

Laura Molina Guasch

**ADHESIVOS FUNCIONALES BASADOS EN MATERIALES
VITRIMÉRICOS**

**Trabajo de Final de Máster
dirigido por la Dra. Silvia De la Flor López y el Dr. David
Santiago**

Máster en Ingeniería Industrial



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2022

Laura Molina Guasch

ADHESIVOS FUNCIONALES BASADOS EN MATERIALES VITRIMÉRICOS

Trabajo de Final de Máster
dirigido por la Dra. Silvia De la Flor López y el Dr. David
Santiago

Máster en Ingeniería Industrial

DOCUMENTO BÁSICO 1: ÍNDICE GENERAL



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2022

ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTO BÁSICO 1: ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTO BÁSICO 2: MEMORIA

Agradecimientos	3
1 Justificación y Antecedentes	4
1.1 Polímeros Termoplásticos y Termoestables	4
1.2 Redes poliméricas covalentes adaptables.....	5
1.3 Vitrímeros.....	6
1.4 Transesterificación	7
1.5 Adhesivos funcionales (adhesivos Smart)	8
1.5.1 Uniones adhesivas	8
1.5.2 Partes y tipos de fallo de la unión adhesiva	9
1.5.3 Teorías de adhesión y clasificación de los adhesivos	10
1.5.4 Diseño y evaluación de las uniones adhesivas	11
1.5.5 Adhesivos funcionales reversibles.....	13
1.6 Estudios previos	14
2 Objetivo	15
3 Alcance del proyecto	16
4 Caracterización experimental de los adhesivos.....	17
4.1 Materiales.....	17
4.2 Caracterización química	17
4.3 Caracterización térmica.....	18
4.4 Caracterización mecánica	20
4.5 Caracterización termo-mecánica	22
4.6 Caracterización de la adhesividad	27
4.7 Caracterización cualitativa de vitrímero	29
5 Resultados experimentales	29
5.1 Determinación del catalizador.....	30
5.2 Determinación proceso de curado.....	32
5.3 Determinación propiedades térmicas y termo-mecánicas	34
5.4 Determinación propiedades vitriméricas	36
5.5 Determinación propiedades mecánicas, cizalla y reversibilidad.....	42
5.6 Potencialidad de los materiales.....	49
6 Conclusiones	51
7 Normas y referencias	52
7.1 Bibliografía	52

DOCUMENTO BÁSICO 3: ANEJOS	57
8 Anejos	57
8.1 Fichas técnicas adhesivos.....	57

ADHESIVOS FUNCIONALES BASADOS EN MATERIALES VITRIMÉRICOS

**Trabajo de Final de Máster
dirigido por la Dra. Silvia De la Flor López y el Dr. David
Santiago**

Máster en Ingeniería Industrial

DOCUMENTO BÁSICO 2: MEMORIA



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**Tarragona
2022**

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecerle a mi tutora del trabajo de final de máster a la Dra. Silvia De la Flor López, la confianza que mostró hacia mí desde el primer momento en el que me concedió la beca de investigación para llevar a término este proyecto tan interesante. Sobre todo, agradecer el tiempo que me ha dedicado y la atención que ha tenido hacia mí.

Agradezco a todos los compañeros del laboratorio de investigación 330 todos sus consejos, ayuda y apoyo cuando lo he necesitado. En especial a Adrià Roig, por enseñarme el funcionamiento del laboratorio y guiarme en todo momento, a David Santiago por ayudarme con toda la parte de adhesividad y re-adhesividad, a la Dra. Àngels Serra por sus conocimientos y a Jesús Padilla por su predisposición en todo momento.

Por último, agradecer a la gente cercana, familia y amigos por el interés y apoyo a lo largo del desarrollo de este proyecto de final de Máster de Ingeniería Industrial.

1 Justificación y Antecedentes

Este proyecto pretende diseñar y analizar experimentalmente nuevas uniones adhesivas basadas en adhesivos funcionales que además sean polímeros vitriméricos, es decir, reciclables, re-utilizables y auto-reparables.

En este primer apartado se pretende introducir y definir qué diferencia hay entre los polímeros termoplásticos y termoestables (en los que se basan la mayoría de los adhesivos), qué son los vitrímeros o polímeros con redes covalentes adaptables que es y cómo funciona la transesterificación y qué se entiende por adhesivos funcionales. Todo ello se hará basándonos en la bibliografía más reciente en el ámbito pues es una línea de trabajo de muy reciente desarrollo.

1.1 Polímeros Termoplásticos y Termoestables

Los polímeros, comúnmente conocidos como plásticos, son moléculas largas compuestas por unidades repetitivas denominadas monómeros. Las propiedades de estos materiales dependen de la longitud de la cadena, la ramificación y la reticulación entre otros. Los polímeros se pueden clasificar en dos grandes grupos según su comportamiento bajo procesos térmicos, los **termoplásticos** y los **termoestables**. Estos dos grupos se distinguen por sus distintas respuestas a ser reprocesados, reciclados y su capacidad de estímulo.[1]

Actualmente los termoplásticos representan el 80% del mercado de los plásticos.[2] Esto es debido a que son fáciles, rápidos y rentables de producir y, en general, tienen buena compatibilidad con el medio ambiente. Están compuestos de una estructura molecular simple mediante cadenas lineales o ramificadas sin reticulaciones. Por tanto, son reciclables y pueden ser reprocesados, pero como consecuencia de su estructura molecular, tienen malas características mecánicas.[3] Gracias a las características moleculares de los termoplásticos, poseen un proceso de endurecimiento reversible, por tanto, pueden volver a moldearse y reciclarse (o refundirse).[4] Además de ser reciclables, los termoplásticos tienen mayor ductilidad y resistencia al impacto que los termoestables.[5] Como inconvenientes, además de peores propiedades mecánicas, los termoplásticos presentan una inferior resistencia a los productos químicos y a los disolventes, requieren temperaturas y presiones de procesamientos más elevadas y presentan un deterioro de las propiedades mecánicas en el proceso de reciclaje.[6]

Por otro lado, los polímeros termoestables son polímeros entrecruzados o reticulados, es decir, que tiene una estructura molecular entrecruzada. Esto quiere decir que las cadenas de átomos más cortas que lo forman sirven como conectores entre las cadenas poliméricas más largas, ver Figura 1. En consecuencia, los termoestables, al estar formados por una estructura entrecruzada, tienen generalmente muy buenas propiedades mecánicas, térmicas y estabilidad dimensional, pero son insolubles, no pueden fundirse y por lo tanto no son reciclables. Estas propiedades hacen perfectos a los termoestables para usarlos como **adhesivos**, accesorios para componentes electrónicos, piezas mecánicas, revestimientos, entre otros.[7], [8]

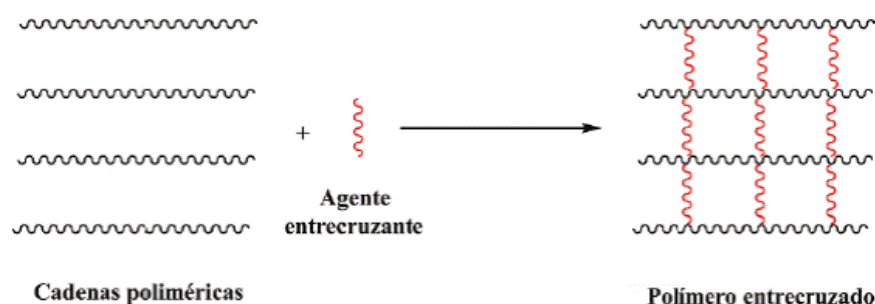


Figura 1. Estructura entrecruzada de un polímero.

Como inconveniente, los polímeros entrecruzados presentan enlaces covalentes entre las distintas cadenas del polímero que son difíciles de volver a formarse una vez que se han roto. Por esta razón los polímeros termoestables tienen la desventaja de no poderse reutilizar, o ser reciclados, pese a, como se ha comentado antes, una mayor dureza y rigidez, así como una mayor resistencia a la temperatura.

Puesto que actualmente existe la necesidad de diseñar y producir plásticos reusables, reparables y reciclables, se requiere de materiales con propiedades mecánicas tales como las de los termoestables, pero con la capacidad de ser reprocesados y reciclados como los termoplásticos. Hoy en día en la industria y en el mundo de la investigación se están buscando soluciones para obtener buenas características mecánicas y a su vez, solventar el problema del reciclaje. Una de las soluciones más prometedoras encontradas hasta el momento para la obtención de polímeros termoestables reciclables son el uso de las **redes covalentes adaptables**, de este modo, el polímero obtenido puede usarse como adhesivo reciclable.

1.2 Redes poliméricas covalentes adaptables

En los últimos años se han hecho grandes avances para conseguir un material que aúne las propiedades mecánicas propias de los polímeros termoestables y la capacidad de ser reciclados y reprocesados de los termoplásticos. El proceso tradicional de reciclaje de los termoestables (generalmente mediante proceso mecánico muy agresivo) es un proceso largo y costoso además de que la estructura original del polímero queda dañada tras este proceso, con lo que es imposible obtener propiedades claramente útiles en un termoestable reciclado. [9]

Como solución se ha planteado incorporar interconexiones reversibles o enlaces dinámicos a la estructura de la red. [10] La incorporación de enlaces dinámicos covalentes dentro de las redes poliméricas es una buena solución para obtener polímeros termoestables reusables y por tanto reciclables, sin perder su estructura original. [11] Estos tipos de materiales son denominados **redes covalentes adaptables** (CANS) y gracias a su estructura reticulada pueden romperse y reagruparse sin que se produzcan reacciones secundarias irreversibles. [12], [13]

Se pueden obtener CANS mediante el diseño específico de los componentes que forman el polímero, introduciendo enlaces dinámicos dentro de la red tridimensional del material que, por procesos químicos reversibles, permitan la movilidad de la red a una cierta temperatura y un cambio de forma o reconfiguración, para adaptarla a la nueva forma requerida. [14] De este modo, al calentar el polímero a cierta temperatura la red presentará más movilidad, y con adecuadas acciones mecánicas, se podrá cambiar de forma y permitirá la reciclabilidad.

Los enlaces covalentes CANS se pueden clasificar según su mecanismo de intercambio y pueden ser **disociativos o asociativos**.

En los primeros, **los disociativos** (ver esquema de la Figura 2) la reacción procede a través de una vía de eliminación-adición con un equilibrio dependiente de la temperatura entre la formación covalente y la disociación. Por tanto, los enlaces covalentes en los grupos dinámicos presentes en la red, primero se rompen, formándose, a continuación, otros nuevos enlaces en otro lugar. Durante este proceso de rotura y reformación de los enlaces covalentes, se produce una disminución de la densidad de reticulación y por consiguiente una caída brusca de la viscosidad que provoca importantes cambios en la estructura macromolecular y, en consecuencia, en las propiedades mecánicas. Esto puede conllevar dificultades en el procesado además de pérdidas funcionales.[15]

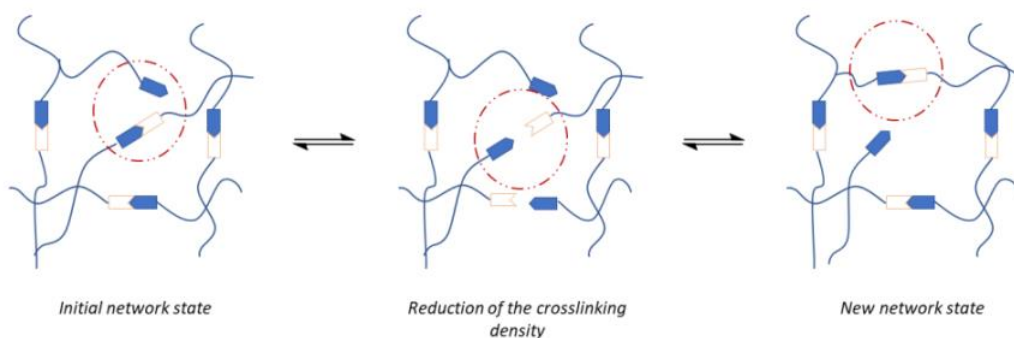


Figura 2. Representación esquemática de la química covalente reversible disociativa.[15]

Los otros tipos de enlaces dinámicos covalentes son **los asociativos**. En ellos la reacción procede a través de una vía de adición-eliminación donde el flujo se produce a alta temperatura, pero se mantiene la integridad de la red (ver Figura 3). Los polímeros con estos enlaces, a diferencia de los disociativos, presentan una densidad de reticulación invariable durante el intercambio de enlaces covalentes, manteniendo el número de enlaces covalentes constante sin presentar cambios drásticos en la viscosidad del material, que se reduce gradualmente con la temperatura permitiendo su manipulación como si de vidrio se tratara. Esto es así porque la ruptura de los enlaces y la formación de los nuevos se producen de manera prácticamente simultánea. Así pues, el polímero basado en CANs asociativas presenta propiedades mecánicas y químicas idénticas antes y después del cambio de los enlaces.[16] Por esta razón, **estos materiales reciben el nombre de vitrímeros** y fueron descritos por el profesor Leibler en 2011. [17]. Otros ejemplos notables de CANs asociativas incluyen la transamidación de uretanos vinílicos, transesterificación con ésteres borónicos y el intercambio dinámico de tioésteres con tioles.

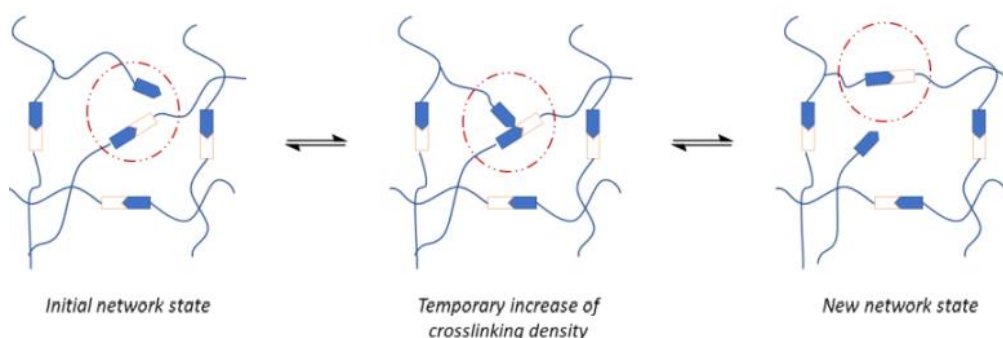


Figura 3. Representación esquemática de una red covalente reversible asociativa. [15]

1.3 Vitrímeros

Tal y como se ha introducido en el apartado anterior, los vitrímeros son redes poliméricas covalentes asociativas con enlaces dinámicos que permiten cambiar la topología de la red mediante reacciones de intercambio, pero manteniendo constante el número de enlaces

químicos. Es decir, un polímero vitrimérico es un polímero termoestable con enlaces covalentes asociativos que mejoran las propiedades de un polímero termoestable cualquiera para poder ser reciclable entre otros.

Este tipo de materiales, al calentarse, tienen un comportamiento similar al de un líquido viscoelástico pero que al mismo tiempo son insolubles en buenos disolventes. Estas propiedades hacen que tengan una conformación fácil y ofrecen la posibilidad de ser usados en procesos industriales y, gracias a su capacidad de fluir, pueden ser fácilmente reciclables manteniendo las propiedades térmicas y mecánicas así como su resistencia química. [18]

Para poder describir el comportamiento viscoelástico de los vitrímeros se debe tener en cuenta la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura vitrimérica (T_v) también llamada temperatura de congelación topológica. La T_g es la temperatura en la que el material pasa de un estado vítreo sólido a un estado blando y gomoso. Es una temperatura característica de todos los polímeros termoestables y es, mecánicamente hablando, la temperatura que delimita su uso práctico puesto que, pasada la T_g , el material pierde rigidez y pasa de un comportamiento puramente elástico a un comportamiento viscoelástico. La temperatura vitrimérica, T_v , en cambio, es una temperatura característica de los vitrímeros y se define como la temperatura a la que el material alcanza una viscosidad de 10^{12} Pa·s. Desde el punto de vista mecánico, esta temperatura representa la transición de sólido viscoelástico a líquido viscoelástico, cuando el material puede ser ya reconfigurable o reprocesable de nuevo.

Según sea el vitrímero, pueden darse dos situaciones, una T_v mayor que la T_g o la inversa, una T_v menor que la T_g .

Cuando la T_v está por encima de la T_g , el material vitrimérico se comporta como un termoestable tradicional, siendo a la temperatura de T_g cuando cambia de estado vítreo a gomoso. Superada la T_g y hasta la T_v , sigue comportándose como un termoestable tradicional. Sin embargo, cuando supera la T_v , las reacciones de intercambio de enlaces covalentes cambian rápidamente la topología de la red y el polímero pasa a fluir como un líquido viscoelástico, disminuyendo su viscosidad en función de la temperatura y siguiendo, en general, una relación matemática conocida como la Relación de Arrhenius, (ecuación definida más adelante en el punto 4.5).[19]

En algunos vitrímeros, la T_v es menor a la T_g , en estos casos, mientras el material esté por debajo de la T_g (aun estando por encima de la T_v) sigue teniendo un comportamiento como los termoestables tradicionales, pero al superar la T_g el intercambio de enlaces ya es muy rápido y por tanto el vitrímero pasa rápidamente de sólido vítreo a líquido viscoelástico.[20]

Como consecuencia, la T_v se puede considerar como una temperatura de referencia característica del mecanismo de intercambio dinámico de los enlaces ofreciendo una referencia de lo rápido que ocurre el proceso de relajación, pero siempre por encima de la T_g .

1.4 Transesterificación

Existen diversos procesos de intercambio químico con los que se pueden obtener polímeros que presenten propiedades vitriméricas. Estos son principalmente, reacciones de transcarbamilación, de intercambio de disulfuros, metátesis de iminas y de transesterificación, entre otras. Como se ha comentado antes, los primeros vitrímeros reportados por el profesor Leibler y colaboradores en 2011 se basaron en la conocida reacción de transesterificación. [17], [18], [21],[22]

La transesterificación es comúnmente usada en vitrímeros y se produce por la reacción entre un grupo alcohol y un grupo éster a altas temperaturas y en presencia de un catalizador. Este catalizador puede ser una base o un ácido de Lewis obteniendo un nuevo grupo éster y

un nuevo grupo alcohol. Es importante destacar que, para activar la transesterificación de un éster, es esencial la presencia de grupos hidroxilos libres, (véase Figura 4).[23]

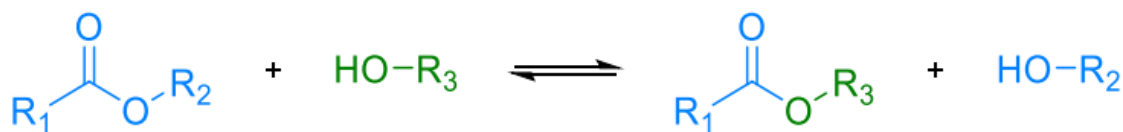


Figura 4. Reacción de transesterificación entre éster y grupo hidroxilo.[21]

En el presente proyecto, obtendremos redes de vitrímeros estables basadas en la reacción de transesterificación con una topología de red controlada mediante una polimerización de epoxi-tiol. Mediante estudios anteriores realizados por el grupo de investigación donde se ha realizado el presente proyecto, sobre sistemas parecidos, pero variando la composición, se determinaron la influencia de diferentes factores en el comportamiento vitrimérico, y entre ellos, como uno de los más importantes, la concentración de catalizador.

Los vitrímeros que se obtienen en este proyecto se basan, por tanto, en la reacción tiol y epoxi, un ejemplo de reacción basada en química "clic", que recientemente ha sido cada vez más popular. Las redes poliméricas obtenidas mediante esta reacción permiten el mismo intercambio de transesterificación que con la química tradicional, pero dando lugar a redes más estables, robustas y homogéneas. con un control total sobre la densidad de reticulación de la red y su estructura tras la polimerización. Al ser la reacción entre el tiol y el epoxi de tipo "clic", progresa de manera rápida y controlada, con lo que son reacciones muy útiles cuando se quieren obtener productos escalables a nivel industrial, donde se buscan reacciones controladas, repetitivas y eficaces.

Como resumen de lo anteriormente expuesto, en este proyecto se hace uso de una reacción de intercambio químico de transesterificación con sistemas tiol y epoxi, pues es la comúnmente más conocida, se puede activar con productos químicamente comerciales y requiere condiciones de activación sencillas. De esta manera podremos diseñar adecuadamente un adhesivo vitrimérico de uso industrial. Así pues, el adhesivo con propiedades vitriméricas que se pretende conseguir, se obtiene mediante la reacción de transesterificación de un grupo epoxi y un grupo tiol con la ayuda de un catalizador, teniendo en cuenta que la elección del catalizador hará variar las propiedades del adhesivo obtenido. Esto se desarrollará con más detalle en el apartado 5.1.

1.5 Adhesivos funcionales (adhesivos Smart)

1.5.1 Uniones adhesivas

Una unión adhesiva es una técnica en la que dos cuerpos de igual o distinto material pueden ser unidos gracias al fenómeno de la adhesión. Por tanto, se puede definir adhesivo como aquella sustancia que, aplicada entre las superficies de dos materiales, permite la unión resistente a la separación.[24] En los últimos años la adhesión se ha convertido en un campo de estudio importante para muchas áreas científicas y tecnológicas ya que logra sustituir uniones clásicas como las atornilladas o los remachados con resultados mecánicamente muy resistentes.

La adhesión es una unión muy conveniente porque, si está bien aplicada, consigue una distribución uniforme de las tensiones en la unión. Además, permite una unión económica, una unión sellada, aislamiento y un mejor acabado superficial. Así pues, este método está presente en muchos ámbitos industriales y tecnológicos como la aeronáutica, aeroespacial, automóviles, electrónica e incluso en odontología y cirugía. El fenómeno de la adhesión

también es posible encontrarlo en otros procesos como revestimientos, pinturas y barnices. Asimismo, los adhesivos tienen un peso muy importante en la unión y/o sellado de juntas en una gran cantidad de aplicaciones.

Dado que el fenómeno de la adhesión aparece cuando los dos sólidos a unir se ponen en contacto, la calidad de la unión dependerá de la calidad de la interfase que se forma entre ambos sólidos. Para poder analizar y evaluar la calidad de la interfase de adhesión, es importante conocer el comportamiento de las uniones en condiciones de servicio.

La ciencia y la tecnología de las uniones adhesivas es un área multidisciplinar que requiere el dominio de conceptos fundamentales de una serie de disciplinas científicas. La física, la química y la mecánica son las ciencias primarias que se superponen entre sí para desarrollar la ciencia de las superficies, materiales poliméricos y el diseño de las uniones. De este modo, la interrelación entre ellas permite desarrollar la ciencia de la adhesión.

La reología de polímeros o la mecánica de la fractura son las ramas más importantes de las disciplinas nombradas anteriormente. Además de estas ciencias, la gestión eficiente y la economía de estas juegan un papel importante en el diseño y preparación de uniones adhesivas.

1.5.2 Partes y tipos de fallo de la unión adhesiva

Los adhesivos son la sustancia que une dos sustratos del mismo o diferente material. Los cuerpos que se unen se llaman sustratos o adherentes. El conjunto de interacciones físicas y químicas que tienen lugar en la interfase entre el adhesivo y el adherente recibe el nombre de adhesión. El adhesivo en cambio es el "puente" entre las superficies de los sustratos. El mecanismo de unión entre ambos dependerá de la fuerza de unión del adhesivo al sustrato (**adhesión**) y de la fuerza interna del adhesivo (**cohesión**).

La Figura 5 muestra las partes de una unión adhesiva. Ésta consta, como bien se ha explicado, de dos sustratos unidos por un adhesivo, teniendo en cuenta que la parte entre el sustrato y el adhesivo se denomina interfase.



Figura 5. Unión de dos sustratos mediante adhesivo.

La adhesión se entiende como la fuerza de unión en la interfase de contacto entre dos materiales. Estas son las fuerzas físicas de atracción y adsorción descritas como fuerzas de Van de Waals. Estas fuerzas intermoleculares son muy bajas si el material adhesivo no está en contacto íntimo con los sustratos a unir. Por esta razón, el adhesivo debe penetrar totalmente en la rugosidad superficial de los sustratos con superficies tratadas mecánicamente, y conseguir así mojar toda la superficie.

La resistencia de la fuerza adhesiva depende tanto del grado de contacto con la superficie para conseguir el máximo intercambio molecular, como de las propiedades adhesivas de la misma. Sin embargo, para una determinada tensión superficial del adhesivo, el contacto depende de la energía superficial del sustrato y de la viscosidad del adhesivo. En caso de que exista contaminante en el adhesivo, el contacto de la interfase puede verse reducido.

La cohesión, en cambio, es la fuerza entre las moléculas del interior del adhesivo, aquellas que mantienen unido el material. Así pues, estas fuerzas son las que ofrecen resistencia cohesiva de la unión. En estas se incluyen las fuerzas intermoleculares de atracción (fuerzas de van der Waals) y los enlaces entre las propias moléculas del polímero.

En la Figura 6, se observan ambas fuerzas descritas, la adhesión entre el sustrato y el adhesivo y la cohesión entre el propio adhesivo.

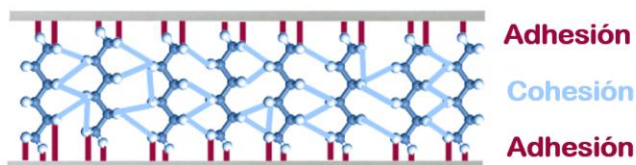


Figura 6. Fuerzas de adhesión y cohesión en una unión adhesiva.[25]

Por lo tanto, para evaluar una adhesión entre dos sustratos se debe realizar un ensayo a rotura. De este modo, el ensayo tiene la finalidad de romper la unión adhesiva y analizar el tipo de fallo que se consigue. Hay cuatro tipos de fallo; separación por adhesión, separación por adhesión y cohesión (mixta), separación por cohesión y ruptura del sustrato.

La separación por adhesión es la que se obtiene cuando se separa la interfase sustrato-adhesivo. La separación por cohesión se produce cuando la ruptura se presenta en el adhesivo. La separación por adhesión y cohesión (mixta), se produce cuando se separa la interfase que une el sustrato con el adhesivo y también se produce ruptura en el adhesivo. Y la ruptura del sustrato ocurre cuando el ensayo finaliza porque el sustrato rompe antes que la unión adhesiva o la interfase sustrato-adhesivo. (ver Figura 7).[24]

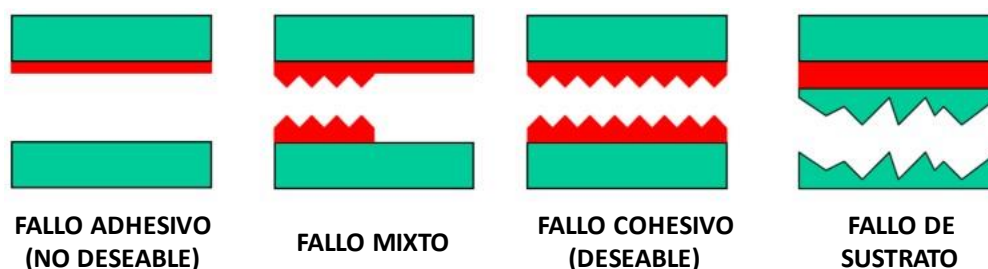


Figura 7. Tipos de fallada de las uniones adhesivas.[26]

Las uniones adhesivas se diseñan para que no se produzca una separación por adhesión, si no por cohesión. Esto es debido a que una separación por adhesión no es predecible mientras que una separación por cohesión si se puede analizar, y por tanto determinar las cargas a la ruptura gracias al conocimiento de las características mecánicas del adhesivo. De este modo, es preferible obtener fallo por cohesión antes que por adhesión. Asimismo, en este proyecto, además de analizar la resistencia mecánica de la unión con el adhesivo, también se ha estudiado la resistencia mecánica del adhesivo funcional desarrollado.

El último tipo de fallo es el fallo de sustrato que es el que se produce generalmente cuando se sobredimensiona la zona de unión en función de las propiedades del sustrato. Este fallo es considerado como un fallo de diseño.

1.5.3 Teorías de adhesión y clasificación de los adhesivos

Actualmente existen varias teorías que tratan de explicar el fenómeno de la adhesión, aunque no existe una teoría unificada que justifique todos los casos. Por esta razón, es estrictamente necesario el uso y combinación de las distintas teorías para justificar los casos particulares.

En el presente proyecto dado el alcance y la limitación de tiempo no se han tenido en cuenta estas teorías para justificar el fenómeno de la adhesión y solo se ha estudiado experimentalmente la resistencia mecánica, evaluando el fallo y no la teoría asociada. Pese a ello, dado el interés del tema, se presentan a continuación.

Hoy en día son cinco las teorías sobre la adhesión:

- Teoría mecánica de la adhesión: Explica el fenómeno de la adhesión relacionando directamente la porosidad y la rugosidad de la superficie del sustrato, con el grado de adhesión que puede obtenerse.
- Teoría de la adsorción: Explica el fenómeno de la adhesión a partir de conceptos como el ángulo de contacto, mojado y tensión superficial.
- Teoría de la quimisorción: Es una ampliación de la teoría de la adsorción. Esta explica los enlaces químicos entre el adhesivo y el sustrato una vez se han generado las fuerzas intermoleculares o fuerzas de van der Waals al mojar correctamente el sustrato con el adhesivo.
- Teoría de la difusión: Explica la adhesión mediante el concepto de la compatibilidad entre polímeros y los movimientos que se producen en las cadenas poliméricas.
- Teoría electrostática: Explica el fenómeno de la adhesión como un condensador, donde las cargas electrostáticas de signo opuesto se atraen mutuamente generando la adhesión entre el adhesivo y el sustrato.

Los adhesivos se pueden clasificar de diferentes maneras. La clasificación más general es la división según su origen, natural o sintético. Los adhesivos más antiguos son de origen natural, pero actualmente muchos son fabricados a partir de polímeros orgánicos, aunque también existen adhesivos de naturaleza inorgánica.

A nivel industrial en cambio, los adhesivos se clasifican según su función, composición química, método de reacción y forma física. Según función estarían los adhesivos estructurales y los no estructurales; según composición química los termoestables, termoplásticos, elastómeros o adhesivos híbridos; según método de reacción por reacción química, por pérdida de solvente, por pérdida de agua o por enfriamiento; según su forma física en pastas y líquidos, adhesivos con disolvente, adhesivos con base en agua o formas sólidas.

Hay que destacar que los adhesivos también se pueden clasificar por otros factores, aunque es menos habitual, como son el coste o los sustratos que deben unir.

Tras la clasificación de adhesivos, los dos adhesivos presentados en este proyecto se pueden presentar como adhesivos estructurales termoestables curados por una reacción química, mediante una energía externa por calor y presentado en forma líquida.

1.5.4 Diseño y evaluación de las uniones adhesivas

Como bien se ha mencionado antes, generalmente las formulaciones adhesivas se diseñan para conseguir que las fuerzas adhesivas sean siempre superiores a las cohesivas. De este modo, conociendo las propiedades mecánicas de los adhesivos se puede evaluar y, por tanto, predecir el comportamiento mecánico de la unión adhesiva. Gracias a este enfoque, las propiedades mecánicas de la unión pueden estudiarse en base a las propiedades mecánicas de la pegatina que la constituya.

Mayoritariamente el fallo producido en la unión suele ser consecuencia de no tener en cuenta los esfuerzos a los que se somete la unión. De esta forma, se suelen utilizar unas reglas básicas para diseñar y obtener la adherencia adecuada. Sin embargo, cuando los esfuerzos son complejos, es necesario considerar todos los posibles factores que pueden influir. En la

práctica, esto significa que se debe conocer la naturaleza y el alcance de la presión que se espera durante el montaje antes de decidir el tipo de adhesivo a utilizar.

Los esfuerzos mecánicos que actúan sobre los conjuntos de unión pueden ser esfuerzos de tracción, compresión, flexión, torsión y cizallamiento, que causan los esfuerzos relacionados. Estos esfuerzos se clasifican en:

- Esfuerzos normales: tracción y compresión.
- Esfuerzos cortantes o de cizalla (lap-shear).
- Esfuerzos de pelado.
- Esfuerzos de desgarro.

En la Figura 8 se muestran dichos esfuerzos mecánicos de manera visual.

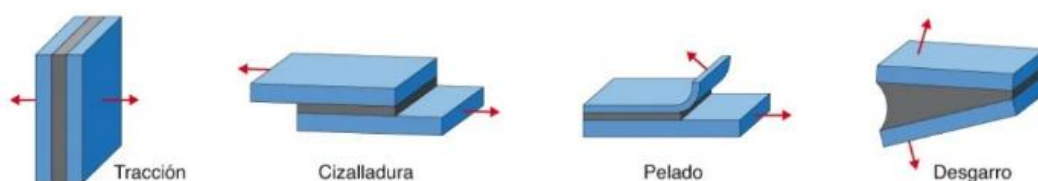


Figura 8. Tipos de esfuerzos mecánicos en uniones adhesivas: tracción, cizalladura, pelado y desgarro.[27]

En tracción la fuerza actúa sobre una línea de unión cuando el sustrato se estira o comprime en dirección perpendicular a la unión y los sustratos a los que une. Con cargas puras de tracción, la distribución de tensiones en la línea de unión es relativamente uniforme. En el caso de compresión las cargas se comportan de igual modo que a tracción. La compresión es una fuerza externa que afecta a la junta cuando el material de unión se somete a presión. En la práctica, las cargas de tracción o compresión neta son poco comunes y a menudo, implican cierta carga de pelado.

Las cargas más comunes en la construcción industrial son las fuerzas cortantes, el pelado y el desgarro. La fuerza cortante actúa sobre una línea divisoria cuando dos sustratos paralelos y opuestos se estiran entre sí. Las fuerzas de pelado y desgarro son muy similares, pero también son menos deseables porque actúan sobre la unión estructural. Ambas fuerzas se generan cuando se aplica una carga en el extremo de la pieza, de tipo pelado donde al menos una parte puede deformarse fácilmente.

Aunque las fuerzas de cizalladura son más deseables que las cargas de pelado o desgarro, las tensiones resultantes se distribuyen de manera desigual. Por lo tanto, la unión adhesiva efectiva se caracteriza por una distribución no uniforme de las tensiones. Esto se logra evitar seleccionando el adhesivo adecuado que proporcionará el mejor rendimiento para el trabajo específico a realizar. Para lograr uniones adhesivas correctas, se debe considerar durante la fase de diseño de uniones evitar esfuerzos distintos a la tracción o cizalladura en las uniones.

De este modo, uno de los primeros pasos y más importantes es establecer los requisitos de la aplicación de la unión adhesiva. Por lo tanto, es necesario conocer, además de la resistencia a cizalla, la resistencia al impacto, la pérdida de resistencia por envejecimiento técnico, tolerancias de montaje, resistencia a factores externos como humedad, nieblas salinas y disolventes y tiempo de manipulación requeridos. Normalmente, el primer ensayo, el de la resistencia a cizalla o fuerzas cortantes (lap-shear) es el más común y mayoritario.

Así pues, el diseño y la elección del adhesivo deben acomodarse a la aplicación correspondiente.

Otro factor importante en las uniones adhesivas es el tipo de unión. Existen diferentes tipos. En la Figura 9 se muestran las disposiciones más comunes con la denominación correspondiente.

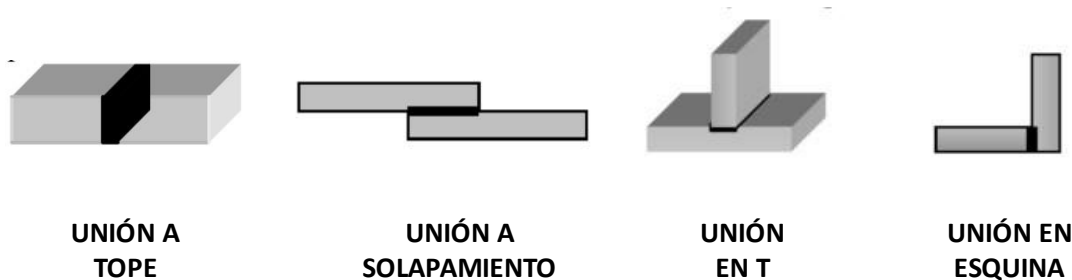


Figura 9. Tipos de uniones adhesivas: Unión a tope, unión a solapamiento, unión en T y unión en esquina.

Las uniones adhesivas a tope resisten considerablemente los esfuerzos a tracción y a compresión, pero, en el caso de que la carga no se aplique de manera alineada al eje se debe mejorar la unión para una mejor resistencia biselando la unión, mecanizando un escalón para ampliar la superficie de unión o añadiendo una cobra-junta.

Las uniones a solapamiento son las más usadas por su fácil realización. Además, este tipo de uniones permiten juntar dos sustratos de poco espesor. Son las uniones típicas que se establecen como referencia en las normas para el ensayo de uniones.

Las uniones adhesivas en T y en esquinas son susceptibles de esfuerzos de desgarro o pelado. Para mejorar la resistencia se puede ampliar el área de unión y la rigidez del conjunto para evitar esfuerzos de flexión.

Para el diseño y evaluación de las uniones adhesivas del presente proyecto, se aplicarán esfuerzos de cizallamiento a uniones adhesivas de solapamiento simples tal y como establece la norma UNE-EN ISO 1465:2009.

1.5.5 Adhesivos funcionales reversibles

Actualmente los plásticos son esenciales para la vida cotidiana pero debido a la contaminación ambiental se encuentran en el punto de mira ya que, de manera global, solo se recicla el 10% de los plásticos producidos.[28] Por ello, hay una necesidad urgente de estrategias de reutilización eficaces que requieren un rediseño de la química, los materiales y los procesos.

Dado que una amplia gama de adhesivos poliméricos de base termoestable se utiliza en la unión de sustratos para aplicaciones en consumo, embalaje, construcción, transporte y electrónica, las redes poliméricas reticuladas reversibles pueden ofrecer mayor resistencia mecánica y durabilidad sin presentar un impacto ambiental negativo ya que al final de la vida útil se pueden reutilizar y por lo tanto reciclar.[29] En consecuencia las CAN ofrecen los beneficios de los termoestables reticulados con la procesabilidad de los polímeros termoplásticos. [30], [31]

Tal y como se ha explicado detalladamente en apartados anteriores el intercambio de enlaces de las CAN puede realizarse a través de un proceso asociativo o disociativo. En el caso de este proyecto se pretende trabajar con vitrímeros, proceso asociativo. En los CANs asociativos, la reacción procede a través de una vía de adición-eliminación donde el flujo se produce a alta temperatura, pero se mantiene la integridad de la red. Estos fueron descritos por Leibler mediante la transesterificación en epoxis utilizando grupos éster/hidroxilo. [17]

De este modo, los vitrímeros, si se usan como adhesivos, al ser polímeros con reticulaciones químicas pueden ser clasificados como adhesivos funcionales, es decir,

adhesivos que podrán ser reciclados (separando las dos partes limpiamente sin destrucción de las uniones adheridas) y también reutilizados como adhesivos de nuevo.

Gracias a estas características, los vitrímeros ofrecen funciones útiles como adhesivos, como la reprocesabilidad y la reciclabilidad sin que se produzca una notable disminución de la viscosidad a altas temperaturas, lo que malograría la capacidad portante de la estructura que se está adhiriendo. La capacidad de lograr la alternancia de la topología de la red a altas temperaturas en los materiales vitriméricos permite la preparación de polímeros con memoria de forma sin fluencia.

Esto puede ser posible ya que la memoria de la red inicial se borra por la alternancia de la topología de la red a altas temperaturas. Asimismo, si se mantiene la deformación a temperaturas superiores a la temperatura de activación del intercambio de enlaces, la "deformación" es guardada o memorizada por el material como su nueva forma. De este modo, los polímeros vitriméricos son capaces de editar su forma, cosa que se puede usar para comprobar que realmente el material obtenido sea vitrimérico y por tanto tenga la capacidad de "reconfigurar" una nueva forma al aplicar temperaturas superiores a la de activación. Si esto se cumple, también se cumple la reciclabilidad del material. [32]–[35]

De este modo, en el presente proyecto, se pretende preparar un vitrímero capaz de ser utilizado a nivel industrial como adhesivo funcional reciclable. Por lo tanto, poder usarlo de nuevo como adhesivo una vez desenganchado sin romper o deformar los sustratos que unía. Así pues, se pretende conseguir un adhesivo de obtención simple y una reacción rápida, teniendo en cuenta, de nuevo, su aplicación eminentemente industrial. Para obtener adhesivos con diferentes propiedades mecánicas finales, se usarán tres compuestos monoméricos, uno es un compuesto tiol con enlaces éster, el pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) (S4) o el Di-Pentaerythritolhexakis (3-mercaptopropionat) (S6) y el otro es el compuesto epoxídico bifuncional, éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA). Todo ello se detallará más adelante en el apartado 4.1 y 5.1.

Para la mezcla anterior se requiere un catalizador que active la reacción química para la formación de la red. Este catalizador interesa que facilite la obtención de una mezcla homogénea a temperatura ambiente (requisito indispensable en un adhesivo industrial). El análisis del catalizador más conveniente para nuestro sistema se ha estudiado en detalle y se describe más adelante en esta memoria.

1.6 Estudios previos

El análisis y desarrollo de los adhesivos funcionales o reversibles aun y ser un campo de trabajo relativamente nuevo empiezan a tener peso en el mundo de la investigación y se empiezan a publicar artículos sobre estos estudios.

Algunos de los estudios con los que este proyecto se ha basado son los descritos a continuación.

Un artículo donde se demuestra la preparación de materiales funcionales reticulados con un mecanismo asociativo de intercambio de enlaces. En este se obtienen así vitrímeros incoloros y muy transparentes con base de epoxi mediante una reacción muy sencilla de monómeros disponibles en el mercado, a partir de reacción tiol-epoxi. Este es un sistema muy similar al que se quiere realizar en el presente proyecto, pero en vez de conseguir un material polimérico reciclable, obtener un adhesivo polimérico reversible y por tanto reciclable.[37]

En otro artículo, en cambio, se publica la obtención de un adhesivo reticulado reversible térmicamente que puede reutilizarse repetidamente con una adhesión versátil y resistencia a la fluencia. Así pues, los adhesivos obtenidos son térmicamente estables durante la aplicación y pueden reutilizarse repetidamente mediante simples ciclos de calentamiento/enfriamiento, sin disolventes en la preparación, aplicación y reutilización. De este modo, este artículo trata

de un adhesivo reversible como el que se diseña en este proyecto, pero basándose en otro tipo de enlaces internos del material.[29]

Otro artículo relacionado con adhesivos funcionales es un estudio en el que se han explorado sistemas adhesivos partiendo de un proceso de sinterización complejo del monómero utilizado. Los materiales adhesivos obtenidos mostraron una buena resistencia al cizallamiento en el estado reticulado de hasta 8 MPa. Además, tiene la capacidad de unión y desunión mediante un tratamiento térmico, por tanto, es un material de referencia para este proyecto.[38]

Por último, hacer mención a otro artículo que está dentro del ámbito de estudio de los vitrímeros como material adhesivo reciclable, apto para remodelar y con adhesión reversible. En este se informa del desarrollo del primer vitrímero basado en polibenzoxazinas, alternativa a resinas epoxi, que contienen enlaces disulfuro y cardanol. Este vitrímero muestra propiedades adhesivas con curaciones cortas y a bajas temperaturas. Además, puede ser reciclado, remodelado y reprocesado gracias a su rápido proceso de relajación de 18 segundos a 120 °C y su baja energía de activación de 64.05 kJ/mol. Aun y obtener un material adhesivo reprocesable, este presenta propiedades adhesivas de hasta 2.8 MPa sobre aluminio, valor lejano a los adhesivos comerciales, con los cuales se pretende competir con el diseño de los materiales adhesivos de este proyecto.[39]

De este modo, la diferenciación de este proyecto respecto los estudios previos de investigación realizados esta en el diseño y obtención de un material adhesivo con propiedades vitriméricas y reversible, con un proceso de síntesis simple, temperatura de curado baja, tiempo de curado corto, propiedades adhesivas comparables con la de adhesivos comerciales presentes en el mercado y con opción a ser reutilizado y con lo cual reciclabilidad.

2 Objetivo

El objeto del presente proyecto es diseñar una familia de adhesivos funcionales para aplicaciones industriales a partir de polímeros termoestables con redes de enlaces covalentes adaptables, comúnmente conocidos como polímeros con propiedades vitriméricas. Se pretende que el adhesivo obtenido, gracias a sus propiedades químicas y mecánicas, sea un adhesivo reversible, es decir, con capacidad de ser re-conformado, reprocesado, reciclado y/o reutilizado simplemente mediante un control adecuado de la temperatura y sin destruir los materiales unidos (sustratos). Además, para potenciar su uso industrial, el adhesivo cumplirá con ciertas condiciones de diseño:

- Deberá ser sintetizado a partir de monómeros (o componentes) de uso comercial, fácil uso o trabajado y de bajo coste económico.
- El catalizador que active la reacción y forme la red covalente, deberá actuar a en tiempos y temperaturas muy controlados acorde con los materiales a unir (que no alteren sus propiedades o sean agresivos). Esto quiere decir que las temperaturas de curado del polímero tendrán que ser estudiadas en detalle para cumplir este requisito técnico.
- La temperatura de transición vítrea (T_g) será suficientemente alta como para que el adhesivo mantenga la rigidez mecánica adecuada a temperatura ambiente o temperatura de uso industrial.
- Las propiedades mecánicas como adhesivo y las propiedades de la unión adhesiva serán competitivas y comparables con los adhesivos actuales de uso industrial.

- La temperatura de activación vitrimérica (T_v) del sistema deberá ser suficientemente baja como para no alterar las propiedades mecánicas de los sustratos a unir cuando se quiera reciclar el adhesivo.
- Debido a su carácter vitrimérico es importante que a temperaturas de uso y/o temperatura ambiente, el adhesivo no pierda integridad mecánica (no inicie, aunque sea ligeramente, el proceso de intercambio de red que haga disminuir su viscosidad).
- La reciclabilidad del adhesivo se producirá a temperaturas y presión controladas y no demasiado extremas y será adecuada para conseguir un adhesivo totalmente reversible y reutilizable o reciclable.

Tal y como se ha presentado en apartados anteriores, la reacción CAN más adecuada para estos requisitos es la reacción de transesterificación. Así pues, se desarrollará un adhesivo vitrimérico basado en el sistema tiol-epoxi usando el compuesto diglicidílico derivado del bisphenol A (DGEBA) y diferentes tioles tetrafuncionales (denominados S4) y hexafuncionales (S6) que dotarán al adhesivo de diferentes propiedades mecánicas. Se analizarán diferentes posibles catalizadores estudiando detalladamente el proceso de curado (tiempo y temperatura) correspondiente para conseguir un proceso de síntesis simple, con curados controlados a temperaturas bajas y temperaturas de transición vítrea superior a la temperatura ambiente. Así mismo, se estudiará detalladamente la reacción CAN del vitrímero para que cumpla con las condiciones técnicas detalladas en los puntos anteriores.

En consecuencia, la caracterización del adhesivo requerirá de un completo estudio de sus propiedades químicas, térmicas, mecánicas (del adhesivo y de la unión) y termo-mecánicas que se detallarán en los apartados posteriores.

3 Alcance del proyecto

El presente proyecto de final de Máster de Ingeniería Industrial se ha realizado durante un periodo de 8 meses gracias a una beca de proyecto remunerada económicamente dentro del grupo de investigación FuncMat de la Universitat Rovira i Virgili (URV).

Este grupo de investigación se centra en la síntesis, caracterización y aplicaciones funcionales de diferentes sistemas termoestables y, más recientemente, en los sistemas CANs y vitrímeros. El grupo ha trabajado previamente con sistemas tiol-epoxi con lo que las expectativas de éxito en la obtención de un polímero al inicio de la definición de este TFM eran claras. Sin embargo, la aplicación como adhesivos vitriméricos funcionales, junto con todos los requerimientos técnicos especificados en el apartado anterior, han sido un gran reto en la realización del TFM. Es por ello que, a medida que se ha avanzado en su realización, se han tenido que ir acotando las diferentes posibilidades que se abrían en cuanto a tipos de catalizadores, proporciones y tipos de monómeros, diferentes combinaciones en el proceso de curado o bien múltiples opciones en las condiciones térmicas/mecánicas para su caracterización. Estas limitaciones se irán destacando a lo largo del presente proyecto.

Por último, cabe destacar que gracias a este TFM se han abierto nuevas líneas de estudio muy prácticas para el desarrollo de nuevas familias de adhesivos con diferentes propiedades y funcionalidades.

4 Caracterización experimental de los adhesivos

A lo largo del estudio se han realizado diferentes caracterizaciones del adhesivo obtenido con tal de definir las propiedades químicas, mecánicas y térmicas de este. Para ello se ha hecho uso de diferentes técnicas las cuales se describen a continuación.

4.1 Materiales

Los componentes usados a lo largo del presente proyecto son:

- La resina comercial epoxi, Diglicidil eter del bisfenol A, (DGEBA), suministrada por Huntsman, con secado previo en horno al vacío a 80°C durante 8h, con un peso molecular de 363 g/mol y un peso molecular por epoxi equivalente de 136.5 g/eq.
- El Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate), (S4), suministrado por Sigma Aldrich, con un peso molecular de 488.66 g/mol y un peso molecular por tiol equivalente de 122.165 g/eq.
- El Di-Pentaerythritolhexakis (3-mercaptopropionat), (S6), suministrado por Sigma Aldrich, con un peso molecular de 783.02 g/mol y un peso molecular por tiol equivalente de 130.5 g/eq.
- El 1-Methylimidazol, (1-MI), suministrado por BASF, con un peso molecular de 82.1 g/mol.
- El 2-Methylimidazol, (2-MI), suministrado por BASF con un peso molecular de 82.1 g/mol.
- El 4-dimetilaminopiridina, (DMAP), suministrado por Sigma Aldrich, con un peso molecular de 122.17 g/mol.
- El 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, (DBU), suministrado por Alfa Aesar con peso molecular de 152.24 g/mol.
- El 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene, (DBN), suministrado por Alfa Aesar con peso molecular de 124.19 g/mol.
- El generador de base 1-Methylimidazol, (BG-1MI), sintetizado en el laboratorio, con un peso molecular de 402.34 g/mol.
- El generador de base 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, (BG-DBU), sintetizado en el laboratorio, con un peso molecular de 472.48 g/mol.
- El generador de base 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene, (BG-DBN), sintetizado en el laboratorio, con un peso molecular de 444.43 g/mol.
- El Tin (II) 2-ethylhexanoate, (SnOct₂), Octanoato de estaño, suministrado por Sigma Aldrich, con peso molecular de 405.11 g/mol.

4.2 Caracterización química

Para poder caracterizar químicamente el polímero obtenido se ha usado la espectroscopia de infrarrojos (IR). La IR es una de las técnicas espectroscópicas más comunes y ampliamente utilizadas para determinar las estructuras específicas de los compuestos orgánicos. Con esta técnica podremos determinar qué grupos funcionales están presentes antes y después de curar la muestra. De este modo, se puede confirmar si la reacción deseada está presente o bien deja grupos funcionales sin reaccionar.

En esta técnica la luz infrarroja atraviesa la muestra y una cierta cantidad es absorbida por las moléculas de ésta, mientras que otras pasan a través de la muestra, obteniendo así el espectro de absorción y transmisión. Un espectro IR representa una huella dactilar de una muestra. Para poder ver si la reacción tiene lugar, se realizan dos espectros IR uno al inicio y

otro al final. De este modo, se compara la muestra inicial donde aún no tiene lugar la reacción, con la muestra final donde la reacción ya se ha completado.

Así pues, la señal obtenida se transfiere a un ordenador en el que se requiere la transformación de Fourier para convertir los datos originales en el espectro FT-IR. El principio que permite seguir la reacción de curado mediante mediciones de transformada de Fourier en espectroscopia infrarroja FT-IR es la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde A es la absorbancia de la especie a una frecuencia determinada, ε es el coeficiente de absorción, C es la concentración y L es la vía óptica.[21][40]

En este proyecto se utiliza espectroscopia de infrarrojos IR para determinar el progreso de la reacción tiol-epoxi mediante el seguimiento de aparición y eliminación de los grupos funcionales correspondientes.

Los espectros IR se registraron con un espectrómetro FT/IR-6700 FT-IR de Jasco, (Figura 10), con un accesorio de reflexión total atenuada con control térmico y un cristal de diamante. Además, equipado con una banda media, refrigerado con nitrógeno líquido con un detector de mercurio-cadmio-teluro (MCT). Los espectros en tiempo real se recogieron en modo de absorbancia con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de longitudes de onda de 4000 a 600 cm^{-1} con un promedio de 20 escáner por espectro. [41]



Figura 10. Fotografía del FT/IR-6700 Jasco.

4.3 Caracterización térmica

Para la caracterización térmica del material se han usado dos métodos experimentales, la calorimetría diferencial de barrido, DSC, y el análisis termogravimétrico, TGA.

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, proporciona información cuantitativa y cualitativa sobre los cambios físicos y químicos que implican procesos endotérmicos o exotérmicos, o cambios en la capacidad calorífica. Este dispositivo mide la cantidad de calor que emite o absorben las muestras sometidas a procedimientos de calentamiento dinámicos o isotérmicos. La técnica se basa en detectar la diferencia en la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una muestra. Además, el DSC es la técnica analítica más usada para la caracterización de materiales termoestables gracias a la posibilidad de medir rápidamente la temperatura de transición vítrea desde un punto de vista térmico puesto que durante la reacción de reticulación, la formación de nuevos enlaces químicos y físicos va acompañada de una liberación de calor.

Entre las aplicaciones del DSC deben mencionarse la determinación fácil y rápida de la temperatura de transición vítrea, de las temperaturas de fusión y cristalización, calores de

fusión y de reacción, determinación de pureza, así como la caracterización de termoestables y mediciones de temperaturas y entalpías de las transiciones de cristal líquido.

En la Figura 11 se ha representado en (a) el flujo de calor en función de la temperatura durante el proceso de curado y en (b) la variación de la capacidad calorífica en función de la temperatura durante la transición vítrea de un polímero termoestable.

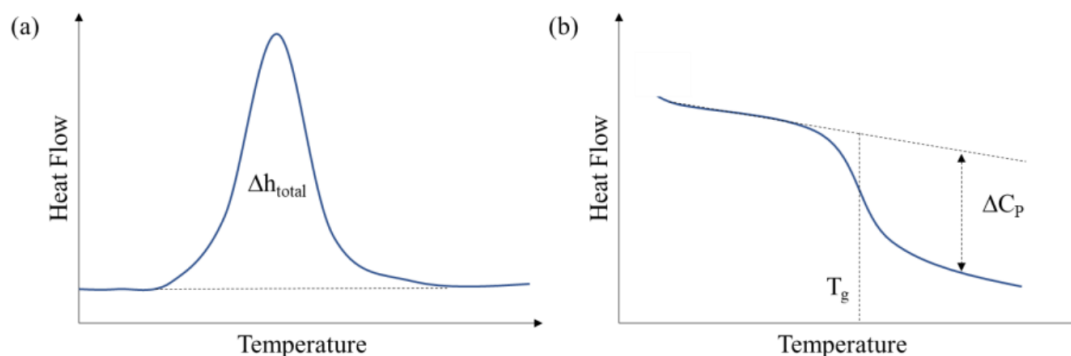


Figura 11. (a) calor liberado en función de la temperatura durante el proceso de curado y (b) variación de la capacidad calorífica en función de la temperatura durante una transición vítrea en un polímero termoestable.[21]

En el estudio cinético realizado con el DSC el calor liberado está directamente relacionado con la extensión de la reacción tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dh/dt}{\Delta h_t} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$x = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{total}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde dx/dt es la velocidad de curado, x es el grado de curado, dh/dt es el flujo de calor, Δh_t es el calor liberado desde el inicio hasta el momento t y Δh_{total} es el calor total liberado durante el proceso de curado.

De este modo, gracias a la entalpía de reacción Δh , equivalente al área debajo de la curva Figura 11 (a), se obtiene la entalpía de reacción que se produce y se puede comparar con estudios en los que ya esté determinada.

Las transiciones de segundo orden, como la transición vítrea, se miden a través de la variación escalonada de la capacidad calorífica asociada a la reorganización estructural de la red, (tal y como se observa en la figura anterior Figura 11 (b)).

La temperatura de transición vítrea, T_g , se define normalmente como la temperatura a la mitad de la diferencia de la capacidad calorífica $1/2\Delta C_p$, véase Figura 11 (b). La T_g también puede tomarse como el punto de inflexión, que es ligeramente diferente y corresponde al pico en la derivada del flujo de calor o capacidad térmica en función de la temperatura. En este trabajo, se definirá la T_g como el punto de inflexión, la segunda opción explicada. [21]

A lo largo de este proyecto la caracterización térmica realizada con el DSC se ha llevado a cabo mediante un Mettler DSC 3+ calibrado con estándares de indio (calibración de flujo de calor) y zinc (calibración de temperatura), como el mostrado en la Figura 12. Las muestras de entre 5 y 12 mg de peso se colocan en pequeños contenedores de aluminio cubiertas con tapas perforadas y se analizan en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de gas de 50 cm^3/min . Por consiguiente, se obtiene la entalpía de reacción del material y la temperatura de transición vítrea.



Figura 12. Instrumento DSC-3+ de Mettler Toledo (izquierda) y horno (derecha).

De este modo, gracias al DSC se puede realizar un curado dinámico para poder definir el proceso de curado que requiere el material y también se puede definir la temperatura de transición vítrea del material curado.

Por otro lado, el análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que la masa de un polímero se mide constantemente en función de la temperatura o del tiempo mientras la muestra está sometida a un incremento de temperatura determinado en una atmósfera controlada.

El TGA se utiliza en diferentes ámbitos como caracterización de materiales, estudios de degradación, determinación del contenido orgánico, inorgánico o de humedad. Este instrumento se compone de una balanza de precisión situada dentro de un horno, que mide el peso en función de la temperatura y del tiempo. Durante el proceso, gracias a un gas de purga que fluye a través de la balanza constantemente, se crea una atmósfera que puede ser inerte, oxidante o reductora. El contenido de humedad del gas de purga puede variar de seco a saturado. El TGA se ha usado en este estudio para determinar la temperatura a la que el material pierde el 2% en peso. En el caso de los vitrimeros, es muy importante este análisis para asegurar que, a las temperaturas a las que se recicla el vitrímero ($T > T_v$) el material no se empieza a degradar.

Para la caracterización y análisis de la degradación térmica de los materiales descritos en este trabajo se ha usado una termobalanza Mettler Toledo TGA-2 (Figura 13). Las muestras curadas con un peso aproximado de 10 mg se degradan entre 30 y 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N_2 con un flujo de 50 cm^3/min .



Figura 13. Termobalanza Mettler Toledo TGA-2.

4.4 Caracterización mecánica

Para la caracterización mecánica del material se ha realizado ensayos de tracción. Los ensayos de tracción consisten en aplicar una tensión uniaxial controlada y creciente a una muestra hasta que se produce su rotura mientras que la respuesta de tensión/deformación del material es registrada por un ordenador.

El ensayo de tracción permite determinar las propiedades de tracción de los materiales. Estas propiedades de tracción del material dependen de las condiciones experimentales como temperatura, humedad y velocidad de ensayo. La curva típica de tensión-deformación de un termoestable a temperatura ambiente se presenta en la Figura 14.

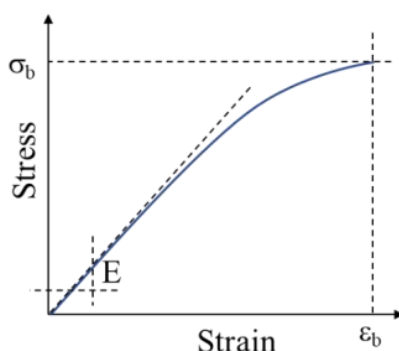


Figura 14. Típica respuesta tensión/deformación de un polímero termoestable a temperatura ambiente.[21]

La tensión de rotura σ_b y la deformación de rotura ϵ_b se determinan a partir del punto de rotura, cuando la muestra falla o rompe. El módulo elástico E o módulo a tracción se calcula a partir de la pendiente de la curva en la parte lineal de esta (la zona elástica), es decir, se obtiene como la tangente de la curva en el gráfico tensión-deformación. El módulo elástico también es conocido como el módulo de Young y este determina la rigidez de un material en la zona elástica. La densidad de energía a rotura o tenacidad, en cambio se obtiene como el área debajo de la curva de tensión-deformación obtenida hasta rotura.[21][42]

Para el ensayo se usa la máquina de tracción Shimadzu AGS-X con una célula de carga de 10kN, (ver Figura 15).

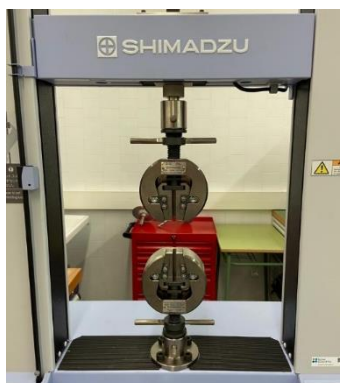


Figura 15. Instrumento de tracción, Shimadzu AGS-X.

Las muestras para ensayar están adaptadas a las dimensiones exigidas por la norma ASTM D638, donde la muestra adopta una forma de haltera tipo IV, (ver Figura 17).

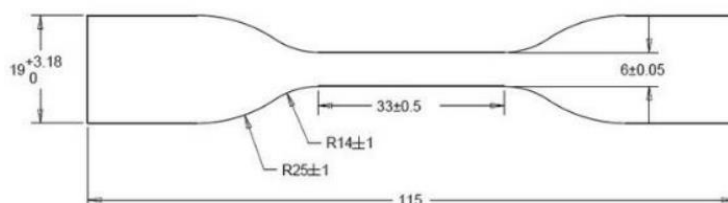


Figura 16. Detalles de las dimensiones de una probeta haltera tipo IV según la norma ASTM D638 en mm (izquierda) y troqueladora para obtener dichas dimensiones (derecha).

Así pues, los adhesivos sintetizados y completamente curados se ensayaron a tracción hasta rotura a temperatura ambiente utilizando la máquina de ensayo universal electromecánica Shimadzu AGS-X, con la célula de carga de 10 kN y a una velocidad controlada de 5 mm/min. A partir de los resultados del ensayo, se deben procesar los datos para obtener los diferentes parámetros característicos; la tensión máxima y la tensión a rotura soportadas por la muestra ensayada y el módulo de Young.

4.5 Caracterización termo-mecánica

Los materiales viscoelásticos, como los polímeros, presentan un comportamiento elástico o viscoso dependiendo de la temperatura, velocidad y modo a los que se deforman. El análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) es una técnica potente y comúnmente utilizada para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros bajo diferentes condiciones de tensión/deformación y/o temperatura.

La técnica de caracterización que utiliza el DMTA para obtener las propiedades viscoelásticas del polímero consiste en aplicar una fuerza oscilatoria muy pequeña (para no plastificar el material y generar una deformación irreversible) y analizar la respuesta del material respecto a esa fuerza (la deformada). El DMTA, por tanto, puede usarse para estudiar la relajación del polímero y para determinar sus propiedades termo-mecánicas (elásticas o viscoelásticas) en función del tiempo y de la temperatura. En otras palabras, el DMTA estudia la naturaleza viscoelástica de un material aplicando una tensión oscilatoria con una frecuencia fija a la muestra y controlando su respuesta a diferentes temperaturas.

El ensayo más común es el análisis mecánico-dinámico, en el que se aplica un pulso sinusoidal a la muestra y esta se deforma sinusoidalmente, (ver Figura 17).

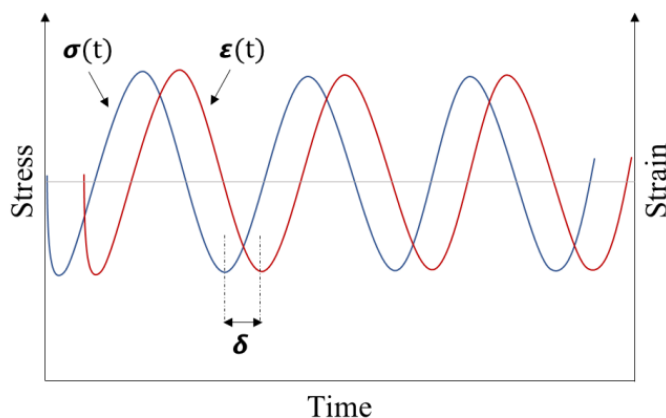


Figura 17. Deformación aplicada a la muestra y tensión relacionada en función del tiempo en el DMTA.[21]

La deformación aplicada a la muestra, $\varepsilon(t)$, para cualquier momento sigue la siguiente expresión:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde ε_0 es la amplitud de la deformación, ω es la frecuencia de oscilación y t es el tiempo.

El estrés resultante, $\sigma(t)$, tiene la misma frecuencia, pero con un desfase δ :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Ecuación 5}$$

Reescribiendo esta última ecuación resulta:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cdot \cos \omega t \cdot \sin \delta \quad \text{Ecuación 6}$$

La ecuación anterior indica que la tensión tiene dos componentes, una en fase con la deformación y otra a 90° o desfasada. Para amplitudes pequeñas de deformación y polímeros independientes del tiempo (régimen viscoelástico lineal) la tensión resultante puede escribirse en términos del módulo de almacenamiento dinámico E' y del módulo de pérdida dinámico E'' :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{Ecuación 7}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad \text{Ecuación 8}$$

El módulo de almacenamiento E' representa la respuesta elástica o la capacidad de almacenar energía del material, mientras que el módulo de pérdida E'' representa la respuesta viscosa o la capacidad de perder energía del material. La relación entre ambos módulos determina la capacidad de amortiguación del polímero:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Ecuación 9}$$

Asimismo, la tangente del ángulo de fase o factor de amortiguación proporciona una medida de cuánta energía se pierde debido a la naturaleza viscosa del material.

En la Figura 18 se muestra un análisis típico de DMTA de un polímero termoestable donde se indican los principales parámetros característicos que se pueden obtener.

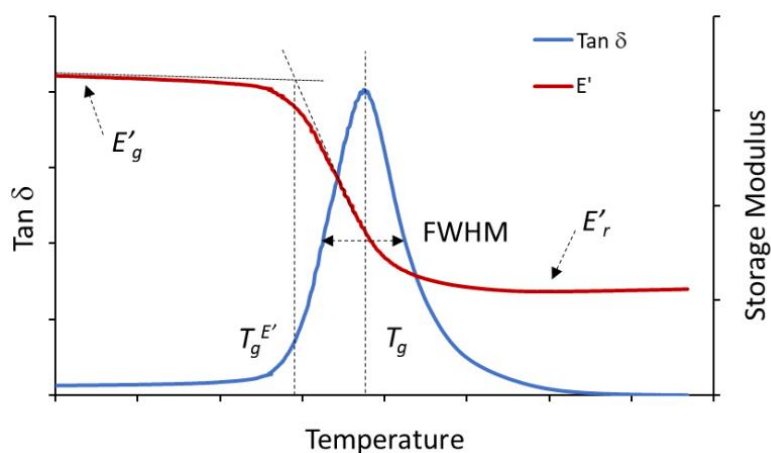


Figura 18. Evolución del módulo de almacenamiento y de la $\tan \delta$ en función de la temperatura a una frecuencia fija para un polímero termoestable sometido a un ensayo de DMTA de tensión oscilante.[21]

Los procesos de transición pueden describirse mediante la aparición de un pico en la curva $\tan \delta$. La forma de la curva es indicativa de la homogeneidad del material, ya que cuanto más estrecho sea el pico de la $\tan \delta$, más homogénea es la estructura de la red. El parámetro para cuantificar la homogeneidad es la anchura total a la mitad del máximo ("full width at half maximum" o FWHM).

El pico de la curva $\tan \delta$ se usa normalmente para evaluar la temperatura de transición vítrea (T_g). Otro método para determinar la T_g es considerar la temperatura de inicio de la disminución del módulo de almacenamiento, denominada $T_g^{E'}$. Esta $T_g^{E'}$ es muy similar a la T_g obtenida por métodos térmicos puros (o por DSC, técnica descrita en el apartado anterior 4.3). Las temperaturas T_g determinadas por los dos métodos no son idénticas, por ello es

importante tener en cuenta que la transición vítrea se produce en un rango de temperaturas, y la frecuencia y la velocidad de calentamiento afectan a la transición. Por esta razón siempre se deben definir claramente las condiciones en las que se ha obtenido la T_g del polímero. En el presente proyecto la T_g se define siempre como la temperatura máxima del pico de la curva $\tan \delta$ a partir de un ensayo a 1 Hz de frecuencia y una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

Como se aprecia en la Figura 18, la evolución del módulo de almacenamiento E' de los polímeros reticulados presentan dos mesetas, una antes y otra después de la transición vítrea. La región plana a bajas temperaturas corresponde al estado vítreo del polímero (y se denomina E'_v , E'_{Glassy} o módulo vítreo) mientras que la que está en temperaturas elevadas corresponde al estado gomoso del polímero (y se denomina E'_r , $E'_{Rubbery}$ o módulo gomoso, "rubbery" del inglés).[21], [42]

En el presente proyecto, los ensayos de caracterización termo-mecánica se han realizado con un DMTA Q800 (TA instruments) utilizando un clamp o mordaza de tracción apta para el ensayo de films o muestras de espesor pequeño tal y como se aprecia en la Figura 19.



Figura 19. DMTA Q800 (Instrumento TA): equipo (izquierda) y pinza de tensión para la muestra (derecha).

Todas las muestras para la obtención de la T_g , se estiran bajo una amplitud de 10 μm y una frecuencia de 1 Hz utilizando una rampa de temperatura de -30°C a 200°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Las muestras empleadas eran rectangulares y de dimensiones de 20 mm x 5 mm x 0.5 mm.

De este modo, gracias al ensayo de DMTA se obtiene la T_g correspondiente a cada material además de su E'_{Glassy} definida a 30 °C, su $E'_{Rubbery}$ definida a una temperatura $T_g + 40$ °C donde el material presenta una viscosidad del orden de 10^{12} Pa·s (descrito en el punto 1.3 anterior), y el FWHM.

Otro de los ensayos que se pueden hacer en los polímeros con este equipo son los ensayos de relajación de tensiones y ensayos de fluencia o creep. Estos ensayos, realizados a diferentes temperaturas, son esenciales en la caracterización de las propiedades de los vitrímeros y para la obtención de la temperatura vitrimérica (T_v).

Con los ensayos de relajación de tensiones se aplica una deformación constante a la muestra a una temperatura fija y constante, y se mide la tensión necesaria para mantener dicha deformación en función del tiempo. Si la muestra no relaja implica que no cambiará la tensión requerida para mantener esa deformación. Este comportamiento es el necesario para aplicaciones donde se requiere mantener la integridad mecánica. Si, por el contrario, el material relaja mecánicamente, la muestra se deformará (lentamente o rápidamente dependiendo de la temperatura del ensayo) y la tensión necesaria para mantener esta deformación disminuirá con el tiempo. Este comportamiento es el necesario para poder reconformar, reutilizar o reciclar el polímero. Por tanto, este ensayo, donde se determina en

qué condiciones el polímero empieza a relajar las tensiones, es esencial en el análisis de los vitrímeros.

El ensayo recíproco al de relajación de tensiones es el de fluencia. La fluencia o creep se define como la tendencia de un polímero a deformarse bajo una carga externa fija. Este ensayo consiste en someter una muestra a tensión constante a una determinada temperatura fija y registrar la deformación resultante durante un periodo de tiempo prolongado. El ensayo puede combinarse con un ensayo de recuperación, que evalúa cómo, una vez eliminada la tensión, el material tiende a recuperar elásticamente la deformación inicial. Toda aquella deformación que el material no pueda recuperar quedará como deformación permanente o deformación plástica.

Como se ha podido deducir, ambos ensayos son complementarios. Mientras que en el ensayo de relajación de tensiones la deformación es constante, en el ensayo de fluencia, la tensión es constante. Aunque el ensayo fundamental en vitrímeros es el ensayo de relajación de tensiones ambos ensayos se suelen combinar para complementar la caracterización viscoelástica.

Los mecanismos de deformación asociados a ambos ensayos están relacionados con los movimientos moleculares segmentarios del polímero. En un experimento de fluencia la carga continua induce gradualmente la acumulación de tensión a medida que las moléculas del polímero tienden a girar y desenrollarse para acomodar la carga. Del mismo modo, en el ensayo de relajación, tras someter a deformación inicialmente, con el tiempo las moléculas vuelven a girar y desenrollarse, de modo que se necesitara menos tensión para mantener el mismo nivel de deformación.

Las propiedades de flujo viscoelástico de un termoplástico se deben a la falta de enlaces primarios entre las cadenas moleculares que permiten el movimiento molecular. En los termoestables, debido a la presencia de puntos (o enlaces) de reticulación entre las cadenas moleculares, el movimiento de los segmentos está aún más limitado. Se puede deducir que, si se quiere analizar cuándo estos enlaces de reticulación comienzan a ser móviles en función de la temperatura en un material CAN, este ensayo es tremendamente útil y puede aportar mucha información.

En la Figura 20 se presenta un ensayo típico de fluencia para polímeros termoplásticos y termoestables (no vitriméricos). Para un termoestable la deformación a lo largo del tiempo tiende a ser un valor constante porque los enlaces cruzados no permiten el flujo, incluso si se produce cierta fluencia en los termoestables a alta temperatura, solamente si la densidad de enlaces cruzados es lo suficientemente baja. Resumiendo, en los materiales altamente reticulados (o termoestables) no suele observarse fluencia. En cambio, en el caso de termoplásticos, la deformación puede aumentar sin restricciones ya que las cadenas moleculares empiezan a girar y a desenrollarse permitiendo el flujo viscoso. Una vez eliminada la tensión, la variación de la deformación resultante también depende de la naturaleza del polímero. Para un termoestable ideal, la deformación decaerá a cero después de un intervalo de tiempo suficiente, ya que conservan una notable memoria de su estructura original. Para un termoplástico ideal, se mantendrá una deformación residual incluso después de un tiempo muy largo o incluso infinito. En el caso de los materiales vitriméricos se pretende que el comportamiento a fluencia de un termoestable sea semejante al de un termoplástico para poder ser así reciclable o reconformable.

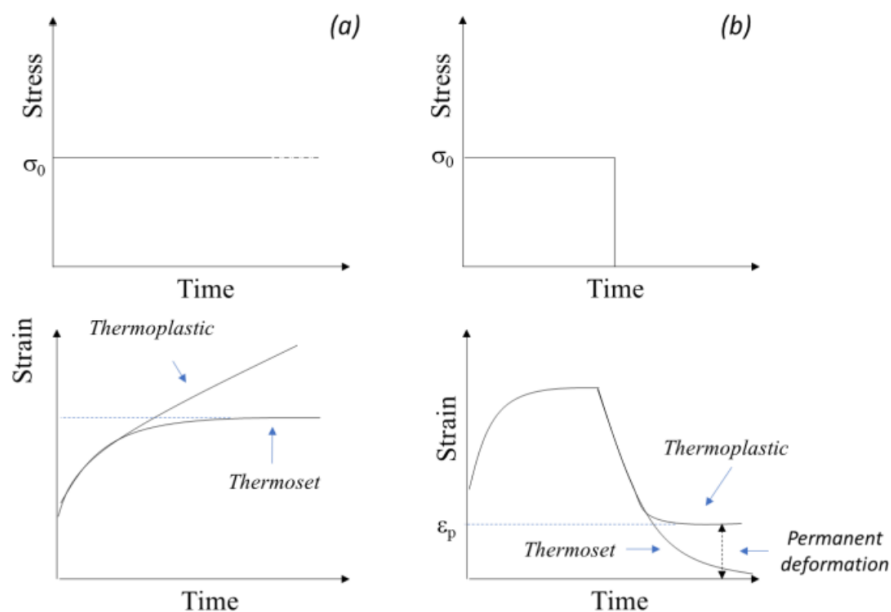


Figura 20. Ensayo de fluencia. (a) durante el ensayo y (b) recuperación tras la retirada de la tensión. En la parte superior del gráfico se puede ver la tensión constante del ensayo (a) y la retirada de la carga para ver la deformación final (b). En la parte inferior se puede ver cómo evoluciona la deformación con el tiempo para polímeros termoplásticos y termoestables tradicionales.[21]

La Figura 21, en cambio, muestra la evolución de la tensión y deformación con el tiempo en un ensayo típico de relajación de tensiones en polímeros termoestables y termoplásticos. Para un polímero termoplástico ideal, la tensión decae a cero en tiempos suficientemente largos. Para un polímero reticulado o termoestable tradicional, la tensión puede disminuir hasta un valor finito, ya que el flujo viscoso no puede producirse porque los puntos de reticulación impiden los movimientos de la cadena. En un material vitrimérico, de nuevo, se pretende que el comportamiento del termoestable vitrimérico en relajación sea semejante al de los materiales termoplásticos, permitiendo así su reciclabilidad.

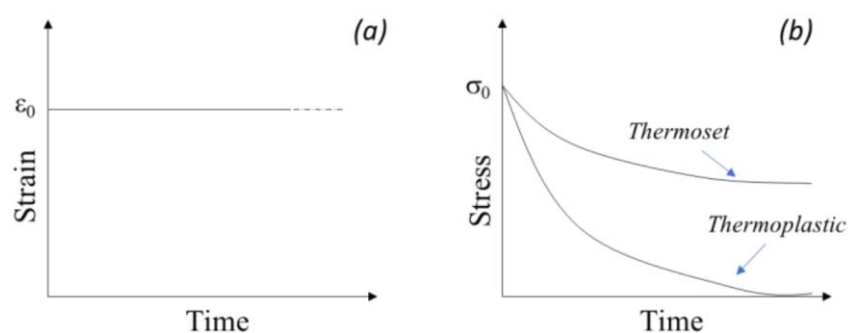


Figura 21. Ensayo de relajación: (a) deformación constante con el tiempo y (b) respuesta cualitativa de la tensión para termoplásticos y termoestables tradicionales.[21]

En el presente proyecto se han realizado sucesivos ensayos de relajación de tensiones a diferentes temperaturas para analizar cómo evoluciona el comportamiento vitrimérico. El ensayo se ha realizado en tracción, en muestras prismáticas de dimensiones 20 mm x 5 mm x 0.5 mm. La deformación impuesta fija ha sido del 1%, durante 45 minutos (tiempo de relajación) y a diferentes temperaturas fijas a las que se quiere relajar.

En los ensayos de relajación el objetivo es obtener diferentes puntos de intersección con la línea del 37%, lo cual indica que el material le falta por recuperar aun este porcentaje. Considerando que un material vitrimérico llega mínimo hasta este valor. De este modo, gracias a la expresión de Arrhenius siguiente se pueden obtener resultados determinantes.

$$\ln(\tau) = \ln(A) + \left(-\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde E_a la energía de activación, R la constante de los gases, T la temperatura de relajación y τ el tiempo en minutos que llega la muestra a dicha temperatura al 37%.

Con un mínimo de 3-4 puntos se crea una línea de tendencia y se obtienen los valores de $\ln(A)$, intersección con el eje y energía de activación del material, E_a , la cual se la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química dada, que en el caso de los dos materiales estudiados es la reacción de transesterificación.

Una vez obtenida la recta de tendencia siguiendo la ley de Arrhenius, se puede obtener los valores de temperatura vitrimérica del material, T_v , con el valor de $E'_{rubbery}$ encontrado anteriormente.

Para los ensayos de fluencia, también en tracción y con las mismas dimensiones de muestra, se ha fijado una tensión de 0.1 MPa durante un tiempo de fluencia de 30 minutos y un tiempo de recuperación (tras la retirada de la tensión para ver la deformación remanente) de 30 minutos y a diferentes temperaturas constantes.

El objetivo de los ensayos de fluencia es determinar la viscosidad del material a cada temperatura. Para ello es necesario realizar una representación del diagrama de fragilidad de Angell (Angell Plot). Durante el ensayo de fluencia se llevaron a cabo una serie de experimentos de fluencia en muestras a temperaturas entre 50 y 180 °C. La viscosidad η (Pa·s) se obtuvo a partir de los gráficos de fluencia, considerando la parte lineal de variación de la tensión y ajustándola con una regresión lineal. La velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ se determinó a partir de la pendiente de ajuste lineal. La viscosidad se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Y se representó frente T_g/T obteniendo así el gráfico de fragilidad de Angell.

De este modo, se puede determinar si el material a ensayar tiene fluencia o no a ciertas temperaturas, además de caracterizarlo como vitrímero y obtener una relación entre la viscosidad y la temperatura.

4.6 Caracterización de la adhesividad

La caracterización de la adhesividad consiste en estudiar a cizalladura (lap-shear) las uniones adhesivas. Estos ensayos se realizan en la misma máquina de tracción Shimadzu AGS-X y con la célula de carga de 10 kN, (ver Figura 15). Para realizar este ensayo se ensayan hasta rotura o fallo dos pletinas de aluminio unidas mediante el adhesivo a analizar (ver Figura 23).

Las pletinas usadas son unas pletinas estandarizadas y tratadas según la norma UNE-EN ISO 13887 [43]. Las pletinas son de aluminio, con unas dimensiones para adhesión de 2.5 x 1.2 cm. Las superficies de adhesión deben ser tratadas en la parte que tendrá contacto directo con el adhesivo mediante un proceso de abrasión para maximizar la penetración del adhesivo en el sustrato.

Los pasos de abrasión y limpieza posterior a realizar para la preparación de las pletinas son:

- a) Abrasión en una dirección conveniente hasta que toda la superficie haya sido uniformemente escaificada.
- b) Abrasión posterior en la dirección perpendicular a la descrita en primer punto hasta que todas las trazas de la primera abrasión sean eliminadas.

- c) Abrasión por medio de un movimiento circular hasta que de nuevo se eliminen todas las trazas realizadas en el paso anterior y hasta que la superficie aparezca uniforme.
- d) Eliminación final de los restos de material con un disolvente. En este caso al ser pletinas de aluminio se hace la limpieza mediante acetona.

Una vez las pletinas están listas, se hace uso de un molde para la colocación correcta de éstas y poder unir las mediante el adhesivo. El adhesivo según normativa no debe superar los 2 mm de grosor, por ello se coloca en un lado un trozo de pletina con una galga que calibre los 2 mm. Una vez unidas las pletinas se coloca un peso controlado sobre ellas y se introduce todo el molde en el horno para ser curado a la temperatura y tiempo que corresponda. De este modo, se obtienen 5 pares de pletinas unidas y listas para el ensayo de lap-shear.

La siguiente figura, Figura 23, muestra por un lado las pletinas antes del tratado superficial para la adhesión, la colocación de las pletinas sobre el molde para la posterior adhesión y las pletinas unidas con el adhesivo y listas para meter en el horno y curar el adhesivo para conseguir unir ambas superficies.

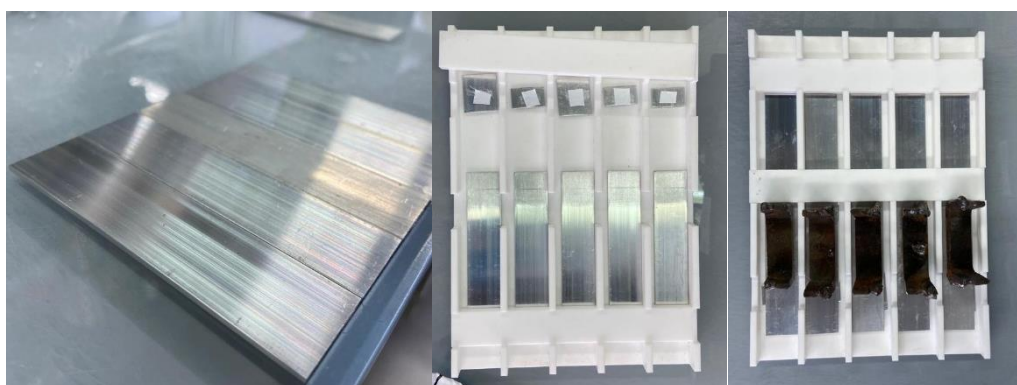


Figura 22. Pletinas antes del tratado superficial (derecha), colocación pletinas para adhesión (centro) y pletinas unidas con el adhesivo antes de meter en horno para curado.

Este ensayo se realiza con la máquina de tracción universal electromecánica con una célula de carga de 10 kN con una velocidad de ensayo de 1.3 mm/min.



Figura 23. Ensayo lap-shear con la máquina de tracción Shimadzu AGS-X.

En este proyecto se someten a ensayo lap-shear pletinas de los dos adhesivos estudiados una vez unidos y también pletinas que se han re-adherido después de romper con la máquina

de tracción o de manera manual sometiendo las pletinas y el adhesivo a una temperatura superior a la T_v . Por tanto, se analizan muestras originales y muestras recicladas.

De este modo lo que se obtiene son valores de fuerza y tensión máximas que soporta la unión adhesiva, tanto la unión "original" como la unión re-adherida tras romper mediante lap-shear o con desmantelamiento manual.

4.7 Caracterización cualitativa de vitrímero

Tal y como se ha mencionado en apartados anteriores, un material vitrimérico tiene la capacidad de cambiar su forma. El material se somete a un proceso termo mecánico subiendo la temperatura del material hasta una temperatura cerca o superior a la de transición estructural de la red y el material se deforma a una segunda forma temporal mediante la aplicación de una fuerza externa. En cambio, cuando el material es sometido a una temperatura igual o superior a la T_v del polímero el material se deforma a una segunda forma fija mediante una aplicación de fuerza exterior. Por tanto, se obtiene un material "nuevo" por así decirlo, ya que se regeneran todos sus enlaces y por esa razón coge como forma original, la nueva deformación.

Usando materiales vitriméricos es posible combinar el cambio de forma permanente cuando el material se calienta por encima de la T_v , con el efecto de memoria de forma convencional gobernado por el cambio entrópico.

Ya que el material adhesivo obtenido es un material vitrimérico y con memoria de forma, se pretende realizar una evaluación cualitativa visual de ambos comportamientos, la memoria de forma y el vitrimérico.

Para ello se quiere someter un film rectangular de la muestra a una temperatura que este entre la temperatura de transición vítrea, T_g , y la T_v , darle una nueva forma mediante la aplicación externa de una fuerza y seguidamente enfriarla rápido hasta temperatura ambiente. Una vez hecho esto someter de nuevo la muestra a esta temperatura y ver si el film vuelve a su forma original y por tanto tiene un comportamiento de memoria de forma.

Una vez comprobado el comportamiento de memoria de forma, se pretende someter el film a una temperatura superior a la T_v para deformar la muestra y que esta nueva deformación sea la nueva forma de esta. Tras obtener la nueva forma, se realizará el experimento de memoria de forma aplicando la temperatura entre T_g y la T_v , deformando la muestra y volviendo a calentarla para ver si se consigue la nueva forma del film obtenida. De este modo, se demuestra de manera visual ambos caracteres, el vitrimérico y el de memoria de forma. Estos resultados cualitativos se realizarán, en el apartado 5.6, para diferentes configuraciones.

5 Resultados experimentales

En los siguientes apartados de este trabajo se se ha mezclado una resina epoxi (DGEBA) con tioles de diferente funcionalidad (S4 y S6) junto con varios catalizadores seleccionados para obtener polímeros tiol-epoxi. Los materiales obtenidos se han caracterizado térmica y mecánicamente además de valorarse la capacidad de adhesión y re-adhesión que presentan.

En la siguiente figura se muestran las estructuras moleculares de los componentes usados para la obtención de los dos materiales estudiados en el proyecto; la DGEBA, el S4 y el S6.

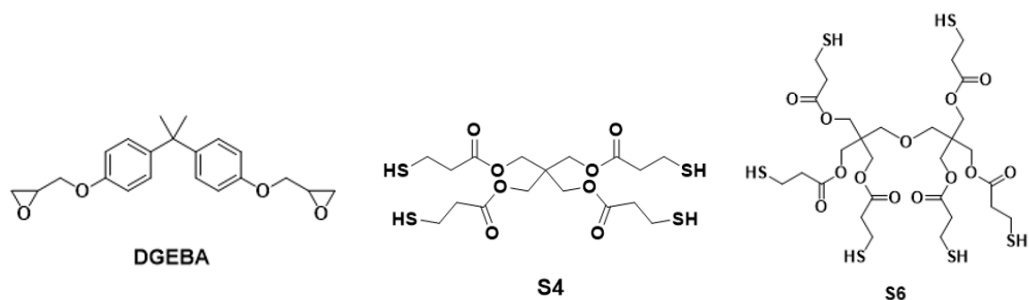


Figura 24. Estructura molecular de la DGEBA (izquierda), S4 (centro) y S6 (derecha).

5.1 Determinación del catalizador

Para la determinación del catalizador, se empezó el análisis con el sistema tiol-epoxi basado en DGEBA y S4. Para provocar la reacción entre la DGEBA y el tiol es indispensable un catalizador. Por ello se probaron los siguientes catalizadores; 1-MI, DBU, DBN, DMAP, BG-1MI, BG-DBU, BG-DBN y 2-MI.

La DGEBA y el S4 se mezclaron en proporciones estequiométricas: 2 mol de DGEBA por 1 mol de S4. Se añadió en primer lugar el catalizador en el vial y a continuación se añadieron las cantidades correspondientes de DGEBA y de S4. Las mezclas se agitaron manualmente hasta su total homogeneidad a temperatura ambiente.

Las siguientes tablas muestran la composición del material adhesivo obtenido de S4 con los diferentes catalizadores estudiados por gramo de DGEBA.

Tabla 1. Composición formulaciones material adhesivo con S4 (1).

MUESTRA	DGEBA (g)	S4 (g)	1-MI (g)	DBU (g)	DBN (mg)	DMAP (g)
DGEBA_S4_5%1-MI	1.000	0.6731	0.0226	-	-	-
DGEBA_S4_5%DBU	1.000	0.6731	-	0.0419	-	-
DGEBA_S4_1%DBU	1.000	0.6731	-	0.0084	-	-
DGEBA_S4_1%DBN	1.000	0.6731	-	-	0.6842	-
DGEBA_S4_5%DMAP	1.000	0.6731	-	-	-	0.0337

Tabla 2. Composición formulaciones material adhesivo con S4 (2).

MUESTRA	DGEBA (g)	S4 (g)	BG-1MI (g)	BG-DBU (g)	BG-DBN (mg)	2-MI (g)
DGEBA_S4_1%BG-1MI	1.000	0.6731	0.0222	-	-	-
DGEBA_S4_1%BG-DBU	1.000	0.6731	-	0.2603	-	-
DGEBA_S4_1%BG-DBN	1.000	0.6731	-	-	2.449	-
DGEBA_S4_5%2-MI	1.000	0.6394	-	-	-	0.0226

En el caso de catalizador líquido (1-MI, DBU, DBN, BG-1MI, BG-DBU y BG-DBN), la mezcla se hizo tal y como se ha descrito, añadiendo el catalizador en un vial, después la cantidad de DGEBA seguida de la cantidad de S4, y finalmente, mezclando hasta obtener una total homogeneidad a temperatura ambiente. Se probó también con los catalizadores DBU y

DBN ya que son catalizadores fuertes y van bien para la transesterificación. Los generadores de base (BG-DBU y BG-DBN) se usaron en vista de los malos resultados obtenidos con los DBU y DBN, o bien por obtenerse una mezcla de poca homogeneidad o porque la mezcla reaccionaba a temperatura ambiente. Estos tipos de catalizador de base favorecen la transesterificación según la experiencia previa del grupo.

En el caso del 2-MI, al ser un catalizador sólido se disolvió en diclorometano y posteriormente se mezcló con DGEBA y S4. A continuación, se introdujo la muestra en un rotavapor para poder evaporar el diclorometano y finalmente curar la mezcla homogénea. Algo similar se realizó con el DMAP, un catalizador que al ser sólido requirió del uso de un baño caliente para después mezclar con los otros dos compuestos y poder obtener la mezcla.

Todos los catalizadores seleccionados para el estudio son catalizadores ya usados previamente por el grupo de laboratorio en otros sistemas donde se han obtenido polímeros vitriméricos muy buenos. Sin embargo, es importante destacar que cada catalizador actúa diferente según los monómeros usados para el material a obtener. Pese a ser catalizadores que puedan dar buenos resultados según la experiencia previa, finalmente no son seleccionados pues no son simples de uso complejo catalizan de manera muy rápida con lo que no son manejables. En la Figura 25 se aportan diferentes imágenes de las mezclas y muestras obtenidos con algunos de los catalizadores, los cuales han sido descartados por reacción simultánea o material no homogéneo entre otros.



Figura 25. DBU solidificado al mezclar, BG-DBU film no homogéneo y DMAP solidificado al mezclar.

De este modo, tras usar y analizar los diferentes catalizadores, se observa que, por su simplicidad en la preparación de la muestra, la homogeneidad obtenida, la temperatura de reacción y el proceso de curado, **el catalizador más idóneo para la obtención del adhesivo es el catalizador líquido 1-MI.**

Así pues, ya que el 1-MI fue el elegido para el material compuesto por DGEBA y S4, después de diferentes análisis y comparaciones con otros posibles catalizadores, también fue seleccionado el 1-MI como el catalizador del material compuesto por DGEBA y S6.

La DGEBA y el S6 se mezclaron en proporciones estequiométricas: 3 mol de DGEBA por 1 mol de S4. El catalizador se añadió el primero en el vial y a continuación se añadieron las cantidades correspondientes de DGEBA y de S6. La mezcla se agitó manualmente hasta su homogeneidad a temperatura ambiente.

En la Tabla 3 se muestran las cantidades que componen la formulación con el grupo epoxi, DGEBA, el grupo tiol S6 y el catalizador 1-MI.

Tabla 3. Composición formulación material adhesivo con S6.

MUESTRA	DGEBA (g)	S6 (g)	1-MI (g)
DGEBA_S6_5%1-MI	1.0000	0.7190	0.0226

Una vez obtenida la mezcla homogénea de cada material el siguiente paso es prepararla y someterla al proceso de curado que corresponda. Para ello se han vertido las muestras en un molde de teflón colocado sobre una placa forrada de telón para que la muestra no se adhiera y una vez curada pueda sacarse fácilmente del molde. De este modo se obtienen muestras de unas dimensiones aproximadas de 20 mm x 5 mm x 0.5 mm.

5.2 Determinación proceso de curado

Una vez determinado el catalizador para la reacción, el siguiente paso es determinar el proceso de curado. Para ello se realizó un ensayo calorimétrico en el DSC. A partir de este ensayo y junto con la Ecuación 3 se obtiene la entalpía de reacción ΔH , la temperatura de inicio y el pico exotérmico máximo.

Para la muestra con S4 se realizó un curado dinámico de 30 a 250 °C con un incremento de 10 °C/min. Con el peso total de la muestra de 1.708 g y la entalpía de reacción de 388.14 J/g se obtiene $\Delta H = 123.01$ kJ/equivalente de epoxi lo que concuerda con el valor asignado a reacción tiol-epoxi el cual está definido entre 120-130 kJ/ equivalente de epoxi.

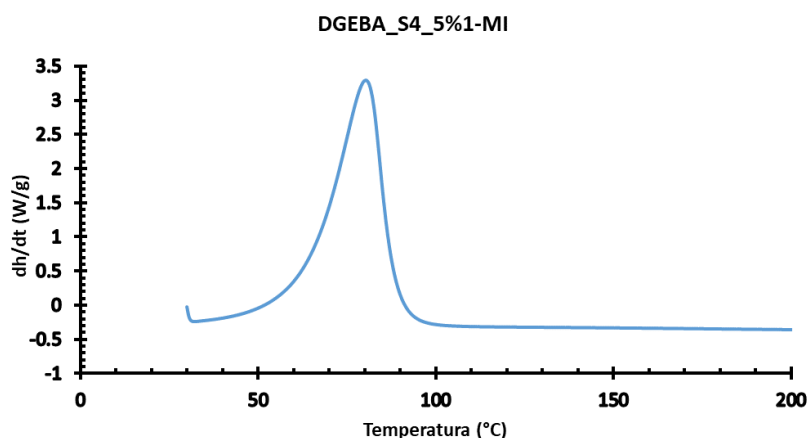


Figura 26. Curva de curado obtenida mediante el DSC para la muestra DGEBA_S4_5%1-MI.

Remarcar que en el gráfico obtenido de la curva de curado dinámico no se aprecian degradaciones a altas temperaturas, es decir, el gráfico es muy plano y muy "ideal". Además, es monomodal, lo que significa que no se producen reacciones secundarias. La curva también muestra que la reacción tiol-epoxi comienza a temperaturas relativamente bajas, lo que indica que la reacción puede empezar a temperatura ambiente. Aun y así, para agilizar el curado, se decidió realizar un proceso de curado de 4h a 80 °C, temperatura en la que la reacción empieza a tener lugar y seguidamente 1h a 120 °C para garantizar que todos los grupos funcionales presentes reaccionen. De este modo, se define un curado a una temperatura por debajo del pico máximo y un post curado a una temperatura mayor a la del pico. Se podría haber definido un post curado a 100 °C durante más tiempo, pero como el objetivo es unir pletinas de aluminio se decidió definir el post curado a 120 °C, temperatura que no daña el sustrato, para reducir el tiempo total de curado y agilizar el proceso. Sin embargo, se puede concluir a partir de la Figura 27 que con diferentes combinaciones de tiempo y temperatura nada agresivas, se puede obtener un curado total del material.

Para la muestra con S6, DGEBA_S6_5%1-MI, se realizó un curado dinámico también de 30 a 250 °C con un incremento de 10 °C/min. Para una muestra con un peso total de 0.8622 g y una entalpía de reacción de 431.69 J/g se obtiene $\Delta H = 136.75$ kJ/equivalente de epoxi lo que concuerda con el valor asignado a la reacción tiol-epoxi el cual está definido entre 120-130 kJ/ equivalente de epoxi.

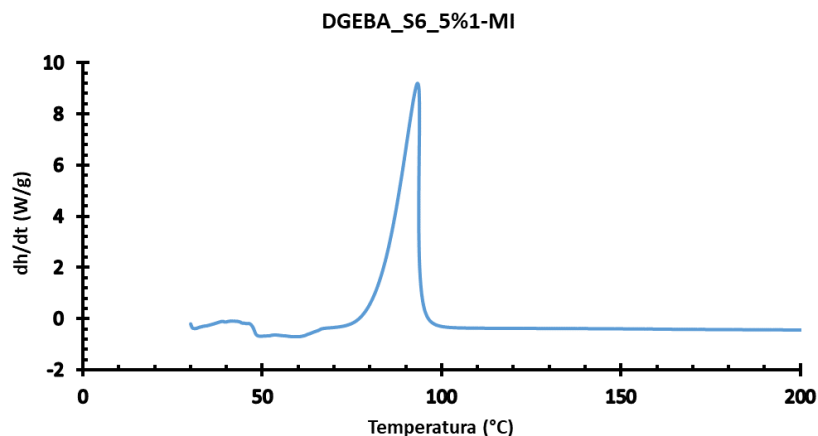


Figura 27. Curva de curado obtenida mediante el DSC para la muestra DGEBA_S6_5%1-MI.

Según el gráfico obtenido de la curva de curado, Figura 27, tampoco se aprecian degradaciones a altas temperaturas y también es monomodal. La curva también muestra que la reacción tiol-epoxi comienza a temperaturas algo más elevadas que para el S4 y que la reacción es muy rápida. A partir de lo obtenido, se decidió realizar un proceso de curado de 4h a 120 °C asegurando que todos los grupos funcionales presentes reaccionen.

Así pues, gracias a ambos curados dinámicos realizados mediante el DSC se pudo definir un proceso de curado y post curado. En la Tabla 4 se muestra a modo de resumen los procesos definidos para cada uno de los materiales.

Tabla 4. Proceso de curado y post curado de ambos materiales estudiados.

Muestra	Curado	Post curado
DGEBA_S4_5%1-MI	4h 80 °C	1h 120 °C
DGEBA_S6_5%1-MI	4h 120 °C	-

Hay que destacar que en las curvas representadas del DSC se muestran los curados dinámicos del material y no los isotérmicos, es decir, el curado dinámico es para el material de manera "ideal". También se debe indicar que la curva de curado del S4 es más ancha que la del S6, lo que indica que el material con S4 necesita una transición térmica progresiva, curado y post curado y en cambio el S6 tiene una reacción rápida que no requiere de post curado alguno. De nuevo, como se ha indicado anteriormente, los resultados del DSC permiten afirmar que se pueden obtener polímeros totalmente curados con tiempos y temperaturas moderadas, nada agresivos para la unión de sustratos de diferente material, con lo que pueden usarse perfectamente como adhesivos de uso industrial.

Se realizó complementariamente un estudio IR donde se analizan los espectros obtenidos para comprobar que realmente la reacción se ha realizado en su totalidad.

El FTIR es muy útil si se tiene en cuenta la estructura molecular y los grupos funcionales que tiene la mezcla antes y después de formarse el material, es decir curarse. La DGEBA está compuesta de grupos epóxido formados por un átomo de oxígeno unido a dos radicales (R-O-R) y los tioles S4 y S6 por grupos sulfhidrilo, un átomo de azufre y un átomo de hidrogeno (SH).

Asimismo, se utilizó el FTIR para garantizar que la reacción epoxi-tiol se ha realizado correctamente en las condiciones de temperatura y tiempo impuestas y que el proceso de curado se ha completado totalmente. Para ello se realizó un FTIR sobre la formulación de DGEBA_S4_5%1-MI antes del proceso de curado y otro sobre el material ya curado, (ver

Figura 28). Las diferencias entre ambas curvas permiten destacar el éxito del proceso de curado. La banda correspondiente al enlace epóxido (910 cm^{-1}) desaparece igual que la banda correspondiente al enlace tiol (SH) (2578 cm^{-1}) mientras que aparece la banda correspondiente al grupo alcohol (3400 cm^{-1}) generado por la reacción tiol-epoxi. De esta manera, el espectro FTIR indica que la reacción se ha completado de forma exitosa y garantiza que no queda tiol libre después de 4h a 80°C .

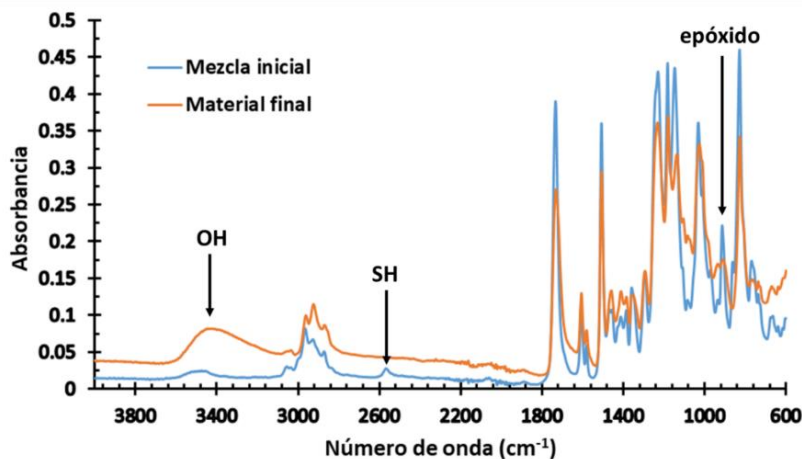


Figura 28. Espectro FTIR de la mezcla inicial (azul) y la mezcla final (naranja).

El espectro FTIR mostrado en la Figura 28 corresponde a la muestra DGEBA_S4_5%1-MI. De todos modos, ambas muestras presentan los mismos grupos funcionales al inicio y al final, así pues, los espectros obtenidos son iguales. De modo representativo solo se muestra el de uno de los dos materiales, pero en la práctica se realizaron ambos espectros para asegurar que la reacción se lleva a cabo y los grupos funcionales epóxido y SH desaparecen al curarse el material. Asimismo, se puede confirmar que para la muestra DGEBA_S4_5%1-MI a 80°C durante 1h la reacción tiol-epoxi se realiza por completo, de modo que el proceso de curado definido es correcto y con el post curado se asegura que el material obtenido este totalmente curado.

5.3 Determinación propiedades térmicas y termo-mecánicas

Una vez definido el catalizador adecuado y el proceso de curado necesario, se pasa a la determinación de las propiedades de estabilidad térmica mediante TGA. La estabilidad térmica de los adhesivos termoestables se evaluó por termogravimetría. En la Figura 29 se muestran la curva TGA para ambas muestras además de la curva DTGA donde se representa la tasa de pérdida de peso frente a la temperatura. Con este ensayo obtenemos la temperatura a la que el material empieza a degradarse y por tanto deja de ser útil. Por tanto, la obtención de la temperatura de degradación es necesaria para saber si en el ensayo de relajaciones el material está siendo relajado o degradado.

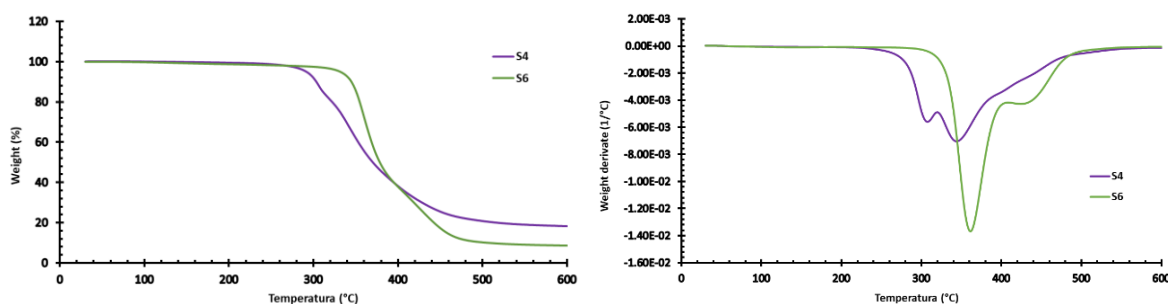


Figura 29. Curva TGA (izquierda) y DTGA (derecha) de las muestras DGEBA_S4_5%1-MI y DGEBA_S6_5%1-MI.

Tal y como se puede observar en el gráfico anterior de TGA ambos materiales empiezan a degradarse de forma considerable a la $T_{2\%}$. Las temperaturas en las que los materiales empiezan a degradar, obtenidas a partir de este gráfico, están recogidas en la siguiente Tabla 5. Se puede apreciar que, en ambos casos, DGEBA-S4 y DGEBA-S6, la temperatura de inicio de degradación es superior a los 250°C.

La caracterización de las propiedades termo-mecánicas de los materiales preparados se evaluó mediante análisis DMTA. La Figura 30 presenta las curvas $\tan\delta$ y módulo de almacenamiento para los materiales con S4 y S6. Los datos principales extraídos del ensayo DMTA se recogen en la Tabla 5.

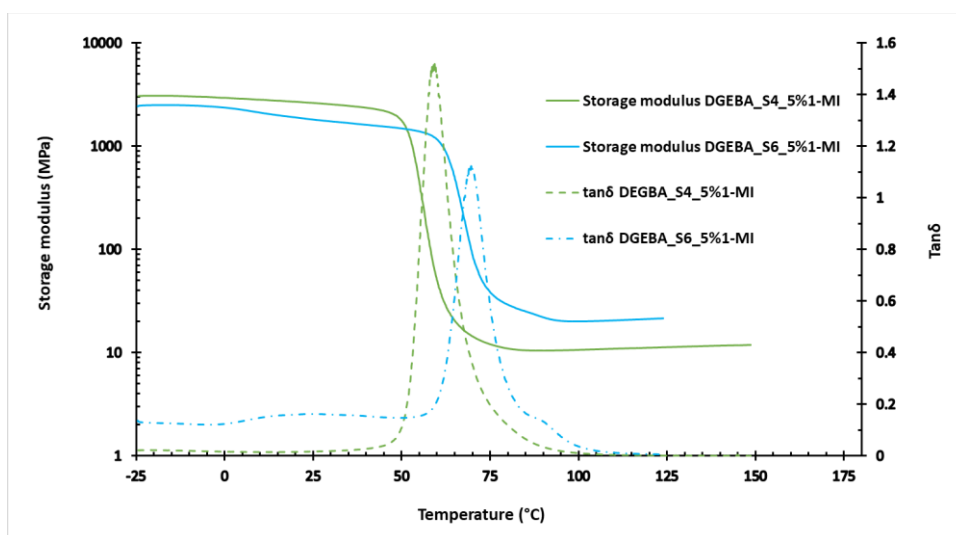


Figura 30. $\tan\delta$ y módulo de almacenamiento de los adhesivos DGEBA_S4_5%1-MI y DGEBA_S6_5%1-MI.

Como se puede observar en la figura anterior, ambos materiales obtenidos son homogéneos con formas unimodales y formas estrechas. Los valores de la anchura de la curva a media altura FWHM son bastante pequeños, de acuerdo con el carácter "clíc" de las reacciones de curado implicadas (reacción tiol-epoxi), sin la formación de estructuras inesperadas.

Los valores de la temperatura del máximo de la curva $\tan\delta$ dependen fundamentalmente de la estructura del monómero. Esta temperatura es mayor para el material de S6 con respecto a S4 debido al aumento de las reticulaciones presentes en la estructura molecular.

Tabla 5. Datos termogravimétricos y termo-mecánicos obtenidos para los termoestables DGEBA_S4_5%1-MI y DGEBA_S6_5%1-MI.

	$T_{2\%}^a$ (°C)	E'_{Glassy}^b (MPa)	$T_{\tan\delta}^c$ (°C)	$E'_{Rubbery}^d$ (MPa)	FWHM ^e (°C)
DGEBA_S4_5%1-MI	266.2	2532	58.9	10.7	9
DGEBA_S6_5%1-MI	274.9	1731	69.7	20.6	9.5

^a Temperatura de pérdida del 2% en peso.

^b Módulo vítreo determinado a 30°C (estado vítrio).

^c Temperatura del máximo de la curva $\tan\delta$ a 1Hz.

^d Módulo gomoso determinado a la temperatura $T_{\tan\delta} + 40^\circ\text{C}$ (en estado gomoso).

^e Anchura total a la mitad del pico de $\tan\delta$.

A partir de los valores de la tabla, podemos ver que el material compuesto por S4 tiene una estabilidad térmica ligeramente menor que el material con S6. Esto se ve reflejado en la temperatura inicial de degradación del 2% en peso ($T_{2\%}$) obtenida mediante el ensayo en el TGA.

Respecto a los resultados termomecánicos y observando los resultados de Storage Modulus, asimilables al Módulo elástico, se puede ver cómo ambos materiales presentan una rigidez similar en fase vítrea ($T < T_g$) pero significativamente mayor para el S6 en fase gomosa ($T > T_g$). Esto es debido a que la estructura S6 genera muchos más puntos de entrecruzamiento debido a la mayor presencia de enlaces de hidrógeno entre las cadenas. Este mayor nivel de entrecruzamiento también provoca que el sistema con S6 presente una mayor temperatura T_g .

En cuanto al FWHM de los materiales son realmente pequeños, es decir, el ancho a media altura de la curva tan δ es muy estrecho. Este dato aporta información sobre la homogeneidad del material, que en este caso se puede confirmar que ambos materiales son altamente homogéneos y por tanto de comportamiento muy uniforme y transiciones muy rápidas y directas.

5.4 Determinación propiedades vitriméricas

Durante la realización del proyecto se investigó el módulo de relajación en función del tiempo y la temperatura de la red dinámica de ambos materiales para determinar la naturaleza vitrimérica de los materiales adhesivos creados.

Con este fin se estudió el comportamiento de relajación de tensiones de las muestras preparadas mediante el DMTA para evaluar la tasa de reacción de transesterificación. Los resultados correspondientes a la muestra DGEBA_S4_5%1-MI y la muestra DGEBA_S6_5%1-MI están representados en la Figura 31 y Figura 32 respectivamente.

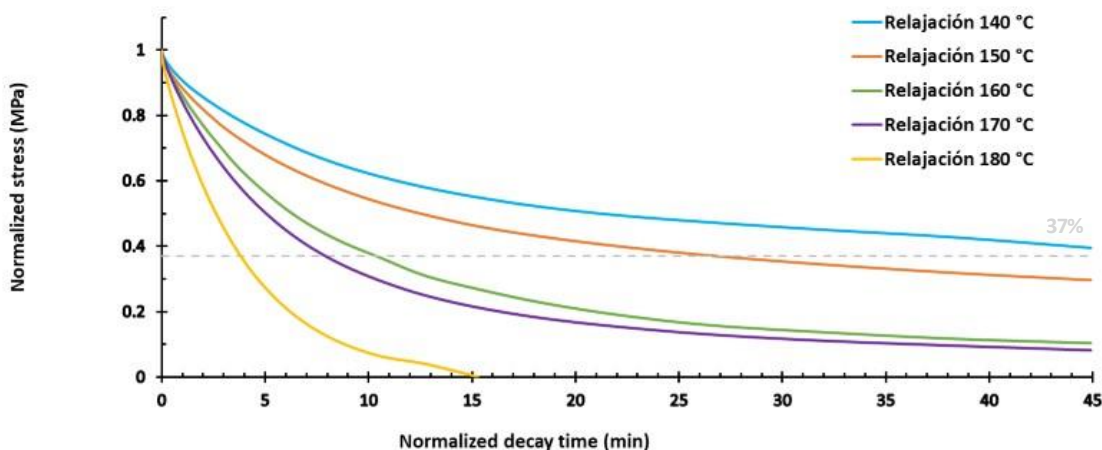


Figura 31. Gráfico de relajación de tensiones normalizadas en función del tiempo y distintas temperaturas (de 140 a 180 °C) durante 45 minutos para la muestra DGEBA_S4_5%1-MI.

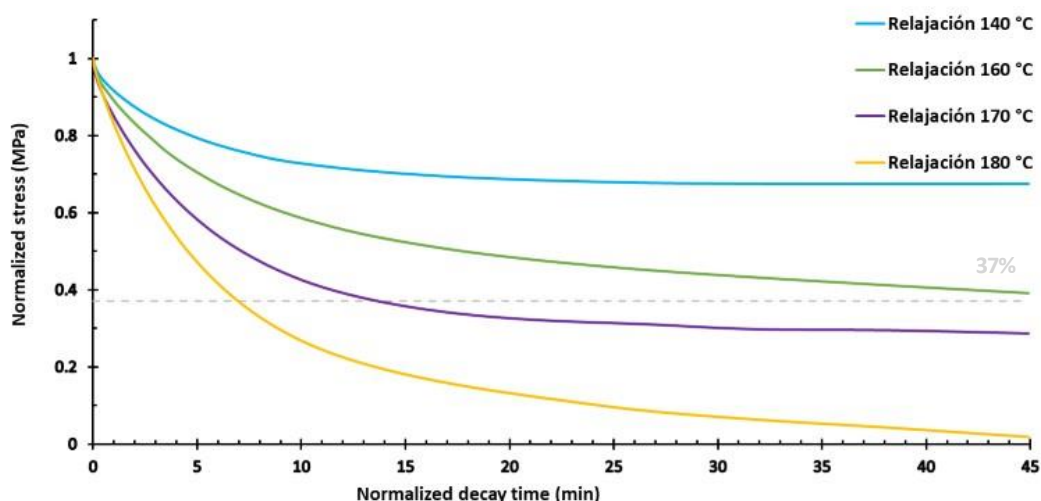


Figura 32. Gráfico de relajación de tensiones normalizadas en función del tiempo y distintas temperaturas (de 140 a 180 °C) durante 45 minutos para la muestra DGEBA_S6_5%1-MI.

Como se puede observar en las figuras anteriores la muestra que contiene S4 relaja mucho más rápido que la muestra de S6. Esta diferencia es debida de nuevo a los entrecruzamientos, con S6 hay más entrecruzamientos que dificultan la relajación por ser más rígido y por lo tanto la red tiene menos movilidad.

En la Tabla 5 se muestra el tiempo en minutos que tardan ambos materiales en conseguir la relajación completa a 180 °C. Los datos obtenidos muestran que con el S6 la relajación completa a 180 °C es tres veces más lenta que con S4.

A temperaturas altas, la viscosidad de los vitrimeros está controlada por reacciones de intercambio químico, lo que lleva a una relación temperatura-viscosidad que sigue la ley de Arrhenius. Por tanto, una vez recopilados los resultados de los ensayos de relajación de tensiones mostrados en las figuras anteriores, en base a lo explicado en el punto 4.5 para caracterizar el comportamiento vitrimérico de estos materiales, es necesario conocer el tiempo necesario para que la tensión inicial disminuya a diferentes temperaturas. Para cada material se ensayan diferentes temperaturas de relajación y los puntos que cruzan el 37% de la tensión aplicada (línea gris discontinua de las figuras) obtenidos se ajustaron siguiendo la tendencia de Arrhenius con la Ecuación 10, obteniendo así los valores de E_a y $\ln(A)$.

La Figura 33 muestra gráficamente la tendencia de los materiales DGEBA_S4_5%1-MI y DGEBA_S6_5%1-MI siguiendo la ley de Arrhenius.

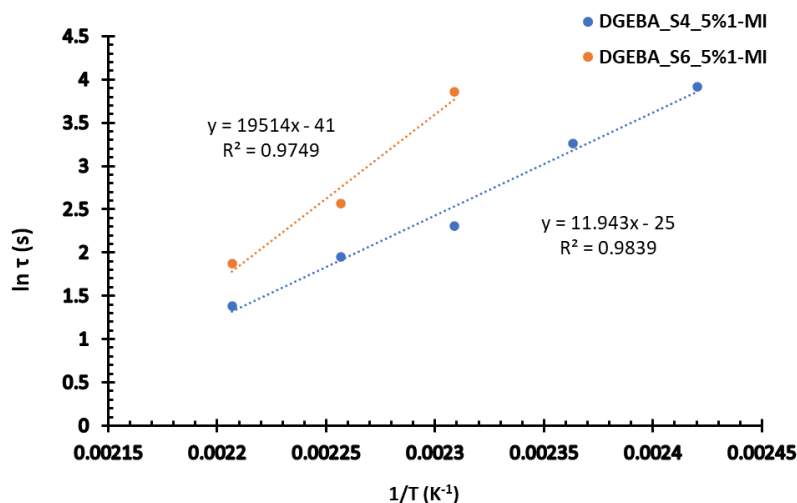


Figura 33. Tendencia de Arrhenius para ambos materiales.

Como se observa en la Figura 33 la velocidad del proceso de relajación aumenta con la temperatura. A partir de este gráfico también se puede determinar la temperatura de transición de congelación topológica, T_v , definida en el punto 4.5.

La temperatura de congelación topológica (T_v) para cada material se calcula mediante la recta de regresión obtenida y el valor de $E'_{rubbery}$ definido en el apartado anterior, en la Tabla 5. Los resultados de este apartado se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Energía de activación, temperatura de congelación topológica y parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius.

Muestra	$T_{180\text{ }^\circ\text{C}}$ (min)	E_a (kJ/mol)	R^2	$E_{rubbery}$ (MPa)	T_v (°C)
DGEBA_S4_5%1-MI	15	99.3	0.98	10.7	95.6
DGEBA_S6_5%1-MI	45	162.2	0.97	20.6	133.6

Las diferencias entre ambas E_a son debidas de nuevo a los entrecruzamientos presentes. De este modo, con S6 hay más entrecruzamientos y por lo tanto tiene una E_a más alta.

Los resultados obtenidos para ambas T_v aunque están sujetos a errores estadísticos, muestran que, para los dos materiales la T_v es superior a la T_g .

Por otro lado, se estudió el efecto de la temperatura en ensayos de fluencia para confirmar que los materiales fluyen a temperaturas superiores a la T_v . Y, más importante aún, que los materiales no fluyen a la temperatura de uso normal (alterando su resistencia mecánica).

En las siguientes dos figuras se muestran los gráficos de ensayos de fluencia en continuo tanto del S4 como del S6 en los cuales se ensayó el material a diferentes temperaturas de 70 a 180 °C con un intervalo de 10 °C por ensayo, de manera continua. En estos se puede ver una clara tendencia de fluencia del material a partir de una determinada temperatura donde se puede diferenciar a simple vista como el material empieza a fluir. Esta fluencia es más obvia y a menores temperaturas en el material con S4 que con S6. La fluencia se puede ver en el último tramo de la curva de cada temperatura, donde cada vez presenta una pendiente positiva más grande y diferente a cero. En el momento en el que está pendiente es diferente a cero, el material presenta fluencia. Por tanto, el material no presenta peligro de fluencia a temperaturas inferiores a 80 °C en ambos casos.

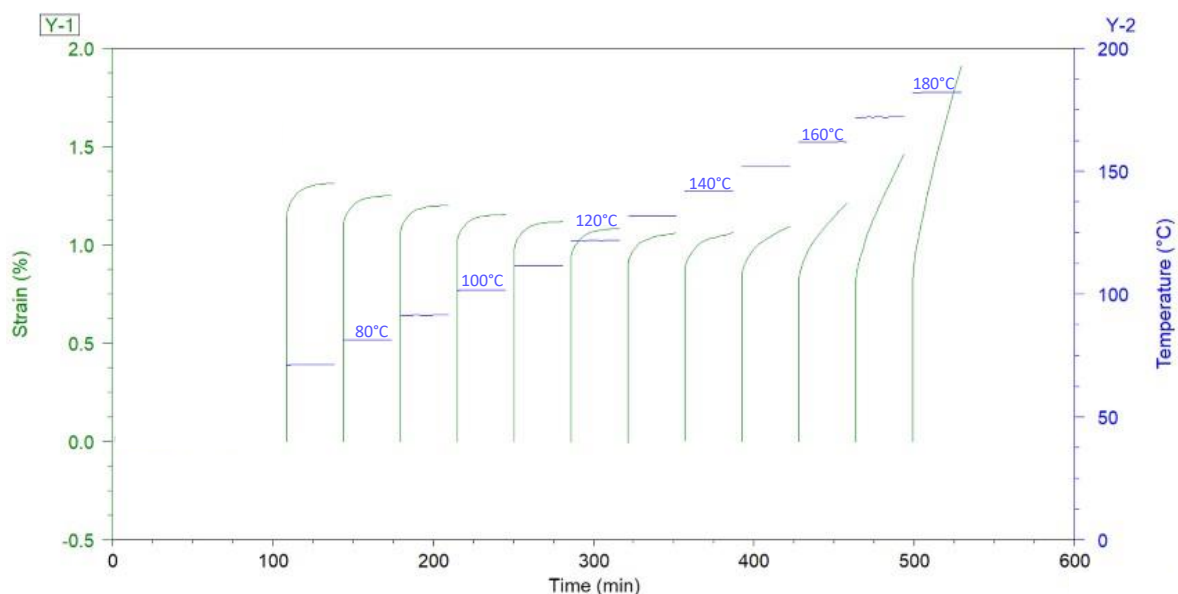


Figura 35. Ensayo de creep continuo del material con S4.

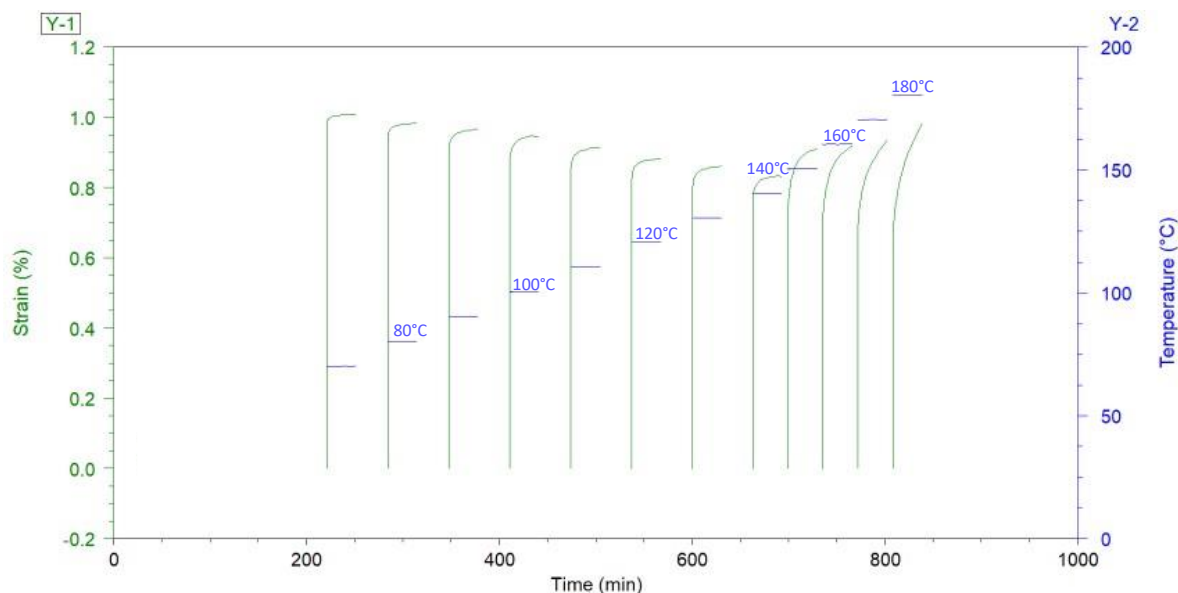


Figura 35. Ensayo de creep continuo del material con S6.

Así pues, se observa como el material empieza a fluir a partir de cierta temperatura. El material con S4 empieza a tener creep a una temperatura sobre los 100°C mientras que para el S6 es a una temperatura de 140 °C, lo que es coherente con las temperaturas T_v de 95.6 y 133.6 °C para el S4 y el S6 respectivamente. De este modo, el material empieza a fluir a una temperatura superior a la temperatura vitrimérica determinada y no presenta fluencia a temperaturas inferiores y por tanto a tampoco a temperatura ambiente.

En la siguiente figura se muestra el ensayo continuo de fluencia del material con S4 pero con descargas. De este modo se puede apreciar si aparece una deformación permanente en el material y si es el caso, a qué temperaturas empieza a aparecer. La deformación permanente es interesante que aparezca si se pretende un reconformado del material, pues indicaría niveles de plastificación.

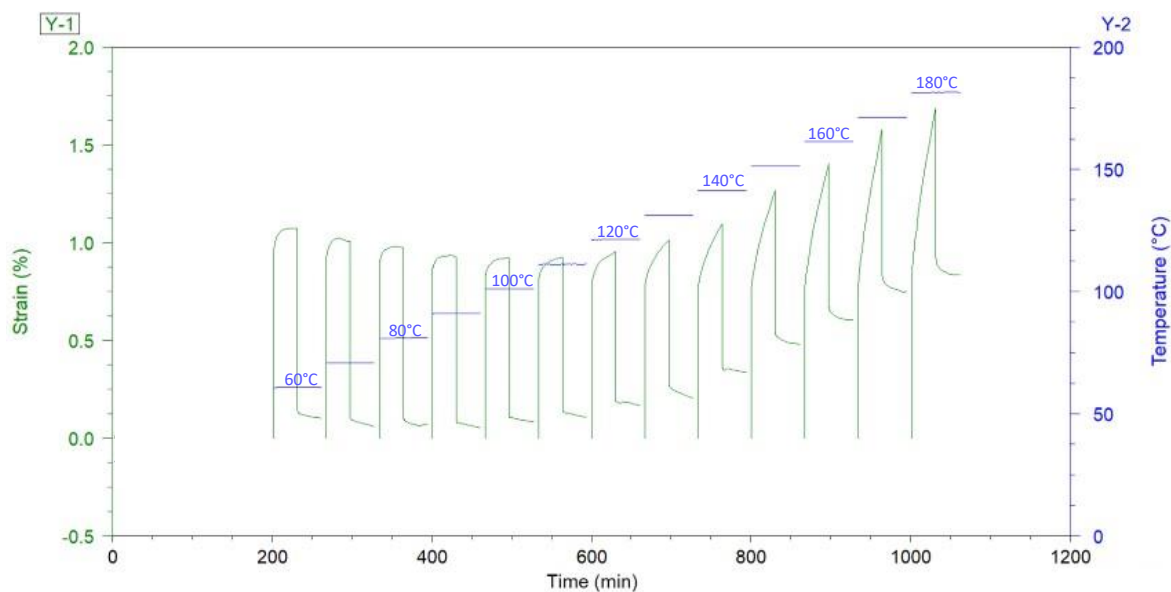


Figura 36. Ensayo de creep continuo del material con S4 con descarga.

Solo se ha hecho ensayo a fluencia con descarga para el material con S4 para ver que hay una plastificación, ya que al reconformar un material lo que se está buscando es la deformación plástica.

Tal y como se puede observar en la Figura 36, los primeros ensayos a fluencia no presentan una deformación plástica residual ya que vuelven siempre al mismo punto. En cambio, a partir de la temperatura 100 °C empieza cada vez a presentar una deformación permanente cada vez mayor, es decir, el valor final de cada ensayo del eje Y es cada vez mayor presentando una deformación plástica.

Los termoestables generalmente presentan una buena resistencia a la fluencia gracias a su estructura de red permanente, presentando una deformación constante en el tiempo al aplicar una tensión externa constante, sin aparecer deformación plástica al liberar la tensión.

Al someter bajo el ensayo de fluencia el material a una temperatura inferior a la T_v el material no presenta deformación plástica cuando se libera la tensión, comportándose como un termoestable. Mientras que a una temperatura por encima de la T_v el material se alarga como un líquido viscoelástico y en el proceso de recuperación recobra su respuesta elástica inicial y queda una deformación permanente debido al reordenamiento topológico de la estructura de la red producido por el proceso de transesterificación. Es decir, a temperaturas elevadas, el material presenta una deformación plástica elevada lo que confirma las características vitriméricas de este.

En la siguiente figura, se muestran los creeps individuales del S4 a cuatro temperaturas distintas; 70, 85, 120 y 150 °C. En ellos se pueden ver diferencias significativas como la deformación plástica presente en cada una de ellas, observando la parte final de la curva la cual, a mayor temperatura, indica que queda una deformación permanente mayor. También se observa a 70°C (justo pasado la T_g de 58.9°C) el material prácticamente no fluye (viscosidad muy alta), lo que se aprecia en la parte intermedia de la curva que es casi plana. c. Esto es indicativo de un creep nulo o muy bajo. En consecuencia, si a 70 °C no hay fluencia o creep, siendo esta una temperatura mayor a la de la T_g del material, este material no presentará creep a temperaturas menores de 70 °C, y por tanto no presentará creep a temperatura ambiente. También se observa en la figura cómo a partir de 70 °C, el material tiene cada vez mayor fluencia y deformación plástica o permanente, lo que permite que el material pueda ser reconformado. Entendiéndose como material reconformado, aquel material que, al calentarlo y darle la vuelta, retorcerlo o cualquier otra forma distinta a la inicial, defina esta nueva forma como su nueva forma permanente.

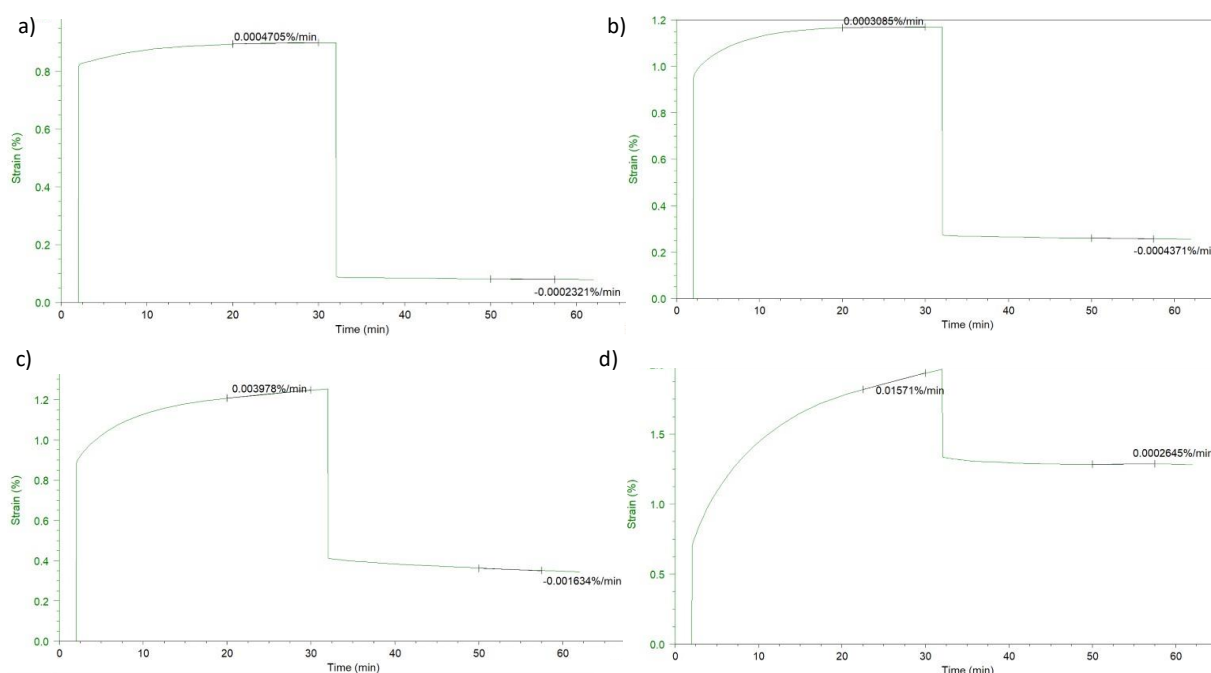


Figura 38. Ensayos fluencia material S4 a las siguientes temperaturas: (a) 70 °C, (b) 85 °C, (c) 120 °C y (d) 150 °C.

Así pues, en la figura anterior, se ve como al aumentar la temperatura de 70 a 150 °C el material descarga menos deformación obteniendo cada vez una deformación plástica mayor.

Gracias a este ensayo, por tanto, se puede afirmar las características vitriméricas de ambos materiales y, por tanto, que las redes que los forman pueden ser deformadas, reformadas y reprocesadas a temperaturas superiores a su T_v .

En la Figura 38 se representa el gráfico de fragilidad de Angell donde se muestra cómo los materiales preparados se comportan como vitrímeros termoestables.

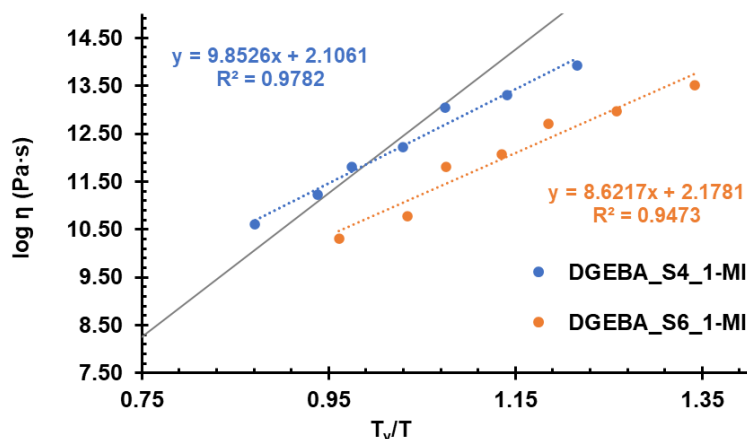


Figura 38. Gráfico de fragilidad de Angell.

A temperaturas superiores a la T_v las reacciones de intercambio son activas y el tiempo de relajación y la viscosidad siguen la ley de Arrhenius como se ha demostrado tanto con los ensayos de relajación de tensiones como de fluencia.

5.5 Determinación propiedades mecánicas, cizalla y reversibilidad

En primer lugar, se evaluaron los dos materiales a tracción tal y como se describe en el punto 4.4. De este modo se consigue extraer los valores de la tensión máxima del material y la tensión en el momento de rotura de la muestra.

Para el estudio a tracción del material con S4, se ensayaron a tracción hasta rotura un total de 11 muestras, y 9 muestras del material con S6. En la siguiente figura se pueden ver las muestras del material con S6 una vez ensayadas a tracción y, por tanto, ya rotas.

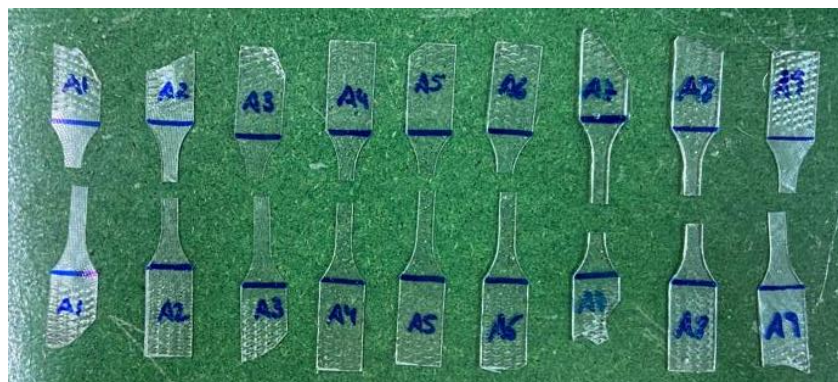


Figura 39. Muestras haltera tipo IV ensayadas a tracción del material DGEBA_S6_1-MI.

Los datos de tensión máxima resistida por el material y tensión a rotura se muestran en la Tabla 8.

En la Figura 40 están representados los datos de dos muestras ensayadas a tracción. Una de las muestras corresponde al material obtenido con DEGEBA+ S4 y la otra al material con DGEBA+ S6. Se puede observar como el material con S4 aguanta mucha más tensión y deformación que con S6 de nuevo debido a la mayor rigidez de la muestra S6 dado su alto número de puntos de entrecruzamiento.

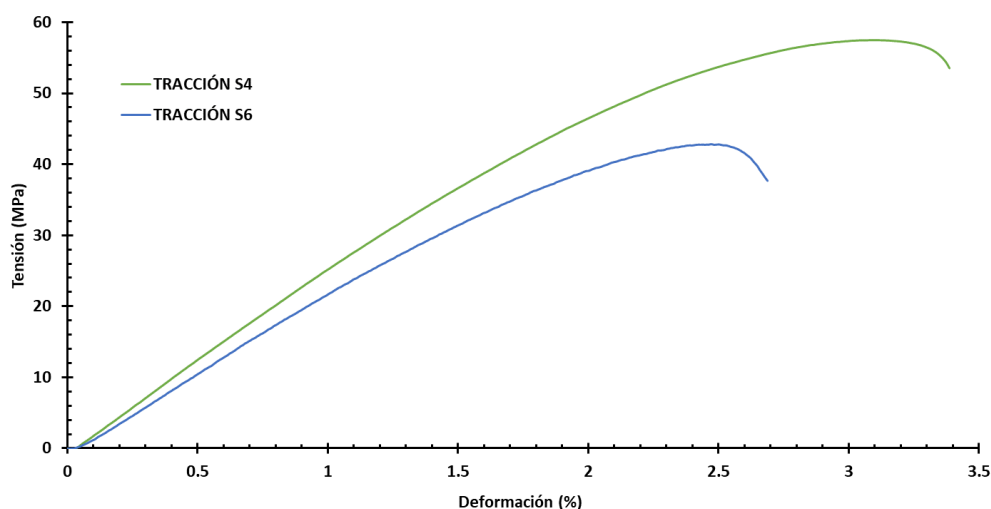


Figura 40. Gráfico tensión-deformación ensayos a tracción de muestras haltera de ambos materiales.

En la siguiente tabla se han recogido los valores de tensión máxima y de rotura para ambos materiales con su desviación estándar y el intervalo de confianza al 95%. También se ha calculado el módulo de Young para cada material adhesivo tal y como se ha especificado en el apartado 4.4 anterior.

Tabla 7. Tensión máxima y de rotura para los materiales con S4 y S6.

DGEBA_S4_1-MI					
		\bar{X}	s	\pm	IC_{95%}
TRACCIÓN	Tensión máxima (MPa)	53.72	3.830	\pm	2.740
	Tensión rotura (MPa)	51.87	3.266	\pm	2.337
	Módulo de Young (MPa)	21.25	0.794	\pm	0.568
DGEBA_S6_1-MI					
		\bar{X}	s	\pm	IC_{95%}
TRACCIÓN	Tensión máxima (MPa)	42.85	1.019	\pm	0.729
	Tensión rotura (MPa)	41.67	2.421	\pm	1.732
	Módulo de Young (MPa)	19.62	0.972	\pm	0.696

Se observa que para el material con S4 se han obtenido valores de tensión máxima soportada y de tensión de rotura significativamente mayores a los del material con S6. En cuanto al módulo de Young, se ha obtenido un módulo mayor para el material con S4, es decir, este material es más rígido, entendiendo rigidez como la oposición a ser deformado. Esto es coherente con los resultados obtenidos en el apartado anterior, donde el material S4 es un material más viscoso, por lo que tiene menor fluencia y menor deformación que el S6. La viscosidad de un fluido es una medida de su resistencia a las deformaciones graduales

producidas por tensiones de tracción. De este modo, se puede relacionar la viscosidad obtenida de los materiales (ver Figura 38) con el módulo de Young de cada uno, donde una mayor viscosidad le otorga al material una menor deformación. Por tanto, el material con S4, más viscoso, es capaz de resistir tensiones mayores y es más rígido que el S6.

Una vez obtenidos los resultados de tracción se sometieron las muestras de adhesión al ensayo de cizalladura (lap-shear). Por un lado, se ensayaron muestras de adhesión "originales" y, por otro lado, las muestras de re-adhesión una vez rotas mediante el ensayo de cizalladura o tras desmantelamiento de las pletinas de manera manual después de someterlas a una temperatura superior a la T_v .

En la Figura 41 se pueden observar las pletinas de adhesión del material con S6 una vez ensayadas y por lo tanto rotas.

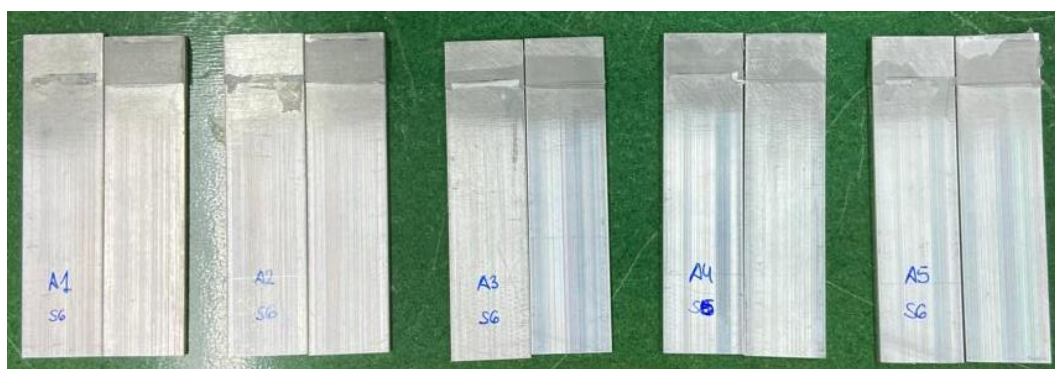


Figura 41. Pletinas adhesión tres romper con ensayo de cizalladura del material DGEBA_S6_1-MI.

Como bien se ha explicado en el punto 1.5.2 de esta memoria, cuando se ensaya un adhesivo este puede tener diferentes tipos de fallo. En algunas de las muestras parece que el fallo sea más bien de tipo adhesivo y no cohesivo lo cual no interesa. Esto se puede apreciar de manera visual al observar cómo queda la mayor parte del adhesivo en una de las pletinas que estaban pegadas. Además, las pletinas que muestran este tipo de fallo aguantan fuerzas y por tanto tensiones mucho menores. En cambio, las pletinas que muestran un fallo por cohesión son las que han resistido fuerzas y tensiones más elevadas, (ver Figura 45).

Una vez ensayadas las muestras a cizalla, estas se volvieron a pegar con el mismo adhesivo restante en las pletinas. Se unieron con la ayuda de un sargento por cada par de pletinas, dentro de un horno a una temperatura más elevada que la temperatura vitrimérica, T_v , en este caso de 180 °C y durante 1h. En la Figura 42 se muestra una imagen de algunas de las pletinas re-adheridas listas para meter al horno.



Figura 42. Re-adhesión de pletinas sometidas previamente a ensayo de lap-shear.

El mismo procedimiento de re-adhesión se llevó a cabo con las pletinas una vez desmanteladas manualmente tras someterlas dentro de un horno también a una temperatura

superior a la T_v durante una hora. En la Figura 43 se muestran dos imágenes del desmantelamiento de una pletina de manera manual.



Figura 43. Desmantelamiento manual después de someter dos pletinas adheridas una hora a una temperatura superior a la T_v .

Las tensiones máximas soportadas por el adhesivo tienen diferencias significativas entre el material con S4 y el material con S6. En la Figura 44 se muestra un gráfico con datos representativos de cada uno de los ensayos realizados a lap-shear.

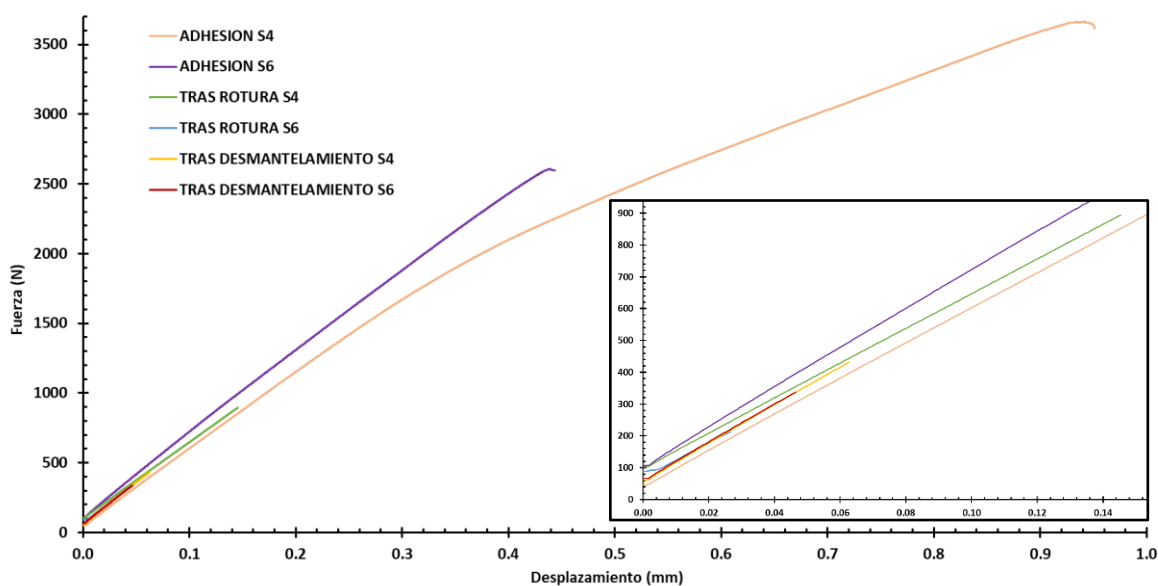


Figura 44. Gráfico fuerza desplazamiento obtenido de las diferentes muestras de adhesión y re-adhesión de ambos materiales estudiados. En el recuadro se presenta una ampliación de la parte inicial del gráfico para verlo con más detalle

En el gráfico anterior se puede apreciar de manera visual como en cualquier caso el material con S4 resiste fuerzas de adhesión mayores. También se aprecia una resistencia mucho menor entre la fuerza soportada por las muestras de adhesión y las de re-adhesión. Además, entre las de re-adhesión también se aprecian diferencias altamente significativas entre las re-adheridas tras rotura o tras desmantelamiento, siendo esta última menos resistente.

Se debe tener en cuenta que las muestras de adhesión son muestras en una situación ideal mientras que las de re-adhesión son muestras que se han vuelto a adherir sobre una superficie sin tratar, "sucia" y no tienen las mismas condiciones que las primeras. Es decir, al

re-adherir muestras ya rotas, estas presentan un fallo de adhesivo por adhesión. De este modo, la re-adhesión se queda reducida a aquella zona en la que el adhesivo se ha quedado en ambas pletinas. Pero aun y aguantando menor fuerza, el comportamiento del adhesivo en la parte inicial de la curva es el mismo (ver ampliación en la Figura 44), es decir, un comportamiento proporcional idéntico, confirmando que el material adhesivo sigue siendo el mismo y el del comportamiento de re-adherido sigue siendo el mismo. Así pues, los resultados indican que hay un problema que se puede solucionar perfeccionando la técnica de re-adhesión realizada para mejorar los resultados de este adhesivo, teniendo un gran potencial y destacando dentro del mundo del adhesivo como adhesivo reversible.

En la siguiente figura se muestran algunas pletinas antes de realizar la re-adhesión, donde se puede apreciar el hecho de que el adhesivo está solamente en una pletina o en otra de manera aleatoria, como se ha comentado anteriormente.

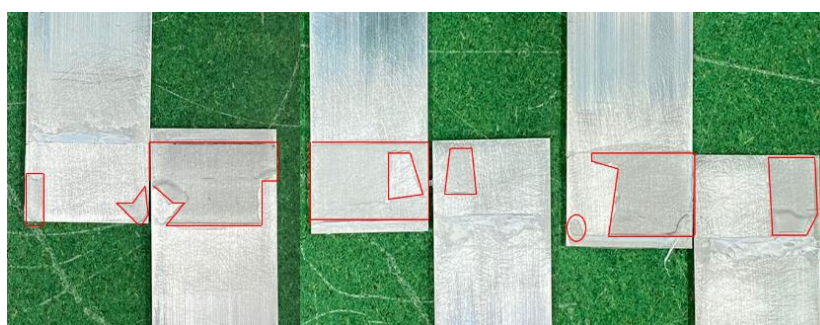


Figura 45. Muestras S4 tras lap-shear adhesión antes de re-adhesión.

Gracias a este ensayo de lap-shear se obtienen los valores de fuerza y tensión máximas para cada uno de los materiales. Los datos se encuentran en la Tabla 8 para el material con S4 y en la Tabla 9 para el material con S6.

De nuevo, todos los resultados obtenidos se han usado para calcular la media y la desviación estándar además del intervalo de confianza al 95%. La media junto con la desviación estándar nos da un rango de valores donde parte de los datos tienden a estar agrupados.

Tabla 8. Resultados estadísticos de tensiones y fuerzas máximas de los ensayos de tracción y cizallamiento para adhesivo con S4.

DGEBA_S4_1-MI					
		\bar{X}	s	\pm	IC_{95%}
ADHESIÓN	Fuerza máxima (N)	3741	172.7	\pm	123.5
	Tensión máxima (MPa)	12.47	0.5755	\pm	0.4117
RE-ADHESIÓN TRAS ROTURA	Fuerza máxima (N)	896.7	42.91	\pm	30.69
	Tensión máxima (MPa)	2.989	0.1430	\pm	0.1023
RE-ADHESIÓN TRAS DESMANTELAMIENTO	Fuerza máxima (N)	435.0	13.85	\pm	9.907
	Tensión máxima (MPa)	1.450	0.0462	\pm	0.0330

Tabla 9. Resultados estadísticos de tensiones y fuerzas máximas de los ensayos de tracción y cizallamiento para adhesivo con S6.

DGEBA_S6_1-MI					
		\bar{X}	s	\pm	IC_{95%}
ADHESIÓN	Fuerza máxima (N)	2675	264.9	\pm	189.5
	Tensión máxima (MPa)	9.303	1.082	\pm	0.7737
RE-ADHESIÓN TRAS ROTURA	Fuerza máxima (N)	214.1	22.58	\pm	16.15
	Tensión máxima (MPa)	0.7137	0.0753	\pm	0.0538
RE-ADHESIÓN TRAS DESMANTELAMIENTO	Fuerza máxima (N)	353.7	102.4	\pm	73.22
	Tensión máxima (MPa)	1.179	0.3412	\pm	0.2441

Tras analizar los datos obtenidos se puede decir que el material con S4 aguanta más que el S6 tanto en tracción como en lap-shear. La diferencia entre las fuerzas o tensiones que aguantan ambos adhesivos es significativa. Que el material con S4 aguante más que el de S6 puede explicarse mediante la tensión interna que presenta el adhesivo con S6. Al curarse, presenta una contracción mayor y, en consecuencia, una tensión interna residual mayor (la tensión interna es proporcional a la rigidez de la muestra y, como se ha visto de los resultados de tracción, la muestra S6 es más rígida, mayor Módulo de Young que la S4). Además, los resultados obtenidos en los diferentes ensayos cuadran y son coherentes entre ellos definiendo el adhesivo de S4 como el material que más fuerza o tensión resiste tanto en tracción como en lap-shear.

En las siguientes tablas se presentan tres adhesivos comerciales y dos adhesivos creados por el grupo de investigación del laboratorio con los que comparar los adhesivos diseñados. En ella se describen las características básicas del adhesivo como tiempos y temperaturas de curado además de propiedades características tales como temperatura de ensayo o temperatura de transición vítrea.

Tabla 10. Propiedades de los adhesivos Comerciales Hysol[®] EA 9361, DETAMATE[™] 2098 y SikaForce[®] 7888 L10. [44]

		Hysol[®] EA 9361	BETAMATE[™] 2098	SikaForce[®] 7888 L10
Resistencia al cizallamiento de las uniones	Normativa	ASTM D-1002	DIN EN 1465	DIN EN 1465
	Tiempo de curado	6 días	2 horas	48h/3h/24h
	Temperatura de curado [°C]	25	60	25/105/25

solapadas simples	Tensión máxima [MPa]	24.1	23.0	20.0
	Adherentes/ Normativa	2024-T3/ ASTM D-3933	CRS 1403/ DIN EN 1465	AlCuMg ₂ / DIN EN 1465
	Espesor [mm]	0.2	0.2	1
Propiedades características	Temperatura ensayo [°C]	25	25	25
	Modulo elástico [MPa]	723	1100	1500
	Tg [°C]	50	45	40

Tabla 11. Propiedades de adhesivos diseñados por el grupo de investigación anteriores; tiol-acrilato 0.2 y tiol acrilato 0.5. [44]

		Ratio tiol/acrilato 0.2	Ratio tiol/acrilato 0.5
Resistencia al cizallamiento de las uniones solapadas simples	Normativa	UNE-EN ISO 1465:2009	UNE-EN ISO 1465:2009
	Tiempo de curado	1:30h/3h	2h/3h
	Temperatura de curado [°C]	40/80	40/80
	Tensión máxima [MPa]	13.4	9.0
	Adherentes/ Normativa	Aluminio 6061 / UNE-EN ISO 13887:2004	Aluminio 6061 / UNE-EN ISO 13887:2004
Propiedades características	Espesor [mm]	2	2
	Temperatura ensayo [°C]	25	25
	Modulo elástico [MPa]	2332.0	519.6
	Tg [°C]	59.6	46.7

Tabla 12. Propiedades de los adhesivos diseñados DGEBA_S4_1-MI y DGEBA_S6_1-MI.

		DGEBA_S4_1-MI	DGEBA_S6_1-MI
Resistencia al cizallamiento de las uniones solapadas simples	Normativa	UNE-EN ISO 1465:2009	UNE-EN ISO 1465:2009
	Tiempo de curado	4h/1h	4h
	Temperatura de curado [°C]	80/120	120
	Tensión máxima [MPa]	12.5	9.3
	Adherentes/ Normativa	Aluminio / UNE-EN ISO 13887:2004	Aluminio / UNE-EN ISO 13887:2004
Propiedades características	Espesor [mm]	2	2
	Temperatura ensayo [°C]	25	25
	Modulo elástico [MPa]	21.3	19.6
	Tg [°C]	58.9	69.7

Comparando los adhesivos comerciales con los obtenidos se puede observar que los adhesivos obtenidos en el presente proyecto se aproximan mucho a las propiedades mecánicas, térmicas y de adherencia de los adhesivos comerciales además de presentar la capacidad de ser reciclados o re-utilizados. En cuanto a las resistencias de cizallamiento de las uniones solapadas simples de los adhesivos con S4 y S6 son muy cercanas a la de los adhesivos comerciales escogidos, teniendo en cuenta que el tiempo de desarrollo y mejora ha sido relativamente corto. Por otro lado, el módulo de Young o elástico obtenido presenta diferencias significativas con los característicos de los adhesivos comerciales. En el caso de los adhesivos diseñados en este proyecto, tienen un módulo de Young pequeño, el cual nos indica, como bien se ha comentado anteriormente, que el material presenta una menor rigidez, siendo menos viscoso, presentando mayor fluencia y por tanto una mayor deformación. Esta es una de las características a mejorar de los presentes materiales ya que en un material adhesivo no interesa la presencia de deformaciones altas y por tanto es requerido un material con mayor viscosidad y rígido. Por lo que se refiere a la T_g , la temperatura de transición vítrea de los adhesivos obtenidos es muy similar a la de los adhesivos comerciales.

En cuanto a los adhesivos ya creados por el grupo de investigación del laboratorio, los adhesivos creados en el presente proyecto son algo mejores, resistiendo tensiones máximas mayores y además siendo estos adhesivos reversibles, pero por otro lado, los adhesivos ya creados por el laboratorio tienen un módulo de Young mayor, presentando menor deformación.

5.6 Potencialidad de los materiales

Tal y como se describe en el punto 4.7 se ha realizado una caracterización cualitativa del vitrímero y se ha podido demostrar de manera visual su carácter vitrimérico y de memoria de forma (ver Figura 46).

Se elabora una muestra de adhesivo DEGBA_S4_5%1-MI con su curado correspondiente y se obtiene un film rectangular. La muestra inicial (Ia) fue programada a 80 °C, temperatura entre la T_g y la T_v del material, hasta alcanzar una forma temporal retorcida (Ib) y enfriarla rápidamente hasta temperatura ambiente. Posteriormente se somete de nuevo la muestra a una $T \geq 80$ °C y esta recupera su forma inicial como consecuencia de su efecto de memoria de forma basado en la elasticidad (Ic prácticamente idéntica a Ia).

Si la misma muestra (Ia), se somete a un recalentamiento a una temperatura por encima de la T_v , de 180 °C durante 60 minutos, la muestra inicial puede deformarse permanentemente hasta alcanzar una nueva forma permanente (IIa) como consecuencia de la plasticidad del vitrímero.

Esta nueva forma permanente (IIa) puede ser programada en otra forma temporal (IIb) al someterla de nuevo a 80 °C y se puede recuperar al calentar a una temperatura $T \geq 80$ °C (IIc prácticamente idéntica a IIa).

En la Figura 46 se muestra también una tercera forma plástica (IIIa) obtenida con el mismo proceso de recalentado, que además muestra una tercera forma temporal (IIIb) después de someterla bajo la T_{prog} .

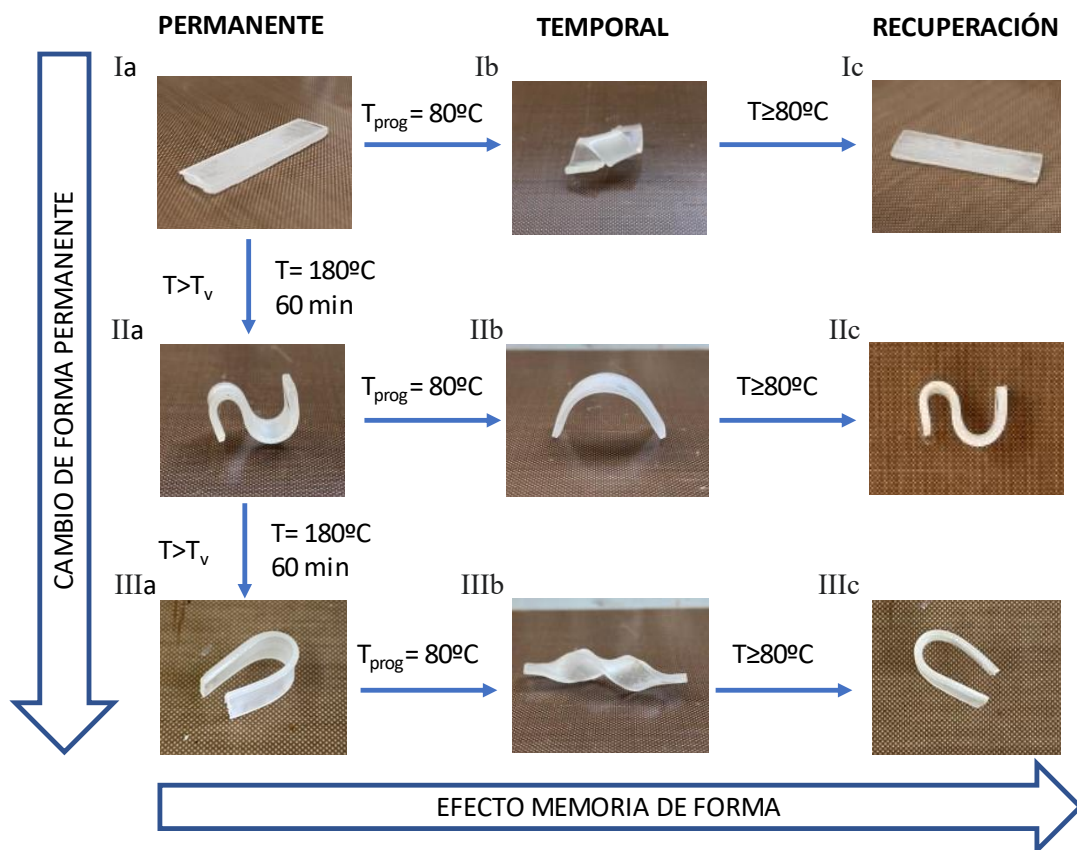


Figura 46. Demostración visual cualitativa del comportamiento de la memoria de forma y del cambio de forma permanente para el vitrímero obtenido.

El recalentamiento se ha realizado a 180 °C asegurando así una temperatura superior a la T_v del material y por tanto que dé lugar a la reacción de transesterificación.

Estos ciclos pueden repetirse muchas veces gracias a la buena estabilidad térmica de estos materiales en este rango de temperatura y sus características elásticas/plásticas.

Una de las últimas pruebas realizadas con los adhesivos obtenidos fue el self-welding o el auto-soldado, otra de las potenciales propiedades funcionales de los vitrímeros. En este ensayo el objetivo es adherir firmemente dos films del adhesivo entre ellos. Para poder realizar este proceso se han sometido dos films de cada material bajo condiciones de temperatura de 180 °C durante 1h, asegurando así que tiene lugar la transesterificación. Una vez pasado este tiempo se colocó uno de los films encima del otro solapando un extremo de estos y poniendo encima un peso definido (824.47 g). Se mantuvo a 180 °C durante 1 hora más y finalmente se obtuvo el resultado de ambos materiales (ver Figura 47 y Figura 48). Estos materiales firmemente unidos no pudieron ser separados pese a aplicar grandes fuerzas entre sus extremos.



Figura 47. Self-welding DGEBA_S4_5%1-MI.



Figura 48. Self-welding DGEBA_S6_5%1-MI.

Así pues, basándonos en esta prueba cualitativa de self-welding y por el resultado obtenido deducimos que son materiales con un potencial elevado para aplicaciones de self-welding.

Por falta de tiempo no se ha realizado más pruebas y ensayos, pero a primera vista parece un camino potencial de investigación con el que aportar valores y datos significativos para obtener un estudio cuantitativo de ambos materiales adhesivos creados.

6 Conclusiones

En el presente proyecto se ha podido diseñar dos adhesivos funcionales a partir de un polímero termoestable con redes de enlaces covalentes adaptables y por tanto con propiedades vitriméricas. Las propiedades químicas y mecánicas del material obtenido permiten que pueda usarse como adhesivo reversible mediante un control de temperatura sin la destrucción de los sustratos.

De este modo, se ha definido el catalizador que cumple con los requisitos específicos mencionados al inicio del proyecto, con el que se ha determinado un proceso de curado simple. Es decir, los materiales presentan un curado a temperatura baja y durante poco tiempo, que garantiza la estabilidad de los materiales a adherir. Además, las temperaturas de transición vítrea obtenidas son superiores a la temperatura ambiente (con lo que el adhesivo es rígido y elástico a temperatura de uso) y no se producen reacciones secundarias, obteniéndose los materiales mediante reacciones rápidas y controladas.

Los resultados obtenidos del adhesivo y de la unión adhesiva son significativamente buenos. Se ha determinado un material que tiene unas temperaturas de degradación térmica muy altas, con propiedades mecánicas comparables a los adhesivos de uso común, que no fluye a temperatura ambiente, que puede ser reconformado a temperaturas por encima de la temperatura vitrimérica definida en cada uno y la adhesión muestra una fuerza máxima soportada muy buena. Además, las temperaturas vitriméricas obtenidas son moderadas, siendo en ambos casos inferior a 135°C. Se ha demostrado el potencial de las uniones para poder ser re-adheridos, aunque la técnica utilizada requiere ser perfeccionada para obtener resultados algo mejores.

Así pues, gracias a las propiedades térmicas, mecánicas y termo-mecánicas determinadas se demuestra que las propiedades de los adhesivos creados en el presente proyecto tienen un orden de magnitud asimilable a la de los adhesivos comerciales escogidos y los creados por el grupo de investigación del laboratorio previos a este proyecto. Aun y así, es necesaria la mejora de dichos adhesivos en cuando a su módulo de Young, el cual presenta diferencias significativas con el resto no siendo una característica beneficiosa. Esta mejora se podría enfocar en reducir la deformación del material adhesivo, aumentando la viscosidad.

Por último, los materiales obtenidos tienen una potencialidad elevada para el self-welding y la memoria de forma, características que pueden ser explotadas para diferentes aplicaciones funcionales.

7 Normas y referencias

7.1 Bibliografía

- [1] T. Liu, B. Zhao, and J. Zhang, "Recent development of repairable, malleable and recyclable thermosetting polymers through dynamic transesterification," *Polymer* 2020, 194, 122392..
- [2] H. Millet, P. Vangheluwe, C. Block, A. Sevenster, L. Garcia, and R. Antonopoulos, "The Nature of Plastics and Their Societal Usage," *Plastics and the Environment* 2018, 1–20.
- [3] M. E. Grigore, "Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers," *Recycling* 2017, 2 (4), 24.
- [4] H. Kargarzadeh *et al.*, "Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites," *Prog. Polym. Sci.* 2018, 87, 197–227.
- [5] P. K. Mallick, *Thermoplastics and thermoplastic–matrix composites for lightweight automotive structures. Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, 2nd Edition. Woodhead Publishing in Materials, 2021.
- [6] C. v. Katsiropoulos, A. Loukopoulos, and S. G. Pantelakis, "Comparative Environmental and Cost Analysis of Alternative Production Scenarios Associated with a Helicopter's Canopy," *Aerospace* 2019, 6 (1), 3.
- [7] K. Bruton, R. Hazael, R. Critchley, and S. Bloodworth-Race, "Lignocellulosic Natural Fibers in Polymer Composite Materials: Benefits, Challenges and Applications. Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers. ," *Elsevier*, 2020.
- [8] Q. Guo, "Thermosets: Structure, Properties and Applications (2nd Edition)," *Elsevier*, 2017.
- [9] L. Imbernon and S. Norvez, "From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle," *Eur Polym J*, vol. 82, pp. 347–376, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2016.03.016.
- [10] Stuart J. Rowan, Stuart J. Cantrill, Graham R. L. Cousins, Jeremy K. M. Sanders, and J. Fraser Stoddart, "Dynamic Covalent Chemistry," vol. 41, pp. 898–952, 2002.
- [11] A. Khan, N. Ahmed, and M. Rabnawaz, "Covalent Adaptable Network and Self-Healing Materials: Current Trends and Future Prospects in Sustainability," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 2027, 2020.
- [12] Rudy J. Wojtecki, Michael A. Meador, and Stuart J. Rowan, "Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers," *Nat Mater*, vol. 10, pp. 14–27, 2011.
- [13] Christopher J. Kloxin and Christopher N. Bowman, "Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7161, 2013.
- [14] Shuliang Wang *et al.*, "Strong, detachable, and self-healing dynamic crosslinked hot melt polyurethane adhesive," *Mater Chem Front*, vol. 3, no. 1833, 2019.
- [15] Johan M. Winne, Ludwik Leibler, and Filip E. Du Prez, "Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective," *Polym Chem*, vol. 10, pp. 6091–6108, 2019.
- [16] Yihe Zhang *et al.*, "Recent advances in recyclable thermosets and thermoset composites based on covalent adaptable networks," *Materials Science & Technology*, vol. 92, 2021.

- [17] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, "Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks," *Science (1979)*, vol. 334, pp. 965–968, 2011.
- [18] Wim Denissen, Martijn Drosbeke, Renaud Nicolaÿ, Ludwik Leibler, Johan M. Winne, and Filip E. Du Prez, "Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers," *Nature Communications*, vol. 8, 2019.
- [19] Wim Denissen, Johan M. Winne, and Filip E. Du Prez, "Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity," *Chem Sci*, vol. 7, pp. 30–38, 2016.
- [20] B. Krishnakumar, R. V. S. P. Sanka, W. H. Binder, v. Parthasarthy, S. Rana, and N. Karak, "Sugarcane Bagasse-Derived Activated Carbon- (AC-) EpoxyVitrimer Biocomposite: Thermomechanical and Self-Healing Performance," *Polymer Science*, vol. 385, no. 123820, 2020.
- [21] Francesco Gamardella, "Advanced thermosets based on thiol-isocyanate chemistry," Universitat Rovira i Virgili, 2021.
- [22] David J. Fortman, Jacob P. Brutman, Guilhem X. De Hoe, Rachel L. Snyder, William R. Dichtel, and Marc A. Hillmyer, "Approaches to Sustainable and Continually Recyclable Cross-Linked Polymers," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, 2018.
- [23] Alexandra Gablier, Mohand O. Saed, and Eugene M. Terentjev, "Rates of transesterification in epoxy–thiol vitrimers," *Soft Matter*, vol. 16, no. 5195, 2020.
- [24] Departamento Técnico de Locitite, "Tecnología de la Adhesión," *España Madrid*. <https://es.scribd.com/document/14494450/tecnad> (accessed Aug. 18, 2022).
- [25] "Los Polímeros en los Adhesivos." <https://todoenpolimeros.com/2020/09/10/los-polimeros-en-los-adhesivos/> (accessed Aug. 18, 2022).
- [26] "Química Aplicada - Adhesivos." <http://www.frlp.utn.edu.ar/materias/qaplicada/Adhesivos.html> (accessed Aug. 18, 2022).
- [27] "Uniones de carrocería." <https://es.slideshare.net/JoseCrisolMartinez/ud8-ef> (accessed Aug. 25, 2022).
- [28] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci Adv*, vol. 3, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.1126/SCIADV.1700782/SUPPL_FILE/1700782_SM.PDF.
- [29] Laxmisha M. Sridhar, Murielle O. Oster, Donald E. Herr, Jonathan B. D. Gregg, James A. Wilson, and Andrew T. Slark, "Re-usable thermally reversible crosslinked adhesives from robust polyester and poly(ester urethane) Diels–Alder networks," *Green Chemistry*, vol. 22, no. 8669, 2020.
- [30] Progyateg Chakma and Prof. Dominik Konkolewicz, "Dynamic Covalent Bonds in Polymeric Materials," *Angewandte Chemie*, vol. 58, no. 29, 2019.
- [31] Georg M. Scheutz, Jacob J. Lessard, Michael B. Sims, and Brent S. Sumerlin, "Adaptable Crosslinks in Polymeric Materials: Resolving the Intersection of Thermoplastics and Thermosets," *American Chemical Society*, vol. 141, no. 41, 2019.
- [32] Zenghui Yang, Qihua Wang, and Tingmei Wang, "Dual-Triggered and Thermally Reconfigurable Shape Memory Graphene-Vitrimer Composites," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, 2016.
- [33] Yuan Gao, Weifeng Liu, and Shiping Zhu, "Reversible Shape Memory Polymer from Semicrystalline Poly(ethylene-co-vinyl acetate) with Dynamic Covalent Polymer Networks," *Macromolecules*, vol. 51, no. 21, 2018.

- [34] Zhiqiang Pei, Yang Yang, Qiaomei Chen, Yen Wei, and Yan Ji, "Regional Shape Control of Strategically Assembled Multishape Memory Vitrimers," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 156–160, 2015.
- [35] Zhiyan Ma, Yan Wang, Jing Zhu, Junrong Yu, and Zuming Hu, "Bio-based epoxy vitrimers: Reprocessibility, controllable shape memory, and degradability," *Polymer Chemistry*, vol. 55, no. 10, pp. 1790–1799, 2017.
- [36] Andreas Brändle and Anzar Khan, "Thiol–epoxy 'click' polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers," *Polym Chem*, no. 12, 2012.
- [37] Mikihiro Hayashi and Akira Katayama, "Preparation of Colorless, Highly Transparent, Epoxy-Based Vitrimers by the Thiol-Epoxy Click Reaction and Evaluation of Their Shape-Memory Properties," *ACS Appl Polym Mater*, vol. 2, 2020.
- [38] Sandip Das *et al.*, "Thermo-resettable cross-linked polymers for reusable/removable adhesives," *Polym Chem*, 2018.
- [39] Acerina Trejo-Machin, Laura Puchot, and Pierre Verge, "A cardanol-based polybenzoxazine vitrimer: recycling, reshaping and reversible adhesion," *Polym Chem*, vol. 11, 2020.
- [40] Dailyn Guzman Meneses, "Nuevos procesos de curado click con tioles y su aplicación a la preparación de materiales basados en eugenol," Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2017.
- [41] Adrià Roig, Xavier Ramis, Silvia De la Flor, and Àngels Serra, "Sequential photo-thermal curing of (meth)acrylate-epoxy thiol formulations," *Polymer (Guildf)*, 2021.
- [42] David Manuel Santiago Abaira, "Experimental characterization of shape-memory polymers: influence of processing methods and chemical structure," Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2016.
- [43] Asociación Española de Normalización y Certificación AENOR, "UNE-EN 13887," 2004.
- [44] Francesc Bustamante Garriga, "Caracterització d'unions adhesives obtingudes mitjançant tècniques de curat dual per aplicacions estructurals a baixa temperatura," Treball de Fi de Màster, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2019.

ADHESIVOS FUNCIONALES BASADOS EN MATERIALES VITRIMÉRICOS

Trabajo de Final de Máster
dirigido por la Dra. Silvia De la Flor López y el Dr. David
Santiago

Máster en Ingeniería Industrial

DOCUMENTO BÁSICO 3: ANEJOS



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona
2022

DOCUMENTO BÁSICO 3: ANEJOS

8 Anejos

8.1 Fichas técnicas adhesivos

Se adjuntan las fichas de caracterización de los adhesivos comerciales y los adhesivos anteriores diseñados por el laboratorio con los que se ha comparado los materiales adhesivos obtenidos en este proyecto.

Ficha técnica Hysol® EA 9361



Hysol® EA 9361

Epoxy Paste Adhesive

Henkel Corporation
Aerospace Group
2850 Willow Pass Road
P.O. Box 312
Bay Point, CA 94565 USA
925.458.8000
Fax: 925.458.8030
www.aerospace.henkel.com

Description

Hysol EA 9361 is a high elongation two-component paste adhesive that cures at room temperature. Hysol EA 9361 has a good combination of high shear, peel strength, and flexibility. This product is suitable for general purpose bonding as well as applications that require high elongation, such as sealing and cryogenic applications.

Features

High Elongation
Bonds Many Substrates
Long Pot Life
Excellent Low Temperature Properties

Uncured Adhesive Properties

	Part A	Part B	Mixed
Color	White	Black	Gray
Viscosity @ 77°F	1,300 Poise	700 Poise	1,000 Poise
Brookfield, HBT	Spdl 5 @ 20 rpm	Spdl 5 @ 20 rpm	Spdl 5 @ 20 rpm
Viscosity @ 25°C	130 Pa·S	70 Pa·S	100 Pa·S
Brookfield, HBT	Spdl 5 @ 2.1 rad/s	Spdl 5 @ 2.1 rad/s	Spdl 5 @ 2.1 rad/s
Density (g/ml)	1.33	1.26	1.28
Shelf life			
@ <77°F/25°C	1 year	1 year	
@ <90°F/32°C	1 year	1 year	

This material will normally be shipped at ambient conditions, which will not alter our standard warranty, provided that the material is placed into its intended storage upon receipt. Premium shipment is available upon request.

Handling

Mixing - This product requires mixing two components together just prior to application to the parts to be

Note: Volume measurement is not recommended for structural applications unless special precautions are taken to assure proper ratios.

bonded. Complete mixing is necessary. The temperature of the separate components prior to mixing is not critical, but should be close to room temperature (77°F/25°C).

Mix Ratio	Part A	Part B
By Weight	100	140

Pot Life (450 g mass) 120 minutes @ 77°F/25°C
Method - ASTM D2471 in water bath.

Application

Mixing - Combine Part A and Part B in the correct ratio and mix thoroughly. **THIS IS IMPORTANT!** Heat buildup during or after mixing is normal. Do not mix quantities greater than 450 grams as dangerous heat buildup can occur causing uncontrolled decomposition of the mixed adhesive. **TOXIC FUMES CAN OCCUR, RESULTING IN PERSONAL INJURY.** Mixing smaller quantities will minimize the heat buildup.

Applying - Bonding surfaces should be clean, dry and properly prepared. For optimum surface preparation consult the Hysol Surface Preparation Guide. The bonded parts should be held in contact until the adhesive is set. Handling strength for this adhesive will occur in 24 hours @ 77°F/25°C, after which the support tooling or pressure used during cure may be removed. Since full bond strength has not yet been attained, load application should be small at this time.

Curing - This adhesive may be cured for 5 to 7 days @ 77°F/25°C to achieve normal performance. Accelerated cures up to 200°F/93°C (for small masses only) may be used as an alternative. For example, 1 hour @ 180°F/82°C will give complete cure.

Cleanup - It is important to remove excess adhesive from the work area and application equipment before it hardens. Denatured alcohol and many common industrial solvents are suitable for removing uncured adhesive. Consult your supplier's information pertaining to the safe and proper use of solvents.

Bond Strength Performance

Tensile Lap Shear Strength

Tensile lap shear strength tested per ASTM D1002 after curing for 5 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 bare phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

Test Temperature, °F/°C	Typical Results	
	psi	MPa
-320/-196	4,000	27.6
-67/-55	4,000	27.6
77/25	3,500	24.1
160/71	850	5.9

Peel Strength

T-Peel strength tested per ASTM D1876 after curing for 5 days @ 77°F/25°C. Adherends are 2024-T3 bare phosphoric acid anodized per ASTM D3933.

Test Temperature, °F/°C	Typical Results	
	Lb/in	N/25 mm
-67/-55	10.0	44
77/25	25.0	111

Service Temperature

Service temperature is defined as that temperature at which this adhesive still retains 1000 psi/6.9 MPa using test method ASTM D1002 and is approximately 140°F/60°C.

Bulk Resin Properties

Tensile Properties - tested using 0.125 inch/3.18 mm castings per ASTM D638.

Elongation at Break, @ -67°F/-55°C	>7%
Elongation at Break, @ 77°F/25°C	40%
Shore D Hardness @ 77°F/25°C	70
Tensile Modulus @ 77°F/25°C	105 ksi/723 MPa

Handling Precautions

Do not handle or use until the Material Safety Data Sheet has been read and understood.
For industrial use only.

General:

As with most epoxy based systems, use this product with adequate ventilation. Do not get in eyes or on skin. Avoid breathing the vapors. Wash thoroughly with soap and water after handling. Empty containers retain product residue and vapors, so obey all precautions when handling empty containers.

PART A

CAUTION! This material may cause eye and skin irritation or allergic dermatitis. It contains epoxy resins.

PART B

WARNING! This material causes eye and skin irritation or allergic dermatitis. It contains amines.

Ficha técnica BETAMATE™ 2098



Ficha de datos de seguridad

Dow Chemical Ibérica S.L.

Ficha de Seguridad conforme a Reglamento (UE) N°453/2010

Nombre del producto: BETAMATE(TM) 2098 B

Fecha de revisión:

2014/01/10

Fecha de Impresión: 24 Mar
2014

Dow Chemical Ibérica S.L. le ruega que lea atentamente esta ficha de seguridad (FDS) y espera que entienda todo su contenido ya que contiene información importante. Recomendamos que siga las precauciones indicadas en este documento, salvo que se produzcan condiciones de uso que precisen otros métodos o acciones.

PARTE 1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O EL PREPARADO Y DE LA SOCIEDAD O EMPRESA

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto

BETAMATE™ 2098 B

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados

Un adhesivo - Para uso en aplicaciones del automóvil.

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

IDENTIFICACIÓN DE LA COMPAÑÍA.

Dow Chemical Ibérica S.L.

C/ Ribera del Loira, 4-6, 4ª (Edificio Iris)

28042 Madrid

Spain

Número de información para el cliente:

(091) 740 77 00

SDSQuestion@dow.com

1.4 NÚMERO TELEFÓNICO DE EMERGENCIA

Contacto de Emergencia 24 horas:

0034 9775 43620

Contacto Local para Emergencias:

00 34 977 54 36 20

PARTE 2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

C	R34	Provoca quemaduras.
Xn	R21/22	Nocivo en contacto con la piel y por ingestión.
N	R51/53	Tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con las Directivas CE

Símbolo de peligro:

- C - Corrosivo
N - Peligroso para el medio ambiente

Riesgos especiales:

R34 - Provoca quemaduras.

R21/22 - Nocivo en contacto con la piel y por ingestión.

R51/53 - Tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

Avisos de seguridad:

S26 - En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

S36/37/39 - Úsese indumentaria y guantes adecuados y protección para los ojos/la cara.

S45 - En caso de accidente o malestar, acuda inmediatamente al médico (si es posible, muéstrele la etiqueta).

S61 - Evítese su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad.

Contiene: Trimetilolpropano poli(oxipropileno)triamina
Poli(oxipropileno) diamina

Contiene: 2-piperazin-1-iletamina Puede provocar una reacción alérgica.

2.3 Otros peligros

No hay información disponible.

PARTE 3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.2 Mezcla

Este producto es una mezcla.

No. CAS / No. CE / Índice	REACH No.	Cantidad	Componente	Clasificación REGLAMENTO (CE) No 1272/2008
No. CAS 39423-51-3 No. CE 500-105-6	—	> 25,0 - < 35,0 %	Trimetilolpropano poli(oxipropileno)triamina	Acute Tox., 4, H302 Acute Tox., 4, H312 Eye cor/irr, 1, H318 Aquatic Chronic, 2, H411
No. CAS 9046-10-0 No. CE Polímero	—	> 15,0 - < 25,0 %	Poli(oxipropileno) diamina	Acute Tox., 4, H302 Skin cor/irr, 1, H314 Aquatic Chronic, 3, H412
No. CAS 90-72-2 No. CE 202-013-9 Índice 603-069-00-0	—	> 5,0 - < 15,0 %	2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	Acute Tox., 4, H302 Eye cor/irr, 2, H319 Skin cor/irr, 2, H315 Aquatic Chronic, 3, H412
No. CAS 4246-51-9 No. CE 224-207-2	—	> 5,0 - < 10,0 %	1-Propanamina, 3,3'-(oxibis(2,1-etanedioxi))bis-	Skin cor/irr, 1, H314 Aquatic Chronic, 3, H412

No. CAS 71074-89-0 No. CE 275-162-0	—	> 1,0 - < 5,0 %	Bis[(dimetilamino)metil]fenol	Skin cor/irr, 1, H314
No. CAS 9002-98-6 No. CE Polímero	—	> 0,1 - < 2,5 %	Polietilenimina	Acute Tox., 4, H302 Aquatic Chronic, 2, H411
No. CAS 140-31-8 No. CE 205-411-0 Índice 612-105-00-4	—	> 0,1 - < 1,0 %	2-piperazin-1-iletilamina	Acute Tox., 3, H311 Acute Tox., 4, H302 Skin cor/irr, 1B, H314 Skin Sens., 1, H317 Aquatic Chronic, 3, H412

No. CAS / No. CE / Índice	Cantidad	Componente	Clasificación 67/548/CEE
No. CAS 39423-51-3 No. CE 500-105-6	> 25,0 - < 35,0 %	Trimetilopropano poli(oxipropileno)triamina	Xn: R21/22; Xi: R41; N: R51/53
No. CAS 9046-10-0 No. CE Polímero	> 15,0 - < 25,0 %	Poli(oxipropileno) diamina	C: R34; Xn: R22; R52/53
No. CAS 90-72-2 No. CE 202-013-9 Índice 603-069-00-0	> 5,0 - < 15,0 %	2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	Xn: R22; Xi: R36/38; R52/53
No. CAS 4246-51-9 No. CE 224-207-2	> 5,0 - < 10,0 %	1-Propanamina, 3,3'-(oxibis(2,1-etanediloxi))bis-	C: R34; R52/53
No. CAS 71074-89-0 No. CE 275-162-0	> 1,0 - < 5,0 %	Bis[(dimetilamino)metil]fenol	C: R34
No. CAS 9002-98-6 No. CE Polímero	> 0,1 - < 2,5 %	Polietilenimina	Xn: R22; N: R51/53
No. CAS 140-31-8 No. CE 205-411-0 Índice 612-105-00-4	> 0,1 - < 1,0 %	2-piperazin-1-iletilamina	Xn: R21/22; C: R34; R43; R52/53

Para el texto íntegro de las Indicaciones de peligro mencionadas en esta sección, ver la Sección 16. Ver la Sección 16 para el texto completo de las frases R.

PARTE 4. PRIMEROS AUXILIOS

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales: Los socorristas deberían prestar atención a su propia protección y usar las protecciones individuales recomendadas (guantes resistentes a productos químicos, protección contra las salpicaduras). Consulte la Sección 8 para equipamiento específico de protección personal en caso de que existiera una posibilidad de exposición.

Inhalación: Trasladar a la persona al aire libre. Si no respira, suministre respiración artificial. Si se aplica la respiración boca-boca use protección tipo socorrista (mascarilla de bolsillo, etc.). Si respira con dificultad, administrar oxígeno por personal cualificado. Avisar a un médico o trasladar a un Centro Hospitalario. Trasladar al afectado al aire libre. Si se producen efectos, consultar a un médico.

Contacto con la piel: Es imperativo, lavarse inmediata y minuciosamente con agua durante al menos 30 minutos mientras se retira la ropa contaminada. Es esencial que se realice una consulta médica con premura. Lavar la vestimenta antes de ser reutilizada. Eliminar adecuadamente los elementos de cuero tales como zapatos, cinturones y correas de reloj. Una ducha de seguridad y emergencia adecuada deberá estar disponible inmediatamente.

Contacto con los Ojos: Lavar inmediata y continuamente con agua corriente durante 30 minutos como mínimo. Quitar los lentes de contacto después de los primeros 5 minutos y continuar lavando. Conseguir atención médica inmediata, preferiblemente de un oftalmólogo. Un lava-ojo de emergencia adecuado deberá estar disponible inmediatamente.

Ingestión: No provocar el vómito. Dar a beber un vaso (8 onzas o 240 ml) de agua o leche, de ser posible, y trasladar a un centro médico. No administrar nada por vía oral si la persona no está totalmente consciente.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Además de la información detallada en los apartados Descripción de los primeros auxilios (anteriormente) e Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente (a continuación), todos los síntomas y efectos adicionales que se consideren importantes figuran en la Sección 11: Información toxicológica.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

Las quemaduras químicas en los ojos pueden requerir una irrigación prolongada. Consultar inmediatamente a un médico, preferentemente a un oftalmólogo. Debido a sus propiedades irritantes, la ingestión puede producir quemaduras/ulceración de boca, estómago y tracto gastrointestinal inferior con la consiguiente gravedad. La aspiración de vómitos puede dañar los pulmones. Si se efectúa un lavado de estómago, se recomienda un control endotraqueal/esofágico. Puede causar síntomas similares al asma (vías respiratorias sensibles). Los broncodilatadores, expectorantes, antitusígenos y corticosteroides pueden servir de alivio. Los síntomas respiratorios, incluido el edema pulmonar, pueden aparecer tardíamente. Las personas que hayan estado sometidas a una exposición significativa se someterán a observación durante 24-48 horas para detectar signos de disfunción respiratoria. Mantener un grado adecuado de ventilación y oxigenación del paciente. Si hay quemaduras, trátelas como quemaduras térmicas, después de descontaminarlas. No hay antídoto específico. El tratamiento de la exposición se dirigirá al control de los síntomas y a las condiciones clínicas del paciente.

Una exposición excesiva puede agravar el asma y otros desórdenes respiratorios preexistentes (ej. enfisema, bronquitis, síndrome de disfunción de vías respiratorias sensibles).

PARTE 5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

5.1 Medios de Extinción

Niebla o agua pulverizada/atomizada. Extintores de polvo químico. Extintores de anhídrido carbónico. Espuma. El uso de las espumas resistentes al alcohol (tipo ATC) es preferible. Se pueden utilizar las espumas de usos generales sintéticas (incluyendo AFFF) o espumas proteicas comunes, pero serán mucho menos eficaces.

Medios de extinción a evitar: No utilizar agua a chorro directamente. Puede extender el fuego.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Productos de combustión peligrosos: Durante un incendio, el humo puede contener el material original junto a productos de la combustión de composición variada que pueden ser tóxicos y/o irritantes. Los productos de la combustión pueden incluir, pero no exclusivamente: Óxidos de nitrógeno. Monóxido de carbono. Dióxido de carbono (CO₂).

Riesgos no usuales de Fuego y Explosión: Puede ocurrir una generación de vapor violenta o erupción por aplicación directa de chorro de agua a líquidos calientes.

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Procedimientos de lucha contra incendios: Mantener a las personas alejadas. Circunscribir el fuego e impedir el acceso innecesario. Utilizar agua pulverizada/atomizada para enfriar los recipientes expuestos al fuego y la zona afectada por el incendio, hasta que el fuego esté apagado y el peligro de re-ignición haya desaparecido. Combata el fuego desde un lugar protegido o desde una distancia segura. Considere el uso de mangueras o monitores con control remoto. Los líquidos que arden pueden apagarse por dilución con agua. No usar un chorro de agua. El fuego puede extenderse. Mueva el contenedor del área de incendio, sólo si esta maniobra no conlleva peligro alguno. Los líquidos que arden se pueden retirar barriéndolos con agua para proteger a las personas y minimizar el daño a la propiedad. Contener la expansión del agua de la extinción si es posible. Puede causar un daño medioambiental si no se contiene. Consulte las secciones de la SDS: "Medidas en caso de fugas accidentales" e "Información Ecológica".

Equipo de Protección Especial para Bomberos: Utilice un equipo de respiración autónomo de presión positiva y ropa protectora contra incendios (incluye un casco contra incendios, chaquetón, pantalones, botas y guantes). Evitar el contacto con el producto durante las operaciones de lucha contra incendios. Si es previsible que haya contacto, equiparse con traje de bombero totalmente resistente a los productos químicos y con equipo de respiración autónomo. Si no se dispone de equipo de bombero, equiparse con vestimenta totalmente resistente a los productos químicos y equipo de respiración autónomo y combatir el fuego desde un lugar remoto. Para la utilización de un equipo protector en la fase de limpieza posterior al incendio o sin incendio consulte las secciones correspondientes en esta Ficha de Datos de Seguridad (FDS).

PARTE 6. MEDIDAS EN CASO DE LIBERACIÓN ACCIDENTAL

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia: Evacuar el área. Las operaciones de limpieza deben ser realizadas solamente por personal entrenado y adecuadamente protegido. Mantenerse a contraviento del derrame. Ventilar el área de pérdida o derrame. Ver Sección 7, Manipulación, para medidas de precaución adicionales. Usar el equipo de seguridad apropiado. Para información adicional, ver la Sección 8, Controles de exposición/protección individual.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente: Evitar la entrada en suelo, zanjas, alcantarillas, cursos de agua y/o aguas subterráneas. Ver sección 12, Información ecológica.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza: Confinar el material derramado si es posible. Absorber con materiales tales como: Se recogerá en recipientes apropiados y debidamente etiquetados. Lecho para gatos. Arena. Serrín. Ver Sección 13, Consideraciones relativas a la eliminación, para información adicional.

PARTE 7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Manipulación

Manejo General: No permita el contacto con los ojos, piel ni la ropa. No lo ingiera. Evite el contacto prolongado con los ojos, piel y vestidos. Evite respirar el vapor. Lávese cuidadosamente después de manejarlo. Mantenga cerrado el contenedor. Usar con ventilación adecuada. Ver sección 8, Controles de exposición/protección individual.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Almacenamiento

Almacene de acuerdo con las buenas prácticas de fabricación.

Tiempo de validez: Use dentro de	Temperatura del almacenamiento:
12 Meses	> 5 - < 35 °C

7.3 Usos específicos finales

Ver la ficha de información técnica de este producto para más información.

PARTE 8. CONTROLES DE LA EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL

8.1 Parámetros de control

Límites de exposición

Aunque algunos componentes de este producto pueden tener límites de exposición, no es de esperar ninguna exposición en las condiciones normales de manejo debido al estado físico del producto.

8.2 Controles de la exposición

Protección Personal

Protección de ojos/cara: Utilice gafas tipo motociclista (goggles). Las gafas de protección química (tipo motociclista o "goggles") deberán cumplir la norma EN 166 o equivalente.

Protección Cutánea: Usar ropa protectora químicamente resistente a este material. La selección de equipo específico como mascarilla, guantes, delantal, botas o traje completo dependerá de la operación.

Protección de las manos: Usar guantes resistentes a productos químicos, clasificados según norma EN 374: Guantes con protección contra productos químicos y microorganismos. Ejemplos de materiales de barrera preferidos para guantes incluyen: Polietileno clorado. Polietileno. Alcohol Etil Vinílico laminado (EVAL) Caucho de estireno/butadieno Ejemplos de materiales barrera aceptables para guantes son Caucho de butilo Caucho natural ("látex") Neopreno. Caucho de nitrilo/butadieno ("nitrilo" o "NBR") Cloruro de Polivinilo ("PVC" ó vinilo) Vitón. Evitar los guantes fabricados de: Alcohol polivinílico ("PVA") Cuando pueda haber un contacto prolongado o frecuentemente repetido, se recomienda usar guantes con protección clase 6 (tiempo de cambio mayor de 480 minutos de acuerdo con EN 374). Cuando solo se espera que haya un contacto breve, se recomienda usar guantes con protección clase 3 o superior (tiempo de cambio mayor de 60 minutos de acuerdo con EN 374). NOTA: La selección de un tipo específico de guante para aplicaciones determinadas, con cierta duración, en el lugar de trabajo, debe tomar en cuenta factores relevantes del sitio (sin limitarse a ellos) como: Otros productos químicos que van a manejarse, requerimientos físicos (protección contra cortes/pinchazos, destreza, protección térmica), alergias potenciales al propio material con que están fabricados los guantes, así como las instrucciones/especificaciones dadas por el proveedor de los guantes.

Protección respiratoria: Usar protección respiratoria cuando existe una posibilidad de superar el límite de exposición requerida o recomendada. Usar un aparato de respiración homologado, si no existen límites de exposición requerida o recomendada. La selección de un aparato purificador del aire o un aparato suministrador de aire con presión positiva dependerá de la operación específica y de la concentración ambiental potencial del material. En caso de emergencia, utilice un equipo respiratorio autónomo homologado de presión positiva. Usar el respirador purificador de aire homologado por la CE siguiente: Cartucho para vapor orgánico, tipo A (punto ebullición > 65 °C).

Ingestión: Evitar la ingesta, incluso en muy pequeñas cantidades; no consumir ni almacenar alimentos o tabaco en el área de trabajo; lavarse las manos y cara antes de fumar o comer.

Medidas de Orden Técnico

Ventilación: Usar medidas de orden técnico para mantener las concentraciones atmosféricas por debajo de los límites de exposición. Si no existen valores límites de exposición aplicables o guías, usar solamente una ventilación adecuada. Puede ser necesaria la ventilación local en algunas operaciones.

PARTE 9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

Aspecto

Estado Físico	pasta
Color	blanco
Olor	amina
Umbral olfativo	No se disponen de datos de ensayo
pH:	No se disponen de datos de ensayo
Punto de fusión	No se disponen de datos de ensayo
Punto de congelación	No se disponen de datos de ensayo
Punto de ebullición (760 mmHg)	No se disponen de datos de ensayo.
Punto de Inflamación - Closed Cup	> 150 °C <i>ASTM D93</i>
Velocidad de Evaporación (Acetato de Butilo = 1)	No se disponen de datos de ensayo
Inflamabilidad (sólido, gas)	No es aplicable a los líquidos
Límites de Inflamabilidad en el Aire	Inferior: No se disponen de datos de ensayo Superior: No se disponen de datos de ensayo
Presión de vapor:	No se disponen de datos de ensayo
Densidad de vapor (aire=1):	No se disponen de datos de ensayo
Peso específico (H₂O = 1)	1,11 <i>calculado</i>
Solubilidad en el Agua (en peso)	No se disponen de datos de ensayo
Coefficiente de partición, n-octanol / agua - log Pow	No hay datos disponibles para este producto. Ver en la sección 12 los datos para los componentes.
Temp. de auto-ignición:	No se disponen de datos de ensayo
Temp. de descomposición	No se disponen de datos de ensayo
Viscosidad Dinámica	100.000 mPa.s @ 23 °C <i>calculado</i>
Viscosidad Cinemática	No se disponen de datos de ensayo
Propiedades explosivas	No se disponen de datos de ensayo
Propiedades comburentes	No se disponen de datos de ensayo

PARTE 10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

10.1 Reactividad

No se conocen reacciones peligrosas bajo condiciones de uso normales.

10.2 Estabilidad química

Estable en las condiciones de almacenamiento recomendadas. Ver Almacenaje, sección 7.

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

No ocurrirá polimerización.

10.4 Condiciones a Evitar: La exposición a temperaturas elevadas puede originar la descomposición del producto. La reacción con el dióxido de carbono puede formar un carbamato de amina. Dependiendo de la presión de vapor de la mezcla puede generarse humo. El producto absorbe dióxido de carbono del aire.

10.5 Materiales Incompatibles: Evite el contacto con los materiales oxidantes. Evitar el contacto con: Ácidos. Acrilatos. Alcoholes. Aldehídos. Hidrocarburos halogenados. Cetonas. Nitritos.

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Los productos de descomposición dependen de la temperatura, el suministro de aire y la presencia de otros materiales. Los productos de descomposición pueden incluir, sin limitarse a: Compuestos aromáticos. Amoníaco. Etilendiamina. Aminas volátiles. Hidrocarburos. Fenólicos.

PARTE 11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

Ingestión

La toxicidad por ingestión es baja. Su ingestión puede producir irritación gastrointestinal o úlcera. Su ingestión puede causar quemaduras en la boca y garganta.

No se ha determinado el DL50 por ingestión de una única dosis oral.

Riesgo de aspiración

Sobre la base de las propiedades físicas, no es probable el riesgo de aspiración.

Dérmico

Un contacto con la piel prolongado o extenso puede dar lugar a una absorción de cantidades potencialmente nocivas.

No se ha determinado el DL50 por vía cutánea.

Inhalación

A la temperatura ambiente, la exposición a los vapores es mínima debido a la baja volatilidad. Los vapores generados al calentar el material pueden causar irritación respiratoria y otros efectos. Una exposición excesiva puede producir una grave irritación en el tracto respiratorio superior (nariz y garganta) y en los pulmones. Una exposición excesiva puede causar lesiones en los pulmones. Los efectos pueden retrasarse. Este producto contiene cargas de minerales y/o inorgánicos. Debido al estado físico de estas cargas, no existe prácticamente la posibilidad de exposición por inhalación a estas cargas en el manejo de las mismas.

La CL50 no ha sido determinada.

Daño/irritación ocular.

Puede producir una fuerte irritación con lesión en la córnea, que podría dar lugar a un deterioro permanente de la vista, incluso la ceguera. Puede haber quemaduras químicas.

Corrosión/irritación dérmica

Un breve contacto puede producir quemaduras graves. Los síntomas pueden incluir dolor, enrojecimiento local grave y lesión tisular.

Sensibilización

Piel

Para el(los) componente(s) mayor(es): El contacto con la piel puede producir una reacción alérgica cutánea. Las personas que sufran reacción alérgica cutánea a este producto pueden tener una reacción alérgica cutánea a materiales similares. Material(es) similar(es) es/son: Trietilentetramina (TETA). Aminoetiletanolamina (AEEA). PIPERAZINA

Respiratorio

No se encontraron datos relevantes.

Dosis repetida de toxicidad

Contiene los componente(s) que han causado efectos en los órganos siguientes de los animales:
Riñón.

Toxicidad Crónica y Carcinogénesis

No se encontraron datos relevantes.

Toxicidad en el Desarrollo

No se encontraron datos relevantes.

Toxicidad Reproductiva

No se encontraron datos relevantes.

Toxicidad Genética

Contiene un componente(s) que dio resultados negativos en los estudios de toxicidad genética in vitro.

Componente Toxicológico - Trimetilolpropano poli(oxipropileno)triamina	
Absorción por la Piel	DL50, rata, macho y hembra > 1.000 mg/kg
Componente Toxicológico - Poli(oxipropileno) diamina	
Absorción por la Piel	DL50, conejo 2.090 mg/kg
Componente Toxicológico - 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	
Absorción por la Piel	No hubo mortalidad con esta concentración. DL50, rata > 1.000 mg/kg
Componente Toxicológico - 1-Propanamina, 3,3'-(oxibis(2,1-etanediloxi))bis-	
Absorción por la Piel	DL50, Rata, macho y hembra > 2.180 mg/kg

Componente Toxicológico - Aminoetilpiperazina	
Absorción por la Piel	DL50, conejo 866 mg/kg
Componente Toxicológico - Trimetilopropano poli(oxipropileno)triamina	
Ingestión	DL50, rata, machos y hembras 550 mg/kg
Componente Toxicológico - Poli(oxipropileno) diamina	
Ingestión	DL50, rata 480 mg/kg
Componente Toxicológico - 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol	
Ingestión	DL50, rata 2.169 mg/kg
Componente Toxicológico - 1-Propanamina, 3,3'-(oxibis(2,1-etanedioxi))bis-	
Ingestión	DL50, rata, macho 2.850 mg/kg
Ingestión	DL50, rata, hembra 3.160 mg/kg
Componente Toxicológico - Polietilenimina	
Ingestión	DL50, rata 1.350 mg/kg
Componente Toxicológico - Aminoetilpiperazina	
Ingestión	DL50, rata 2.140 mg/kg

Ficha técnica SikaForce® 7888 L10**SikaForce®-7888 L10**

Adhesivo altamente estructural de rápido curado para ensamblaje

Datos Técnicos:

Propiedades	Componente A (Resina) 7888 L10 A	Componente B (Endurecedor) 7888 B
Base química	Poliolés, con cargas	Derivados de isocianato, sin cargas
Mecanismo de reacción	Poliadición	
Contenido en sólidos	100 %	100 %
Color	Negro	Amarillento
Color de la mezcla	Negro	
Densidad (25 °C) (CQP 553-1)	1,66 g/cm ³ aprox.	1,18 g/cm ³ aprox.
Viscosidad (25 °C) (CQP 538-1)	18.000 mPas prox	18.000 mPas aprox.
Viscosidad de la mezcla (CQP 536-1)	65.000 mPas	
Relación de mezcla	en peso 100	70
	en volumen 100	100
Tixotropía	Buena	
Vida de la mezcla 25 °C ¹⁾ (CQP 536-1)	10 min. aprox	
Desarrollo de la resistencia y velocidad de curado	Aún no determinado	
Rango de temperatura de aplicación	15-35 °C	
Dureza Shore-D (DIN 53505/CQP 537-1) ²⁾	70 aprox.	
Resistencia a tracción (ISO 527/CQP 545-1) ²⁾⁴⁾	20 Mpa aprox.	
Alargamiento a rotura (ISO 527/CQP545-1) ²⁾⁴⁾	40% aprox.	
Resistencia a cortadura (DIN EN 1465 /CQP 546-1) ²⁾³⁾	20 Mpa aprox. (depende del sustrato)	
Temperatura de transición vítrea (CQP 509-1)	40 °C aprox	
Vida del producto (en envase original cerrado por debajo de 25 °C) ²⁾	6 meses	

¹⁾ Tiempo para incremento de viscosidad a 150.000 mPas en reómetro²⁾ Temperatura de ensayo: 23 °C, 50% humedad relativa; condiciones de curado: 48 hrs. RT + 3 hrs. 105 °C + 24 hrs. RT⁴⁾ Sustrato: AlCuMg₂ platinada; espesor de capa: 1 mm⁵⁾ Espesor de capa en el ensayo: 4 mm**Descripción**

SikaForce®-7888 L10 es un adhesivo base poliuretano bicomponente altamente estructural de montaje que cura por reacción química para convertirse en un polímero duradero. Los dos componentes se aplican mediante cartucho por medio de una pistola neumática y un mezclador estático, también mediante el adecuado equipo de mezclado y medida.

SikaForce®-7888 L10 se fabrica de acuerdo con el sistema de calidad ISO 9001/14001 y con un programa de Seguridad Responsable.

Ventajas

- Corta rotura de hilo.
- Buena tixotropía.
- Adecuado tiempo de trabajo a pesar de su rápido curado.
- Rápido desarrollo de la resistencia, curado a temperatura ambiente.

- Muy alta resistencia.
- Elevada elongación (buena resistencia al impacto).
- Resistencia a los esfuerzos dinámicos.
- Buena adhesión sobre una amplia variedad de sustratos.
- No conductor.
- Resistente al envejecimiento.
- Libre de solventes y PVC

Áreas de aplicación

SikaForce®-7888 L10 es adecuado para uniones estructurales que vayan a estar expuestas a esfuerzos dinámicos y donde la necesidad de un rápido desarrollo de la resistencia y curado sea un requisito esencial.

SikaForce®-7888 L10 es ideal para el pegado y ensamblado de piezas de elevado tamaño.

Apto para materiales como plásticos y metales, particularmente aluminio (incluido anodizado), acero (incluido fosfatados, cromados, y zincados) imprimaciones de metales y pinturas (sistema 2C), SMC y otros materiales GFR, madera y materiales cerámicos.

Téngase en cuenta las indicaciones del fabricante antes de usar sobre plásticos transparentes, que son susceptibles de sufrir rotura por tensión.

Mecanismo de curado

El curado del SikaForce®-7888 L10 tiene lugar por la reacción química entre los dos componentes.

El proceso de curado se acelera a medida que aumenta la temperatura y a la inversa, es decir, al disminuir la temperatura se prolonga el proceso de curado.

Resistencia química

SikaForce®-7888 L10 es resistente a la hidrólisis (excelente resistencia). Como la resistencia ante los agentes químicos depende enormemente del sustrato, de la concentración del agente químico, duración de la exposición y la temperatura es muy recomendable realizar ensayos previos.

Esto mismo es válido para la resistencia a la temperatura.

Si el adhesivo no está expuesto a sustancias químicas el adhesivo resiste permanentemente temperaturas por encima de los 100 °C, resistiendo picos de temperatura por encima de este valor durante breves espacios de tiempo.

En caso de que la junta vaya a estar expuesta a agentes químicos recomendamos realizar ensayos previos.

Método de aplicación

Preparación superficial

El área de pegado debe estar limpia, seca y libre de grasa, aceite y polvo. Si necesita asesoramiento sobre aplicaciones específicas pongase en contacto con el Departamento Técnico de Sika Industria.

Aplicación

Cartuchos de 2-C:

Pistola tanto manual como neumática.

Usar mezclador estático Sulzer Quadro 8,7z. Antes de la aplicación sobre el material es absolutamente necesario aplicar al menos un cordón de 30 cm. Para alcanzar la mejor calidad de la mezcla.

Hobbock: SikaForce®-7888 L10 puede ser aplicado directamente desde hobbocks mediante la utilización de un equipo de bombeo tanto neumático como hidráulico utilizando mezcladores tanto estáticos como dinámicos.

No aplicar a temperaturas inferiores a 15 °C ni superiores a 30 °C. La temperatura óptima de aplicación se sitúa entre los 15 y 30 °C.

Si necesita asesoramiento acerca del adecuado sistema de bombeo por favor póngase en contacto con el Departamento de Ingeniería de Sika Industria.

Limpieza

SikaForce®-7888 L10 no curado puede ser eliminado de las herramientas e instrumentos con Sika® Remove-208, isopropanol, acetona, etc. Una vez curado, los restos

sólo pueden eliminarse mecánicamente.

Las manos y piel expuesta al producto se deben limpiar con toallita Sika Hand® Cleaner o un limpiador industrial y agua. No utilizar solventes.

Condiciones de almacenamiento

La resina y el endurecedor son sensibles a la humedad. Por lo tanto tienen que ser almacenados en los envases bien cerrados. Después de su uso cerrar inmediatamente.

La resina debe ser almacenada entre 5 y 30 °C. Debe ser agitada antes de su uso.

El endurecedor debe almacenarse entre 15 y 30 °C.

Durante la aplicación ambos componentes pueden estar expuestos a temperaturas por debajo de 0 °C como máximo durante 3 días. No usar si está cristalizado o los componentes no se han mezclado homogéneamente.

Más información

Existe a su disposición:

– Hojas de Seguridad e higiene

Tipos de envase

Componente A (Resina)	Hobbock 25 kg
Componente B (Endurecedor)	Hobbock 20 kg
Cartucho 2C + mezclador estático Sulzer 8,7 z	600 ml (componente A+B)

Bases

Todos los datos técnicos dados en esta hoja técnica se basan en ensayos de laboratorio. Las medidas de los datos actuales pueden variar por circunstancias fuera de nuestro control.

Información sobre salud y seguridad

Para información y consejo sobre la manipulación, almacenaje y manejo de productos químicos usados debe remitirse a la actual Hoja de Seguridad del producto la cual contiene datos de seguridad físicos, ecológicos y toxicológicos.

Ficha técnica material Ratio tiol/acrilato 0.2**T02_15%BN[®]****Adhesiu termostable tiol-acrilat-epoxi****DESCRIPCIÓ**

El T02_15%BN[®] és un polímer termostable tiol-acrilat-epoxi, que té un rati tiol/acrilat de 0.2 i una composició del 15% de partícules de nitrur de bor BN. El procés de curat del T02_15%BN[®] és dual, permetent obtenir un sistema final molt rígid i resistent. El T02_15%BN[®] té el comportament d'un material fràgil, sense fluència plàstica aparent. Aquest producte és adient per qualsevol tipus d'unió adhesiva, així com d'aplicacions que requereixin tensions elevades i deformacions baixes.

CARACTERITZACIÓ DEL T02_15%BN[®]

	Component A (Iniciador) T02_15%BN[®] A	Component B T02_15%BN[®] B
Estat	Sòlid	Líquid viscos
Color	Blanc	Blanc
Color de la mescla	Blanc	
Procés de curat dual	1:30h a 40 °C (1era etapa) i 3h a 80 °C (2ona etapa)	
Energia absorbida [kJ/m ³]	292.89 ± 133.77	
Tensió màxima a ruptura [MPa]	25.4 ± 6.4	
Deformació màxima a ruptura [%]	1.83 ± 0.34	
Mòdul elàstic a flexió [MPa]	2226.0 ± 0.0	
Coefficient de Poisson	0.4	
Tg [°C]	59.6	
FWHM [°C]	8.9	
<i>Storage Modulus</i> a 0 °C, E _g [MPa]	3719.0	
<i>Storage Modulus</i> a 22 °C, E _{22C} [MPa]	3476.0	
<i>Storage Modulus</i> a 100 °C, E _r [MPa]	31.2	
Duresa Shore D	72.8 ± 0.5	
Tensió tangencial màxima [MPa]	16.2 ± 0.4	

Ficha técnica material Ratio tiol/acrilato 0.5**FuncMat-Poltepo** **T05_20%BN[®]****Adhesiu termostable tiol-acrilat-epoxi****DESCRIPCIÓ**

El T05_20%BN[®] és un polímer termostable tiol-acrilat-epoxi, que té un rati tiol/acrilat de 0.5 i una composició del 20% de partícules de nitrur de bor (BN). El procés de curat del T05_20%BN[®] és dual, permetent obtenir un sistema final poc rígid, menor resistència mecànica però major grau de deformació, amb l'avantatge de ser un adhesiu més elàstic. El T05_20%BN[®] té el comportament d'un material clarament dúctil, amb una transició elàstica-plàstica clara i amb una lleugera fluència. Aquest producte és adient per qualsevol tipus d'unió adhesiva, així com d'aplicacions que requereixin deformacions elevades i tensions baixes.

CARACTERITZACIÓ DEL T05_20%BN[®]

	Component A (Iniciador) T05_20%BN[®] A	Component B T05_20%BN[®] B
Estat	Sòlid	Líquid viscos
Color	Blanc	Blanc
Color de la mescla	Blanc	
Procés de curat dual	2h a 40 °C (1era etapa) i 3h a 80 °C (2ona etapa)	
Energia absorbida [kJ/m ³]	179.05 ± 27.98	
Tensió màxima a ruptura [MPa]	16.0 ± 1.9	
Deformació màxima a ruptura [%]	1.69 ± 0.17	
Mòdul elàstic a flexió [MPa]	519.6 ± 0.0	
Coefficient de Poisson	0.4	
Tg [°C]	46.6	
FWHM [°C]	9.8	
<i>Storage Modulus</i> a 0 °C, Eg [MPa]	4650.0	
<i>Storage Modulus</i> a 22 °C, E22C [MPa]	4625.0	
<i>Storage Modulus</i> a 100 °C, Er [MPa]	29.9	
Duresa Shore D	68.7 ± 0.3	
Tensió tangencial màxima [MPa]	9.7 ± 0.2	