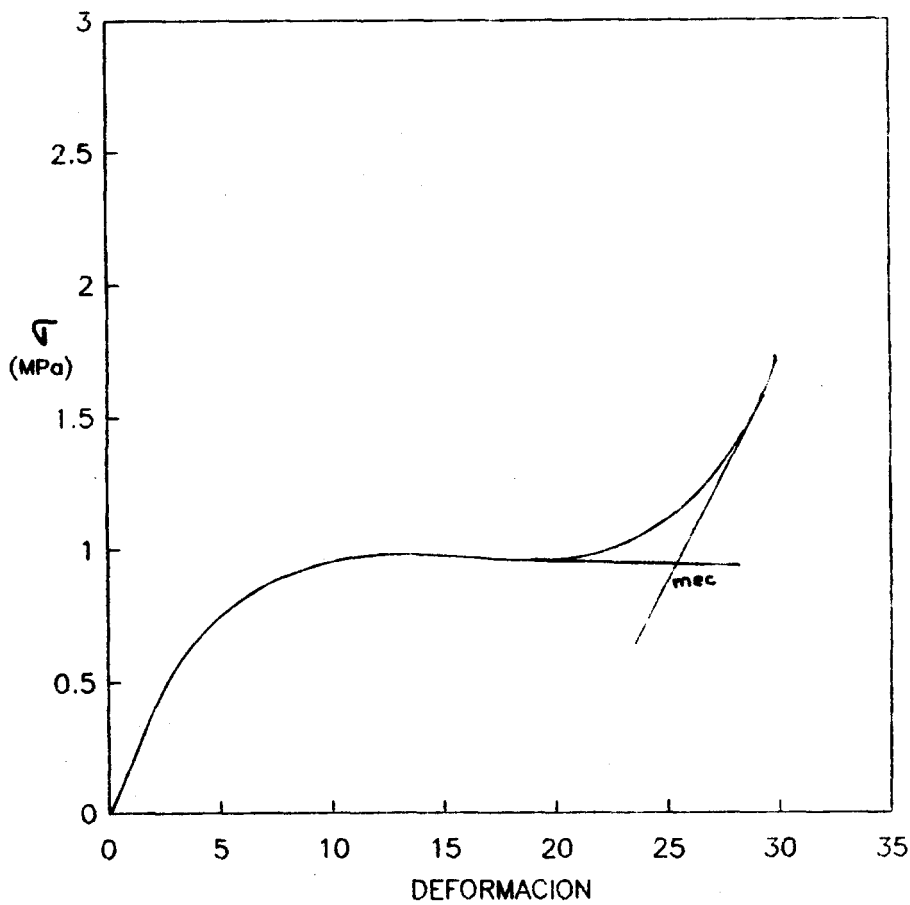


Fig. 4.12.- Curva característica de esfuerzo vs deformación mostrando la región de máxima extensión de cadena.

donde la única diferencia con la ecuación 20 es la λ_{mec} que es la deformación a máxima extensión de cadena y esta se calculó de la ecuación (13).

Los valores obtenidos para el esfuerzo tensil aparente se muestran en la figura 4-13 como una función de la temperatura de prueba. Como se puede observar el esfuerzo aparente a máxima extensión de cadena a velocidad constante de estiramiento incrementa con la disminución en la temperatura de prueba y el comportamiento de la curva es no lineal. Podemos pensar que el material a altas temperaturas se comporta como un material huloso suave en la cual las moléculas presentan mayor movilidad ocasionando que los posibles enredamientos originados por la difusión de estas moléculas puedan safarse a bajos esfuerzos. Por otro lado, como la temperatura disminuye el movimiento molecular se restringe por lo que los enredamientos moleculares se hacen más compactos siendo necesario aplicar mayor fuerza para eliminarlos, esto se refleja en el incremento del esfuerzo. De la figura 4-13 podemos ver que el esfuerzo a máxima extensión de cadena a temperatura más baja (-20°C) el incremento es fuerte, posiblemente el material elastomérico se este comportando como un hule duro, dado que a esta temperatura posiblemente se presente el fenómeno de cristalización. De todo este análisis y tratando de correlacionar propiedades tensiles del elastómero con el comportamiento de las curvas maestras de adhesión (fig. 4-8), podemos pensar que cuando el EPDM se une al sustrato rígido poliéster-fibra de vidrio y presenta un comportamiento tensil mostrado en la figura 4-13, la fuerza de adhesión que el elastómero puede dar al sistema por difusión de sus moléculas va en un incremento con la temperatura de prueba, como se observa en la figura 4-8 al menos bajo las condiciones que aquí se presentan principalmente la que se refiere a la concentración de 0.5 % de agente reticulante en el elastómero.

Con el propósito de esclarecer el efecto de las propiedades viscoelásticas del elastómero en la fuerza de adhesión, en la figura 4-14 se muestran los resultados obtenidos del esfuerzo real

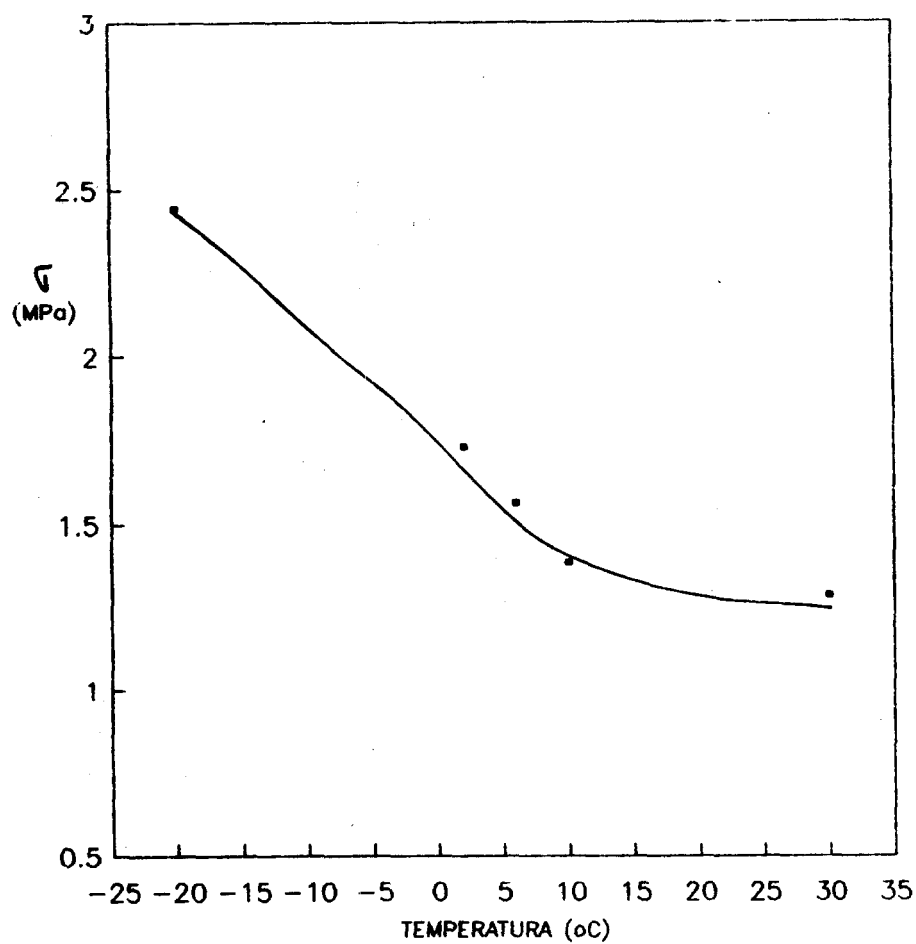


Fig.4-13.- El esfuerzo σ como una función de la temperatura
velocidad de estiramiento constante para un EPDM 1040
con 0.5 % de Dicup-R.

a máxima extensión de cadena como función de la temperatura de prueba. Se puede ver que el comportamiento difiere del discutido anteriormente (fig. 4-13). Siendo más claro el comportamiento no lineal del esfuerzo con la temperatura. Este cambio en la pendiente de la curva posiblemente se deba a que en esta región los cambios pequeños de temperatura modifiquen severamente las propiedades viscoelásticas del material.

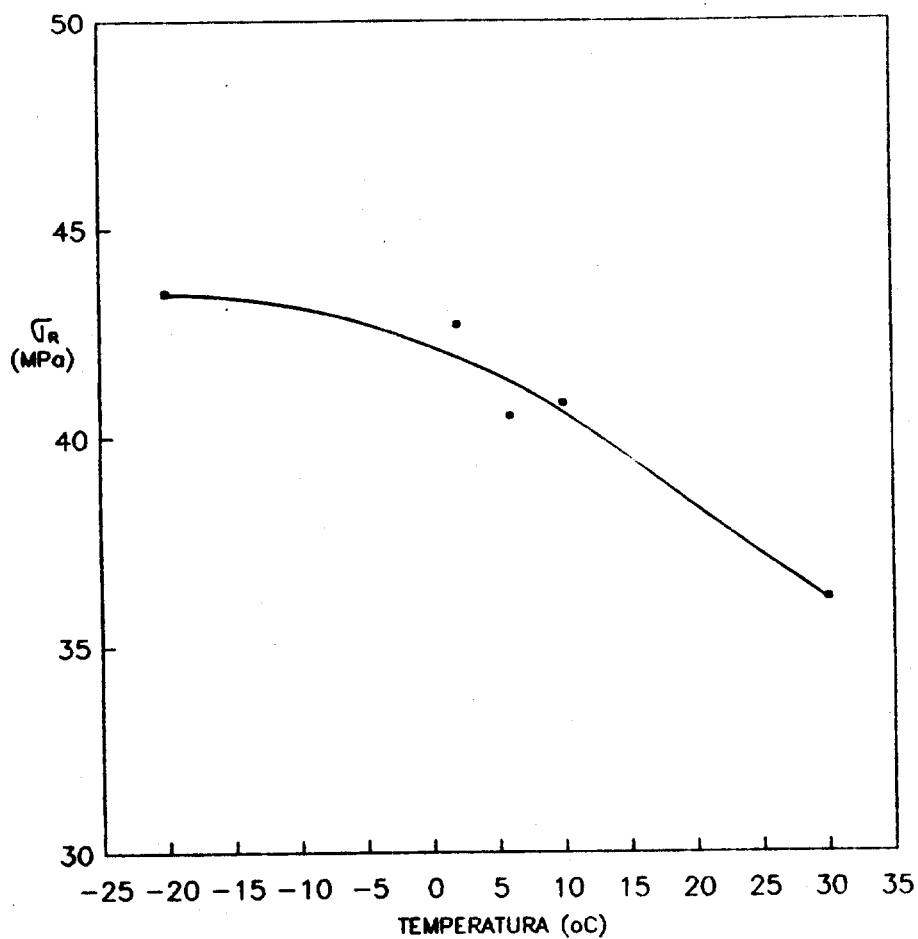


Fig.4-14 .- Esfuerzo real como una función de la temperatura a velocidad constante de estiramiento, para un EPDM 1040 reticulado 0.5 % de Dicap-R.

4.5.- Influencia de la temperatura sobre la deformación del elastómero.

Continuando con la caracterización de propiedades tensiles del EPDM parcialmente reticulado (0.5 % de Dicup-R) esto para poder inferir con más seguridad sobre el efecto que tiene la modificación de las propiedades físicas de materiales elastoméricos sobre propiedades como lo es la adhesión en este estudio, se evaluó la deformación a máxima extensión de cadena.

En la figura 4-15 se muestran los resultados obtenidos de la deformación del elastómero a varias temperaturas de prueba y a una sola velocidad de estiramiento ($1.67E-3$ m/s). Podemos observar que la deformación se incrementa cuando la temperatura crece, es decir, a bajas temperaturas el material se comporta como un hule duro por lo tanto los enredamientos se hacen más rígidos, dando lugar a deformaciones menores y el rompimiento ocurre a bajas deformaciones. Por el contrario a temperaturas altas se comporta como un fluido viscoso y los enredamientos pueden ser lo suficientemente deformados hasta llegar a la ruptura después de tener una deformación alrededor de 3000%. Sin embargo los niveles de esfuerzos son menores ya que la resistencia que ofrecen los enredamientos son muy pequeñas.

En base a esta grafica podemos ver que para materiales con mayor cantidad de moléculas libres dando mayor posibilidad de generar una cantidad considerable de enredamientos parece correlacionarse bien la deformación en la región de máxima extensión de cadena con la propiedad que para este estudio es la adhesión; es decir, que cuanto mayor es la deformación de un material elastomérico en esta región mejores propiedades de adhesión puede presentar.

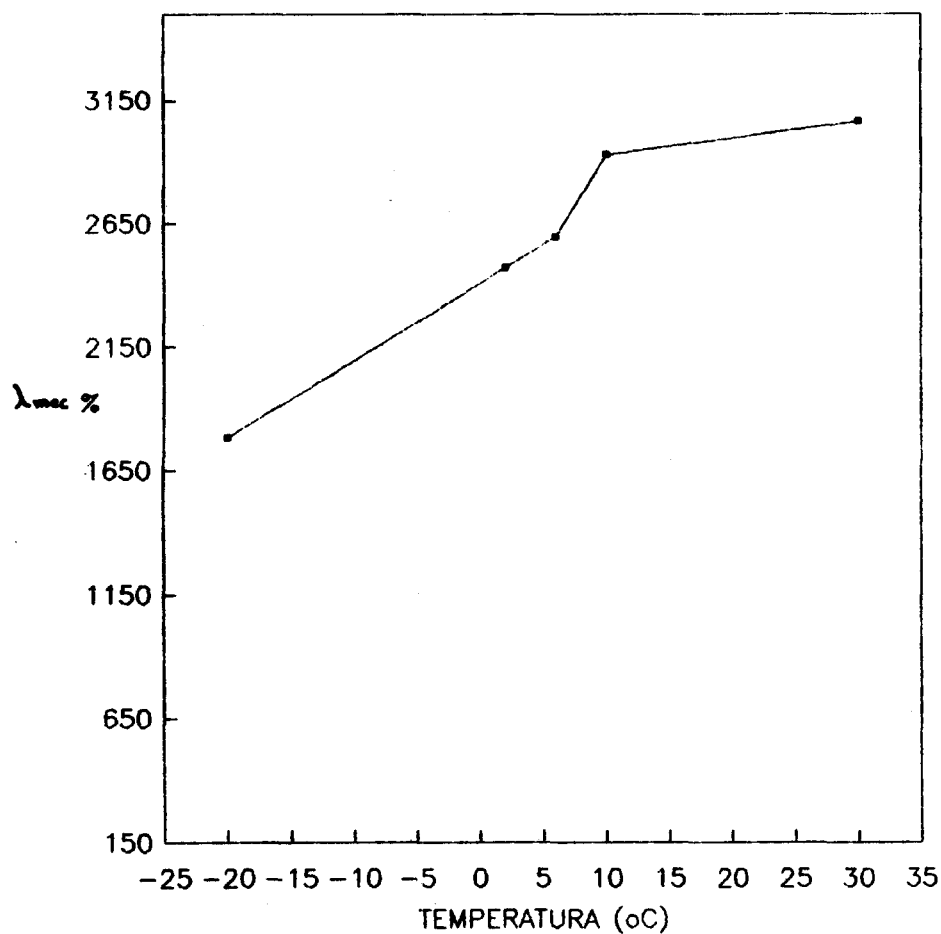


Fig.4-15.- La deformación λ como una función de la temp. a velocidad de estiramiento constante para un EPDM 1040 con 0.5 % de Dicup-R.

4.6.- Relación entre esfuerzo, deformación, y fuerza de adhesión.

En esta sección trataremos de correlacionar las propiedades tensiles del elastómero como son esfuerzo y deformación con las coorespondientes adhesivas.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en las evaluaciones mecánicas del material elastomérico de baja densidad de reticulado 0.5 % de Dicap-R (figuras 4-13, 4-14 y 4-15) y los correspondientes a los trabajos de desprendimiento (figuras 4-6 y 4-7) parece ser que existe una relación entre el cambio en las propiedades mecánicas del elastómero y la fuerza de adhesión.

Podemos observar como el material elastomérico a bajas temperaturas se comporta como un material semisólido (hule duro), esto se refleja en el incremento del nivel de esfuerzo a una deformación dada y se rompen a bajas deformaciones, el resultado de este comportamiento es un valor bajo en la fuerza de adhesión. Como la temperatura aumenta el material se comporta como un fluido viscoso dando como resultado bajos niveles de esfuerzo y altas deformaciones, esto se refleja en un realce en la fuerza de adhesión.

Por otro lado es claro que la cantidad de agente reticulante juega un papel importante en el comportamiento del material en la prueba de pelado empleada para evaluar la fuerza de adhesión. Lo anterior se ve reflejado en el comportamiento de las curvas maestras de adhesión para las diferentes formulaciones elastoméricas.

Finalmente podemos decir que un material que al evaluar sus propiedades tensiles estas muestran el comportamiento representado en las figuras 4-13, 4-14 y 4-15, parece dar altos niveles de adhesión, pero a bajas temperaturas tiene malas propiedades adhesivas, dados sus cambios fisicos.

4.7.- Influencia del contenido de agente reticulante sobre la Tg del elastómero.

Con el objeto de ampliar el estudio de las propiedades del elastómero con el contenido de Dicap-R y como consecuencia una modificación en el comportamiento en la adhesión, se hicieron evaluaciones de la temperatura de transición vítrea Tg, a dos formulaciones de elastómero.

En la figura 4-16 se muestra un espectro de los resultados obtenidos en el calorímetro diferencial de barrido (DSC) para un EPDM no reticulado y otro reticulado con 0.5 % de Dicap-R.

Se puede observar que realmente en la zona de transición vítrea no existe diferencia significativa reflejándose ésta en los valores de la Tg donde la diferencia entre uno reticulado y otro no reticulado es de 1°C ya que el contenido de agente reticulante es pequeño. Por otro lado se puede observar que la temperatura de fusión del EPDM sin reticular es de -20°C, pero para el EPDM reticulado con 0.5 % de Dicap-R no esta bien definida dicha temperatura ya que se observa un cambio en el termograma. Este cambio ocurre en la región de temperaturas donde se presenta el cambio en la fuerza de adhesión. Por la forma de la curva puede pensarse que existe una cristalización parcial del elastómero reticulado y por consecuencia el rompimiento de las moléculas a bajos niveles de fuerza dando como resultado el decaimiento de la adhesión. Es posible que el cambio en el termograma se deba a la presencia de impurezas.

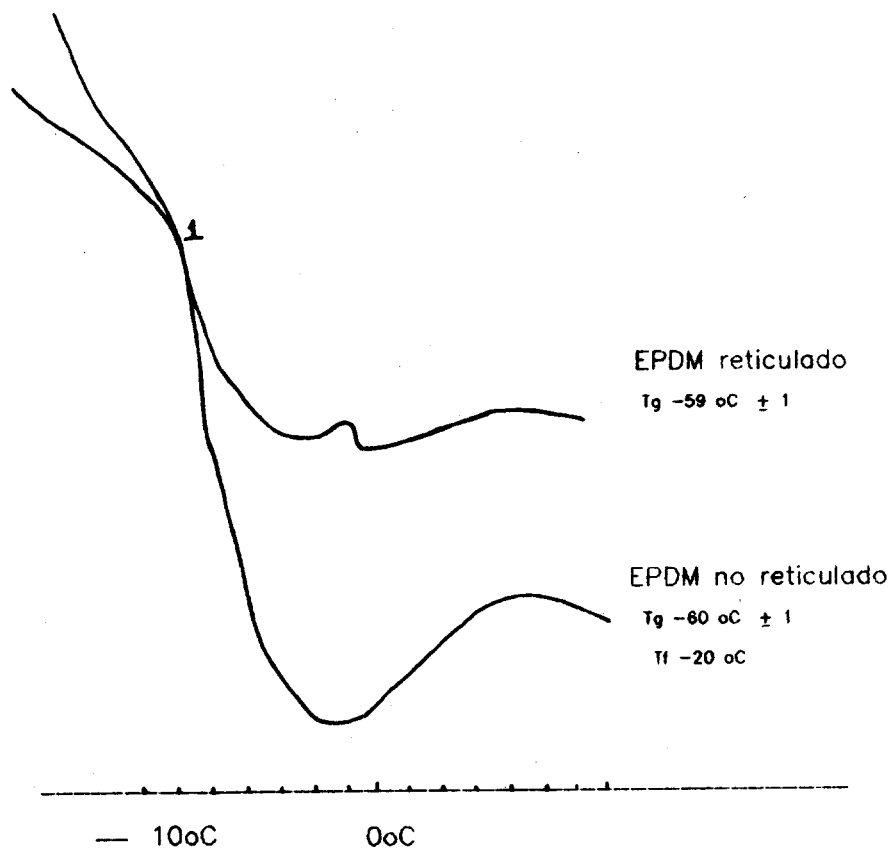


Fig.4-16. Espectros de DSC. La zona uno muestra la T_g de los materiales reticulado y no reticulado.

4.8.- Efecto del agente acoplante en la fuerza de adhesión.

En esta sección veremos el efecto que tiene el tratamiento químico de la superficie del sustrato rígido sobre la fuerza de adhesión. Para este propósito se emplearon compuestos acoplantes organosilanos, como medio de unión química dada las características de éstos.

Se emplearon tres tipos diferentes de organosilanos que son:

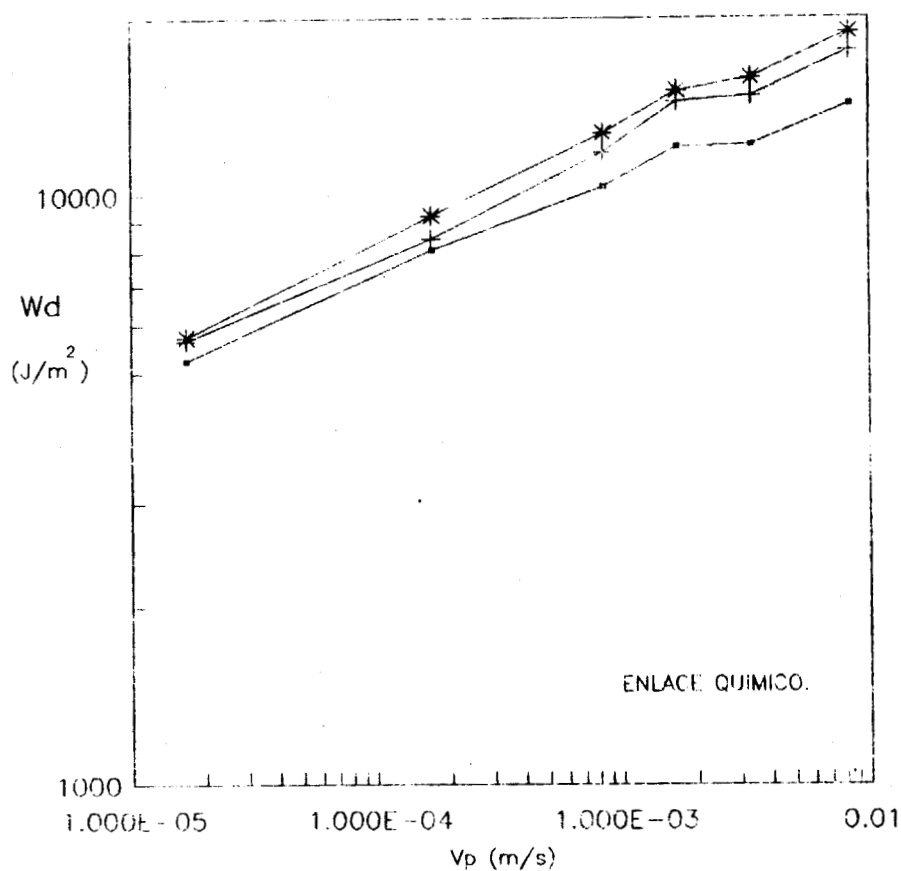
Silano A-151 que se caracteriza por tener un grupo organofuncional del tipo Vinilo ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) y un grupo hidrolizable del tipo trietoxi-silano ($-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$).

Silano A-172 que tiene un grupo organofuncional igual que A-151 pero el grupo hidrolizable es del tipo tri(2metoxietoxi silano)s ($-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)_3$).

Por ultimo un silano A-174 que tiene un grupo organofuncional del tipo Metacriloxi ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}-\text{CH}_3)_2$), compuesto por un grupo vinilo y uno del tipo éster.

Se realizaron mediciones del trabajo de desprendimiento de EPDM reticulado con 0.5 % de agente reticulante a un sustrato plástico reforzado (poliéster-fibra de vidrio) en el cual la superficie a ser unida se trató con tres diferentes agentes acoplantes organosilanos, los resultados obtenidos se muestran en la figura 4-17. Las evaluaciones se realizaron en un intervalo de velocidades de desprendimiento y a temperatura ambiente.

Se puede observar de la grafica que la fuerza requerida para desprender una capa de EPDM se incrementa con la velocidad de pelado y este incremento sigue un comportamiento del tipo de ley de la potencia. Por otro lado, el tipo de grupo organofuncional que poseen los organosilanos tienen importancia en el fenómeno de adhesión entre superficies, aún cuando se ha dicho en la bibliografía (49) que en la adhesión de cargas en una matriz elastomérica o plástica estos mismos organosilanos que aqui se evalúan no presentarán alguna diferencia en cuanto a las evaluaciones de esfuerzos de los materiales reforzados.



ORGANOSILANOS.

—●— A-174 —+— A-172 -*- A-151

Fig.4-17.—El trabajo de desprendimiento W_d como una función de la vel. de pelado V_p para EPDM 1040 CON 0.5 % de Dicup-R

Comparando el comportamiento del organosilano A-151 con el A-174, se puede apreciar una diferencia significativa del orden de 35 % a velocidades de pelado altas. Esto puede atribuirse al hecho que el grupo funcional del silano A-174 es más compatible con la resina poliéster que con el EPDM por lo que existe mayor probabilidad de enlace hacia el poliéster, no reforzando la unión. Por el contrario el grupo organofuncional del silano A-151 es compatible con el EPDM de aquí el realce en la fuerza de adhesión.

Todo lo antes expuesto se basa en la hipótesis de que el compuesto organosilano presente en la superficie al reaccionar durante el reticulado in situ el grupo hidrolizable tiende a unirse con la parte inorgánica (fibra de vidrio) presente en el plástico reforzado y el grupo organofuncional con el elastómero (EPDM), creando un puente en la interfase con cual los enlaces se considerarían suficientemente fuertes como para que la fuerza de adhesión sea mayor que el reportado para el caso de difusión molecular.

Por otro lado comparando las curvas de los dos silanos A-151, y A-172 parece no tener una diferencia significativa la presencia de la cantidad de grupos hidrolizables, por lo que podemos decir que el tamaño del grupo hidrolizable no afecta significativamente la fuerza adhesiva entre superficies. Es importante señalar que es posible la existencia de una reacción de acoplamiento acompañando al reticulamiento, entre el elastómero y grupos vinilos del organosilano, la cual favorecería la adhesión.

Por otro lado los resultados se correlacionan bien con una ecuación del tipo de ley de la potencia, de la siguiente forma

$$Wd = a Vp^n \quad (22)$$

donde a es la ordenada al origen de la grafica $\log Wd$ vs $\log Vp$ y n es la pendiente. Los valores a y n se pueden observar en la tabla 4-1.

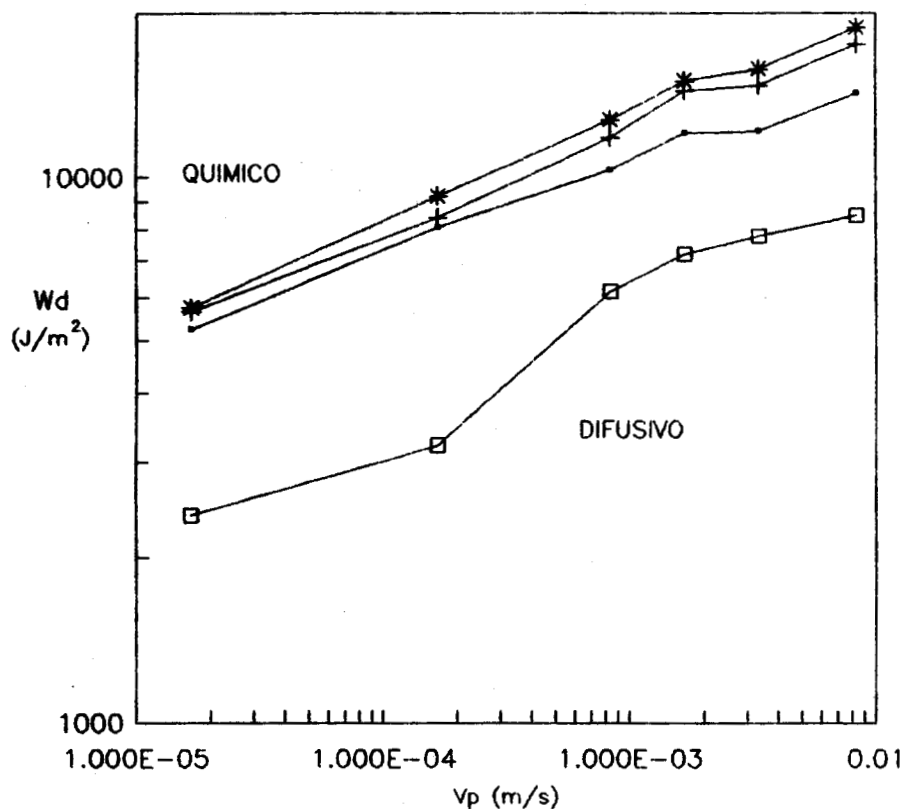
TABLA 4-1

A. ACOPLANTE	a	n
SILAND A-174	31695	0.160
SILAND A-172	43853	0.186
SILAND A-151	47863	0.192

4.9.- Influencia del mecanismo de adhesión sobre el trabajo de desprendimiento.

Con la finalidad de determinar la contribución que puede tener el mecanismo de adhesión por enlace químico en este estudio, en la figura 4-18 presentamos los valores obtenidos para un mecanismo en el cual domina la difusión molecular del elastómero y otro dominando el enlace químico este último originado por la presencia de organosilanos en la superficie del sustrato rígido.

En ambos casos la temperatura de prueba fué la ambiente. Es observable que en ambas situaciones la fuerza de adhesión incrementa con la velocidad de pelado, esto debido a la respuesta del material elastomérico. Por otro lado vemos que los valores de la fuerza de adhesión son mayores para el caso de la unión por enlace químico. Esto puede atribuirse a la presencia de enlaces covalentes formados entre el grupo organofuncional del silano y el elastómero. El incremento en la fuerza de adhesión es de aproximadamente un factor de 2. Parece ser que a altas velocidades la diferencia es más notoria.



ORGANOSILANOS

—●— A-174

—+— A-172

—*— A-151

—□— DIF.MOL.30oC

Fig.4-18.- Trabajo de desprendimiento W_d en función de la vel. de pelado V_p para dos mecanismos diferentes de adhesión para un EPDM 1040. La temperatura de prueba es la ambiente.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES.

-La modificación de la superficie del sustrato rígido por erosionado juega un papel importante en la homogenización de la adhesión entre los sistemas elastómero plástico reforzado.

-Para concentraciones mayores de agente reticulante en el elastómero, la fuerza de adhesión se incrementa con la velocidad efectiva de pelado y con la disminución de la temperatura de prueba.

-Para las concentraciones menores de agente reticulante en el elastómero, la fuerza de adhesión se observó variar con la velocidad de pelado y la temperatura, presentando un cambio brusco a velocidades de pelado intermedias (3.0×10^{-3} m/s) y bajas temperaturas (entre 6 y -20°C).

-La fuerza de adhesión aumenta con la disminución en el contenido de agente reticulante. Esto nos sugiere que el mecanismo de difusión molecular es el principal promotor de la adhesión.

-Se puede decir que la adhesión probablemente tenga dos contribuciones una referente al mecanismo de unión y otra relacionada con las propiedades del elastómero. Esto basado en evidencias obtenidas de las pruebas mecánicas y térmicas.

-El enlace químico mediante agentes acoplantes silanos también realzó la fuerza de adhesión, esto puede atribuirse a la formación del enlace tipo covalente entre el EPDM y el grupo organofuncional del silano.

-El contenido de agente reticulante es el principal factor del cual depende la adhesión en este sistema. Un incremento en él la desfavorece. Siendo a la vez el causante del decaimiento en la fuerza de adhesión.

-Probablemente exista una relación entre las propiedades mecánicas del elastómero en la zona de máxima extensión de cadena con las correspondientes de adhesión, con formulaciones de bajo contenido de peróxido.

RECOMENDACIONES

-Se recomienda evaluar las propiedades tensiles de elastómeros de mayor grado de reticulado, en el cual el cambio brusco en la curva de adhesión no se presente, para ver si se comportan diferentes a las de menor grado de reticulado.

-Sería interesante evaluar la adhesión por enlace químico a diferentes temperaturas para ver si persiste la transición en las curvas de adhesión.

-Evaluar la fuerza de adhesión por enlace químico a diferentes grados de reticulado ya que se ha observado en otros sistemas que el grado de reticulado favorece la adhesión a altas velocidades de pelado.

-Hacer estudios de la interfase de unión por microscopía para evaluar la difusión.

-Tratar de predecir la distribución de puntos de unión generados por efecto del reticulamiento y los debido a enredamientos, empleando algunos modelos como el expuesto en la revisión bibliográfica, para tratar de correlacionar el efecto de los puntos de unión con la fuerza adhesiva.

-Es importante hacer un estudio térmico más profundo para tratar de predecir si el EPDM puede cristalizar, considerando variables como tamaño de muestra y velocidad de calentamiento principalmente.

APENDICE

En esta sección se presenta la correlación de la ecuación WLF para una concentración de Dicap-R de 0.5 % a las temperaturas de prueba menores. Para los demás casos no se presentan dichas correlaciones debido a que solo contamos con dos puntos.

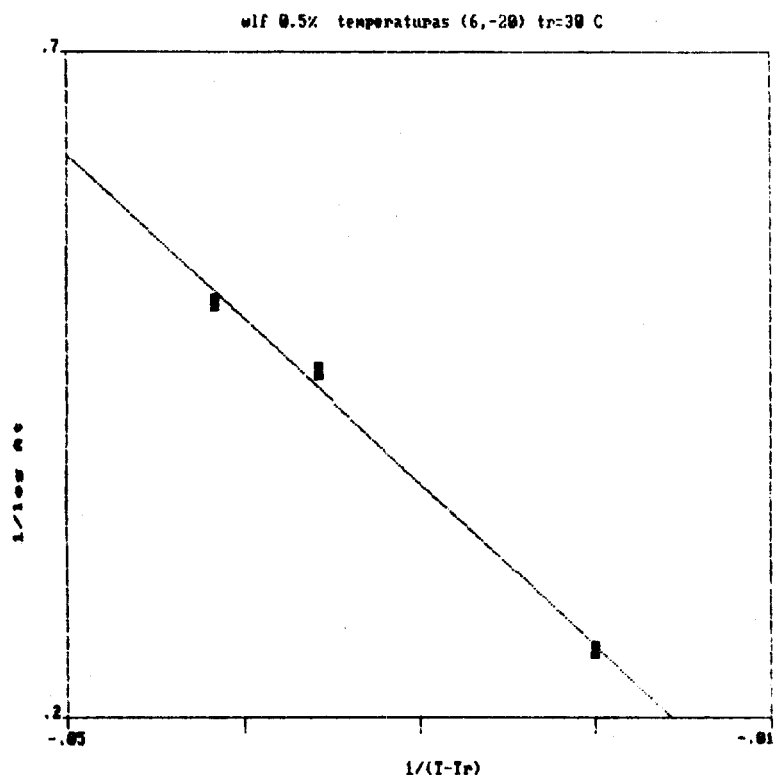


Fig. A-1.- Regresión lineal para el ajuste de la ecuación WLF para temperaturas menores o iguales a 6 °C para un EPDM con 0.05 % de Dicap-R.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci.*, 15, 2141 (1980).
- 2.- W. C. Wake, *Polymer*, 19, 291 (1978).
- 3.- W. C. Wake, *Adhesion and the formulation of adhesives*. 2nd Edn Applied Science Publishers, London, 1982.
- 4.- B. V. Deryaguin and V. P. Smilga, *Adhesion, Fundamentals and Practice*, MacLaren & Son, London, 1969.
- 5.- F. M. Fowkes, In *Recent Advances in Adhesion*, ed. L. H. Lee, Gordon and Breach, N. Y., p. 39.
- 6.- D. M. Brewis (Ed.), *Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals.*, Applied Science Publishers, London, 1982.
- 7.- R. H. Dahm, In: *Surface Analysis and Pretreatment of Plastic and Metals*, ed D. M. Brewis, Applied Service Publishers London, 1982, Chapter 10.
- 8.- H. Schonhorn and R. H. Hansen, *J Polym. Sci.*, 34, 203 (1966)
- 9.- D. M. Brewis and Briggs., *Polymmer*, 22, 9 (1981)
- 10.-S.S. Voyutskii, *Autoadhesion and Adhesion of High Polymers*. Interscience, N. Y. 1963.
- 11.-F. P. Price, P. T. Gilmore, E. L. Thomas and R. L. Lawrence., *J. Polym. Sci., Polymer Symposium.*, 63,33 (1978).
- 12.-P.T. Gilmore, R: Falabella and R. L. Laurence., *Macromolecules.*, 13, 880 (1980).
- 13.-W:G. Forbes and L. A. McLeod, *Trans, IRI*, 34, 154 (1958).
- 14.-J. D. Skewis., *Rubber Chem. and Tech.*, 39, 217 (1966).
- 15.-S.S. Voyutskii and V. L. Vakula., *J. Applied Polym Sci.*,7, 475 (1963).
- 16.-A. N. Gent and P. Vondracek., *J Applied Polym. Sci.*, 27, 4357 (1982).
- 17.- S. S. Voyustkii and V. M. Zamasil, *Rubber. Chem. and Tech.*, 30, 544 (1957).
- 18.- J. Comyn, *Polymer Permiability*, ElsevierApplied Science Publishers, LTD 1985.
- 19.-S.S. Voyustkii and B. V. Shtarkh., *Bubber Chem. and Tech.*,30, 548 (1957).

- 20.-M. D. Ellul and A. N. Gent., J Polym Sci., Polym Phys. Ed.,
22, 1953 (1984).
- 21.-M. D. Ellul and A. N. Gent, J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.,
23, 1823 (1985).
- 22.-J. L. Cotter, In; Developments in Adhesion-1., ed. W.C. Wake
Applied Sci. Publishers, London, 1977.
- 23.-D. M. Brewis, J. Comyn, and J. L. Tegg, Int. J. Adhes,
Adhes.,1, 35, (1980).
- 24.-D. M. Brewis, J. Comyn, B. C. Cope and A. C. Moloney., Polym.
Eng. Sci., 21, 797 (1981).
- 25.-D. M. Brewis, J. comyn, B. C. Cope and A. C. Moloney.,
Polymer, 21, 1477 (1980).
- 26.-R.A. Gledhill and A. J. Kinloch., J. Adhesion, 6, 315 (1974).
- 27.-A. P. Alexandrov and J. S. Lazurkin., Acta Physicochemic SSSR,
12, 647 (1940).
- 28.-M. L. William, R. F. Landel and J. D. Ferry., J. Amer. Chem.
Soc., 77, 3701 (1955).
- 29.-A. N. Gent and R. P. Petrich., Proc. Roy. Soc.,A-310,433
(1969).
- 30.-A. N. Gent and Shultz., Bubbercon. Proc. Intern. Rubber
Conf.,Brington Inst. Bubber Ind., London Paper C1, (1972).
- 31.- R. E. Robertson., J. Adhes., 7, 121 (1975).
- 32.-J. D. Ferry, Viscoelastic Properties Polymers, 3er. ed. , John
Wiley & Sons, N.Y., 1980.
- 33.-H. H. Kausch, Polymer Fracture, 2end ed.,Springer-Verlag,
Berlin, 1987.
- 34.- S. Wu, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekar, N.Y.,
1982.
- 35.-A. N. Gent and R. H. Tobias., J. Plym. Sci.,Polym. Phys. Ed.,
22, 1483-1490 (1984).
- 36.-Souheng Wu, J. Polym. Sci., Polym Phys., Vol. 27,723 (1989).
- 37.-A. Ahagon and A. N: Gent., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,
13, 1285-1300 (1975).

- 38.-G. Godlewska, A. Dmowska-Zelazowska and H. Kmiecik.,
International Polymer Science and Technology., 6, 3, 1979.
- 39.-M. Kranz, L. Domka, A. Krzystafkiewicz and M. Mark.,
International Polymer Science and Technology., 6, 9, 1979.
- 40.-S. Sterman and J. G. Marsden., Union Carbide
Corporation.(1980).
- 41.-Masaki Imachi., J. of Polym. Sci., Part C. Polym. Letter,
25, 129-133 (1988).
- 42.-L. Rejón. Reports Interno IIE, Jul. 1989.
- 43.-M. W. Ranney, S. E. Berger and J. G. Marsden., Union Carbide
Corporation, Tarrytown N. Y.
- 44.- S.S. Voyutskii, J. Adhesion, 3, 69 (1971).
- 45.- W. C. Wake, Adhesion and the Formulation of Adhesives.,
Applied Science Publishers Limited, London 1976.