

UNMDP - FACULTAD DE INGENIERÍA - DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA EN MATERIALES

DESAROLLO DE ADHESIVOS REVERSIBLES BASADOS EN REDES EPOXI SUPRAMOLECULARES

AUTORES:

ANDREA CELESTE ACUÑA

MAIL: ANDREACU93@GMAIL.COM

DNI: 36552987

LEGAJO: 8822

MICAELA CAMILA LORENZO

MAIL: MICAELACAMILALORENZO@GMAIL.COM

DNI: 38551108

LEGAJO: 13591

DIRECTORA:

CRISTINA E. HOPPE

CO-DIRECTOR:

EXEQUIEL S. RODRÍGUEZ

FACUNDO I. ALTUNA

PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN
MATERIALES

MAR DEL PLATA, MAYO 2023



I N T E M A



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar
documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y
Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto
de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo
con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad
entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

UNMDP - FACULTAD DE INGENIERÍA - DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA EN MATERIALES

DESAROLLO DE ADHESIVOS REVERSIBLES BASADOS EN REDES EPOXI SUPRAMOLECULARES

AUTORES:

ANDREA CELESTE ACUÑA

MAIL: ANDREACU93@GMAIL.COM

DNI: 36552987

LEGAJO: 8822

MICAELA CAMILA LORENZO

MAIL: MICAELACAMILALORENZO@GMAIL.COM

DNI: 38551108

LEGAJO: 13591

DIRECTORA:

CRISTINA E. HOPPE

CO-DIRECTOR:

EXEQUIEL S. RODRÍGUEZ

FACUNDO I. ALTUNA

PROYECTO FINAL PARA OPTAR AL GRADO DE INGENIERO EN
MATERIALES

MAR DEL PLATA, MAYO 2023



I N T E M A

ÍNDICE

1. Objetivos.....	3
2. Introducción	4
3. Materiales, métodos y técnicas.....	9
3.1. Sistema químico/síntesis.....	9
3.2. Métodos y técnicas.....	10
3.2.1. Formas de aplicación y mezclado de los adhesivos.....	10
3.2.2. Ensayo de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal)”)	11
3.2.2.1. Preparación y acondicionamiento de placas metálicas según norma ASTM D 1002-01.....	13
3.2.2.2. Preparación de las probetas a ensayar.....	14
3.2.3. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal)” a distintas temperaturas.....	16
3.2.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	17
3.2.5. Ensayos de reología.....	17
3.2.6. Análisis termogravimétrico y Microscopía óptica de transmisión.....	18
3.2.7. Ensayo de entrecruzamiento físico.....	18
4. Desarrollo y evaluación de formulaciones.....	18
4.1. Caracterización y recopilación de información sobre las formulaciones propuestas.....	18
4.1.1. Efecto del Procedimiento de Mezclado sobre las propiedades de la red obtenida.....	19
4.1.2. Comportamiento en reacción, medida de la conversión por FT-NIR.....	20
4.1.3. Ensayos de entrecruzamiento físico.....	22
4.1.4. Propiedades Viscoelásticas-Ensayos de reología.....	24
4.1.5. Propiedades Térmicas de las Formulaciones-Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..	27
4.2. Ensayos preliminares de adhesión y evaluación de las formas de aplicación.....	28
4.2.1. Con formulaciones preparadas en caliente desde los monómeros.....	28
4.2.2. Ambas formulaciones en fundido y disuelto.....	29

<i>Materiales aplicados desde los monómeros.....</i>	31
4.3. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal”) a temperatura ambiente a partir de los monómeros aplicados según el modo 1 y 2.....	31
4.4. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal”) a temperatura a partir de los monómeros aplicados según el modo 1.....	37
<i>Materiales aplicados desde el fundido.....</i>	51
4.5. Evaluación del escalado, condiciones de aplicación y restricciones en el uso de las formulaciones planteadas como hot melt.....	51
4.6. Evaluación del uso de los materiales como hot melt.....	56
4.7. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal”) a temperatura ambiente de ambos adhesivos aplicados como hot melt.....	58
<i>Evaluación comparativa entre los adhesivos estudiados y los adhesivos comerciales.....</i>	67
4.8. Evaluación comparativa cualitativa y cuantitativa entre los adhesivos estudiados y los adhesivos comerciales.....	67
5. Resumen final y conclusiones.....	70
6. Referencias y bibliografía.....	75

Resumen

Las redes adaptables se comportan como un material termorrígido a las temperaturas de trabajo pero pueden procesarse de manera similar a un termoplástico cuando se activan con algún estímulo, muy comúnmente, un aumento de la temperatura. Esto se debe al carácter dinámico/reversible de los puntos de entrecruzamiento y es lo que permite su reprocesado, reciclado y reparación. Dentro de las redes adaptables pueden diferenciarse dos grandes grupos: las formadas por enlaces físicos (redes supramoleculares) y las generadas a través de uniones covalentes (CANs). Los sistemas estudiados en este proyecto pertenecen al primer grupo y son polímeros lineales obtenidos por reacción entre un monómero epoxi y dos aminas alquílicas de cadena larga que resultan muy prometedores debido a su gran versatilidad asociada al ajuste de la longitud de la cadena alquílica, que permite el control sobre la temperatura de transición vítrea, el módulo en estado goma, la capacidad de hinchamiento y la fracción de gel. La idea de utilizar estos sistemas poliméricos como adhesivos son resultado de los problemas que surgen en las industrias manufactureras al intentar limpiar o despegar piezas, que están ensambladas a partir del uso de adhesivos estructurales, sin comprometer la integridad de los materiales.

En este contexto, se propone desarrollar nuevas formulaciones de adhesivos estructurales que sean reversibles, es decir, que pierdan adherencia ante estímulos externos como el calentamiento. El objetivo general de este proyecto es desarrollar un adhesivo comercial reversible, de tipo *hot melt* o estructural, basado en un nuevo polímero termoplástico de base epoxi capaz de generar redes entrecruzadas reversibles. Para ello se evaluó la capacidad adhesiva de la formulación epoxi-amina en superficies metálicas, se analizó el cambio de resistencia adhesiva del material al variar la temperatura de servicio y se estableció la viabilidad de potenciales formas de aplicación así como las condiciones óptimas de aplicación del adhesivo en función de una posible presentación comercial.

1. Objetivos

Existe en la actualidad un fuerte interés a nivel industrial en que la generación de productos y la implementación de procesos tengan lugar dentro del marco de una economía circular. Esto implica emplear procesos y materiales sustentables (biodegradables, reutilizables o reciclables), que permitan la regeneración de los recursos y minimicen la emisión de gases de efecto invernadero. Aunque la mayoría de los materiales que se emplean hoy en industrias de consumo masivo, tales como la automotriz o la de productos electrónicos, son reciclables o reutilizables, los procesos de recolección y separación son muy complejos y, en la mayoría de los casos, no son técnica ni económicamente

viables. Las uniones adhesivas se emplean normalmente como herramienta eficiente para el ensamblaje de distintos componentes. Sin embargo, al momento de la separación de las partes para recuperar los distintos materiales u obtener componentes que pueden reutilizarse, estas uniones representan una grave complicación para el reciclado, debido a que normalmente son difíciles o imposibles de deshacer sin dañar los materiales de interés. En este contexto, se propone desarrollar nuevas formulaciones de adhesivos estructurales que sean reversibles, es decir, que pierdan adherencia ante estímulos externos como el calentamiento. De esta manera se podrían separar más fácilmente los componentes y cumplir con el reciclado o reutilización posterior.

En este marco, el objetivo general de este proyecto es desarrollar un adhesivo comercial reversible, de tipo *hot melt* o estructural, basado en un nuevo polímero termoplástico de base epoxi capaz de generar redes entrecruzadas reversibles.

El carácter innovador de este producto se enfocará en dos puntos principales:

- 1) Las propiedades únicas del material que permiten la aplicación en fundido, además de la mejora de las propiedades finales post-aplicación por tratamiento térmico moderado.
- 2) La reversibilidad térmica, importantes en el reciclado de piezas adheridas luego de finalizada su vida útil.

Los objetivos específicos del proyecto, los cuales son necesarios para contribuir al objetivo general, son los siguientes:

- a) Evaluar la capacidad adhesiva de la formulación epoxi-amina en superficies metálicas.
- b) Analizar el cambio de la resistencia adhesiva del material al variar la temperatura de servicio.
- c) Establecer la viabilidad de potenciales formas de aplicación (fundido, estado sólido, desde los monómeros y disueltas en un solvente) así como las condiciones óptimas de aplicación del adhesivo en función de una posible presentación comercial.

En base a lo descrito, se plantea realizar la siguiente serie de pruebas en el laboratorio: i- efectuar ensayos preliminares de manera estimativa para verificar la adherencia a superficies de diferentes materiales, ii- realizar ensayos mecánicos para comprobar la resistencia de las formulaciones epoxi-aminas alquílicas en uniones de placas de aluminio, iii- evaluar la reversibilidad de la unión y su dependencia con la temperatura. También se decidió efectuar ensayos de caracterización fisicoquímica y reológica en cada adhesivo para valorar, de manera estimativa, su potencial como candidato para generar adhesivos estructurales y/o reversibles o del tipo *hot melts*.

Para finalizar, se procede a identificar el tipo de adhesivo a desarrollar en base a las propiedades de la fórmula base, evaluando sus posibilidades en función del análisis comparativo con los productos existentes en el mercado. Además, se realizan pruebas de aplicación del adhesivo a distintas temperaturas para estimar y evaluar las condiciones de uso comercial.

2. Introducción

En el ámbito industrial y tecnológico en el cual vivimos, existen legislaciones que impulsan una amplia gama de cambios en respuesta a la amenaza del cambio climático y abordan la necesidad urgente de una economía global más sostenible. En el caso de muchas industrias manufactureras, la manifestación de estos cambios consiste en aligerar los componentes estructurales o utilizar los más livianos y de tamaño reducido e implementar diseños que permitan el desmontaje, facilitando el final de la vida útil de los materiales y el avance hacia una economía circular.

Es fundamental destacar la importancia que tienen los adhesivos en el diseño de nuevas piezas o componentes, ya que la unión de partes plantea un reto a la hora de realizar reparaciones o de separar las piezas unidas para su reciclado. Esto se debe, fundamentalmente, a que muchos adhesivos estructurales, como los de base epoxi, no pueden separarse sin recurrir a condiciones agresivas que, además de generar un impacto ambiental indeseado y de requerir mucho tiempo y mano de obra, pueden dañar las piezas adheridas. Es por ello que una etapa importante en el desarrollo de materiales adhesivos tiene como objetivo satisfacer las necesidades actuales y ofrecer una ventaja evolutiva al permitir la reparación, el reciclaje y la transición hacia una economía circular de los materiales.

Un adhesivo es un material o sustancia que se aplica sobre las superficies de otros materiales, llamados sustratos, para unirlos permanentemente por un proceso de unión o enlace adhesivo. Además, este tipo de uniones proporciona áreas mucho más grandes para la transferencia de las tensiones en toda la pieza, disminuyendo la concentración de tensiones en áreas pequeñas. Muchos adhesivos permiten unir fácilmente distintos materiales como metales, plásticos, cerámicos y materiales compuestos.

Dentro de la amplia gama de adhesivos se encuentran los que son derivados de los plásticos, los metálicos y los cerámicos, pero por su versatilidad, su uso más simple, su relación resistencia/peso, su costo y hasta la posibilidad de reciclar alguno de ellos, los más elegidos son los adhesivos poliméricos. Además de su bajo peso, los polímeros cuentan con una versatilidad y un sinnúmero de propiedades ajustables (estabilidad química, aislamiento térmico y eléctrico, bajo costo) que los hacen deseables para múltiples aplicaciones. Los polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos: los termoplásticos y los termoestables o termorrígidos.

Los polímeros termoplásticos son materiales que cuando se calientan se funden y cuando se los enfría lo suficiente endurecen. Están formados por la repetición de una unidad fundamental (monómero) y pueden ser lineales o ramificados. Las fuerzas intermoleculares entre cadenas individuales pueden ser de diferente tipo (puentes de hidrógeno, van der Waals, dipolo-dipolo, etc.), lo que dependerá de su estructura química y pueden mostrar (o no) cierto grado de cristalinidad. Sus propiedades físicas cambian gradualmente si se funden y se moldean varias veces (historial térmico) ya que se cortan las cadenas del polímero. La ventaja de uso que poseen estos tipos de polímeros como adhesivos es que

pueden pasar al estado fundido al calentarse por encima de cierta temperatura característica (temperatura de fusión (T_f) o temperatura de transición vítrea (T_g)), lo que les brinda la posibilidad de ser reciclados y reprocesados.

Los polímeros termorrígidos son infusibles e insolubles debido a que sus cadenas poliméricas forman una red tridimensional unida a través de fuertes enlaces covalentes que, una vez formados, no se revierten con la temperatura. Debido a esta estructura particular, no poseen la habilidad de ser reprocesados ni reciclados, ya que al elevar la temperatura el material se degrada antes de fundir. Esto hace que las uniones adhesivas basadas en polímeros termorrígidos sean casi imposibles de eliminar (al menos sin daño de los componentes), lo que dificulta la separación de objetos y piezas y provoca un gran impacto ambiental. Los polímeros termorrígidos tienen un módulo elástico alto, buena resistencia a los solventes, a la permeabilidad de gases y a las temperaturas extremas, lo que hace que su uso como adhesivos sea muy deseable. Es por esto que la posibilidad de generar adhesivos con propiedades análogas a las de un polímero termorrígido pero con la procesabilidad de un termoplástico, es un objetivo de gran interés industrial actual.

Dentro de los adhesivos poliméricos, y teniendo en cuenta las diferencias entre los dos tipos de polímeros, existen dos tipos principales de unión adhesiva: unión estructural y no estructural.

Los **adhesivos no estructurales** no son capaces de soportar cargas altas, sino que se utilizan para mantener en su lugar a los sustratos bajo condiciones moderadas de sollicitación. Dentro de esta categoría se encuentran los pegamentos tipo termofusibles (*hot melt*).

Los adhesivos tipo *hot melt* son materiales termoplásticos libres de solventes, no tóxicos y químicamente no reactivos que son aplicados en estado fundido y solidifican en pocos segundos al enfriarse, dando lugar a una unión más fuerte y resistente a temperatura ambiente. Se comercializan en estado sólido a temperatura ambiente y son utilizados para unir diferentes materiales y para bricolaje (armado de muebles, pegado de cartón, tela, etc.).⁽⁶⁾

Una característica importante de estos adhesivos es su viscosidad ya que influye en la aplicabilidad y mojabilidad de la superficie del sustrato; esta debe ser lo suficientemente baja para que haya una buena adhesión a los sustratos pero no demasiado baja para evitar que el adhesivo se derrame o que forme una película muy delgada. Estos adhesivos tienen una resistencia al corte de entre 3,4 y 4,3 MPa.^(16,20)

Los **adhesivos estructurales**, según la ASTM, son agentes adhesivos utilizados para transferir carga entre los sustratos o adherentes que se encuentran expuestos a un entorno de servicio con altas sollicitaciones. Las uniones adhesivas estructurales deben ser capaces de transmitir la tensión sin perder su integridad y ser duraderas. Se ha definido a la unión estructural como aquella que tiene una resistencia al corte (shear strength) $> 7 \text{ MPa}$.⁽¹³⁾

A pesar de existir una amplia gama de adhesivos poliméricos, unos de los más elegidos durante años han sido los adhesivos estructurales de base epoxi ya que, debido a su naturaleza química y a su estructura tridimensional entrecruzada, presentan excelentes propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química. Sin embargo, su mayor desventaja es que, como se mencionó anteriormente, no pueden fundirse ni disolverse en solventes orgánicos, lo que dificulta su reprocesamiento y reciclaje. La aplicación generalizada de los adhesivos termorrígidos ha generado una seria preocupación por la gran cantidad de componentes desechados al final de su vida útil, ya que la existencia de vertederos emergentes y la incineración de materiales provoca una grave contaminación ambiental y desperdicio de recursos naturales.

Para lograr el reciclaje y aprovechamiento de las resinas epoxi termorrígidas, al finalizar su vida útil, se han desarrollado diversas tecnologías como la pirólisis, el método de fluidos supercríticos y la solvólisis química, que son métodos que requieren de alta temperatura, alta presión y el empleo de productos químicos agresivos. Dichos procedimientos por lo general consumen mucha energía y requieren costosos equipos, lo que limita su aplicación a gran escala en la industria.

Este aspecto negativo de las redes epoxi comenzó a cambiar con la aparición del concepto de redes reversibles y de materiales autorreparables o reciclables. Las redes adaptables se comportan como un material termorrígido a las temperaturas de trabajo, pero pueden procesarse de manera similar a un termoplástico cuando se activan con algún estímulo, muy comúnmente, un aumento de la temperatura. Esto se debe al carácter dinámico/reversible de los puntos de entrecruzamiento y es lo que permite su reprocesado, solubilización, reciclado y reparación. Dentro de las redes adaptables pueden diferenciarse dos grandes grupos: las generadas a través de uniones covalentes (redes covalentes adaptables, CANs) y las formadas por enlaces físicos (redes supramoleculares).

Las CANs se diferencian en asociativas (vitrímeros) y disociativas. Las primeras son aquellas en las que el comportamiento dinámico involucra la ruptura de un enlace y la formación de otro al mismo tiempo, mientras que las otras son aquellas en las que se deshace un enlace antes de que se forme otro.⁽²²⁾ Estas diferencias, lejos de ser meramente químicas, tienen importancia desde el punto de vista cinético y reológico del material formado. Básicamente esto se debe a que las CANs asociativas se forman sin cambios significativos en la densidad de entrecruzamiento mientras que el comportamiento de las disociativas involucra una disminución temporal del mismo.

Los vitrímeros epoxi son redes químicas permanentes de cadenas poliméricas conectadas mediante enlaces covalentes dinámicos reversibles que permiten a la red cambiar su topología como respuesta a estímulos térmicos, manteniendo el número de enlaces químicos constante a cualquier temperatura por debajo de la de degradación.⁽²³⁾ Es decir, los enlaces se disocian y reasocian simultáneamente manteniendo la densidad de enlaces entrecruzados constante (figura 1).

Estos materiales tienen una temperatura característica conocida como temperatura de transición de congelamiento de la topología (T_v).⁽²³⁾ El material por debajo de esta temperatura es un sólido

viscoelástico y por encima comienza a producirse la activación del intercambio de enlaces, por lo que dicho sólido pasa a ser un fluido viscoelástico reconformable, maleable y reprocesable. Esta transición es reversible y se caracteriza por ocurrir sin cambios en la densidad de puntos de entrecruzamiento. Para que los vitrimeros fluyan la red molecular debe ser capaz de organizar su topología, lo que requiere suficiente energía para romper las interacciones físicas que impiden el movimiento a largo alcance de las cadenas poliméricas y permitir que se activen los enlaces dinámicos.

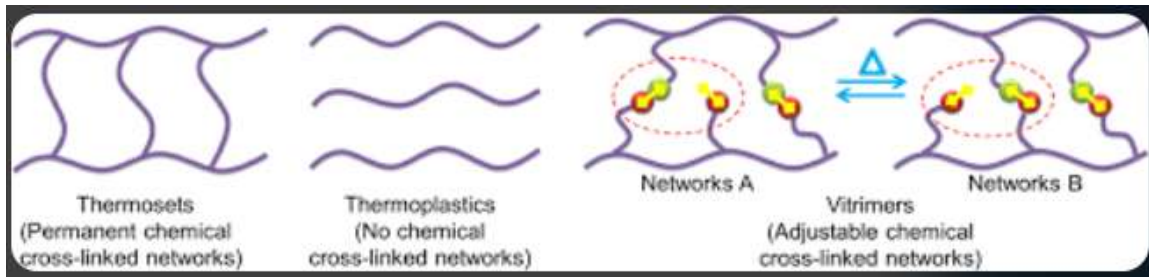


Figura 1. Diferencias entre enlaces moleculares en vitrimeros, polímeros termoplásticos y termoestables (extraído de "https://engenharia-quimica.blogspot.com/2020/12/sobre-os-vitrimeros-cura-pelo.html")

A diferencia de los vitrimeros, las redes supramoleculares están constituidas por cadenas poliméricas unidas por interacciones secundarias reversibles, es decir, enlaces no covalentes como los enlaces de hidrógeno.^(24,25) Las propiedades mecánicas, reológicas y químicas de estos polímeros son el resultado directo de las interacciones secundarias, en particular de la fuerza, la reversibilidad y direccionalidad que dan lugar a la red.

La alta reversibilidad de los enlaces no covalentes garantiza que esta clase de polímeros se forme siempre en condiciones de equilibrio termodinámico^(24,25) y, por lo tanto, la longitud de segmentos de cadenas entre puntos de entrecruzamiento están directamente relacionadas con la fuerza del enlace no covalente y la T_g del material.

La mayor ventaja que presentan estos polímeros es la fuerte dependencia de su viscosidad con la temperatura.⁽²⁴⁾ Por encima de T_g o de la T_f del material, pequeños aumentos de temperatura provocan una gran reducción de la viscosidad permitiendo procesar fácilmente estos materiales.

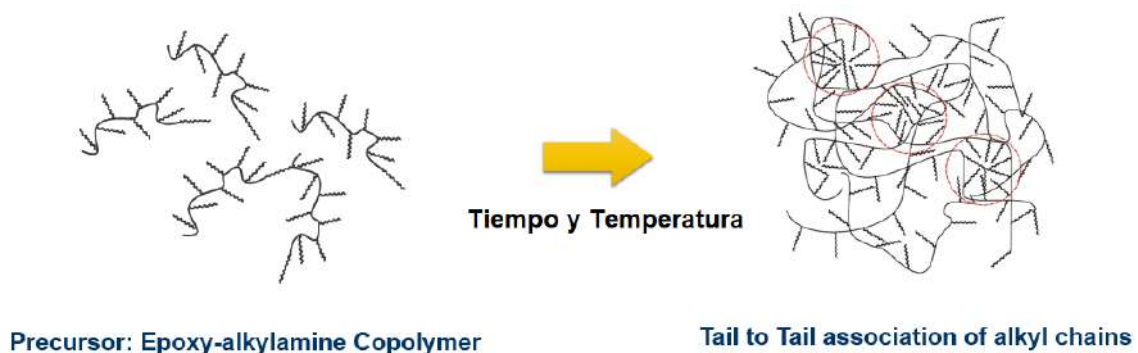


Figura 2. Esquema de las redes supramoleculares formadas por enlaces físicos entre las cadenas

Los materiales evaluados en este proyecto pertenecen al grupo de las redes supramoleculares. Específicamente, se trata de polímeros lineales que, posiblemente a través de enlaces entre cadenas alquílicas pendientes, puentes de hidrógeno y/o entrelazamientos entre cadenas, forman redes poliméricas físicas reversibles. En una primera etapa de fabricación del material, la reacción estequiométrica entre un monómero epoxi comercial (diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA)) y monoaminas primarias de cadena larga (octilamina, dodecilamina) da lugar a un polímero lineal que se comporta como un material termoplástico. Cuando este material se somete a un tratamiento térmico prolongado en el tiempo (a temperaturas por encima de su T_g en las que las cadenas tienen suficiente movilidad), se genera una red de características reversibles (figura 2). La reversibilidad se define a través de la existencia de una temperatura sol-gel, por encima de la cual el material fluye y tiene comportamiento de líquido y por debajo de la cual se comporta como un sólido entrecruzado.

La fracción de gel de la red formada depende de la amina utilizada (es mayor para cadenas alquílicas más cortas bajo las mismas condiciones) y de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. Esto indica que la formación de la red es el producto de una competencia entre la tendencia de las cadenas a asociarse e interactuar (que depende a su vez de la estructura química de la amina) y la energía térmica, que favorece un estado no asociado.

Las propiedades discutidas muestran que las redes físicas epoxi-amina no son termorrígidas convencionales, sino redes supramoleculares que podrían utilizarse como adhesivos innovadores con interesantes propiedades como la reciclabilidad, maleabilidad, reversibilidad, autorreparación y capacidad de relajación de tensiones.

Las propiedades de la formulación dependen del tipo de amina utilizada. La formulación obtenida a partir de DGEBA y DA da como resultado un polímero lineal con una temperatura de transición vítrea de alrededor de los 10°C. Una vez entrecruzada físicamente (por tratamiento térmico (TT) a 100°C por 24 hs), la temperatura de transición vítrea es de 20°C y la temperatura de transición sol-gel ($T_{sol-gel}$) de la red es de 156°C. En estas condiciones, a temperatura ambiente se encuentra en estado gomoso y tiene alta capacidad de hinchamiento en tetrahidrofurano (THF). Por el contrario, cuando la temperatura se eleva por encima de los 156°C, el material fluye y se comporta como un líquido viscoso.

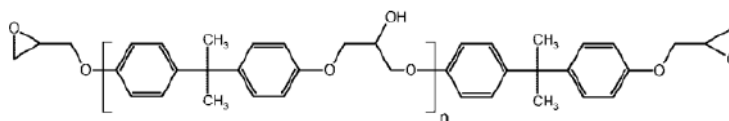
En la otra formulación obtenida a partir de la reacción entre DGEBA y OA, la temperatura de transición vítrea del material es de 20°C, mientras que cuando se entrecruza físicamente es de alrededor de 40°C, por lo que a temperatura ambiente se lo puede encontrar en estado vítreo. A diferencia del material sintetizado con DA, la temperatura sol-gel de esta red se encuentra por encima de su temperatura de degradación, es decir, no es posible transformar el material en un líquido a temperaturas en las que no se degrade. Esto se debe a la mayor fuerza de interacción entre las cadenas y/o a un mayor número de puntos de entrecruzamiento presentes en la estructura de la red. Sin

embargo, ensayos de relajación de tensiones realizados previamente a 160°C, muestran que el material es capaz de relajar tensiones y reorganizar su estructura de red, lo que hace que presente potencialidad de ser reciclado o reprocesado. Este material, a pesar de ser una red supramolecular, se comporta de manera similar a un vitrímero (red covalente adaptable) a las temperaturas de trabajo, ya que mantienen la integridad de la red durante la relajación de tensiones.

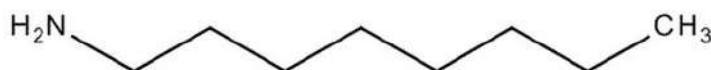
3. Materiales, métodos y técnicas

3.1. Sistema químico/síntesis

El monómero diepoxi que se utilizó se basó en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Aldrich, figura 3 (a)) con una masa por mol de grupos epoxi igual a 174,3 g/mol ($n=0,03$ en la estructura química de la figura 3 (e)). Las alquilaminas fueron octilamina (OA, 99% en peso, Aldrich, líquida a temperatura ambiente, figura 3 (b)) y dodecilamina (DA, 98% en peso, Fluka, temperatura de fusión a 27-29°C, figura 3 (c)). En la figura 3 (d) se muestra la reacción química genérica epoxi-amina.



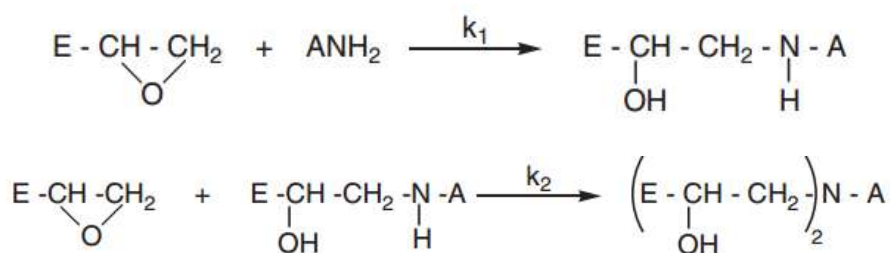
(a) Estructura química de DGEBA⁽¹⁾



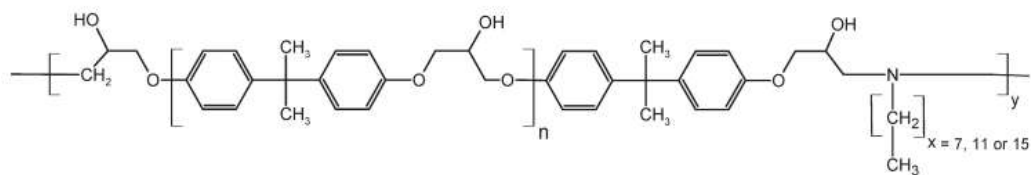
(b) Estructura química de OA⁽¹⁾



(c) Estructura química de DA⁽¹⁾



(d) Reacción química genérica epoxi-amina⁽¹⁹⁾



(e) Estructura química de la unidad repetitiva del polímero lineal⁽²⁾

Figura 3. Estructuras químicas de los monómeros utilizados, del polímero lineal resultante y reacción química de ambos componentes

Al momento de mezclar las aminas con la DGEBA se calculó la cantidad de masa necesaria de cada una para lograr una reacción estequiométrica. Este cálculo se realizó sabiendo que la masa molar de la DGEBA es 348 g/mol y presenta funcionalidad 2 frente a la reacción con aminas, por lo que su peso equivalente (Peq) es de 174 g/eq. La masa molar de la OA es 129 g/mol y su funcionalidad es 2, por lo tanto, su Peq es de 64,5 g/eq y se consideró el 99% de pureza. Y, por último, la masa molar de la DA es 185 g/mol y una funcionalidad de 2, por lo que su Peq es de 92,5 g/eq y se consideró el 98% de pureza.

Por lo tanto, en función de la cantidad de DGEBA pesada, se calculó y pesó la cantidad de amina correspondiente. Al ser ambos monómeros de funcionalidad 2, lo esperado es que se obtenga un polímero lineal al finalizar la reacción.

3.2. Métodos y técnicas

Para una mayor comodidad al momento de la lectura se identificarán los adhesivos de la siguiente forma: DGEBA+DA es el ADH-1 y DGEBA+OA es el ADH-2.

3.2.1. Formas de aplicación y mezclado de los adhesivos

Se ensayaron cuatro formas distintas de aplicación de los adhesivos. A continuación se describe cada una de ellas de forma general. El procedimiento fue equivalente en el caso del ADH-1 y del ADH-2.

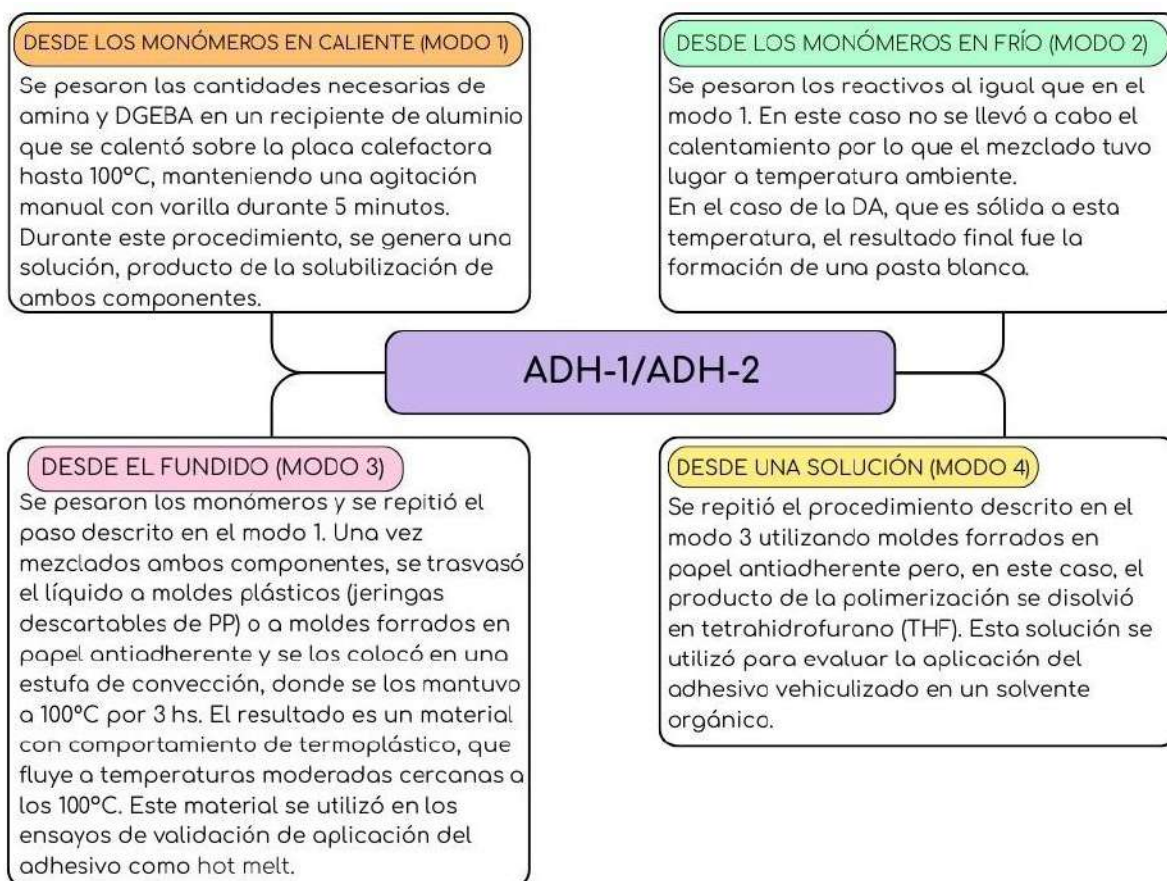


Figura 4. Formas de aplicación de los ADH-1 y ADH-2

A continuación se adjunta un link de Youtube donde puede verse la aplicación del adhesivo como *hot melt*: https://www.youtube.com/shorts/9UJ-T0_mTxc

3.2.2. Ensayo de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal)”)

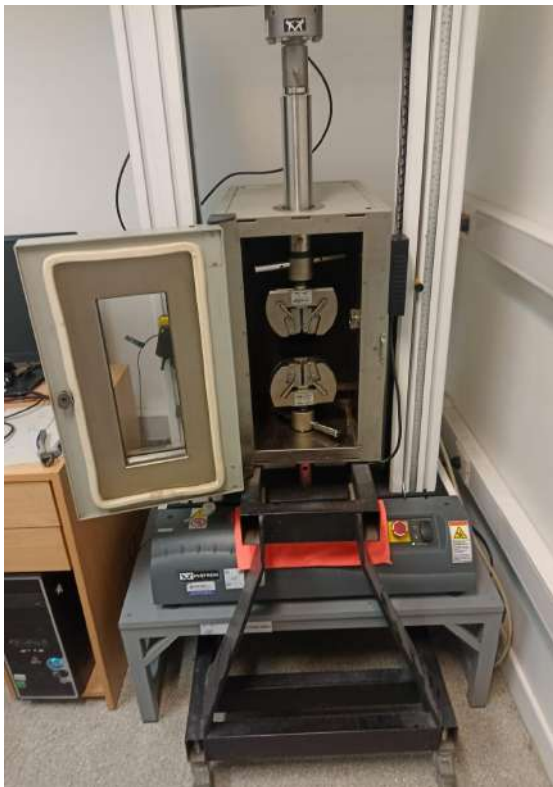
Los ensayos se realizaron bajo la norma ASTM D1002-01. De forma resumida, el ensayo de “Shear Strength Adhesive” se basa en el registro de las curvas carga vs desplazamiento en tracción (fuerza de corte paralela a la interfaz de unión) de muestras preparadas pegando dos placas de distintos materiales de dimensiones estipuladas con cantidades especificadas del adhesivo a ensayar para evaluar la resistencia del mismo a la separación de las dos superficies adheridas. Se utiliza para caracterizar la resistencia mecánica de los adhesivos, ya que refleja la capacidad del adhesivo para soportar cargas cortantes en una junta adherida.

El material elegido para realizar las muestras fue aluminio y el equipo de ensayo que se utilizó fue la máquina universal INSTRON, a la cual se le acondicionó/acopló una cámara calefactora que permitió

ensayar las muestras tanto a temperatura ambiente como a mayores temperaturas. La celda de carga que se colocó en el equipo fue de 100kN y la velocidad de la travesa de 1,3 mm/seg.

La cámara calefactora utiliza el principio de convección forzada por medio de ventiladores que mueven el aire frío o caliente alrededor de la muestra, mordazas y travesa permitiendo una tasa de calentamiento o enfriamiento óptimo y una buena estabilidad térmica. Además, la cámara contó con un controlador de temperatura externo el cual se utilizó para ajustar la temperatura requerida y ésta se controló mediante una termocupla ubicada dentro de la cámara.

A pesar de que la norma exigía una velocidad de carga de 0,05 in/min (0,02 mm/seg) la misma era muy baja para los fines prácticos, por lo que se evaluó aumentar la velocidad del ensayo. Se hicieron dos ensayos a modo comparativo con la velocidad según la norma y a 1,3 mm/seg donde se pudo corroborar que al aumentar la velocidad del ensayo la curva de tensión vs extensión mantiene el mismo comportamiento. Luego de verificar que al ensayar las probetas a 1,3 mm/seg el comportamiento del material no cambia, se decidió aumentar la velocidad de carga en todos los ensayos lo que ayudó a agilizar los tiempos de los mismos.



(a)



(b)

Figura 5. (a) Máquina de ensayos universal (INSTRON) acondicionada con la cámara calefactora, (b) muestra a ensayar dentro de la cámara calefactora.

3.2.2.1. Preparación y acondicionamiento de placas metálicas según norma ASTM D 1002-01

Para preparar las probetas se utilizaron 6 planchuelas de aluminio de $1\text{ m} \times 25\text{ mm} \times 2\text{ mm}$.

Para obtener las placas que formarían parte de las futuras probetas se respetaron las dimensiones mencionadas en la norma, que se muestran en la figura 6.

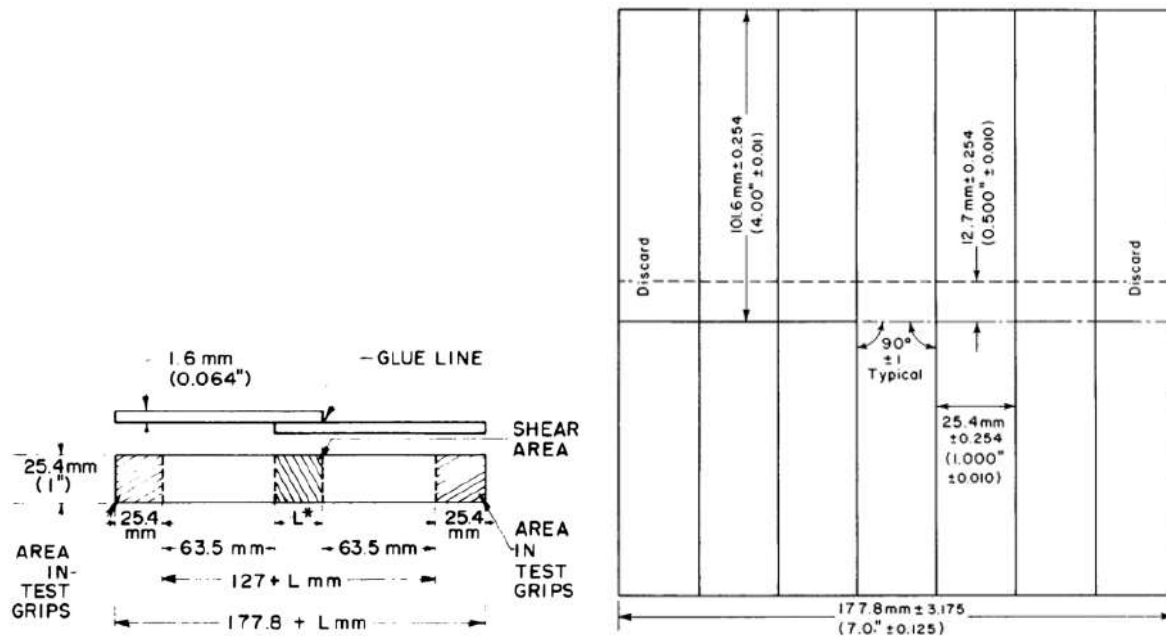


Figura 6. Dimensiones de las placas según norma ASTM D 1002-01

Sobre las planchuelas se marcó la longitud de las placas que fue 101,6 mm de largo y se le sumó 2 mm teniendo en cuenta la pérdida de material a causa del corte con sierra y al tratamiento superficial de las probetas luego del corte, ya sea para eliminar las rebabas a causa del corte o para mejorar el acabado superficial en los bordes. Para lijar las rebabas de los bordes se utilizó una lija de granulometría 220. Las placas terminadas se muestran en la figura 7.



Figura 7. Placas cortadas y lijadas

Sobre la superficie de las placas se marcó la distancia de agarre de las mordazas, que fue de 25 mm, y se procedió a doblarlas con la ayuda de una morsa y un martillo. De esta forma, se aseguró que la carga en el área de pegado al momento del ensayo estaba alineada. Además, se decidió lijar las manchas de humedad que estaban presentes en la futura zona de solapamiento con una lija al agua de 1200.

Una vez finalizado el acondicionamiento de las placas se las limpió con acetona y se marcó la zona de solapamiento que fue de $12 \pm 0,5$ mm. Se obtuvieron en total 54 placas para formar las probetas y en la figura 8 se muestra, a modo de ejemplo, una de las placas terminadas.



Figura 8. Placa de aluminio terminada

3.2.2.2. Preparación de las probetas a ensayar

Se calculó el volumen necesario de adhesivo considerando que la densidad del polímero era 1g/ml y el espesor del pegamento 0,2 mm. Como el área de pegado es la longitud de solapamiento por el ancho de la probeta, se obtuvo el siguiente volumen:

$$Vol = A \times e = 12,7 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$$

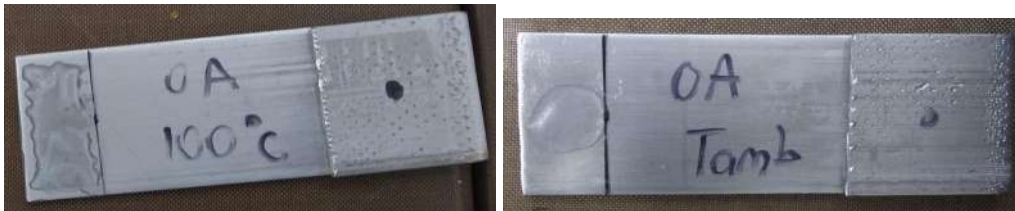
$$Vol = 63,5 \text{ mm}^3 = 63,5 \text{ }\mu\text{l}$$

En gramos, considerando la densidad del polímero igual a 1 g/ml, se necesitaron 0,0635 g para cada unión.

Para ambos adhesivos aplicados con el modo 1 se utilizó una pipeta dosificadora y para los adhesivos aplicados con el modo 2 se utilizó una balanza para pesarlos. Se colocó cada dosificación sobre una sola placa de las probetas (figura 9 (a) y (b)) y luego se colocó la segunda placa, manteniendo unida la zona de solapamiento mediante dos clips para evitar que se deslice una placa sobre la otra y que se derrame adhesivo por los bordes de la probeta una vez ingresadas en el horno (figura 9 (c)).



(a)



(b)



(c)

Figura 9. (a) Placas con ADH-1 aplicado con el modo 1 (izq.) y modo 2 (der.), (b) Placas con ADH-2 aplicado con el modo 1 (izq.) y modo 2 (der.), (c) Probetas terminadas de los ADH-1 y ADH-2 (a modo de ejemplo)

3.2.3. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal)”) a distintas temperaturas

El ADH-1 se ensayó a 20°C, 60°C, 100°C y 120-140°C. Para todas las temperaturas el adhesivo tenía un annealing de 24 hs a 100°C a excepción de la temperatura de 20°C, a la que también se ensayó el adhesivo con un curado de 3 hs a 100°C.

El ADH-2 se ensayó a 20°C, 60°C, 120°C y 160°C. Al igual que en el caso anterior, para todas las temperaturas el adhesivo tenía un annealing de 24 hs a 100°C a excepción de la temperatura de 20°C, a la que también se ensayó el mismo con un curado de 3 hs a 100°C.

Las probetas ensayadas a temperaturas mayores a la del ambiente fueron precalentadas individualmente durante 10 minutos dentro de la cámara calefactora de la INSTRON para homogeneizar la temperatura en toda la pieza. Las mismas fueron sujetas solo con la mordaza inferior del equipo (dejando libre la parte superior) lo que evitó que se generen tensiones térmicas en la

traviesa del equipo capaces de generar compresión en la probeta y afectar las condiciones de ensayo. Finalizado este tiempo, se ajustó la mordaza superior, se volvió a dejar 2 minutos más para estabilizar la temperatura dentro de la cámara luego de haber abierto la puerta y se procedió con el ensayo. Se decidió calentar las probetas de esta forma con el fin de exponerlas el mismo tiempo a la misma temperatura y, de esta forma, homogeneizar la respuesta.

Para los ensayos a temperaturas mayores a 100°C se debió tener especial cuidado con el tiempo de exposición durante el precalentamiento de las probetas ya que en un corto período de tiempo la muestra comenzaba a sufrir notoriamente estas tensiones de compresión provocadas por la temperatura.

3.2.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica empleada para obtener información de la estructura específica de las moléculas individuales y de la composición de las mezclas moleculares a través de una serie de bandas identificables de grupos funcionales en la región electromagnética del infrarrojo medio y/o cercano. Dichas bandas están asociadas a transiciones vibracionales y rotacionales de los enlaces moleculares, por lo que la energía de las mismas depende tanto de los átomos involucrados como de su entorno cercano. La espectroscopia infrarroja también es muy útil en identificación de compuestos debido a la presencia de huellas espectrales únicas y características para cada sustancia (zona de la huella digital).

Se analizaron las muestras de adhesivos en la zona del infrarrojo cercano (NIR) para seguir y corroborar el consumo de grupos epoxi luego de la reacción entre la DGEBA y la OA y DA. El ensayo se realizó a temperatura ambiente y consistió en evaluar la intensidad de la banda de absorción a 4530 cm^{-1} con respecto a la intensidad de una banda de referencia a 4621 cm^{-1} . La ausencia de la primera banda en la curva resultante se asimiló a la reacción completa de grupos epoxi y a la finalización de la reacción epoxi-amina, de manera análoga a lo reportado previamente en la bibliografía.⁽¹⁾

3.2.5. Ensayos de reología

La evolución del módulo de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') se siguió utilizando un reómetro Anton Paar (modelo Physica MCR-301) provisto de una cámara convectiva por aire CTD 600. El G' es una medida de la capacidad del material de almacenar energía elástica y la G'' representa la cantidad de energía disipada durante la deformación del material. Ambos módulos están relacionados con la estructura molecular del polímero y su capacidad para reformarse y recuperarse (reversibilidad).

Los barridos isotérmicos se realizaron a 100°C y los dinámicos a 1°C/min. Se utilizó una configuración de placas paralelas (diámetro D=25 mm, separación H ≈ 1 mm) en modo oscilatorio con una amplitud del 1% y una frecuencia de 1 Hz.

Para determinar la viscosidad compleja de ambos sistemas adhesivos se utilizó el mismo reómetro, con la misma cámara convectiva, geometría, amplitud y frecuencia. El barrido en temperatura fue desde los 20°C hasta los 200°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

3.2.6. Análisis termogravimétrico y Microscopía óptica de transmisión

Cuando las aminas alquílicas se encuentran expuestas a la atmósfera pueden carbonatarse fácilmente, lo que constituye un gran inconveniente al momento de usarlas. La carbonatación de las aminas produce la formación de carbamatos que, al tener diferente temperatura de fusión y comportamiento químico, pueden generar problemas a la hora de mantener la estequiometría de la reacción y resultar un inconveniente debido a que su descomposición reversible genera burbujas de CO₂.

Debido a este motivo, y considerando la aplicación de estos adhesivos desde los monómeros (modos 1 y 2 de aplicación), se determinó el comportamiento de aminas expuestas a la atmósfera durante un tiempo prolongado, en condiciones similares a las que podrían existir en una formulación comercial. Se llevaron a cabo con este fin ensayos de TGA y de microscopía óptica de transmisión.

Se observó bajo el microscopio el comportamiento óptico de la DA y del ADH-1 (modo 2), en enfriamiento y en calentamiento entre la temperatura ambiente y 100°C, a 1°C/min.

El ensayo de TGA se realizó utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 200°C.

3.2.7. Ensayo de entrecruzamiento físico

Se cortó una muestra de $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ de los adhesivos y se los sumergió en un vial que contenía un solvente orgánico (tetrahidrofurano) durante 48 hs a temperatura ambiente. Se consideró que el sistema había entrecruzado físicamente cuando el mismo se hinchó en lugar de disolverse.

4. Desarrollo y evaluación de formulaciones

4.1. Caracterización y recopilación de información sobre las formulaciones propuestas

En primer lugar, y por tratarse de formulaciones epoxi no convencionales, se decidió estudiar en mayor profundidad algunas características generales de las mismas, importantes para el diseño de su procesamiento y para definir las estrategias de uso como adhesivo. Para ello se realizaron ensayos de caracterización sobre muestras preparadas en el laboratorio con procedimientos hasta el momento no reportados (mezclado en frío) y, también, se utilizó información suministrada por el grupo de trabajo

(publicaciones previas). A continuación se describen los resultados y la información más pertinente para los objetivos del proyecto.

4.1.1. Efecto del Procedimiento de Mezclado sobre las propiedades de la red obtenida

El primer objetivo de este estudio fue determinar la influencia del procedimiento de mezclado sobre la polimerización y el entrecruzamiento físico del sistema. Aunque los trabajos previos del grupo habían mostrado la factibilidad de generar materiales en masa a partir del mezclado en caliente, no se había demostrado hasta el momento que se pudieran obtener iguales resultados por mezclado en frío. La alternativa de mezclado en frío reviste interés por la posibilidad de comercialización de un adhesivo que no requiera de calentamiento para su mezclado. Por este motivo, se analizaron dos variantes de mezclado: i) modo 1: mezclado a 100°C y ii) modo 2: mezclado a temperatura ambiente (de interés especial para una posible presentación comercial). Ambos modos se explican con detalle en la sección 3.2.1. Este estudio se llevó a cabo a partir de DGEBA y DA (ADH-1). Se seleccionó esta mezcla por ser la que más desafíos presenta, al incluir una amina sólida (a diferencia de la formulación ADH-2 que utiliza una amina líquida, la OA, de más fácil procesamiento). Para ello se prepararon dos mezclas reactivas por pesada de cantidades estequiométricas de los monómeros epoxi y dodecilamina, utilizando las reacciones que se mencionaron en la sección 3.1 de materiales, métodos y técnicas.

Se elaboraron placas del ADH-1 con y sin tratamiento térmico (con y sin entrecruzamiento físico) y con los modos 1 y 2 de aplicación. Se utilizó como molde una placa metálica forrada con papel de teflón y un cordón de goma de 2 mm de espesor, pegado al teflón, que sirvió para delimitar el área y espesor de la placa de adhesivo. El volumen requerido de adhesivo se calculó como el área del rectángulo (tamaño de la placa de material) por el espesor del cordón de goma.

Al terminar el armado de las placas, se las trató térmicamente en estufa a 100°C (ambos modos de aplicación) con el fin de llevar a cabo el curado de 3 hs y el annealing a 24 hs. En la figura 10 se muestran las placas antes de colocarlas en la estufa, y en la figura 11 se muestran luego del tratamiento térmico. La elección de estas variables de procesamiento para la elaboración de las placas se definió a partir de los ensayos que se describen a continuación.



(a) ADH-1 modo 1

(b) ADH-1 modo 2

Figura 10. Placas de ADH-1 antes del curado



(a) ADH-1 modo 1

(b) ADH-1 modo 2

Figura 11. Placas de ADH-1 luego del tratamiento térmico (annealing por 24 hs)

4.1.2. Comportamiento en reacción, medida de la conversión por FT-NIR

Para comprobar si efectivamente hubo conversión completa de los grupos epoxi y verificar la ausencia de productos de reacción secundaria se realizó el ensayo FT-NIR en ambas placas del ADH-1 (modo 1 y 2). Se analizaron tres puntos en cada placa: dos en los bordes y uno en el centro, y se verificó la desaparición del pico característico de la epoxi a 4530 cm^{-1} . En la figura 12 se muestran los espectros correspondientes a ambas placas tratadas térmicamente por 24 hs (modos de aplicación 1 y 2) y al monómero (DGEBA) puro. En las muestras polimerizadas se observa claramente la desaparición del pico característico centrado a 4530 cm^{-1} , correspondiente a la banda de combinación del segundo sobretono del estiramiento del anillo epoxi a 916 cm^{-1} con el estiramiento C-H fundamental a 2725 cm^{-1} .⁽²¹⁾ La ausencia de este pico en las curvas resultantes indica que la conversión de los grupos epoxi fue total. Por lo tanto, se concluyó que la reacción en la placa fue homogénea, independientemente del modo de mezclado.

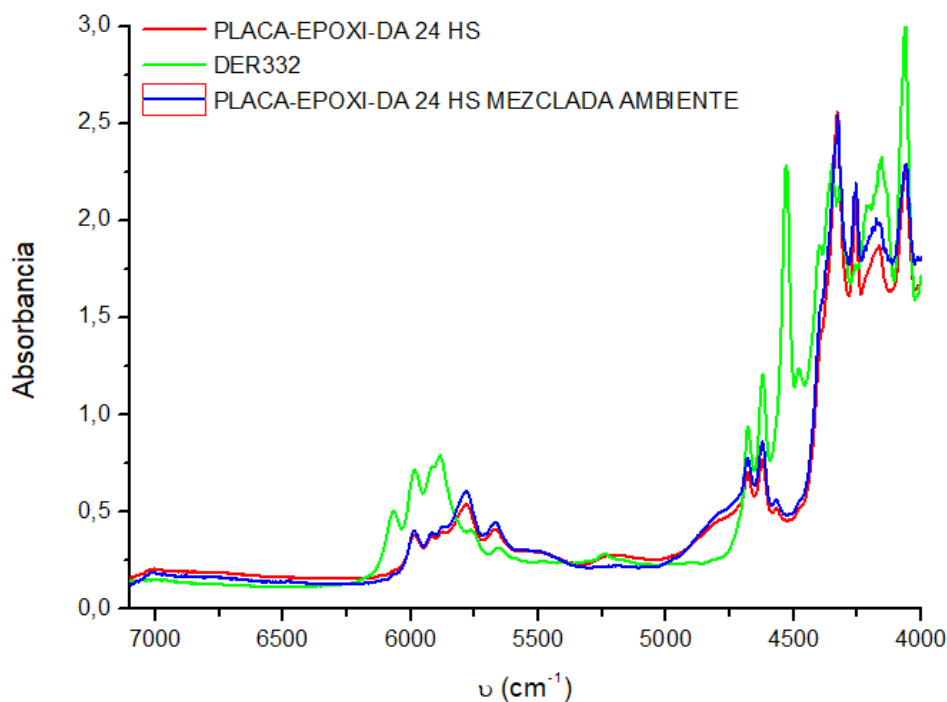


Figura 12. Espectro FT-NIR registrado de las placas de ADH-1 mezcladas y aplicadas según el modo 1 y 2, y de la DGEBA (todos los espectros medidos a temperatura ambiente)

A partir de datos recopilados de las publicaciones anteriores provistas por el grupo de trabajo, se sabe que la formulación del sistema del ADH-1 alcanza una conversión mayor al 90% después de 30 minutos de reacción y la polimerización es casi completa luego de 2 hs. En la figura 13 puede observarse la conversión de los grupos epoxi en función del tiempo de reacción a 100°C.⁽¹⁾ El producto que se obtiene luego de la polimerización completa es transparente, flexible, algo pegajoso al tacto a temperatura ambiente y soluble en THF.^(1,2) Aunque en las publicaciones previas sólo se obtuvo la curva completa de conversión en función del tiempo para el ADH-1, se sabe que la reacción para el sistema del ADH-2 alcanza altas conversiones para 3 hs de reacción y conversión completa para tratamientos térmicos de 6 hs a 100°C.⁽¹⁾ A 3 hs el sistema aún contiene una fracción baja de oligómeros de menor peso molecular que, como se verá más adelante, explica que el sistema presente una menor viscosidad cuando es fundido en estado termoplástico.

En base a esta información y a los ensayos realizados en las placas del ADH-1, se decidió utilizar un protocolo de curado de 3 hs a 100°C para asegurar la ausencia de cantidades significativas de monómero en ambas formulaciones. Es fundamental para el análisis de los adhesivos que el polímero resultante haya alcanzado un alto grado de conversión, lo cual significa que no hay cantidades significativas de monómero sin reaccionar en el material. Esto permite comparar los comportamientos en sistemas equivalentes cada vez que se lleva a cabo un ensayo. Por otro lado, desde el punto de vista de la futura aplicación, la posibilidad de contar con un material termoplástico (precursor de un

entrecruzado), totalmente polimerizado y sin contenido de monómeros libres resulta de especial interés.

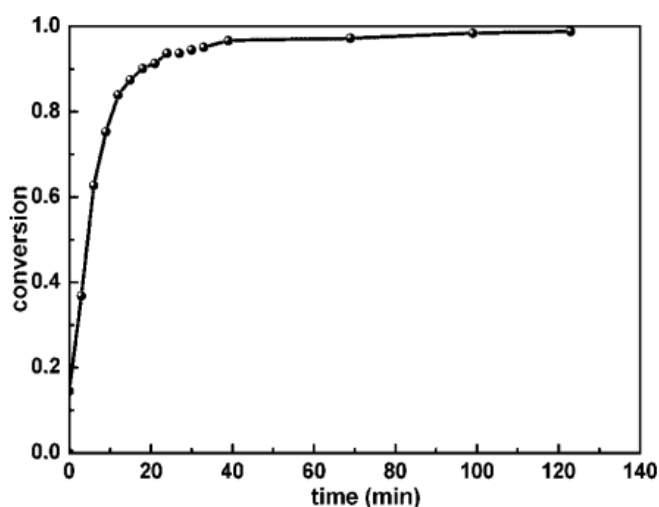


Figura 13. Conversión de grupos epoxi determinada por espectroscopia NIR en función del tiempo de reacción a 100°C (extraído de “I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, M. J. Galante, R. J. J. Williams, M. A. Lopez-Quintela, L. Matějka, M. Slouf and J. Plěštil, *Macromolecules*, 2008”)

4.1.3. Ensayos de entrecruzamiento físico

Como se explicó en la sección anterior, ambos sistemas adhesivos con 3 hs de curado a 100°C generan polímeros termoplásticos que son solubles en solventes orgánicos y capaces de fluir por la aplicación de calor. Durante el annealing comienza el proceso de entrecruzamiento físico, ocasionado por la auto-asociación de cadenas alquílicas pendientes, que da lugar a un gel físico termorreversible. Esto causa, además, el aumento de la T_g y del módulo elástico del sistema. La velocidad y eficiencia de este proceso de formación de la red reversible depende fuertemente de la temperatura del tratamiento térmico.⁽⁴⁾

En la figura 14 (a) puede verse que el ADH-2 alcanza mayores fracciones de gel, considerando iguales tiempos de tratamiento térmico, que el ADH-1. Según las publicaciones previas del grupo de trabajo, este comportamiento podría deberse a que las asociaciones cola-cola de las cadenas alquílicas pendientes son más eficientes cuanto menor es la longitud de la cadena alquílica.⁽³⁾ En la figura 14 (b) puede observarse que en ambos materiales hay un bajo porcentaje de fracción de gel a temperaturas por debajo de los 60°C y por encima de los 100°C pero alcanza su mayor porcentaje entre estas dos temperaturas. Esto puede deberse a que a temperaturas cercanas a sus correspondientes T_g las cadenas poliméricas no tienen la suficiente movilidad para entrecruzarse físicamente y, a mayores temperaturas, la energía térmica del sistema supera la energía involucrada en la unión física entre las cadenas poliméricas.

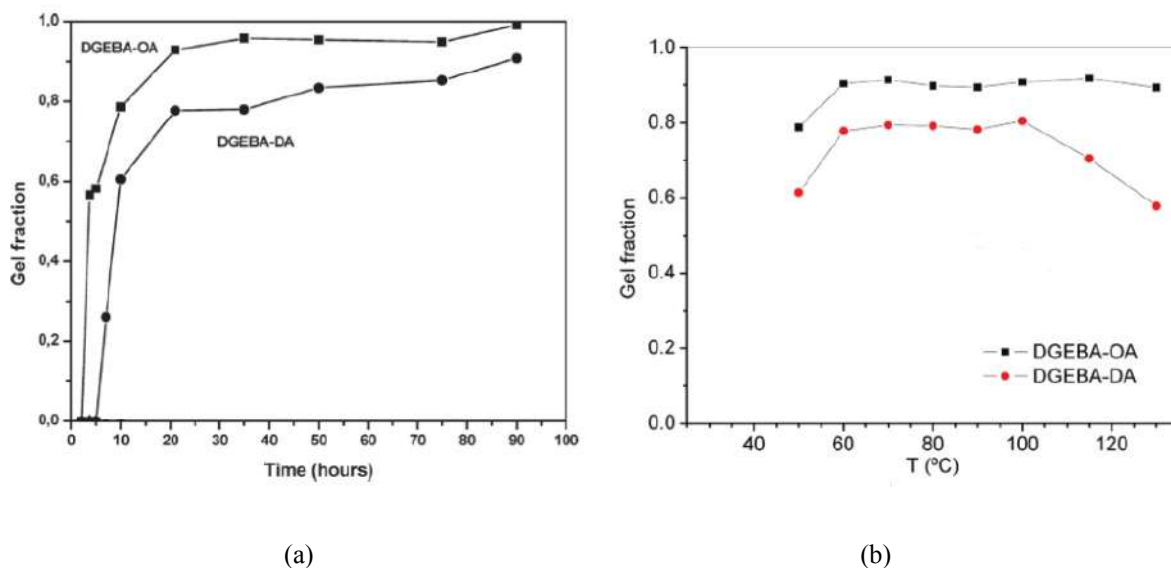


Figura 14. (a) Fracciones de gel alcanzadas por los geles físicos en función del tiempo de annealing a 100°C, (b) fracciones de gel luego del curado de 3 hs y de un tratamiento térmico por 21 hs a diferentes temperaturas (extraídos de “J. Puig, I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, C. J. Perez, M. J. Galante, R.J.J. Williams and C. Rodriguez-Abreu, *Macromolecules*, 2009” y “F. I. Altuna, U. Casado, I. E. dell’Erba, L. Luna, C. E. Hoppe and R. J. J. Williams, *Polym. Chem*, 2020”)

El proceso de gelación física requiere de una cierta movilidad de las cadenas por lo que el aumento de temperatura favorece la formación de la red física, como puede verse en la figura 14 (b). Sin embargo, las temperaturas muy elevadas son contraproducentes para la formación de los enlaces físicos (lo que es la base de la termorreversibilidad). De esta forma, se determinó previamente que las temperaturas óptimas para alcanzar fracciones de gel elevadas en tiempos razonables se encuentran entre los 60 y 100°C. Al mantener la temperatura en ese rango se produce un alto porcentaje de fracción de gel en tiempos no mayores a 24 hs. En caso de que la temperatura esté por debajo o por encima del rango mencionado se requerirá más tiempo para que se produzcan altos porcentajes de gel en el sistema. Por supuesto el proceso de entrecruzamiento no ocurrirá si el sistema está vitrificado, es decir, si la temperatura es inferior a la T_g del material.⁽⁴⁾ Es por ello que se decidió utilizar una temperatura de 100°C para realizar el curado y el tratamiento térmico de ambos sistemas de adhesivos, ya que de esta forma se asegura que el polímero resultante posee una elevada conversión y una alta fracción de gel. Además, se trata de una temperatura moderada a la que no se espera degradación importante durante el procesamiento y que es accesible a la hora de generar el entrecruzamiento físico. Sin embargo, no debe olvidarse que el mismo ocurre a cualquier temperatura por encima de T_g , por lo que en los casos en los que se requieran temperaturas menores, bastará con alargar el tiempo del tratamiento térmico (TT) (por ejemplo, de conversaciones con el grupo que primero formuló estos sistemas se ha determinado que el ADH-1 se vuelve insoluble cuando se lo somete durante 2 días a un TT de 30°C).

Luego del TT a 100°C por 24 hs, se verificó si los materiales obtenidos en forma de placa habían gelado. Para llevar a cabo el ensayo se recortaron cuatro muestras pequeñas de sección rectangular (sección 3.2.7) de las placas mencionadas en la sección 4.1.1. Se sumergió cada una en un vial de vidrio que contenía tetrahidrofurano (THF) y se evaluó si se hinchaban o se disolvían. Se observó que al sumergir las muestras no se producía la disolución de las mismas y que, luego de 48 hs, continuaban hinchadas en el medio de THF. Es importante recordar que las muestras con 3 hs de curado (que no están entrecruzadas) se disuelven fácilmente en este solvente. Por lo tanto, se confirmó que luego del tratamiento térmico a 100°C por 24 hs el adhesivo generado en forma de placas entrecruza físicamente, ya sea que se haya mezclado según el modo 1 o por el modo 2. Esto, junto a los ensayos previos de FT-NIR, muestra que el mezclado puede llevarse a cabo, en principio, tanto a temperatura ambiente como a 100°C y que el mismo no interfiere sobre la formación de la red.

4.1.4. Propiedades Viscoelásticas-Ensayos de reología

Con el fin de conocer más sobre el comportamiento viscoelástico del sistema se recurrió a ensayos reológicos informados en publicaciones previas, en las que se evaluó la evolución del módulo de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de ambos adhesivos en función del tiempo y de la temperatura durante un calentamiento prolongado a 100°C (figura 15). El G' es una medida de la capacidad del material de almacenar energía elástica y la G'' representa la cantidad de energía disipada durante la deformación del material. Ambos módulos están relacionados con la estructura molecular del polímero y su capacidad para reformarse y recuperarse (reversibilidad).

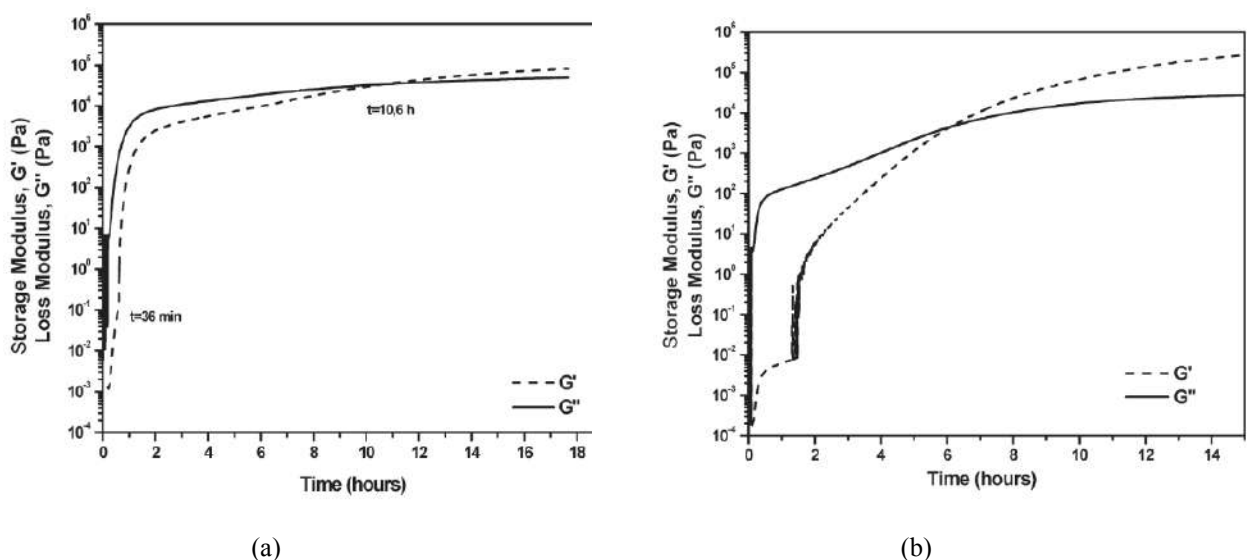


Figura 15. Evolución de G' y G'' en calentamiento prolongado a 100°C del (a) ADH-1 y (b) ADH-2. (Extraído de “J. Puig, I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, C. J. Perez, M. J. Galante, R.J.J. Williams and C. Rodríguez-Abreu, *Macromolecules*, 2009”)

Se pudo observar que, luego de un tiempo característico de annealing a 100°C para cada formulación, ambos módulos se cruzan, lo cual indica que en el sistema existe un punto de gelación a partir del cual el material pasa de comportarse como un fluido a comportarse como un sólido. Es importante mencionar que el ensayo descrito fue realizado a una sola frecuencia, por lo que el cruce no define exactamente la temperatura de transición sol-gel (para determinarla con exactitud debería haberse llevado a cabo el ensayo a múltiples frecuencias).

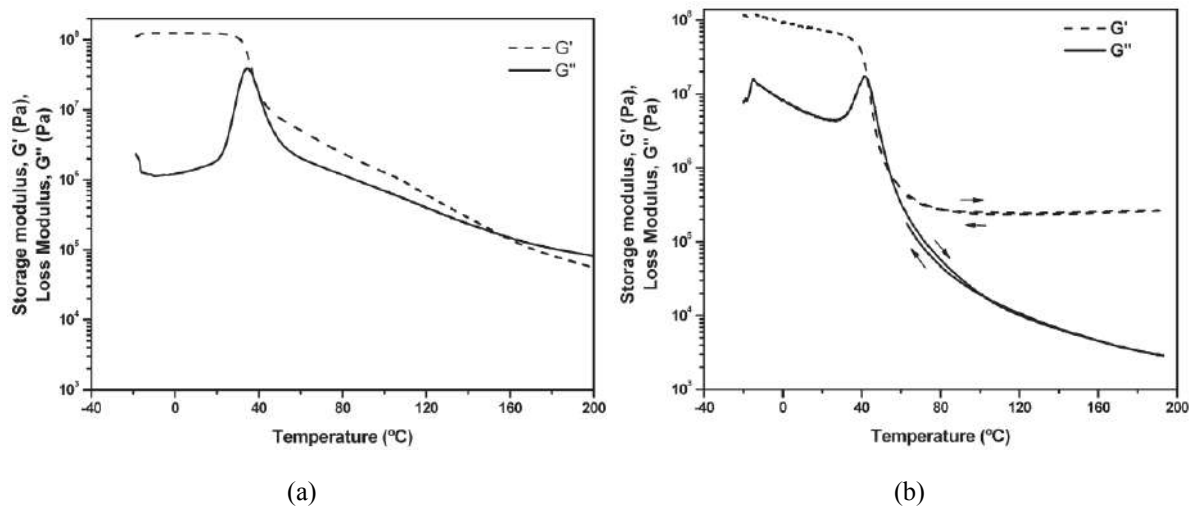


Figura 16. Evolución de G' y G'' de (a) ADH-1 y (b) ADH-2 en función de la temperatura (extraído de “J. Puig, I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, C. J. Perez, M. J. Galante, R.J.J. Williams and C. Rodriguez-Abreu, *Macromolecules*, 2009”)

Este comportamiento de gelación, que ocurre para ambas formulaciones, da lugar a dos materiales que se comportan de manera diferente. En el caso del ADH-1, este comportamiento es reversible, lo que se observa claramente en los ensayos dinámicos posteriores al entrecruzamiento que se muestran en la figura 16 (a). El material presenta un comportamiento de líquido luego de calentarlo hasta más de 140°C en un barrido de 1°C/min, y gela nuevamente al enfriarlo, como se observa del cruce de los módulos. Es importante tener en cuenta que, debido a la naturaleza dinámica del proceso, tanto el tiempo como la velocidad de enfriamiento influyen en la formación de la red. De esta manera, es de esperar que enfriamientos muy rápidos sean ineficientes para la formación de los entrecruzamientos físicos.

No ocurre lo mismo en el caso del ADH-2. Como se observa en la figura 16 (b), el ciclo de calentamiento muestra que, una vez entrecruzado físicamente, el material se comporta de manera similar a lo esperado para una red termorrígida convencional, al menos hasta la temperatura de degradación del material. Luego de la T_g se observa un valor casi constante del módulo gomoso que aumenta ligeramente con la temperatura. Las curvas muestran, así, ausencia de termorreversibilidad (al menos hasta 200°C) a esta velocidad de calentamiento. Este comportamiento puede estar

relacionado con la alta concentración y fuerza de los entrecruzamientos físicos. Estos resultados mostrarían que el ADH-2 no es apto para formular un adhesivo reversible. Sin embargo, los ensayos de relajación de tensiones sobre el material muestran que este sistema no fluye pero sí relaja tensiones a temperaturas por encima de la temperatura de gelación, lo que lo hace un candidato muy interesante en el diseño de uniones no permanentes. El comportamiento observado para ADH-2 recuerda al de las redes covalentes adaptables asociativas (vitrímeros), las cuales no cambian significativamente su grado de entrecruzamiento en el estado dinámico.

En conclusión, el análisis de los estudios reológicos muestra que ambas formulaciones tienen potencialidad para ser utilizadas como adhesivos reversibles. En un caso, el material fluirá al ser despegado, mientras que en el otro se espera falla y despegue sin fluencia, sólo por reestructuración de la red.

Además de conocer el comportamiento del sistema final entrecruzado, resulta fundamental conocer algunas características del material curado por 3 hs, especialmente pensando en su aplicación como un adhesivo del tipo *hot melt*. Por este motivo se ensayaron muestras del sistema ADH-1 y de ADH-2 (con curado de 3 hs a 100°C) en el reómetro, bajo las condiciones que se mencionaron en la sección 3.2.5. Para llevar a cabo el ensayo se fabricaron placas del ADH-1 y de ADH-2 con curado de 3 hs a 100°C (sin entrecruzar), con el mismo procedimiento que se explica en la sección 4.1.1, y de ella se extrajeron muestras de forma circular que se introdujeron al equipo para realizar las mediciones de viscosidad en función de la temperatura. Estos datos registrados por el reómetro se reflejan en las curvas que se muestran en la figura 17. En ellas se observa una marcada disminución de la viscosidad con el aumento de la temperatura por encima de T_g . La curva correspondiente al sistema ADH-2 muestra una viscosidad menor en todo el rango comparada con la de la muestra ADH-1, lo cual se atribuyó a la presencia de bajas concentraciones de oligómeros de bajo peso molecular para este estadio de curado (detectados por cromatografía de exclusión por tamaño e informado en publicaciones previas).⁽²⁾

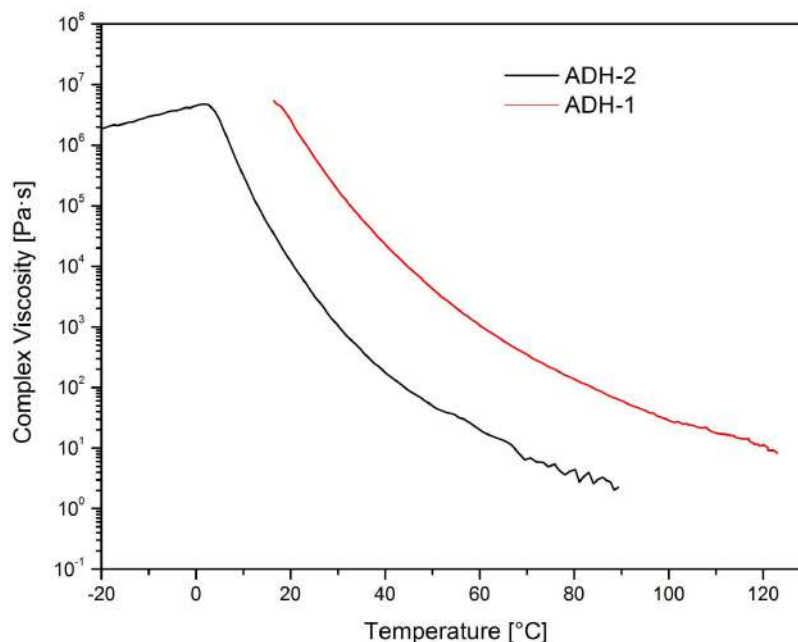


Figura 17. Curva de viscosidad compleja en función de la temperatura de ADH-1 y ADH-2

Cabe destacar que los valores de viscosidad que se muestran en la figura 17 son de viscosidad compleja y que, a pesar de no existir una conversión directa entre estos datos obtenidos bajo norma y los valores de viscosidades aparentes que se encuentran en las fichas técnicas de los adhesivos (en especial los del tipo *hot melt*), estos resultados podrían utilizarse de forma semicuantitativa para evaluar el comportamiento del material con la temperatura y hacer comparaciones aproximadas con datos obtenidos de adhesivos tipo *hot melt* comerciales. A grandes rasgos, los valores de viscosidad compleja son cercanos a los obtenidos en la literatura más reciente de adhesivos *hot melt* de altas prestaciones⁽⁸⁾ y, salvando las diferencias entre viscosidad aparente y compleja, el comportamiento y valores obtenidos se encuentran en el rango de los reportados para *hot melts* comerciales.^(7, 16) De todas maneras, es importante destacar, también, que la formulación de un adhesivo de este tipo requiere de un ajuste más fino de la viscosidad antes de transformarse en una formulación comercial, lo que normalmente se lleva a cabo a través del agregado de ceras y otros aditivos.

4.1.5. Propiedades Térmicas de las Formulaciones-Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el objetivo de conocer más acerca de las propiedades térmicas de los materiales se recurrió a las publicaciones previas del grupo de trabajo^(2,3,4) que describen y mencionan el ensayo de DSC y los resultados de las respectivas T_g de ambos sistemas adhesivos.

Se sabe que los materiales sintetizados aumentan su T_g luego del entrecruzamiento activado por tratamiento térmico. El valor de esta temperatura en la publicación se determinó a partir del ensayo de

DSC de ambos materiales con y sin tratamiento térmico. La T_g del ADH-1 y del ADH-2 con un curado completo a 100°C durante 3 hs es de 10°C y de 20°C respectivamente. Una vez alcanzada la conversión completa, comienza lentamente el proceso de entrecruzamiento físico que da lugar a la formación del gel físico termorreversible. Posterior al entrecruzamiento físico a 100°C, la T_g de cada material alcanza valores de 20°C y 40°C respectivamente.⁽²⁾ Este aumento en el valor de T_g se debe a que, durante el tratamiento térmico, se forman redes físicas que restringen la movilidad de los segmentos de cadena por lo que el sistema requiere mayor temperatura para pasar de un estado vítreo a uno gomoso.

4.2. Ensayos preliminares de adhesión y evaluación de las formas de aplicación

Una vez caracterizados ambos sistemas y con el fin de determinar cualitativamente la capacidad adhesiva de las formulaciones propuestas se llevaron a cabo ensayos en los que se evaluó la resistencia al despegue al imponer un esfuerzo manual sobre probetas de vidrio y acero adheridas con ambas formulaciones. Ambos adhesivos se aplicaron según el modo 1 (mezclado a 100°C), 3 (aplicación de los adhesivos desde el fundido, ambos con curado de 3 hs) y 4 (aplicación de los adhesivos, ambos con curado de 3 hs, disueltos en THF). A continuación se describen y discuten los resultados obtenidos.

4.2.1. Con formulaciones preparadas en caliente desde los monómeros

Este ensayo exploratorio se realizó para analizar la capacidad adhesiva de cada una de las formulaciones de adhesivos con y sin tratamiento térmico. En esta primera instancia se evaluaron ambas formulaciones utilizando el modo 1. El mezclado se llevó a cabo durante el tiempo necesario para homogeneizar la mezcla y se mantuvo breve para evitar el avance de la reacción. Realizar el mezclado a 100°C aumenta la solubilidad y compatibilidad entre ambos componentes y permite la fusión de los monómeros que a temperatura ambiente son sólidos, como es el caso de la DA. Esto da lugar a mezclas que, a simple vista, son más homogéneas. Sin embargo, como se observó con el primer ensayo de fabricación de placas, el trabajar a temperatura ambiente o en caliente no parece afectar fuertemente las propiedades de la red. De todas formas, en ensayos posteriores bajo norma se evaluaron ambos modos de mezclado, ya que aún se desconoce qué posible efecto puede tener el modo de aplicación sobre las propiedades como adhesivo.

Las probetas se prepararon como en la sección 3.2.2.2 y se las introdujo en una estufa para realizarles el curado y annealing completo, de manera de obtener sistemas entrecruzados físicamente. Una vez terminado el ciclo térmico, se las mantuvo a temperatura ambiente hasta su completo enfriamiento. Todas ellas mostraron una resistencia total al despegue a temperatura ambiente al aplicar un esfuerzo de tracción manual.

Para comprobar la reversibilidad del sistema con la temperatura se calentaron todas las probetas dentro de una estufa y se evaluó cualitativamente cada una de ellas. En el caso del ADH-1 se observó que las probetas de vidrio y metal se despegan al calentarlas a 150°C durante 1 hora y que la probeta de metal se despega con menor esfuerzo que la de vidrio. En cambio, las probetas del ADH-2 no se lograron despegar ni elevando la temperatura a 200°C ni ejerciendo un gran esfuerzo manual, lo que indica, al menos cualitativamente, mayor fuerza adhesiva del ADH-2 respecto al ADH-1.

Para remover el material residual adherido a la superficie de los sustratos que se despegaron con relativa facilidad, como las probetas adheridas con el ADH-1, se utilizó una espátula y acetona. Ambos sustratos se limpiaron fácilmente. En el caso del ADH-2 las probetas que aún seguían pegadas se sumergieron en un frasco de vidrio con acetona durante 72 horas para poder despegarlas. Luego de este tiempo, la probeta metálica se despegó y pudo limpiarse con facilidad pero la de vidrio no se despegó (probablemente debido a la dificultad con la que este solvente puede ingresar en sistemas adheridos en los que no hay intersticios en las juntas). Se utilizó acetona como solvente para remover el adhesivo ya que, como se mencionó en la sección 4.1.5, estos adhesivos se hinchan o disuelven en presencia de solventes orgánicos.

En resumen y como primera aproximación, se comprobó que ambas formulaciones cuentan con buena adherencia tanto en sustratos de vidrio como en metales y que el ADH-1 requiere menor esfuerzo de despegue (manual) comparado con el ADH-2. Esto concuerda con lo que se explicó anteriormente ya que el ADH-2 parece presentar un mayor grado de entrecruzamiento y mayor fuerza de enlace entre cadenas que el ADH-1. Con respecto a los sustratos, que se haya despegado del metálico y no del de vidrio puede deberse a diferencias entre la energía superficial de los sustratos y al estado de la superficie de ambos. Es importante mencionar que un análisis completo debería incluir, a futuro, un estudio del efecto del tratamiento superficial sobre la fuerza adhesiva registrada. También se observó que ambos adhesivos se hinchan en acetona, lo que facilita la limpieza y separación de piezas por tratarse de un solvente accesible en el mercado y de baja toxicidad.

4.2.2. Ambas formulaciones en fundido y disuelto

Existen formulaciones de adhesivos que se comercializan vehiculizados en un solvente líquido o en forma sólida pero como barras fusibles (*hot melt*). Ambos tipos de presentaciones requieren que el material tenga comportamiento de termoplástico (al menos inicialmente), es decir, que pueda disolverse en un solvente o que pueda fundirse por aumento de temperatura, respectivamente. Es por esto que, considerando la posible aplicación de estos materiales como adhesivos “líquidos” o *hot melts*, se decidió realizar una evaluación preliminar cualitativa de estas dos opciones. Por lo tanto, se analizó, a modo exploratorio, la capacidad adhesiva de cada una de las formulaciones, con y sin tratamiento térmico, aplicando el material desde el fundido y disuelto en un solvente orgánico (modos 3 y 4).

La aplicación de un adhesivo como material termofusible tiene grandes ventajas, ya que se facilita su manipulación, transporte y almacenamiento debido a su estado sólido y no volátil a temperatura ambiente. Además, la aplicación es muy sencilla ya que están diseñados para fundir a temperaturas moderadas, luego de lo cual adquieren el estado de líquido viscoso que facilita la distribución del adhesivo sobre el sustrato. También solidifican rápidamente.

Para evaluar la aplicación de los materiales propuestos como termofusibles, se cortaron y calentaron pequeños rectángulos de las placas fabricadas de ambos adhesivos (sección 4.1.1) con annealing de 24 hs, para determinar la temperatura a la cual el material comenzaba a fluir. Al calentar el ADH-1 se ablandó aproximadamente a los 100°C, adquirió buena fluidez alrededor de los 200°C y mostró buena adhesión sobre el sustrato. En el caso del ADH-2 no se ablandó ni fluyó a los 100°C, y al elevar la temperatura hasta los 200°C se ablandó parcialmente y luego comenzó a degradarse, lo cual quedó evidenciado porque el material adquirió colores amarronados.

Luego se repitió el mismo procedimiento pero esta vez con las placas de ambos adhesivos con curado a 100°C durante 3 hs (polímero termoplástico). Ambas muestras comenzaron a fluir alrededor de los 50°C pero el ADH-1 presentó mejor pegajosidad (“tackiness”) y fluidez que el ADH-2.

A partir de estos resultados se pudo concluir que ambas mezclas pueden aplicarse desde el fundido a temperaturas entre 100 y 150°C, cuando se encuentran como polímeros termoplásticos con curado completo de 3 hs debido a que presentan buena fluidez y pegajosidad. Esto es coherente con los resultados de viscosidad analizados previamente para ambas formulaciones. El ADH-1 con annealing también podría aplicarse desde el fundido, aunque con un ajuste previo de la viscosidad por agregado de algún componente/aditivo a la formulación, que mejore la fluidez y la aplicabilidad del adhesivo. Por otro lado, se comprobó que el ADH-2 entrecruzado físicamente no es apto para aplicarlo de esta manera ya que, como se mencionó anteriormente, el material no fluye al elevar la temperatura y comienza a degradarse a los 200°C.

En la segunda etapa del análisis se evaluó la factibilidad de utilizar las formulaciones en solución. Al tratarse de un líquido de baja viscosidad resulta muy práctico para el pintado de cualquier tipo de superficies a adherir y también se los puede aplicar en forma de aerosol (pulverización). Estos tipos de adhesivos se pueden comercializar en diferentes envases como frascos o pulverizadores.

Para el ensayo se prepararon las muestras utilizando el modo 4 y aproximadamente 2 ml de THF. Se sumergieron muestras de ambos adhesivos dentro de los viales con el solvente durante 40 minutos (hasta su disolución completa). Las soluciones se utilizaron para pegar dos sustratos de vidrio, uno por cada adhesivo, colocando un volumen medido sobre cada sustrato y uniendolos. Una vez pegadas se les colocó un peso arriba y se las dejó a temperatura ambiente por 96 hs.

Transcurrido este tiempo se ejerció un esfuerzo manual y se comprobó que la probeta pegada con el ADH-2 no se despegaba, mientras que la adherida con el ADH-1 sí, presentando una falla adhesiva. Esto puede haberse debido a las diferencias intrínsecas en los materiales utilizados como adhesivos o,

con mayor probabilidad, a una falla inicial del proceso de adhesión (falta de adhesivo, poca cobertura del sustrato, presencia de solvente residual, etc.).

Para probar la capacidad de reversibilidad/reposicionamiento del sistema con la temperatura, la placa de vidrio despegada, que tenía en su superficie el ADH-1, se calentó sobre una placa calefactora a 100°C y se evaluó su adherencia sobre el sustrato previamente utilizado. Efectivamente, el material fue capaz de adherir ambos sustratos sin problemas. Con el ADH-2 no se llevó a cabo el mismo procedimiento ya que la probeta no se despegó.

A partir de estas pruebas con los adhesivos disueltos en THF se pudo determinar que ambas formulaciones podrían potencialmente ser vehiculizadas en un solvente orgánico para su utilización como adhesivos líquidos. Aunque esta línea de trabajo no se continuó en este proyecto, resulta un tema de trabajo interesante a futuro, siempre y cuando puedan hallarse solventes adecuados de menor toxicidad y riesgo ambiental. También se corroboró nuevamente que, al menos cualitativamente, la unión de los sustratos es más fuerte en el ADH-2 que en el ADH-1.

Una vez recopilados y analizados todos los resultados obtenidos en base a los ensayos preliminares, se tomó la decisión de profundizar en el análisis del sistema aplicado desde los monómeros y a partir del fundido (modo 1, 2 y 3). Es por ello que para estos sistemas se continuó con los ensayos mecánicos de resistencia al corte, bajo norma, que se describen a continuación.

Materiales aplicados desde los monómeros

4.3. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal)”) a temperatura ambiente a partir de los monómeros aplicados según el modo 1 y 2.

Se prepararon dos conjuntos de muestras de ADH-1 y ADH-2, utilizando el modo 1 y 2 de mezclado y aplicación, para analizar y comparar su comportamiento. La preparación de probetas se llevó a cabo como se describe en la sección 3.2.2.1 y 3.2.2.2, y se las sometió al annealing completo (3 hs de curado y 24 hs de tratamiento térmico a 100°C).

La temperatura y humedad ambiente del día del ensayo fueron 22,3°C y 42%, y el ensayo se llevó a cabo bajo las condiciones y parámetros descritos en la sección 3.2.2.

Cabe señalar que a la temperatura en la que se realizó el ensayo ambos sistemas se encuentran en diferentes estados. En el caso del ADH-1 la temperatura se encuentra ligeramente por encima de la T_g (20°C) del material, por lo que el mismo se encuentra en un estado de transición entre el estado vítreo

y el gomoso. En el caso del ADH-2 no ocurre lo mismo, ya que la temperatura del ensayo se encuentra por debajo de su T_g (40°C), por lo que el material se encuentra en estado vítreo.

La observación posterior al ensayo determinó que el tipo de falla presentado por todas las probetas era cohesiva ya que se pudo observar residuo de los pegamentos sobre las superficies de ambas placas, tal como se muestra en la figura 18. Este tipo de falla podría no solamente asociarse a una falla intrínseca del material adhesivo sino a factores externos a él, por ejemplo, falta de adhesivo, la aplicación incorrecta o no uniforme del mismo, o las condiciones ambientales de ese día.^(9,10,11)

En las figuras que se muestran a continuación, la temperatura mencionada en los gráficos es la de aplicación (19°C o 100°C) y no debe confundirse con la temperatura de ensayo que fue de 22,3°C.



Figura 18. Probetas despegadas del ADH-1 (izquierda) y del ADH-2 (derecha) luego del ensayo

Como se mencionó más arriba, en esta primera evaluación se llevó a cabo el ensayo sobre muestras aplicadas tanto a temperatura ambiente como en caliente (100°C). El objetivo del ensayo fue determinar si se observaban cambios en el desempeño del adhesivo producto de su forma de aplicación. El tratamiento térmico se seleccionó para que el adhesivo de todas las probetas estuviera en estado entrecruzado. A continuación se muestran los resultados obtenidos luego del análisis de los datos recopilados en el ensayo.

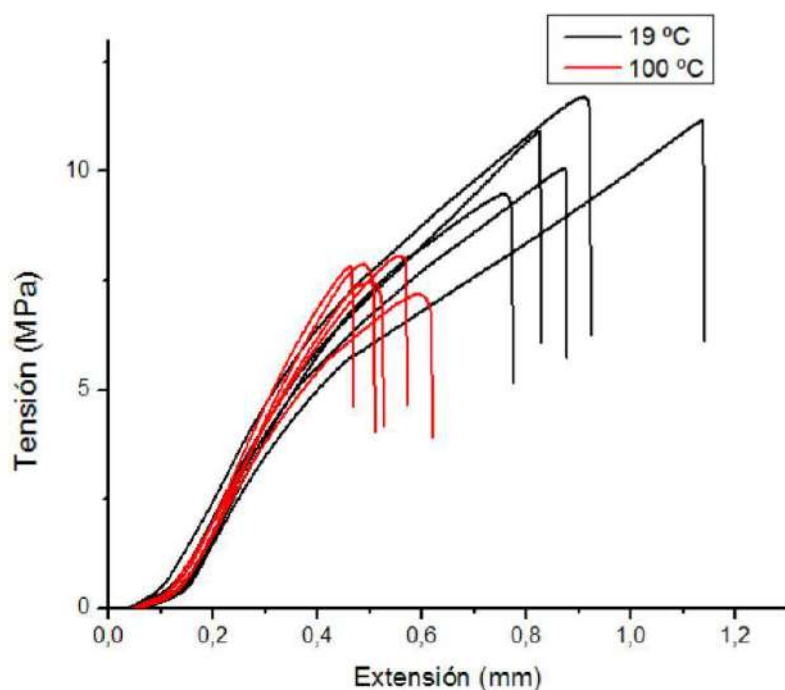


Figura 19. Tensión vs extensión comparativas del ADH-1 con el modo 1 (mezclado 100°C) y 2 (mezclado T_{amb})

Tabla 1. Tensión máxima de corte con extensión asociada del ADH-1

Adhesivo	Probeta	Tensión máxima de corte [MPa]	Extensión asociada a la tensión máxima [mm]
ADH-1 (modo 1)	1	8,06	0,56
	2	7,48	0,50
	3	7,83	0,46
	4	7,88	0,49
	5	7,20	0,59
	Tensión máxima de corte promedio = (7,69 ± 0,35) MPa		Extensión promedio = (0,52 ± 0,05) mm
ADH-1	1	9,48	0,75
	2	11,16	1,14

(modo 2)	3	10,92	0,83
	4	11,71	0,91
	5	10,07	0,87
	Tensión máxima de corte promedio = (10,67 ± 0,89) MPa		Extensión promedio = (0,90 ± 0,15) mm

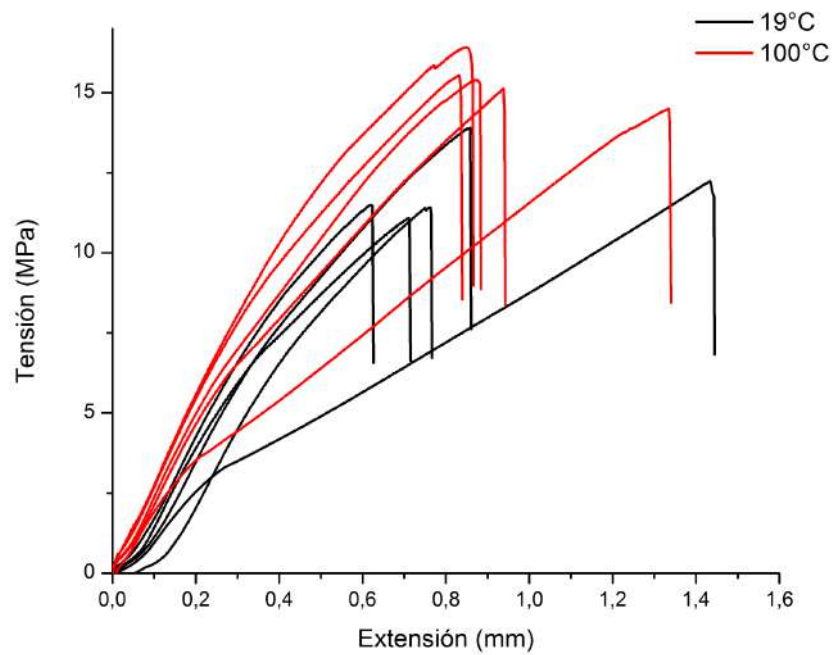


Figura 20. Tensión vs extensión comparativas del ADH-2 con el modo 1 (mezclado 100°C) y 2 (mezclado T_{amb})

Tabla 2. Tensión máxima de corte con extensión asociada del ADH-2

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la tensión máxima [mm]
ADH-2 (modo 1)	1	15,54	0,83
	2	15,54	0,83
	3	14,50	1,33
	4	15,40	0,87

	5	15,13	0,94
	Tensión máxima de corte promedio = (15,22 ± 0,44) MPa		Extensión promedio = (0,94 ± 0,23) mm
ADH-2 (modo 2)	1	11,50	0,62
	2*	13,90	0,86
	3	11,08	0,71
	4*	12,23	1,43
	5	11,41	0,76
	Tensión máxima de corte promedio = (11,33 ± 0,22) MPa		Extensión promedio = (0,70 ± 0,07) mm

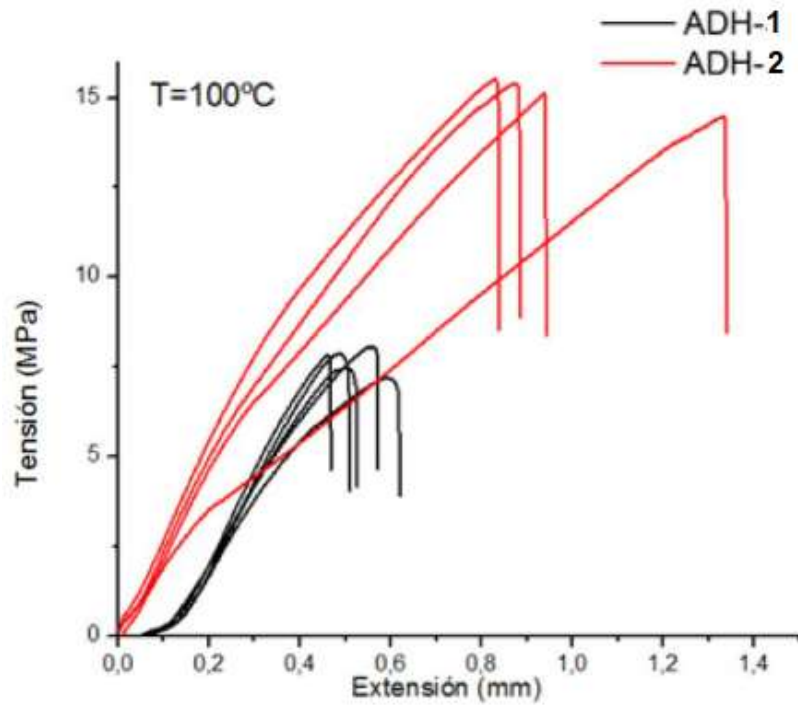
Las probetas 2 y 4 del ADH-2 modo 2 se descartaron del cálculo de tensión ya que presentaron un comportamiento distinto a las demás. Esto pudo deberse a que las probetas no estuvieron alineadas completamente con la carga o a una posible falta de uniformidad con respecto a la cantidad de adhesivo en comparación con las demás probetas.

El análisis de los datos mostró que los valores de tensión máxima de corte para el ADH-1 correspondientes al modo 1 y 2 eran de $7,69 \pm 0,35$ MPa y $10,67 \pm 0,89$ MPa respectivamente. Estos valores indican claramente la disminución en la resistencia al corte al aumentar la temperatura de mezclado. Este resultado contraintuitivo (se esperaría que una menor homogeneidad en el sistema aplicado a temperatura ambiente pudiera tener consecuencias negativas sobre el poder adhesivo), podría estar asociado a una menor tendencia al derrame del adhesivo aplicado en el modo 2 debido a su consistencia pastosa. Esta característica favorece la permanencia del adhesivo en la zona de pegado. En cambio, el adhesivo aplicado con el modo 1, al estar como un líquido viscoso, tiende a deslizarse con mayor facilidad sobre la superficie de los sustratos provocando el derrame del material sobre los bordes de los mismos y dejando menor cantidad a nivel local (inhomogeneidades) de adhesivo en la zona de pegado.

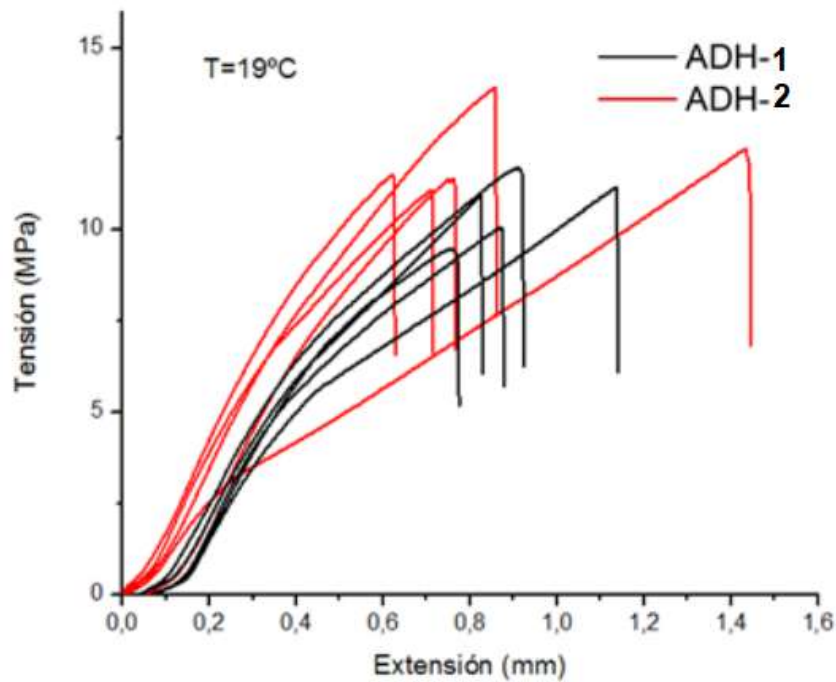
En el caso del ADH-2 la tensión al corte máxima para el modo 1 y 2 fue de $15,22 \pm 0,44$ MPa y $11,33 \pm 0,22$ MPa. En este caso hay un aumento de la resistencia al corte al aumentar la temperatura de mezclado y, a diferencia del sistema anterior, en ambos modos el adhesivo se encuentra en estado líquido. Una posible explicación para este comportamiento se encuentra en el hecho de que, a viscosidades similares del adhesivo en ambos modos de aplicación, sí puede jugar un papel de mayor

importancia la mayor homogeneidad del sistema alcanzada por calentamiento. En cualquier caso, la elucidación completa del origen de este comportamiento requerirá más análisis a futuro.

A continuación se puede ver en forma gráfica la comparación entre los adhesivos a cada temperatura de mezclado.



(a) Comparación del ensayo del ADH-1 y ADH-2 según el modo 1 (mezclado a 100°C)



(b) Comparación del ensayo del ADH-1 y ADH-2 según el modo 2 (mezclado T_{amb})

Figura 21. Comparación de ambos sistemas adhesivos con el mismo modo de mezclado y aplicación

La figura 21 (b) muestra el comportamiento de ambos sistemas adhesivos mezclados y aplicados con el modo 2 donde se observó, descartando las dos curvas más altas de ADH-2, que todas las probetas tuvieron el mismo comportamiento y valores similares de tensión máxima de corte. Esto puede deberse a que, a pesar de que el ADH-2 forma su red a partir de mayores fuerzas de interacción no covalentes, con este modo de aplicación su consistencia a temperatura ambiente es líquida y la del ADH-1 es pastosa. De esta forma, el resultado podría asociarse a que quedó más material adherido a las placas del ADH-1 que del ADH-2. En cambio, en la figura 21 (a) se observa que los valores de la tensión máxima al corte del ADH-2 superan ampliamente a los del ADH-1. En este caso, este comportamiento sí puede deberse a la diferencia entre las propiedades del ADH-2 respecto al ADH-1 ya que ambos adhesivos se encuentran, a esta temperatura de mezclado, en estado líquido.

Después de realizar los ensayos de adhesividad pertinentes, se llegó a la conclusión que la temperatura de mezclado no resulta en un detrimento de en las propiedades de los adhesivos. Por el contrario, en el caso del ADH-1, la consistencia pastosa del sistema mezclado en frío podría favorecer el resultado final de adhesión. Por lo tanto, se pueden aplicar perfectamente por ambos métodos tanto el ADH-1 como el ADH-2. La selección del modo dependerá de las posibilidades de procesamiento y de la finalidad que se le quiera dar al adhesivo.

4.4. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal)”) a temperatura a partir de los monómeros aplicados según el modo 1.

En base al análisis anterior, se propuso evaluar las propiedades mecánicas del sistema al aumentar la temperatura y cómo se relaciona con su comportamiento reversible. Para ello, se decidió continuar con los ensayos de resistencia al corte de ambos adhesivos, mezclados y aplicados según el modo 1 con y sin tratamiento térmico, variando la temperatura del ensayo. Esto se decidió así para evitar diferencias asociadas al modo de aplicación entre ambos adhesivos y focalizarse en las diferencias intrínsecas de ambas formulaciones. Tanto la preparación de las probetas como las condiciones y parámetros del ensayo están descritos en las secciones 3.2.2, 3.2.2.2 y 3.2.3.

Debido a la gran cantidad de probetas y al tiempo que insumía acondicionar cada una, se decidió realizar el ensayo en diferentes días y, por ende, se registraron diferentes valores de humedad y temperatura ambiente. En el caso del ADH-1, para las probetas de 20°C y 60°C la humedad fue del 44% y la temperatura 21,3°C, y para las probetas de 100°C y 120°C, 52% y 21,5°C.

Para cada temperatura se ensayaron 6 probetas, a excepción de las que se ensayaron a 120°C que fueron 3.

En este ensayo la variable de la temperatura juega un rol fundamental en el análisis del comportamiento de ambos sistemas debido a que, como se mencionó en la sección 4.1.4, al aumentar la temperatura por encima de la T_g de los materiales se produce una disminución de la viscosidad y, en el caso de los sistemas entrecruzados, un acercamiento a las temperaturas en las que la disociación de los enlaces físicos se hace más favorable. En el caso del ADH-1 el material comienza a ablandarse hasta que llega a una temperatura donde comienza a fluir como un líquido. En el caso del ADH-2 el sistema no llega a fluir en los tiempos típicos de un ensayo reológico, pero relaja tensiones si se lo somete a un calentamiento prolongado a altas temperaturas.⁽⁴⁾

Luego del ensayo en temperatura, la mayoría de las probetas permanecieron unidas por lo que fueron despegadas manualmente para analizar la superficie de falla y, a diferencia del ensayo anterior, todas las probetas sufrieron una falla adhesiva. Esta falla pudo deberse a que al aumentar la temperatura el poder de adhesión disminuye provocando que la falla sea adhesiva. No hay que descartar la posibilidad de que otros efectos, en paralelo, hayan contribuido con esta falla. Estos pueden ser factores externos, ya sea por los motivos mencionados en la sección anterior, o a una mala compatibilidad entre el adhesivo y el sustrato, un tratamiento superficial inadecuado de estos o a una falla en el elemento estructural de los sustratos (porosidad, huecos y grietas), por ejemplo. A continuación se muestran los gráficos y resultados obtenidos.

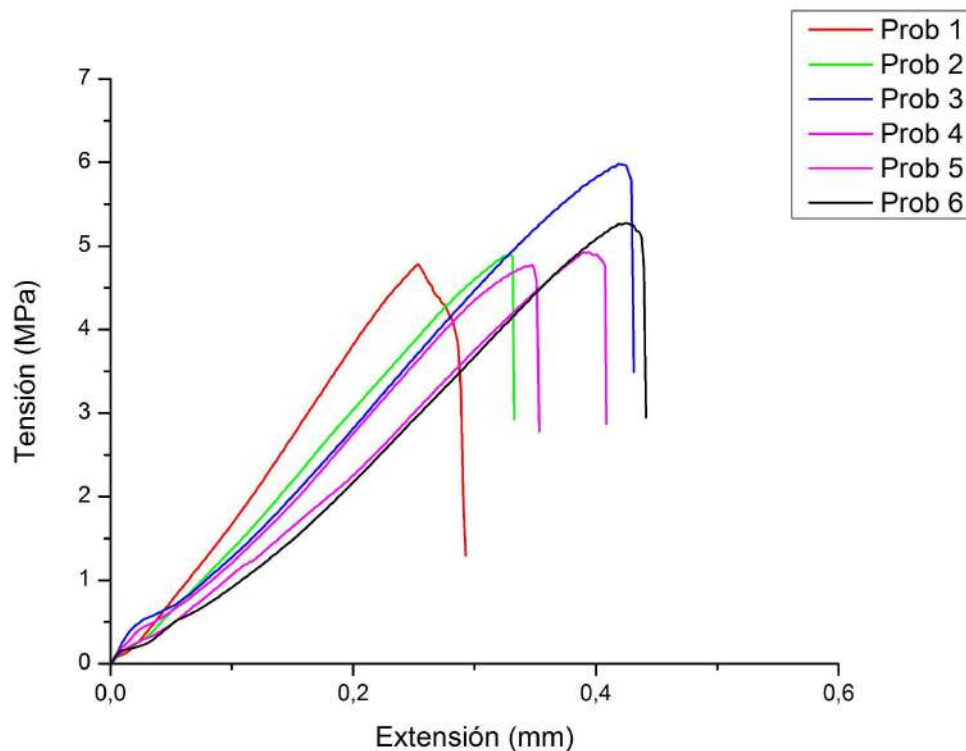


Figura 22. Tensión vs extensión a 20°C con un curado de 3 hs del ADH-1

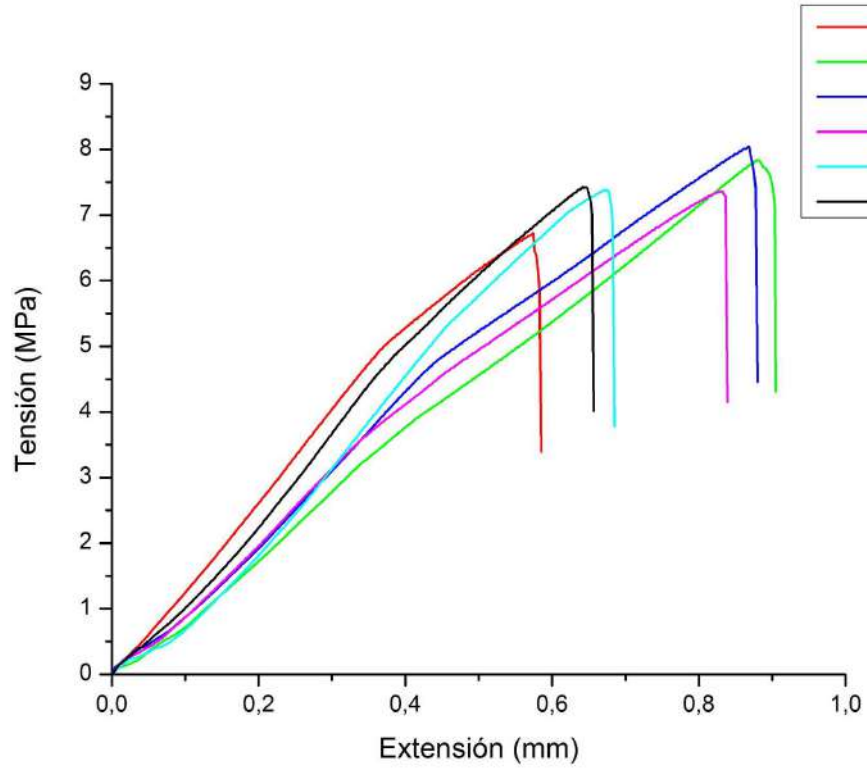


Figura 23. Tensión vs extensión a 20°C con annealing de 24 hs del ADH-1

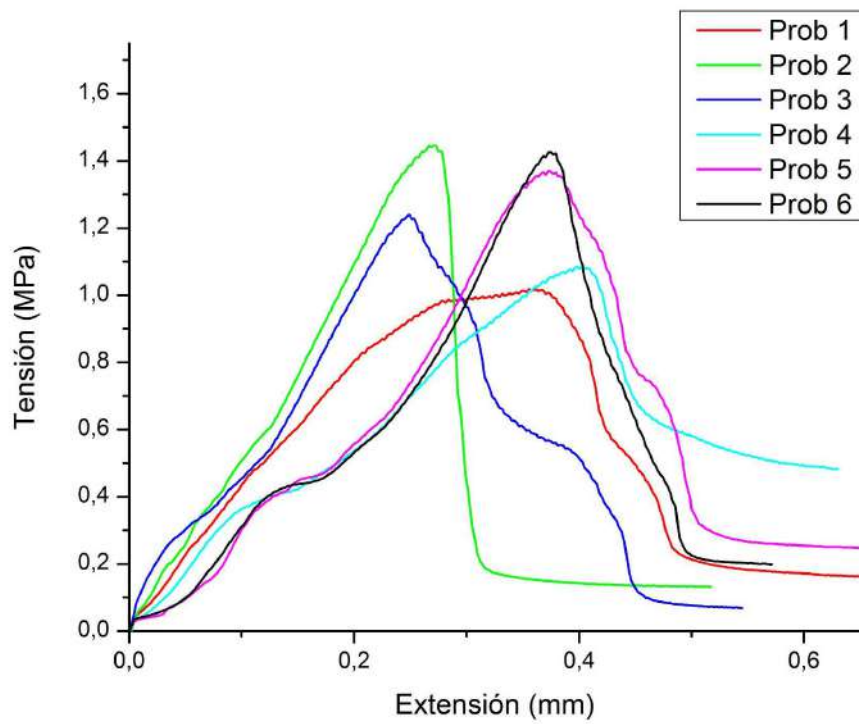


Figura 24. Tensión vs extensión a 60°C del ADH-1

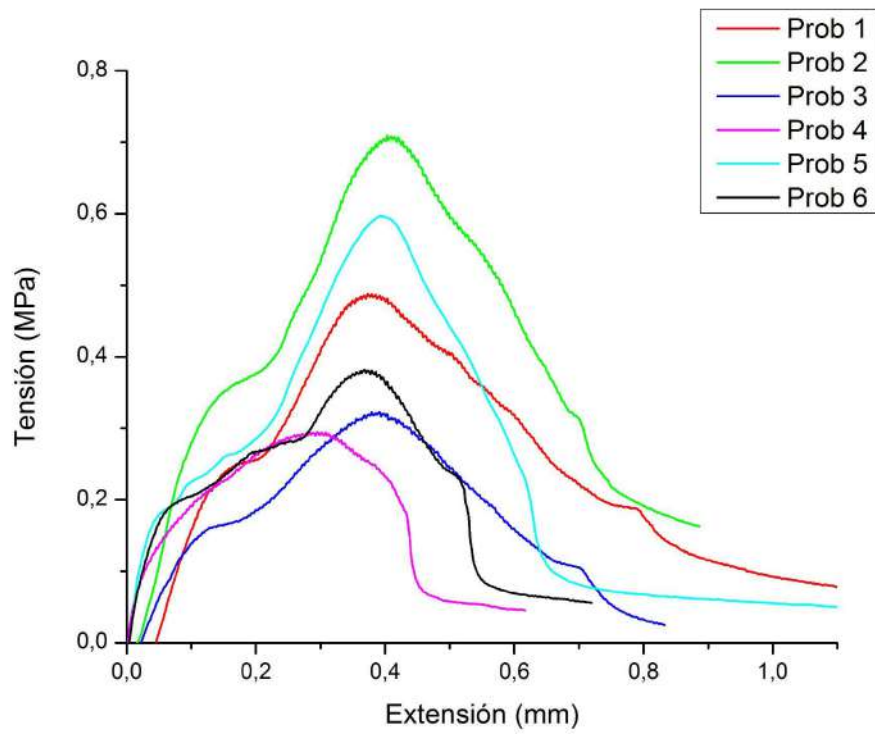


Figura 25. Tensión vs extensión a 100°C del ADH-1

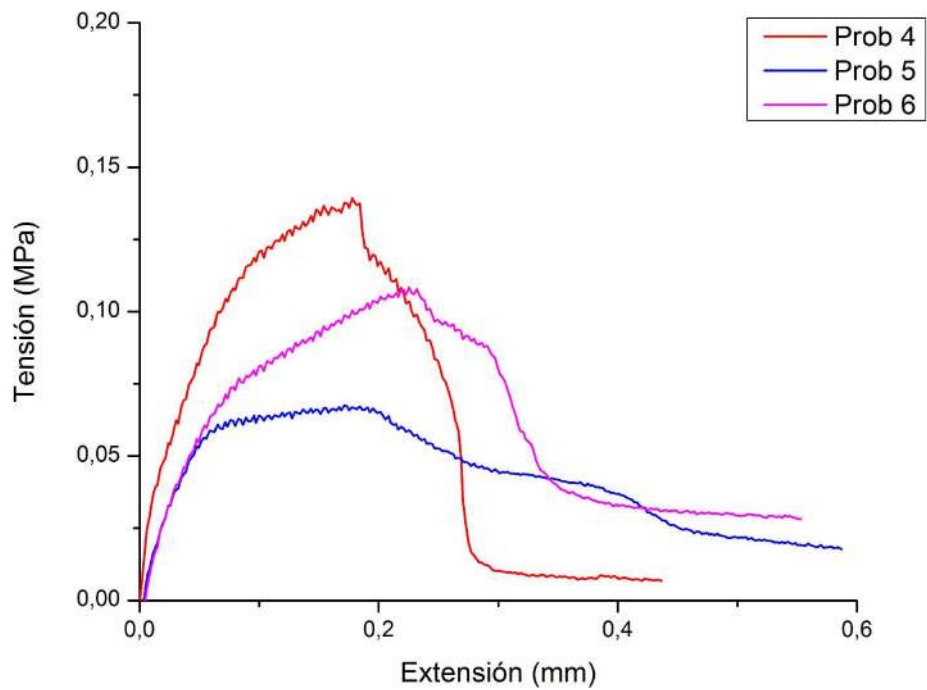


Figura 26. Tensión vs extensión a 120°C del ADH-1

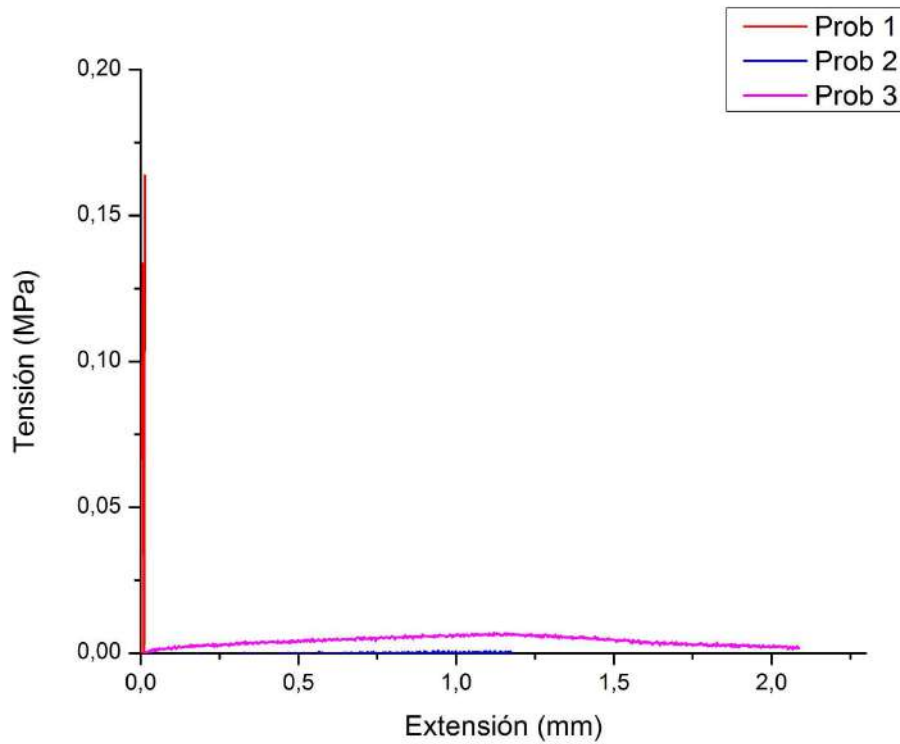


Figura 27. Tensión vs extensión a 140°C del ADH-1

Tabla 3. Resultados obtenidos del ensayo a 20°C del ADH-1

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-1 20°C (24 hs annealing)	1	6,72	0,57
	2	7,84	0,88
	3	8,04	0,87
	4	7,36	0,83
	5	7,38	0,67
	6	7,43	0,64
	Tensión de corte máxima promedio = (7,46 ± 0,45) MPa		Extensión promedio = (0,74 ± 0,13) mm
	1	4,78	0,25

ADH-1 20°C (curado de 3 hs)	2	4,90	0,33
	3	5,98	0,42
	4	4,77	0,35
	5	4,92	0,39
	6	5,28	0,42
	Tensión de corte máxima promedio = (5,11 ± 0,47) MPa		Extensión promedio = (0,36 ± 0,06) mm

Tabla 4. Resultados obtenidos del ensayo a 60°C del ADH-1

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-1 60°C	1	1,02	0,35
	2	1,45	0,27
	3	1,24	0,25
	4	1,09	0,40
	5	1,37	0,37
	6	1,43	0,37
	Tensión de corte máxima promedio = (1,26 ± 0,18) MPa		Extensión promedio = (0,34 ± 0,06) mm

Tabla 5. Resultados obtenidos del ensayo a 100°C del ADH-1

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
	1	0,49 ± 0,16	0,37 ± 0,04
	2	0,71 ± 0,16	0,40 ± 0,04
	3	0,32 ± 0,16	0,39 ± 0,04

ADH-1 100°C	4	$0,29 \pm 0,16$	$0,30 \pm 0,04$
	5	$0,60 \pm 0,16$	$0,39 \pm 0,04$
	6	$0,38 \pm 0,16$	$0,37 \pm 0,04$
	Tensión de corte máxima promedio = $(0,47 \pm 0,16)$ MPa		Extensión promedio = $(0,37 \pm 0,04)$ mm

Tabla 6. Resultados obtenidos del ensayo a 120°C del ADH-1

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-1 120°C	4	$0,14 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,03$
	5	$0,07 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,03$
	6	$0,11 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,03$
	Tensión de corte máxima promedio = $(0,11 \pm 0,04)$ MPa		Extensión promedio = $(0,19 \pm 0,03)$ mm

A partir de estos resultados, se determinó que las probetas ensayadas a temperatura ambiente (20°C) con el curado de 3 hs fallan a menores tensiones y extensiones que las que tienen el annealing completo (y se comportan como redes entrecruzadas). Esto se debe a que el polímero curado por tan sólo 3 hs tiene un comportamiento termoplástico y sus propiedades mecánicas son menores que las de los geles entrecruzados físicamente que se obtienen luego del annealing.

El ensayo a 140°C no pudo llevarse a cabo correctamente ya que la primera probeta se despegó antes de poder ensayarla, y la segunda y tercera no admitían carga ya sea porque las tensiones térmicas de la travesa las comprimieron deformando plásticamente el adhesivo o porque, directamente, a esa temperatura de ensayo el material no soportaba carga. Por estos motivos, se interrumpió y se decidió continuar con el ensayo a 120°C con las probetas restantes.

Los resultados mostraron una marcada tendencia en la disminución de la tensión de corte máxima al aumentar la temperatura. Este comportamiento fue el esperado en función de la variación de las propiedades analizadas previamente (reversibilidad a 140°C en ADH-1). El comportamiento del material también explica que no se haya podido llevar a cabo el ensayo a 140°C.

Con respecto a la forma de las curvas obtenidas puede decirse que a medida que aumenta la temperatura se observa un comportamiento de fluencia que no se observaba en los ensayos anteriores (a temperatura ambiente), caracterizados por un comportamiento más frágil. Esto está de acuerdo con las transformaciones que sufre el material al ser calentado.

En el caso del ADH-2, el ensayo de 160°C se realizó no sólo con la velocidad de carga de 1,3 mm/seg, sino que también se ensayó (con una sola probeta), utilizando una velocidad de 0,1 mm/seg. Esto se llevó a cabo para poder determinar si la velocidad del ensayo afectaba la reversibilidad adhesiva del material.

Para este adhesivo también se registraron dos valores de temperatura y humedad. Para los ensayos de 20°C y 60°C la temperatura ambiente fue de 20,9°C y la humedad de 26%, y para los de 120°C y 160°C, fue de 20,4°C y 41%. El precalentamiento de las probetas se realizó de la misma forma que para el ADH-1.

A continuación se muestran los gráficos y resultados obtenidos luego del análisis de las curvas.

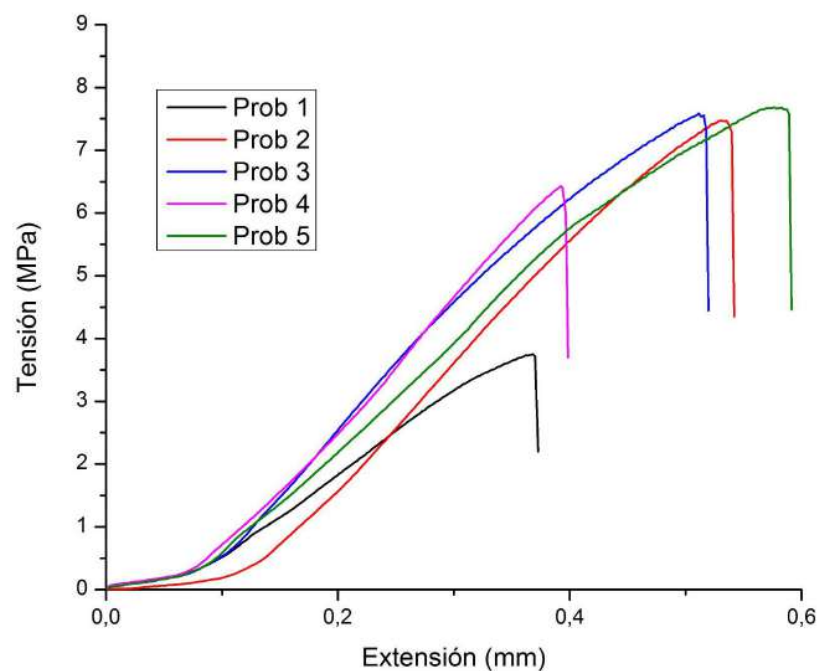


Figura 28. Tensión vs extensión a 20°C con curado de 3 hs del ADH-2

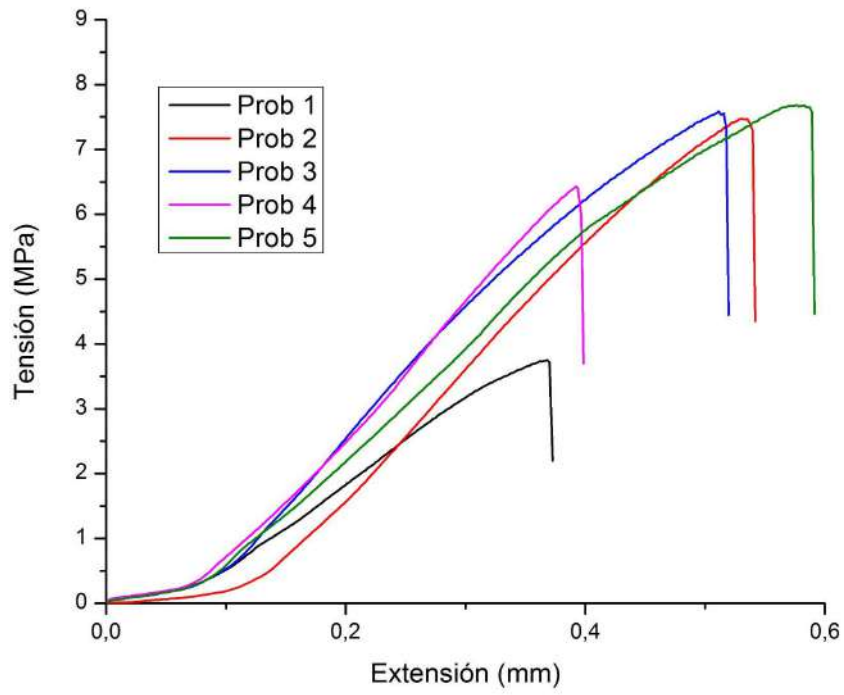


Figura 29. Tensión vs extensión a 20°C con annealing de 24 hs del ADH-2

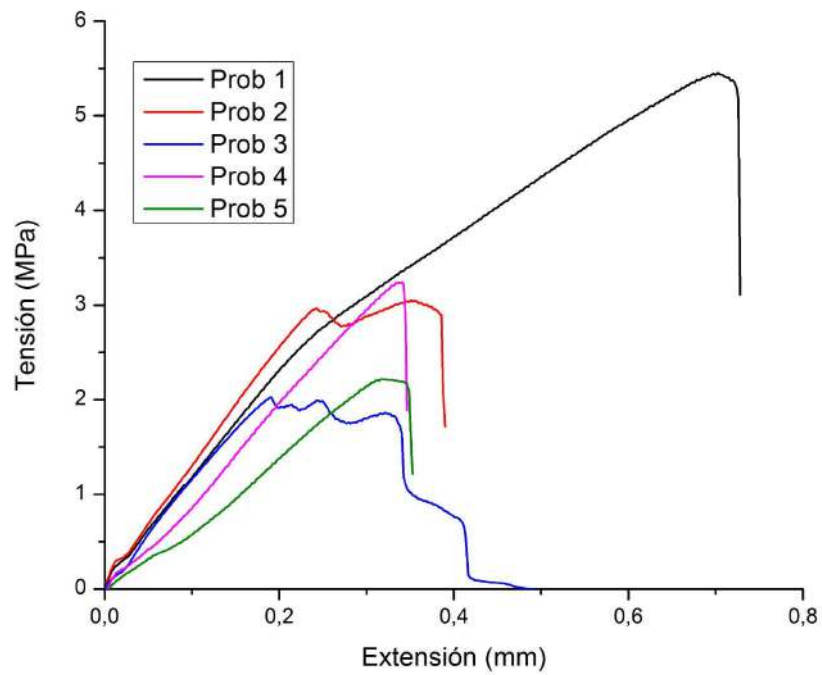


Figura 30. Tensión vs extensión a 60°C del ADH-2

En este ensayo se descartó la probeta 1 debido a que la cámara no estaba a la temperatura de ensayo necesaria.

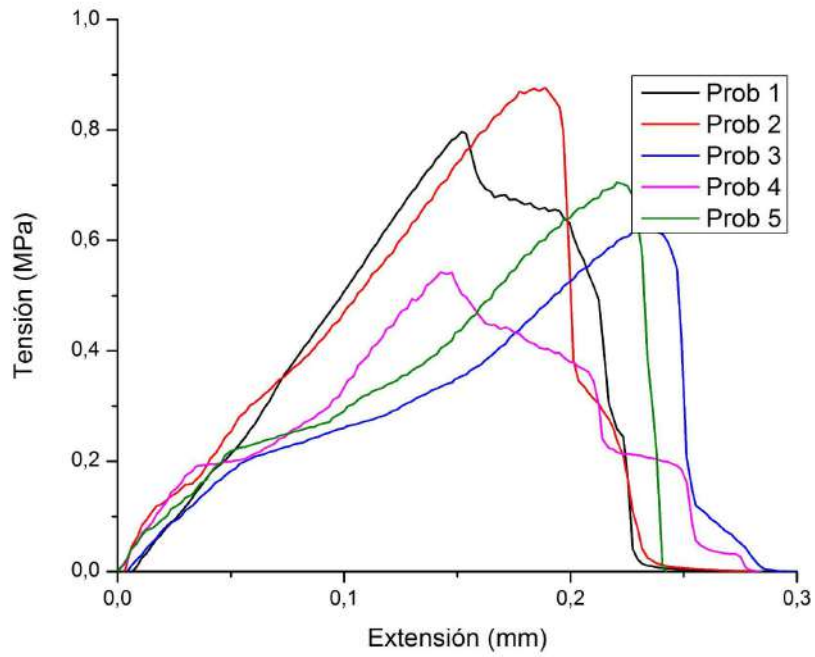


Figura 31. Tensión vs extensión a 120°C del ADH-2

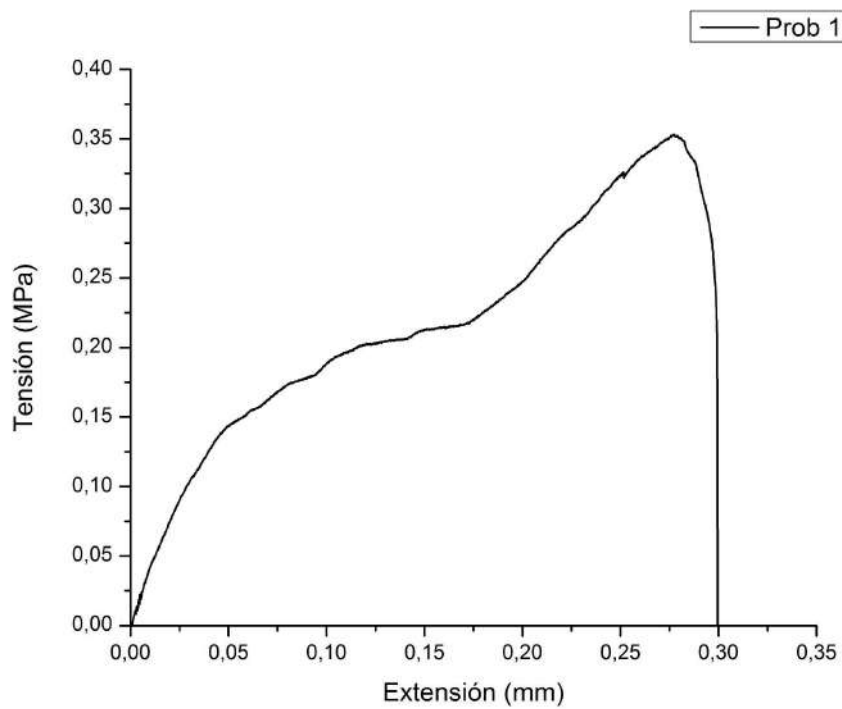


Figura 32. Tensión vs extensión a 160°C del ADH-2 con velocidad de 0,1 mm/seg

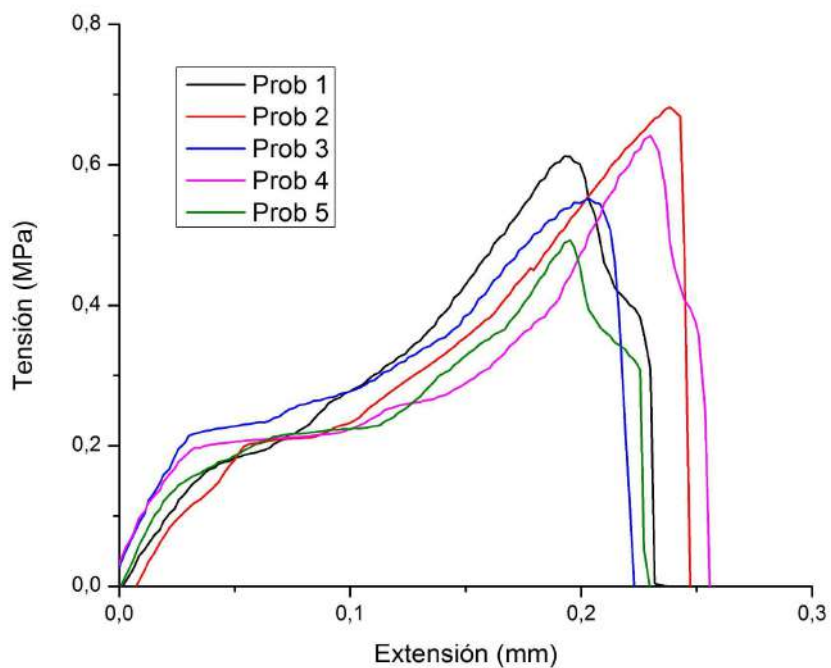


Figura 33. Tensión vs extensión a 160°C del ADH-2 con velocidad de 1,3 mm/seg

Tabla 7. Resultados obtenidos del ensayo a 20°C

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-2 20°C (24 hs annealing)	1	8,84	0,75
	2	9,15	0,98
	3	12,18	1,22
	4	11,00	0,93
	5	11,1	1,40
	Tensión de corte máxima promedio = (10,47 ± 1,42) MPa		Extensión promedio = (1,06 ± 0,25) mm
	1	3,75	0,37
	2	7,47	0,53

ADH-2 20°C (3 hs curado)	3	7,59	0,51
	4	6,43	0,39
	5	7,69	0,58
	Tensión de corte máxima promedio = (6,58 ± 1,66) MPa		Extensión promedio = (0,48 ± 0,09) mm

Tabla 8. Resultados obtenidos del ensayo a 60°C

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-2 60°C	2	3,05	0,35
	3	2,03	0,19
	4	3,24	0,34
	5	2,22	0,32
	Tensión de corte máxima promedio = (2,64 ± 0,60) MPa		Extensión promedio = (0,30 ± 0,07) mm

Tabla 9. Resultados obtenidos del ensayo a 120°C

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-2 120°C	1	0,80	0,15
	2	0,88	0,19
	3	0,62	0,23
	4	0,54	0,14
	5	0,70	0,22
	Tensión de corte máxima promedio = (0,71 ± 0,13) MPa		Extensión promedio = (0,19 ± 0,04) mm

Tabla 10. Resultados obtenidos del ensayo a 160°C

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-2 160°C (0,1 mm/min)	1	0,35	0,28
ADH-2 160°C (1,3 mm/min)	1	0,61	0,19
	2	0,68	0,24
	3	0,55	0,20
	4	0,64	0,23
	5	0,49	0,19
	Tensión de corte máxima promedio = (0,60 ± 0,07) MPa		Extensión promedio = (0,21 ± 0,02) mm

Al igual que el ADH-1, el ADH-2 tuvo el mismo comportamiento y tendencia con la temperatura: a mayor temperatura menor es la tensión de corte máxima y para las probetas ensayadas a 20°C es mayor la tensión en las que se llevó a cabo el annealing completo. También se comprobó que, a diferencia del ADH-1, este adhesivo es aún efectivo a temperaturas mayores de 120°C lo que se asoció a su comportamiento similar a una red dinámica, sin flujo, a la velocidad de sollicitación. Por otro lado también se determinó que este adhesivo soporta mayores tensiones pero menores deformaciones que el ADH-1.

Al comparar las gráficas de las probetas ensayadas a 160°C a distintas velocidades, se observó que ambas tenían el mismo comportamiento, con la diferencia de que la que fue ensayada a menor velocidad presentaba menor tensión máxima y mayor extensión. En los ensayos mecánicos de materiales, como es el caso de los metales o polímeros, al disminuir la velocidad de carga también disminuye la fuerza para deformar el material. Esto se debe a que a velocidades más bajas el material tiene más tiempo para adaptarse a la carga aplicada lo que resulta en una mayor deformación antes de la falla. Además, a velocidades más bajas el material puede experimentar el proceso de relajación de tensiones el cual tiene una fuerte dependencia temporal además de térmica, por lo que es de esperar que a la misma temperatura, una velocidad de sollicitación mayor se traduzca en una menor capacidad de soportar tensiones. Por el contrario, una sollicitación lenta le da mayor tiempo a los procesos de

reestructuración de la red durante el ensayo, lo que se evidencia como una mayor capacidad de soportar carga.

Con respecto a la forma de las curvas obtenidas para el ADH-2 puede decirse que el material comienza a sufrir modificaciones y pérdida de sus propiedades debido al reordenamiento y disociación de enlaces a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 34, se graficó la tensión máxima promedio de corte en función de la temperatura de ensayo de ambos adhesivos.

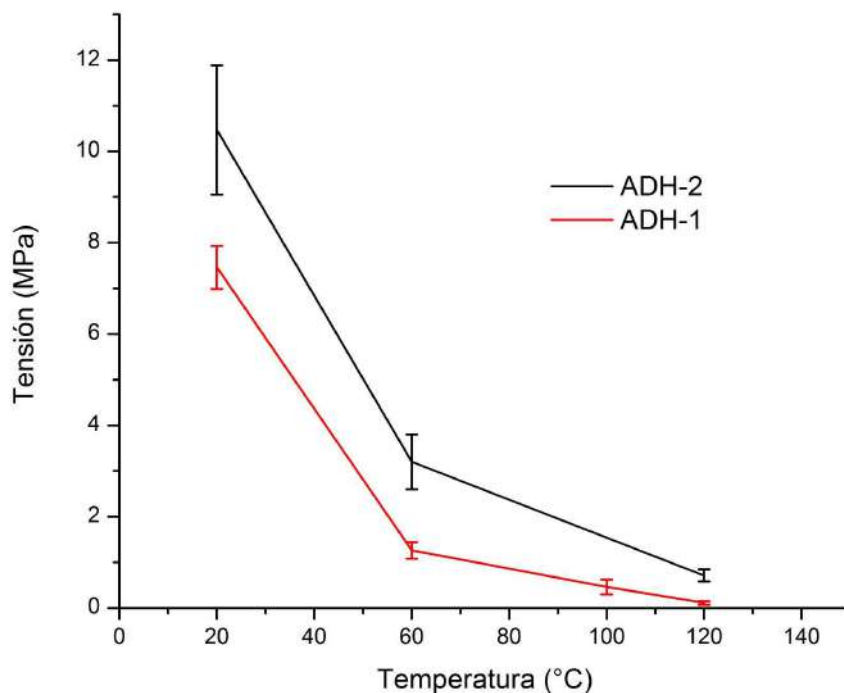


Figura 34. Tensiones máximas vs temperatura del ADH-1 y ADH-2

En la figura 34 se puede observar que las curvas en ambos adhesivos tienen el mismo comportamiento con la temperatura: la tensión máxima de corte promedio disminuye al aumentar la temperatura y, en todo el rango de temperaturas de ensayo, el ADH-2 demostró tener mejores propiedades mecánicas en comparación con el ADH-1.

Hasta este momento, ambos adhesivos se habían ensayado a pequeña escala (mezclas en el laboratorio de pocos gramos) para evaluar sus propiedades y desempeño. Con el objetivo de evaluar la posibilidad de comercialización del producto fue necesario llevar a cabo ensayos a mayor escala que permitieron determinar si el proceso de fabricación y las formulaciones de los sistemas pueden o no ser escalados sin comprometer su calidad ni desempeño. Además, estos ensayos permitieron identificar posibles problemas de producción y encontrar soluciones antes de su comercialización.

Materiales aplicados desde el fundido

4.5. Evaluación del escalado, condiciones de aplicación y restricciones en el uso de las formulaciones planteadas como *hot melt*.

Para determinar la posibilidad de escalar la fabricación de ambos adhesivos ya sea en barras como los *hot melts* convencionales o en placas adhesivas individuales, se decidió primero evaluar la posibilidad de moldear mayores cantidades del ADH-1 en su estado termoplástico, en placas de mayor superficie (más adelante también se describe el modelado de barras adhesivas). Estas placas se fabricaron de la misma forma que las de la sección 4.1.1 con la diferencia de que, en esta oportunidad, se utilizó un molde cerrado (dos placas de metal recubiertas de teflón en lugar de una), y se calculó que para fabricar dos placas del adhesivo utilizando el modo 1 y 2 se necesitaban aproximadamente 15 g de cada mezcla. Se seleccionó un molde cerrado para facilitar el calentamiento en estufa de un volumen grande de material y minimizar la evaporación de la amina. Una vez obtenidas las placas del material en estado termoplástico, se las calentó para entrecruzarlas y corroborar que el material preparado a partir de masas mayores de los monómeros se comportaba de la misma manera que el material preparado con menores cantidades de reactivos. En otras palabras, se deseaba confirmar que la reacción epoxi-amina y el entrecruzamiento físico posterior ocurrían de igual manera trabajando con una masa de mayor material.

En la figura 35 se muestran las placas con ambos modos de mezclado y aplicación luego del tratamiento térmico completo (curado + annealing).

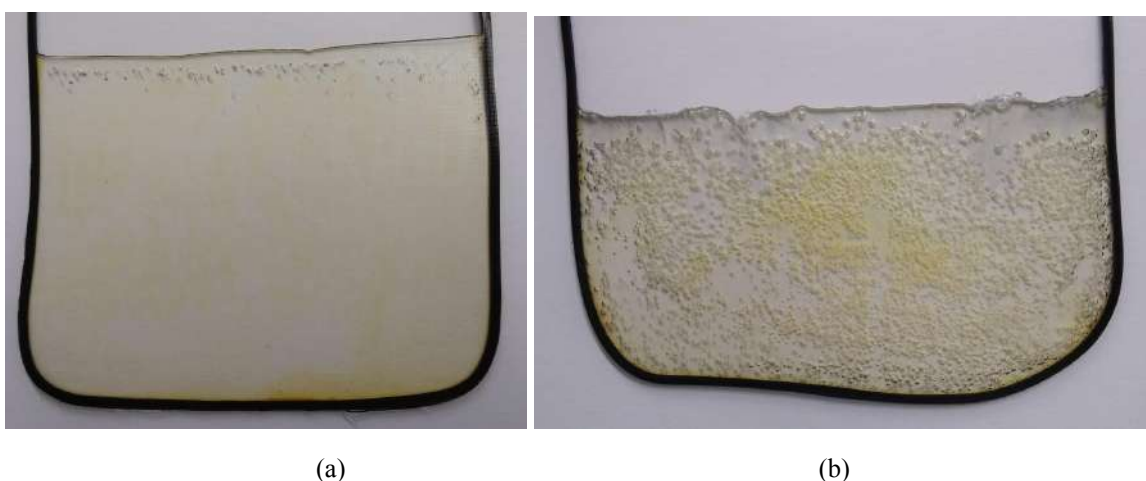


Figura 35. Placas rectangulares del ADH-1 con (a) modo de mezclado y aplicación 1, (b) modo de mezclado y aplicación 2.

La inspección visual evidenció que, aunque ambas placas contenían burbujas en su interior, la mezclada y aplicada según el modo 1 sólo las presentaba en el borde superior. Por el contrario, la otra placa presentó una gran cantidad de burbujas en todo el material. El color amarillento presente en

ambas muestras puede deberse al colorante presente en el teflón que migró durante el curado o, más probablemente, a una oxidación parcial de la amina que, en este caso, se obtuvo de un batch más antiguo existente en el laboratorio.

Para comprobar si ambos sistemas habían gelado luego del tratamiento térmico se realizó el ensayo de hinchamiento en solvente (sección 4.1.4). Se cortó una muestra rectangular de cada placa con las medidas mencionadas en la sección 3.2.8 y se las colocó en un vial con THF durante 2 hs para corroborar si las mismas se hinchaban o no. Pasado el tiempo se observó que todas las muestras se habían disuelto en el solvente lo que indicó que el adhesivo, ya sea preparado a partir del modo 1 o 2, no había entrecruzado físicamente luego del curado y del annealing completo. Por lo tanto se encontraron dos grandes inconvenientes a la hora de escalar el material: el primero fue la presencia de burbujas en las placas y el segundo fue que ninguno de los sistemas formaba redes físicas. A partir de estos resultados se decidió analizar estos dos inconvenientes por separado para buscar soluciones y poder llevar a cabo el escalado.

I. Presencia de burbujas en las placas

Con respecto a este inconveniente se buscaron los posibles motivos de la aparición de burbujas y se plantearon las siguientes hipótesis:

- 1) Se generaron gases a 100°C, productos de alguna reacción secundaria y no se pudieron liberar correctamente por la geometría del molde;
- 2) En el mezclado a temperatura ambiente se introdujo mucho aire a la mezcla. Además, al no ser completamente homogénea la pasta de adhesivo que se obtuvo, al depositarla en el molde quedaron grumos presentes. Como se mencionó anteriormente la temperatura favorece la compatibilidad y mezclado de los componentes, y facilita el mezclado de cantidades mayores de adhesivo.
- 3) El molde utilizado no era el correcto ya que su geometría no permitía que se libere el gas.
- 4) El gran volumen elaborado de adhesivo impidió la liberación de burbujas.

La primera hipótesis a analizar fue la liberación de gases producto de reacciones secundarias a 100°C. Se conoce de trabajos previos que las aminas, en particular las alifáticas, tienen tendencia a carbonatarse generando carbamatos.⁽¹²⁾ Esta reacción es reversible, por lo que los carbamatos liberan CO₂ cuando se calientan a temperaturas elevadas. La carbonatación de las aminas aumenta con el tiempo de almacenamiento y el contacto con el medio ambiente, por lo que un batch que lleva más tiempo abierto tiene más probabilidades de encontrarse carbonatado que uno recién abierto conservado bajo las condiciones adecuadas. Esta carbonatación, además de generar problemas de procesamiento por la generación de burbujas, produce una alteración en la estequiometría de la reacción (la masa molar del carbamato es diferente de la de la amina), lo que puede dar lugar a diferencias sustanciales de comportamiento en el material final.

Para evaluar la presencia de posibles reacciones secundarias de carbonatación/descarbonatación se analizó el calentamiento y enfriamiento de una gota de dodecilamina y otra del ADH-1 (modo 2) en un microscopio óptico de transmisión utilizando las condiciones de ensayo que se mencionaron en la sección 3.2.6. El análisis mostró que la amina estaba contaminada con cristales infusibles a la temperatura de fusión de la dodecilamina (27-31°C). Dichos cristales mostraron una T_f mucho mayor (cercana a los 90°C), característica de carbamatos. Estos cristales con forma de aguja también se observaron en la mezcla de monómeros del adhesivo. Los mismos se fundieron y disolvieron a 86°C dando lugar a una mezcla líquida con presencia de burbujas. Al llevar a cabo el enfriamiento se verificó, nuevamente, la formación de pequeños cristales de carbamatos. En las imágenes de la figura 38 puede verse el calentamiento y enfriamiento del ADH-1.

Además de este ensayo óptico, se realizó un ensayo de análisis térmico gravimétrico (TGA) en una muestra de DA para corroborar la posible presencia de carbamatos en la amina bajo las condiciones descritas en la sección 3.2.6. La figura 37 representa gráficamente la pérdida de masa de la DA en función de la temperatura. En dicha curva se pudo observar que la pérdida de masa comienza a partir de los 80°C, la temperatura esperada de descomposición térmica de los carbamatos, lo cual confirma su presencia en la muestra de amina utilizada. En base a estos resultados, se pudo determinar que la amina estaba carbonatada.

Estos análisis permitieron confirmar la hipótesis de que la generación de burbujas en el ADH-1 se debía, al menos en parte, a la presencia de carbamatos en la amina utilizada. Debido a esto, se propusieron dos alternativas: la primera fue descartar la amina envejecida y utilizar una nueva, y la segunda fue someter a la amina carbonatada a un proceso de calentamiento a 100°C durante 2 hs para eliminar los carbamatos. Debido a la reversibilidad de la reacción sólo es necesario someter el monómero a un calentamiento exhaustivo a temperaturas cercanas a 100°C, durante varias horas, para poder utilizar la amina libre.⁽¹²⁾ Se optó por seguir esta opción, ya que es la más ecológica debido a que se puede reutilizar la amina y evitar su descarte.



Figura 36. Placa rectangular durante el ensayo de FT-NIR del ADH-1 (modo 2)

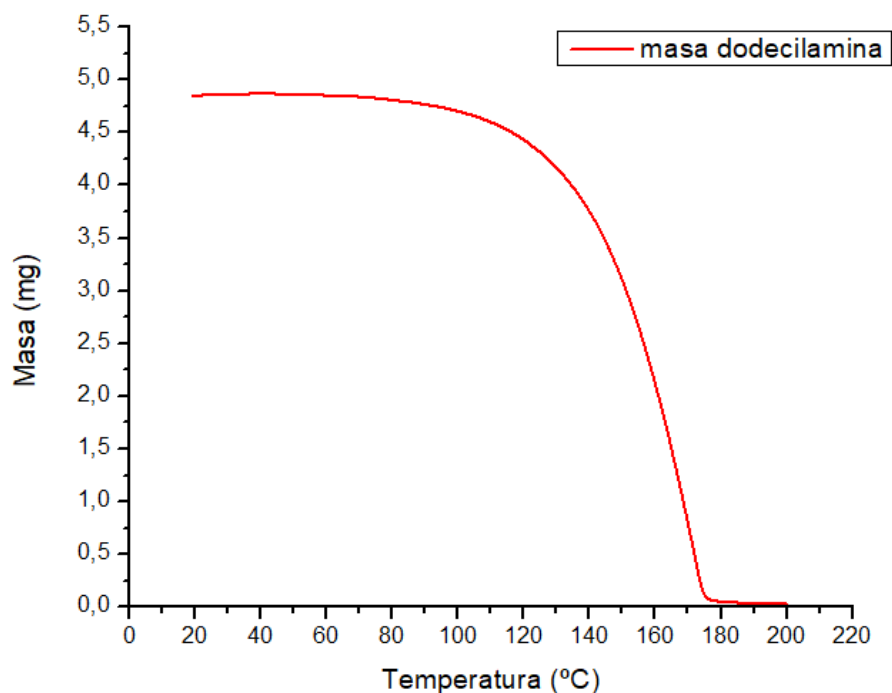
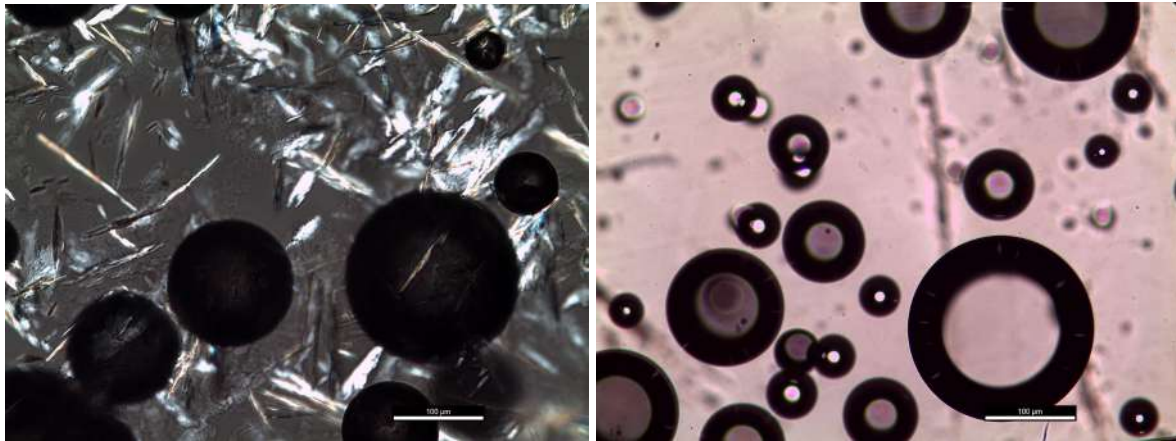


Figura 37. Ensayo de TGA de la DA

Es importante tener en cuenta que las burbujas generadas no necesariamente quedan incorporadas en la muestra curada. Esto depende de su capacidad de ser eliminadas mientras la muestra presenta una baja viscosidad. Lo mismo ocurre con el aire que pueda incorporarse a las muestras durante el mezclado. Resulta probable que, debido a la utilización de un molde cerrado y al mayor tamaño de las muestras sintetizadas respecto a las inicialmente obtenidas, el gas no haya podido eliminarse durante la etapa de formación de las placas. Por este motivo, se planificó volver a sintetizar las muestras en un molde abierto usando una sola placa (sección 4.1.1) ya que de esta forma el gas presente en las mezclas adhesivas podía salir con mayor facilidad y la transferencia de calor a la placa del adhesivo se vería favorecida. En relación al volumen del adhesivo se decidió reducir en un 50% la cantidad en masa para fabricar las placas.

Por lo tanto, se fabricaron tres placas del ADH-1 de sección rectangular de 2, 5 y 10 grs cada una (las tres con los modos 1 y 2 de aplicación, y utilizando la amina descarboxilada) y luego se las sometió al curado y annealing. Como resultado se obtuvieron todas las placas sin presencia de burbujas en su interior. Posteriormente se corroboró que el volumen de adhesivo podía aumentarse en molde abierto, por lo que esta variable parece no resultar tan crítica como la geometría del molde, dentro de los límites estudiados en el laboratorio.



(a) 81°C

(b) 86°C



(c) 28°C (enfriamiento)

Figura 38. Microscopía del sistema ADH-1 (modo 2) durante el calentamiento (a y b) y enfriamiento (c).

En relación a la falta de entrecruzamiento físico de las redes generadas en placas dentro de moldes cerrados, se hipotetizó que la carbonatación de la amina podría haber alterado la relación estequiométrica de la mezcla reactiva, lo que tendría consecuencias sobre el peso molecular y estructura del polímero lineal generado y, así, sobre el entrecruzamiento posterior. Para constatar esto se decidió descarbonatar la amina a 100°C durante 2 hs y fabricar una nueva placa. Se colocaron 33 grs de amina en un recipiente de aluminio y se la calentó en una placa calefactora. Transcurrido el tiempo, se la tapó inmediatamente con papel aluminio y se la almacenó dentro de una bolsa plástica sellada para evitar el contacto con el aire del ambiente y evitar el riesgo de que se volviera a carbonatar. Utilizando esta amina descarbonatada se fabricó una nueva placa de adhesivo en molde abierto, bajo las mismas condiciones que en la sección 4.1.1. Se le realizó el annealing correspondiente y, luego, el ensayo de entrecruzamiento físico. A los pocos minutos de haberla sumergido se verificó hinchamiento y no se observó disolución, a diferencia de lo ocurrido con las placas anteriores. El hinchamiento se mantuvo con el correr de los días, lo que confirmó que el entrecruzamiento había sido exitoso.

En conclusión, se pudo corroborar que el impedimento a la formación de redes físicas se debía a la carbonatación de la amina.

A partir de los ensayos realizados y las hipótesis verificadas, la sugerencia para escalar este sistema adhesivo es definir un tiempo límite/condiciones adecuadas para el almacenamiento de la amina y utilizar un molde que permita la eliminación de burbujas y una adecuada transferencia de calor hacia todo el volumen del adhesivo. De esta forma se puede asegurar que la síntesis de mayores masas de material dará lugar a adhesivos con las mismas propiedades que los obtenidos en escala menor de laboratorio. Un escalado a volúmenes mayores requerirá, por supuesto, de más ensayos. Sin embargo, estas primeras observaciones de las variables críticas de síntesis resultan de utilidad para el diseño de pasos posteriores en la ruta hacia la producción industrial del adhesivo.

4.6. Evaluación del uso de los materiales como *hot melt*

Con el objetivo de comparar y evaluar de forma preliminar la potencialidad de uso de ambos materiales adhesivos como formulaciones comerciales tipo *hot melt* se realizó una evaluación cualitativa de su procesamiento y aplicación. Se buscó determinar qué versión de los mismos (ADH-1/ADH-2, sin y con annealing térmico) resultaba adecuada en función de lo esperado para este tipo de presentación comercial. Se evaluó la facilidad de manipulación, la buena fluidez y la pegajosidad (“tackiness”).

Para ello se procedió a preparar las 4 muestras de los adhesivos (dos para el ADH-1 y dos para el ADH-2) utilizando como molde una jeringa descartable de polietileno de 2,5 ml. Se utilizó este molde para fabricar barras cilíndricas similares a las comerciales. Las cuatro mezclas se prepararon siguiendo la estequiometría mencionada en la sección 3.1. Dos de las jeringas (una de cada adhesivo) se sometieron al annealing térmico y las dos restantes sólo al curado (3 hs a 100°C). A los dos adhesivos con 3 hs de curado (polímeros termoplásticos) se los colocó inmediatamente después de este tiempo en el freezer para frenar el entrecruzamiento físico de las cadenas del polímero resultante. Es importante mencionar que esto se logra almacenando el material por debajo de la T_g y no necesariamente a temperaturas tan bajas como las utilizadas en este caso. Las otras dos muestras (polímero entrecruzado físicamente) se almacenaron a temperatura ambiente.

Para facilitar la aplicación y manipulación del adhesivo se cortó con cutter el extremo de la boquilla y se retiró gran parte del tubo plástico dejando una porción desnuda del pegamento, como se ve en la figura 39. Para llevar a cabo la aplicación del adhesivo como un *hot melt* convencional se procedió a calentar uno de los sustratos de aluminio con una pistola de calor y, al mismo tiempo, se fue midiendo la temperatura de la superficie con un termómetro IR. Una vez alcanzada la temperatura adecuada (dependiente de cada adhesivo pero en el rango de los 100-250°C) se depositaron las cuatro muestras

sobre los sustratos poniendo en contacto la punta de la barra con la placa caliente (ver video en: https://youtube.com/shorts/9UJ-T0_mTxc).

Simultáneamente, se observó el comportamiento de cada adhesivo.

La muestra del ADH-1 con curado de 3 hs presentó buena pegajosidad y excelente fluidez por encima de los 60°C, además de una gran adherencia (analizada de manera cualitativa). La muestra del ADH-1 con annealing de 24 hs (entrecruzada físicamente) presentó buena fluidez y pegajosidad cuando la temperatura superó los 100°C. Es importante recordar en este punto que, aunque la $T_{sol-gel}$ del material se encuentra en 156°C, este valor es el obtenido por reometría en modo dinámico. Mayor tiempo a temperaturas menores (por ejemplo cercanas a 130°C-140°C) puede ocasionar suficiente fluencia del material como para permitir su aplicación y despegue (como se observó al analizar los valores de tensión de corte vs temperatura en la sección 4.4). De esta forma, el ADH-1 pudo aplicarse fácilmente por calentamiento de barras del material, tanto en estado termoplástico como en estado entrecruzado. Por otro lado, la muestra del ADH-2 con curado de 3 hs comenzó a fluir cuando alcanzó los 50°C y presentó un grado de pegajosidad alto y buena adherencia al sustrato. Sin embargo, la muestra de ADH-2 con annealing de 24 hs presentó ausencia de fluencia, al menos hasta los 200°C y comenzó a degradarse por encima de esta temperatura, lo que está de acuerdo con su comportamiento reológico. Luego de estas evaluaciones cualitativas preliminares se pudo concluir que ambos adhesivos en estado termoplástico (curado de 3 hs a 100°C) son buenos candidatos para su uso como adhesivos tipo *hot melt*. Ambos son polímeros termoplásticos que al calentarlos fluyen y tienen una T_g cercana a temperatura ambiente (10 y 20°C). Sin embargo, presentan la ventaja frente a las formulaciones comerciales de poder transformarse en redes entrecruzadas post-aplicación por un simple tratamiento térmico prolongado a 100°C. Por otro lado, el ADH-1 con annealing se podría usar como *hot melt* debido a que su T_g es de 20°C y tiene una $T_{sol-gel}$ de 156°C, temperatura accesible para las pistolas aplicadoras convencionales. El ADH-2 con annealing es la excepción ya que es imposible que sea utilizado como *hot melt* debido a que no fluye antes de la degradación.



Figura 39. Adhesivos en forma de cilindros tipo *hot melt*

4.7. Ensayos de resistencia al corte (“ASTM D1002-01, Método de ensayo estándar para determinar la resistencia aparente al cizallamiento de probetas metálicas unidas adhesivamente por una sola junta mediante carga de tracción (metal-metal)”) a temperatura ambiente de ambos adhesivos aplicados como *hot melt*.

Se decidió continuar analizando las propiedades de ambos adhesivos en su forma termoplástica (con curado de 3 hs) ya que se consideró que tenían mejores propiedades y comportamiento para el uso de adhesivos del tipo *hot melt*. Por lo tanto, se realizó el ensayo de resistencia al corte con cada una de las mezclas para verificar si el adhesivo aplicado de esta forma se comporta de manera similar a lo observado en los modos de aplicación desde los monómeros (modo 1 y 2). Además, se comparó el comportamiento entre ambas formulaciones y se analizó si cumplían con la tendencia de los ensayos anteriores, es decir, que el adhesivo que contenía octilamina tenía valores de resistencia más altos que el que contenía dodecilamina.

Para el ensayo se prepararon nuevamente dos jeringas, una por cada adhesivo, solamente con el curado de 3 hs y, finalizado este tiempo, se las guardó dentro del freezer para evitar el entrecruzamiento físico. Luego se procedió a cortar los cilindros de los adhesivos en pequeñas rodajas de aproximadamente 0,064 grs cada una para que todas las probetas tuvieran la misma cantidad de

adhesivo. Además, al realizarlo de esta forma, se probó una nueva forma de dosificación y posible forma de venta distinta a las barras comercialmente conocidas (placas o discos individuales).

Como sustratos se optó por implementar el reciclado de las placas metálicas de ensayos anteriores ya que estos adhesivos pueden retirarse de las placas utilizando solventes orgánicos (en este caso acetona). Se las dejó sumergidas durante dos horas para asegurar el hinchamiento de los adhesivos y facilitar la remoción con un paño. Una vez limpias, se calentaron 48 placas de aluminio (24 probetas en total) en la estufa a 100°C durante unos minutos para que el adhesivo pudiera comenzar a fluir al momento de tocar el sustrato caliente. De las 24 probetas totales, 12 probetas se utilizaron con el ADH-1 y las restantes con el ADH-2. Para ambos adhesivos, a 6 probetas se les colocó el adhesivo correspondiente y se las sometió al annealing de 100°C por 24 hs y a las otras 6 se las calentó durante 10 minutos para que el adhesivo se fundiera y, luego de colocar encima el otro sustrato, se las almacenó en el freezer.

El ensayo de resistencia al corte se realizó utilizando las mismas condiciones y parámetros descritos en la sección 3.2.2 pero esta vez se llevó a cabo sólo a temperatura ambiente. La misma ese día fue de 24,3°C y la humedad ambiente 42%. Luego del ensayo se analizó la superficie de falla de cada una de las muestras, en las que se encontró dos tipos de fallas: i- Falla adhesiva: en el ADH-1 con curado de 3 hs, en el ADH-1 con annealing de 24 hs y en el ADH-2 con annealing de 24 hs, y ii- Falla cohesiva: en el ADH-2 con curado de 3 hs. Como se mencionó en los ensayos de resistencia al corte anteriores, estas diferencias pueden deberse a muchos factores y no sólo a la estructura química o resistencia del material adhesivo. Sin embargo, es posible que la presencia de oligómeros residuales en el ADH-2 curado por 3 hs pueda dar lugar a una diferencia de comportamiento respecto al ADH-1. Sin dudas la elucidación de este punto requerirá de trabajo a futuro. A modo de ejemplo se muestran en la figura 40 las probetas del ADH-1 y ADH-2 con un curado de 3 hs.



Figura 40. Probetas falladas ADH-1 y ADH-2

A continuación se muestran los gráficos y resultados obtenidos luego del análisis de los datos.

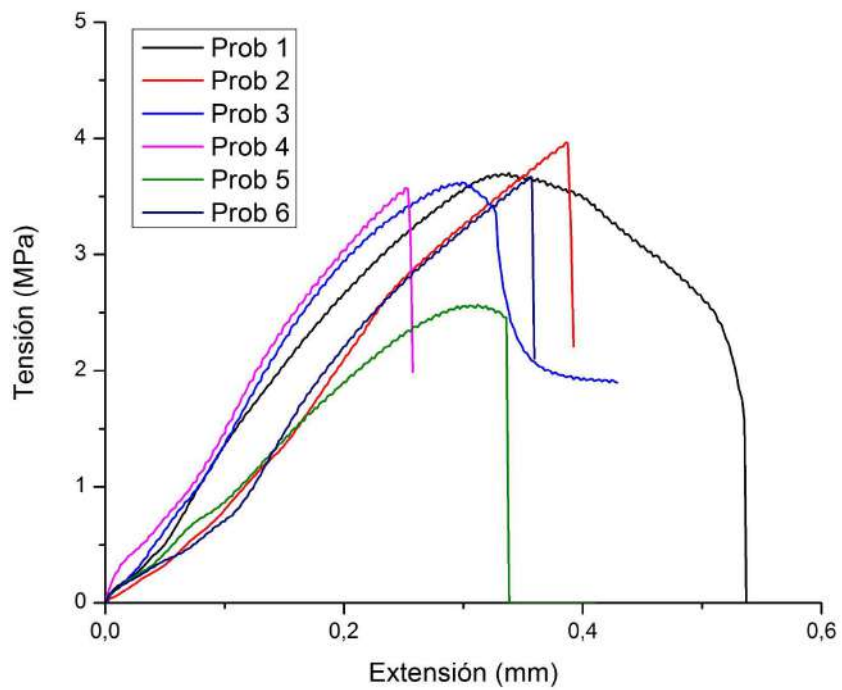


Figura 41. Tensión vs extensión del ADH-1 con 3 hs de curado

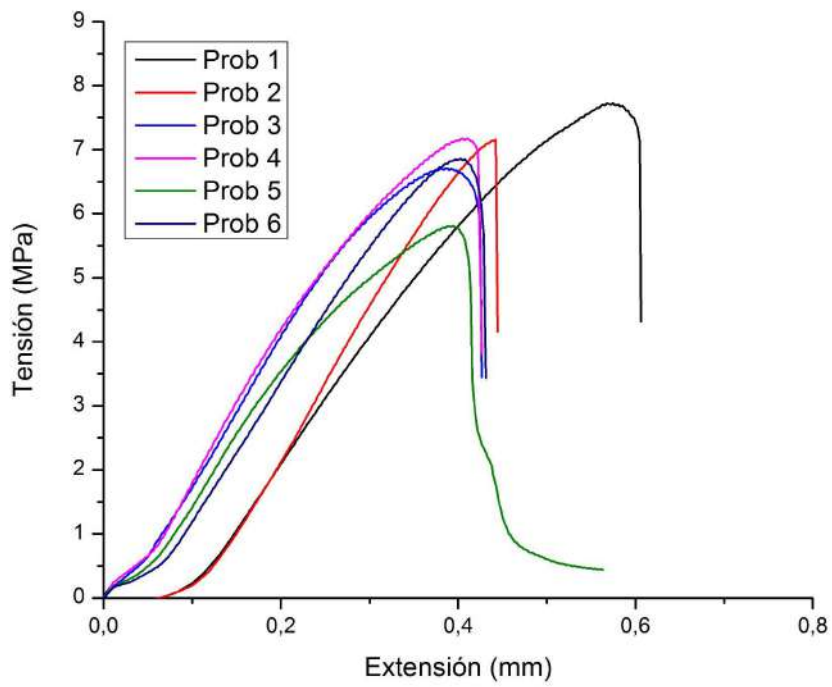


Figura 42. Tensión vs extensión del ADH-1 con 24 hs de annealing

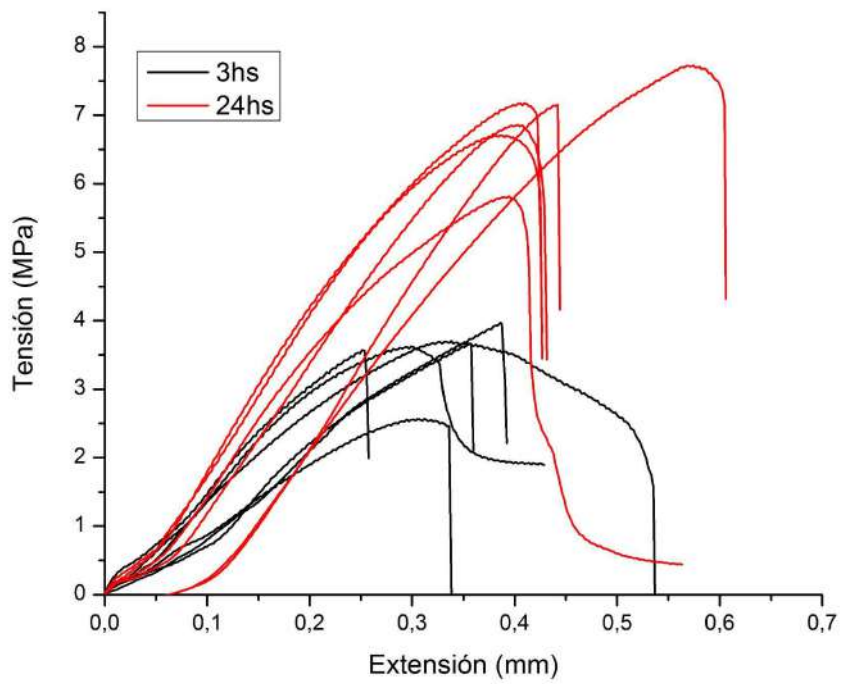


Figura 43. Comparación de tensión vs extensión del ADH-1 con curado de 3 hs vs annealing de 24 hs

Tabla 11. Resultados del ADH-1 con curado de 3 hs y annealing de 24 hs

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-1 (3 hs de curado)	1	3,70	0,75
	2	3,97	0,39
	3	3,62	0,43
	4	3,57	0,26
	5	2,57	0,41
	6	3,67	0,36
	Tensión de corte máxima promedio = (3,52 ± 0,49) MPa		Extensión promedio = (0,43 ± 0,17) mm
ADH-1 (24 hs de annealing)	1	7,73	0,61
	2	7,16	0,44
	3	6,71	0,43
	4	7,17	0,43
	5	5,82	0,56
	6	6,86	0,43
	Tensión de corte máxima promedio = (6,90 ± 0,64) MPa		Extensión promedio = (0,48 ± 0,08) mm

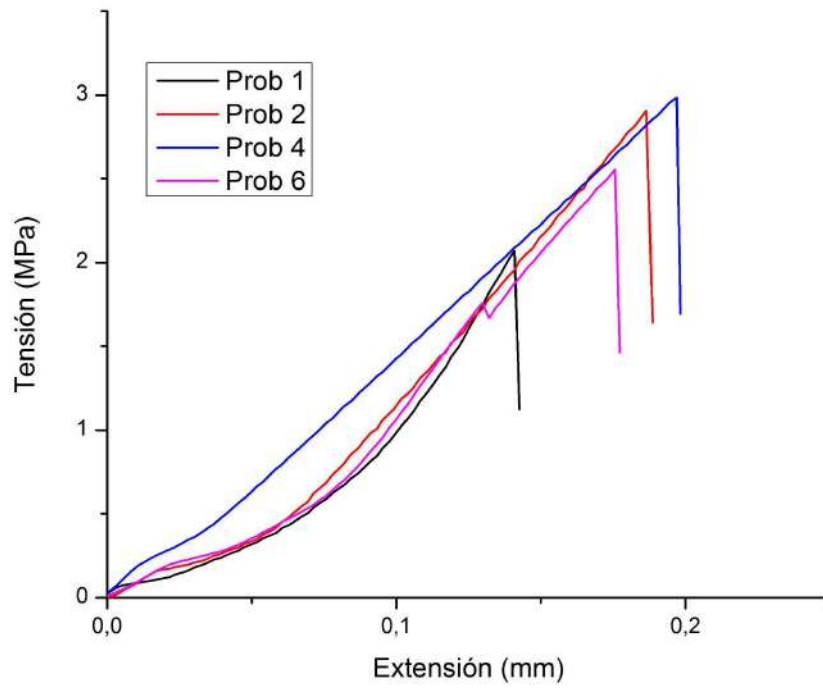


Figura 44. Tensión vs extensión del ADH-2 con 3 hs de curado

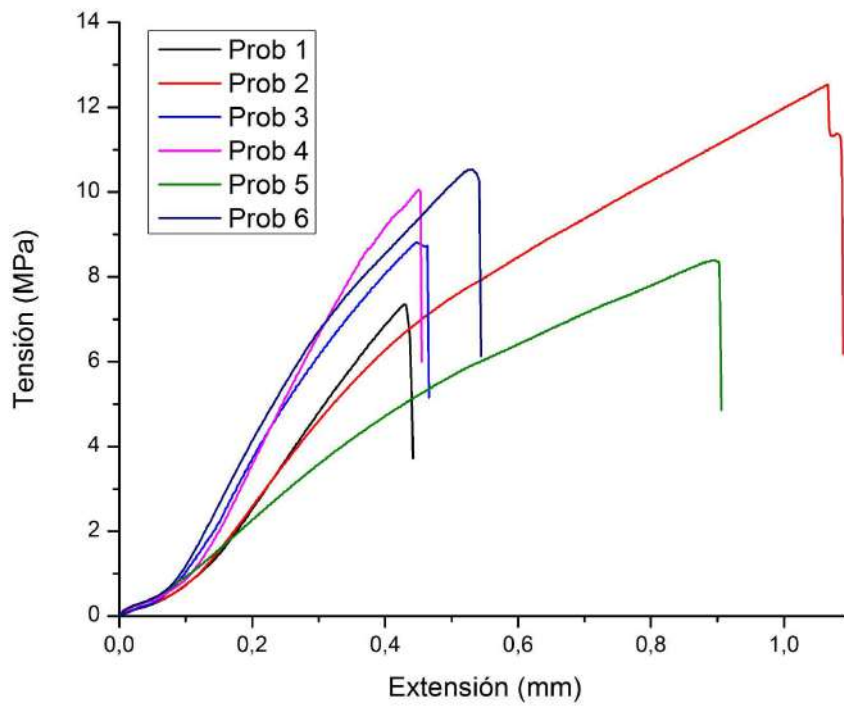


Figura 45. Tensión vs extensión del ADH-2 con 24 hs de annealing

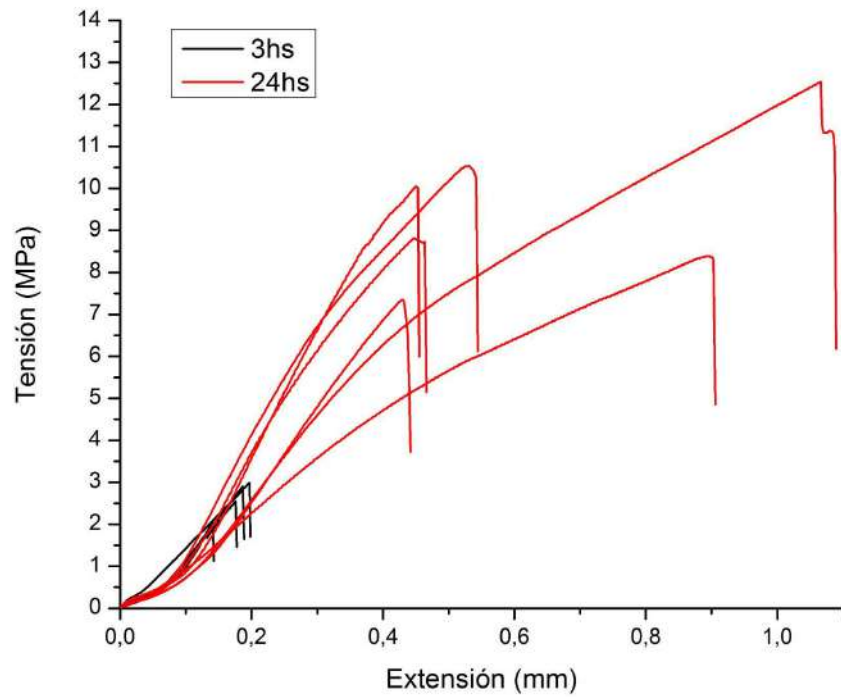


Figura 46. Comparación de tensión vs extensión del ADH-2 con curado de 3 hs vs annealing de 24 hs

Tabla 12. Resultados del ADH-2 con curado de 3hs y annealing de 24 hs

Adhesivo	Probeta	Tensión de corte [MPa]	Extensión asociada a la Tensión máxima [mm]
ADH-2 (3 hs de curado)	1	2,07	0,14
	2	2,91	0,19
	4	2,98	0,20
	6	2,56	0,18
	Tensión de corte máxima promedio = (2,63 ± 0,42) MPa		Extensión promedio = (0,42 ± 0,02) mm
ADH-2 (24 hs de annealing)	1	7,36	0,43
	2	12,54	1,07
	3	8,81	0,45
	4	10,06	0,45
	5	8,39	0,90
	6	10,54	0,53
	Tensión de corte máxima promedio = (9,43 ± 2,00) MPa		Extensión promedio = (0,64 ± 0,30) mm

El análisis de los gráficos y tablas mostró que las muestras del ADH-2 triplicaron su valor de tensión de corte máxima luego de ser sometidas a un annealing térmico de 100°C mientras que las muestras del ADH-1 duplicaron su valor. Además, ambos adhesivos siguen mostrando la misma tendencia que en los ensayos anteriores, es decir, el ADH-2 presenta mayores valores de resistencia que el ADH-1. También se observó que estas tensiones máximas de corte no variaron mucho con respecto a los ensayos anteriores por lo que se pudo corroborar que el modo de aplicación de los adhesivos no altera ni modifica significativamente las propiedades mecánicas del material.

En las figuras 47 y 48 puede observarse la comparación de ambos adhesivos aplicados como *hot melt* con curado de 3 hs y annealing de 24 hs.

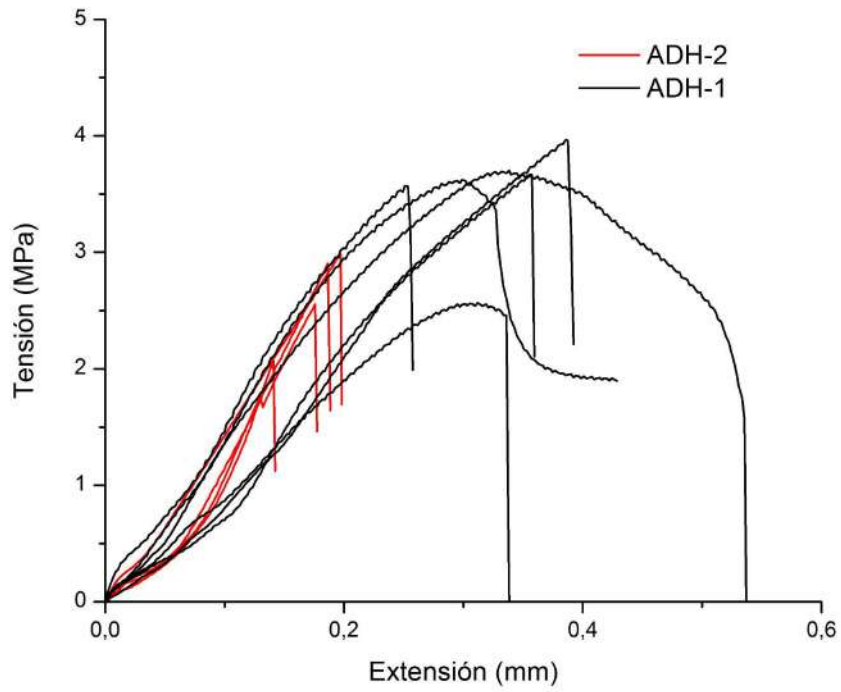


Figura 47. Tensión vs extensión comparativa del ADH-1 y ADH-2 con curado de 3 hs

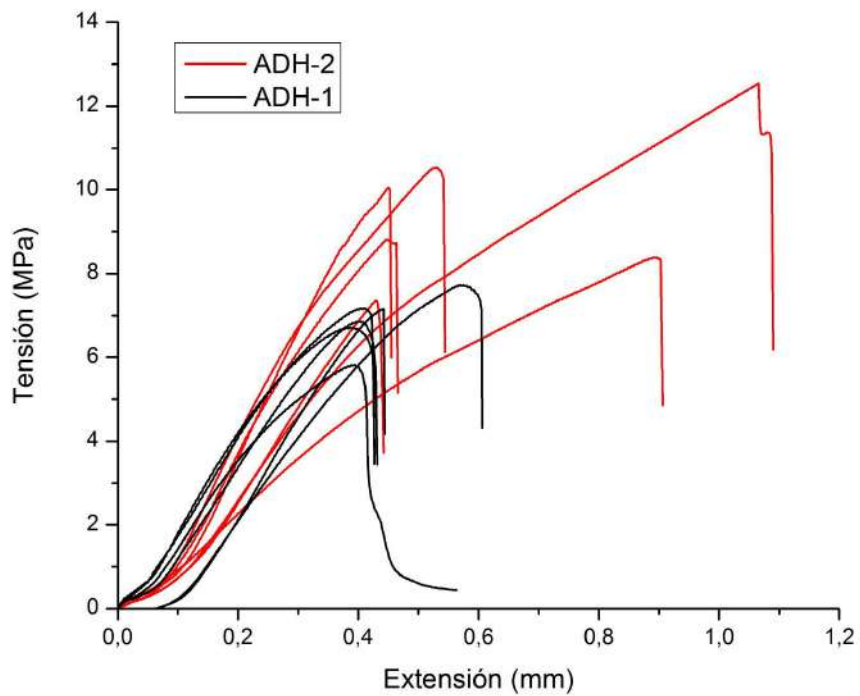


Figura 48. Tensión vs extensión comparativa del ADH-1 y ADH-2 con annealing de 24 hs

En la figura 47 se puede observar que las muestras del ADH-1 con curado de 3 hs muestran una tensión máxima de corte un poco más alta (menos de 1 MPa de diferencia) que las del ADH-2 con el mismo curado. Esto puede estar relacionado, nuevamente, con la presencia de oligómeros residuales en la formulación del ADH-2 con 3 hs de curado. A la luz de estos resultados (y de los anteriores) resulta interesante considerar la posible implementación de un ciclo de curado térmico para el ADH-2 que permita eliminar dichos oligómeros sin iniciar el entrecruzamiento físico del material. Esto será objeto de trabajo futuro. En la figura 48 se observa que luego de que ambos adhesivos fueran sometidos el annealing térmico completo, el ADH-2 aumenta notablemente su valor de tensión máxima de corte en comparación del ADH-1, probablemente debido a que el primero forma redes físicas con enlaces no covalentes más fuertes que el segundo.

Luego del análisis se concluyó que ambas formulaciones son aplicables como *hot melts* y que, dependiendo del uso y la resistencia máxima requerida, el tratamiento térmico puede resultar en una mejora del desempeño del mismo.

Gracias a la gran versatilidad que tienen estos adhesivos se hace posible procesarlos en forma de barra cilíndrica, lo cual lo convierte en un producto ideal para utilizarlo como *hot melt*. La ventaja que tiene este formato es la facilidad de aplicación, ya que se puede utilizar una pistola aplicadora para fundir el adhesivo y distribuirlo directamente sobre la superficie. Esta forma de aplicación es muy conveniente ya que permite un trabajo rápido y preciso, además de ofrecer una alta resistencia en la unión de los materiales.

Evaluación comparativa entre los adhesivos estudiados y los adhesivos comerciales

4.8. Evaluación comparativa cualitativa y cuantitativa entre los adhesivos estudiados y los adhesivos comerciales

Una vez realizada la evaluación completa de las propiedades más relevantes de ambos sistemas (caracterización del material, propiedades mecánicas y adhesivas), se realizó una comparación entre las formulaciones estudiadas y adhesivos comerciales para asegurar que cumplen con las condiciones y parámetros básicos requeridos para su uso, ya sea como adhesivos estructurales o del tipo *hot melt*.

Una de las grandes ventajas de utilizar formulaciones comerciales de adhesivos basadas en los monómeros (presentaciones en dos componentes) es que se encuentran en estado líquido o pastoso, lo cual resulta ideal para su aplicación en grandes piezas o en aquellas de geometría compleja. Su consistencia fluida permite una buena distribución del adhesivo en toda la superficie, lo que resulta fundamental para una unión uniforme y duradera. Además, estos adhesivos son altamente versátiles y pueden ser preparados en grandes cantidades a escala industrial, lo que los convierte en una opción rentable y eficiente para aplicaciones de gran envergadura.

Para confirmar que los adhesivos utilizados desde los monómeros, independientemente de su modo de aplicación y mezclado, con el tratamiento térmico a 100°C por 24 hs (red entrecruzada físicamente) podrían utilizarse como adhesivos estructurales reversibles, se compararon los resultados obtenidos con una investigación bibliográfica llevada a cabo sobre adhesivos estructurales comerciales de base epoxi.

Los valores de resistencia al corte de los adhesivos estructurales comerciales varían según la aplicación y la familia química utilizada. Sin embargo, de forma general, los adhesivos de base epoxi presentan una resistencia al corte de al menos 7 MPa y alcanzan valores generalmente altos (hasta 20-30 MPa) dependiendo de la composición.⁽¹³⁾ A partir de los valores recopilados de resistencia al corte de las fichas técnicas de algunos adhesivos utilizados en el mercado se comprobó que tanto el ADH-1 como el ADH-2 en sus formas de redes entrecruzadas físicamente podrían utilizarse como adhesivos estructurales a temperatura ambiente, con la gran ventaja comercial de ser termorreversibles. En la figura 49 se observan, a modo comparativo, los adhesivos comerciales y los estudiados.

Adhesivos		Resistencia al corte [MPa]
Comerciales	Loctite Epoxi-Mil ⁽¹⁴⁾	13
	Araldite AV 138M con endurecedor HV 998 ⁽¹⁵⁾	14
	3M Scotch-Weld Epoxy Adhesive DP100 ⁽¹³⁾	10
Estudiados	ADH-1	7,69
	ADH-2	15,22

Figura 49. Adhesivos estructurales comerciales *versus* adhesivos estudiados

Con respecto a los dos adhesivos aplicados desde los monómeros pero con comportamiento termoplástico (curado de 3 hs a 100°C), se puede afirmar que podrían utilizarse como adhesivos convencionales ya que sus resistencias al corte no llegan a cumplir con el requisito mínimo que se mencionó anteriormente. De esta forma, podrían emplearse en aplicaciones donde no sea necesario obtener una unión fuerte y estructural y sí se requiera una unión temporal o removible, como en papelería, cartelería publicitaria, decoración, moda, manualidades, entre otros. Cabe destacar que en el caso del ADH-1, al tener una T_g cercana ambiente, no se puede descartar la lenta evolución del mismo hacia la formación de una red entrecruzada físicamente (al menos de forma parcial), lo que conduciría a un aumento progresivo de su resistencia con el tiempo.

En el caso de los adhesivos aplicados desde el fundido se realizó la misma búsqueda de valores de resistencias al corte y de viscosidad en fichas técnicas de adhesivos tipo *hot melt* presentes en el mercado. Como se explicó en la sección 4.1.4, la viscosidad medida del ADH-1 fue la viscosidad

compleja. Aunque no existe una relación directa entre esta viscosidad y la viscosidad aparente, los resultados obtenidos resultan útiles para llevar a cabo una comparación aproximada con los valores de viscosidad aparente encontrados en adhesivos tipo *hot melt* comerciales. Cabe destacar que para los adhesivos ADH-1 y ADH-2 se tomó, a título comparativo, una temperatura mínima de aplicación de 100°C.

A partir de los datos provistos por las fichas de la marca de adhesivos 3M⁽¹⁶⁾ se identificaron cuatro adhesivos tipo *hot melt* comparables con los estudiados. Estos se dividen en dos grupos: Low Melt Technology (LMT)⁽¹⁶⁾ utilizado para el ensamblaje de piezas o adhesivo de fijación (plásticos, cartón y madera) que no requieren de altas temperaturas para aplicarlos, y High Melt Technology (HMT)⁽¹⁶⁾ utilizado para montaje y fijación de piezas metálicas o de otros materiales, que requieren temperaturas mayores para aplicarlos. Por lo tanto, se comprobó que ambos adhesivos aplicados desde el fundido con solo 3 hs de curado (comportamiento termoplástico) resultan comparables a los adhesivos comerciales mencionados. En la tabla de la figura 50 se observan los resultados, a modo comparativo, de los adhesivos tipo *hot melt* presentes en el mercado y los dos adhesivos estudiados. Cabe destacar que los valores de viscosidad del ADH-1 y ADH-2 no están registrados en la figura 50, ya que la temperatura máxima ensayada en el reómetro fue de 120°C y, por ende, sólo se registraron valores de viscosidad hasta esa temperatura.

	Adhesivos	Resistencia al corte [MPa]	Viscosidad [Pa.seg]
Comerciales	3792LM (LMT)	1,93	10,5 (121°C)
	3764 (HMT)	2,7	6 (190°C)
	3747 (HMT)	2,83	4,1 (190°C)
	3789 (HMT)	3,93	5,2 (190°C)
Estudiados	ADH-1	3,52	//
	ADH-2	2,63	//

Figura 50. Adhesivos tipo hot melt comerciales⁽¹⁶⁾ versus adhesivos estudiados

Además, como en el caso de aplicación desde los monómeros, una vez aplicados como un adhesivo tipo *hot melt*, podrían entrecruzarse físicamente y utilizarse en aplicaciones donde las cargas o sollicitaciones a las que son sometidos sean superiores a las que sufre un adhesivo utilizado para fijar piezas de materiales livianos a temperatura ambiente. También pueden utilizarse como adhesivos tipo *hot melt* de alta resistencia ya que las propiedades mecánicas son comparables con adhesivos tipo *hot melt* estructurales que están en desarrollo actual (resistencia al corte = 10 MPa, $\eta = 505$ Pa.s a 100°C).⁽⁸⁾

A pesar de que las viscosidades de algunos adhesivos mencionados son menores que las de los sistemas estudiados, debe considerarse que lo que se analizó en este proyecto fue la formulación base

de ambos adhesivos (epoxi + amina) a la que luego se le podría agregar modificadores o aditivos para mejorar la viscosidad del sistema.

Para cualquiera de los casos en el que se puedan utilizar ambos adhesivos desde el fundido, se requiere un sistema de calentamiento para fundirlos y aplicarlos. Estos pueden ser una pistola de calor o algún dispositivo que caliente los sustratos a la temperatura necesaria para aplicarlos.

Con respecto a la geometría de los adhesivos utilizados como tipo *hot melt* no solo podrían comercializarse como barras, sino que también podrían ofrecerse con la geometría de placas estudiadas durante el escalado (sección 4.5). En el mercado actual existen adhesivos de este tipo, que se venden como láminas *hot melt* de la marca Fuji Chemi⁽¹⁷⁾ o HMT⁽¹⁸⁾.

5. Resumen final y conclusiones

Es importante y de sumo interés, en el ámbito industrial y tecnológico en el cual vivimos, desarrollar y fabricar adhesivos con características reversibles, ya que en las industrias de consumo masivo como en la de los productos electrónicos y en el automotriz, se utilizan pegamentos que limitan los procesos de recolección y separación de los materiales involucrados provocando una dificultad en el reciclado o reutilización de los mismos. Es por esto que en este trabajo se propuso como objetivo general desarrollar dos adhesivos comerciales reversibles (DGEBA+DA y DGEBA+OA), de tipo *hot melt* o estructural, basados en dos nuevos polímeros termoplásticos de base epoxi capaces de generar redes entrecruzadas reversibles.

Para ello fue necesario desarrollar, caracterizar y evaluar ambos materiales para determinar si cumplían con los requisitos de los dos tipos de adhesivos clásicos mencionados anteriormente y, al mismo tiempo, evaluar si su reversibilidad térmica era suficiente para convertirlos en “adhesivos reversibles” con la capacidad de permitir el despegue de las piezas adheridas de manera sencilla y adecuada. En el camino hacia ese objetivo se llevaron a cabo ensayos preliminares de manera estimativa para verificar la adherencia a superficies de diferentes materiales, se realizaron ensayos mecánicos para comprobar la resistencia de las formulaciones epoxi-amina alquílicas en uniones de placas de aluminio y se evaluaron la reversibilidad de la unión y su dependencia con la temperatura. También se realizaron ensayos de caracterización fisicoquímica y reológica para valorar, de manera estimativa, su potencial como candidatos para generar adhesivos estructurales reversibles o del tipo *hot melt*. Además, se llevaron a cabo análisis comparativos con los productos existentes en el mercado.

El desarrollo de este trabajo permite afirmar lo siguiente:

Con respecto a los materiales adhesivos estudiados se concluyó que ambos pueden implementarse como adhesivos comerciales ya que los dos presentan buena adhesividad, resistencias comparables

con adhesivos actuales del mercado y, además, un comportamiento termorreversible que los diferencia de los adhesivos estructurales comunes.

En cuanto a las formas de aplicación ambos adhesivos aplicados desde los monómeros se comportan de manera equivalente, independientemente de la forma de mezclado y aplicación (a temperatura ambiente o en caliente). Esto permite pensar en formulaciones comerciales de dos componentes que no requieran calentamiento para su aplicación inicial sobre los sustratos. Luego del tratamiento térmico por 24 hs a 100°C (generación de la red entrecruzada físicamente), el ADH-1 puede utilizarse como un adhesivo estructural reversible, ya que los valores de resistencia obtenidos están en el límite inferior de los adhesivos estructurales comerciales (no reversibles) a temperatura ambiente. Debido a que este adhesivo no presenta valores de resistencia muy altos, se sugiere que debería utilizarse en aplicaciones donde no se lo someta a grandes solicitaciones. El ADH-2 también podría utilizarse como adhesivo estructural reversible pero a diferencia del ADH-1, este presenta mejores propiedades mecánicas (mayores valores de resistencia).

Al ensayar ambos materiales a temperaturas superiores a la ambiente se comprobó que ambos disminuyen su resistencia y tienen un comportamiento termorreversible el cual manifiestan de dos formas distintas: el ADH-1 presenta una fluencia al superar la temperatura sol-gel, mientras que el ADH-2 no fluye pero sus propiedades se ven afectadas, lo que ocasiona que el adhesivo se desprege por aumento de la temperatura. Por lo tanto, este último también puede considerarse un adhesivo reversible ya que el aumento de la temperatura induce el desprege de los sustratos.

En el caso en el que ambos adhesivos están mezclados y aplicados según el modo 1 y sólo tienen realizado el curado por 3 hs a 100°C, es decir, presentan un comportamiento termoplástico, podrían utilizarse como adhesivos no estructurales convencionales en aplicaciones donde no tengan que soportar cargas o solicitaciones muy altas, aunque se puede esperar que sus propiedades evolucionen con el tiempo a medida que se forma la red supramolecular.

Con respecto a los materiales aplicados desde el fundido y con un curado de 3 hs a 100°C, podrían utilizarse como adhesivos tipo *hot melt* debido a que sus propiedades físicas son similares a las de adhesivos comerciales y cumplen con el requisito general de experimentar un cambio de viscosidad adecuado con la temperatura de aplicación. Cabe destacar que la temperatura de aplicación depende de cada uno de los adhesivos estudiados. El ADH-1 entrecruzado físicamente también puede aplicarse como *hot melt* debido a que experimenta una transición sol-gel a 256°C, mientras que el ADH-2 entrecruzado físicamente no puede aplicarse como este tipo de pegamentos debido que al calentarlo no fluye. Los adhesivos con un curado de 3 hs a 100°C son fáciles de aplicar y resultan útiles como *hot melts* convencionales, ya que su resistencia al corte se encuentra cercana a la de los adhesivos comerciales (del orden de 3-4 MPa), por lo que podrían utilizarse en aplicaciones que no requieran de elevadas cargas (packaging, decoración, manualidades, etc). El tratamiento térmico post-aplicación

mejora sus propiedades mecánicas y los vuelve comparables con adhesivos estructurales. Esta posibilidad los vuelve de interés en el desarrollo de los que actualmente se conocen como “*súper strong hot melts*” (resistencia al corte = 10 MPa), materiales de última generación que están recién apareciendo en la literatura científica.

Independientemente del modo de mezclado (modo 1 y 2) y de aplicación (desde los monómeros o desde el fundido) se verificó que para mejorar la resistencia al corte (propiedad y parámetro importante en el diseño de los materiales adhesivos en general) y convertir los adhesivos estructurales, es necesario realizar el tratamiento térmico correspondiente para generar una red entrecruzada. Es importante destacar también que estos adhesivos utilizan temperaturas de mezclado, aplicación y tratamiento térmico moderadas (no mucho mayores a los 100°C), lo que constituye una gran ventaja desde el punto de vista del costo energético.

En relación al escalado de estos adhesivos para obtener placas de mayor tamaño que las barras típicas comerciales (adhesivos aplicados desde el fundido) es necesario sugerir ciertas recomendaciones para obtener los pegamentos con esta geometría sin inconvenientes. Por ejemplo, el diseño o geometría del molde debe ser tal que permita la correcta transferencia de calor al material durante el tratamiento térmico. También es necesario verificar que todos los componentes estén en condiciones de ser utilizados y, al momento de almacenarlos, dejarlos en un lugar fresco con una fecha de expiración determinada.

Por último, se puede decir que la combinación de buenas propiedades adhesivas y reversibilidad con la temperatura que muestran el ADH-1 y el ADH-2, resulta de suma importancia a la hora de pensar en el reciclado de piezas al final de su vida útil. Como trabajo a futuro, se propone continuar con el desarrollo e investigación de ambos sistemas adhesivos para convertirlos en productos comerciales terminados. Para ello se requerirá de la modificación de la composición a través del agregado de aditivos tales como ceras o tackifiers (para mejorar sus propiedades reológicas), de la optimización de su forma de aplicación (generación de barras adhesivas, optimización de ventanas de aplicación, etc.), de la evaluación de la mojabilidad en función del tratamiento del sustrato (para generar protocolos de aplicación optimizados) y del aumento de la velocidad de solidificación, entre otros aspectos.

Como resumen final de este proyecto y posible herramienta de diseño para futuros desarrollos, en el siguiente cuadro (figura 51) se puede observar un resumen de las dos formas de aplicación probadas y ensayadas de los dos adhesivos reversibles estudiados, sus correspondientes tratamientos térmicos y sus posibles aplicaciones.

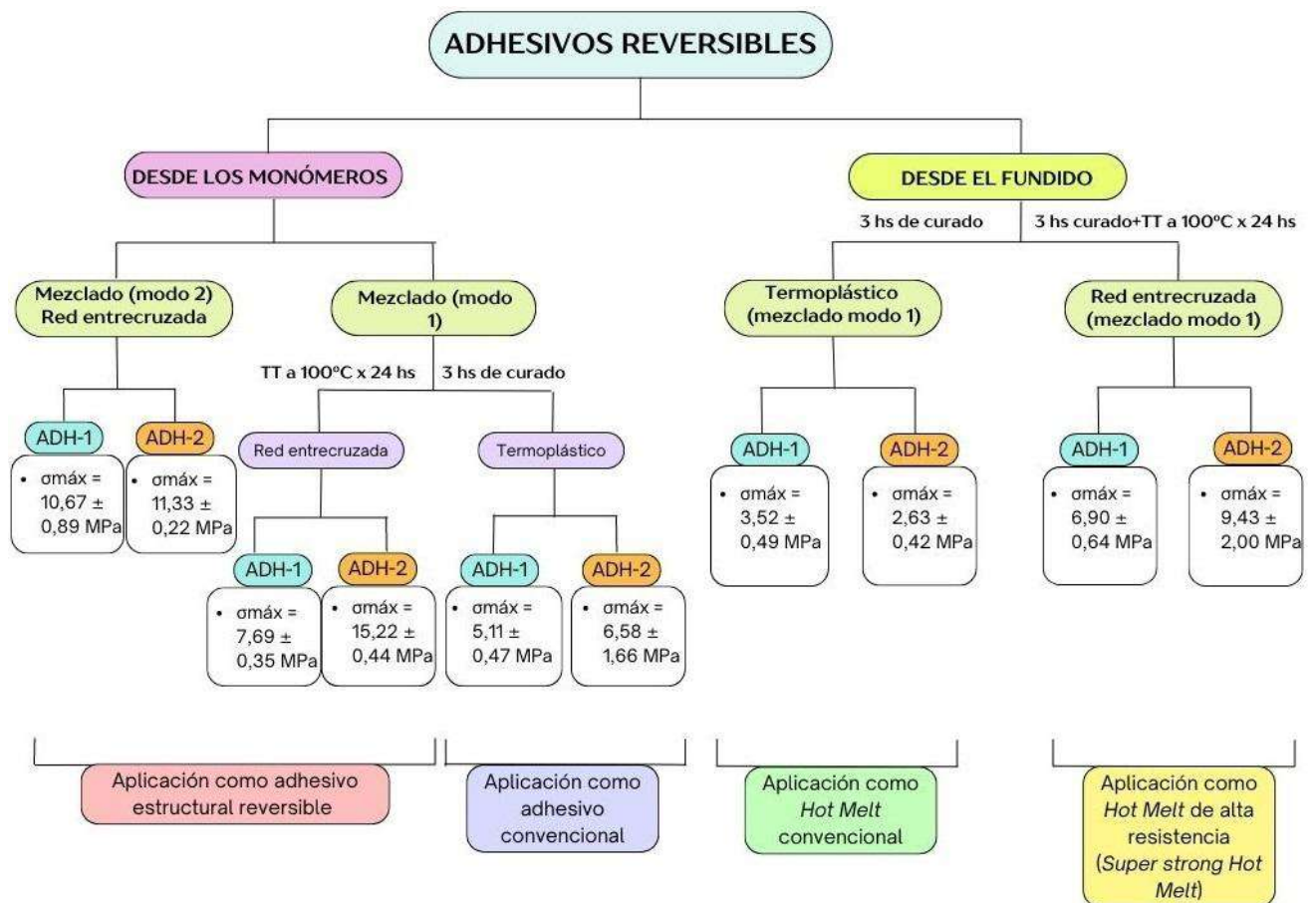


Figura 51. Diagrama de los adhesivos reversibles estudiados, sus diferentes formas de aplicación, sus propiedades mecánicas luego del curado y tratamiento térmico y sus posibles aplicaciones comerciales

6. Referencias y bibliografía

- 1) Zucchi, I. A., Hoppe, C. E., Galante, M. J., Williams, R. J. J., Lopez-Quintela, M. A., Matejka, L., Slouf, M., Plestil, J., *Macromolecules*, 2008.
- 2) J. Puig, I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, C. J. Perez, M. J. Galante, R. J. J. Williams and C. Rodriguez-Abreu, *Macromolecules*, 2009.
- 3) A. Ledo-Suárez, J. Puig, I. A. Zucchi, C. E. Hoppe, M. L. Gómez, R. Zysler, C. Ramos, M. C. Marchi, S. A. Bilmes, M. Lazzari, M. A. López-Quintela and R. J. J. Williams, *J. Mater. Chem.*, 2010.
- 4) F. I. Altuna, U. Casado, I. E. dell'Erba, L. Luna, C. E. Hoppe and R. J. J. Williams, *Polym. Chem*, 2020.
- 5) ASTM D1002-01, *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*.
- 6) C.W. Paul, *Hot-Melt Adhesives, Mrs Bulletin*, 2003.
- 7) Anton Paar, *Measurement of Hot Melt Adhesives according to ASTM D3236*.
- 8) Peng Sun, Yuquan Li, Bo Qin, Jiang-Fei Xu, and Xi Zhang, *ACS Materials Lett.* 2021, 3, 1003-1009.
- 9) Khodabandeh, A. et al. (2019). Surface preparation for adhesive bonding: A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 94, 13-29.
- 10) Magagnini, M. et al. (2017). Failure modes of structural adhesively bonded joints under different loading conditions. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 31(9), 973-988.
- 11) Irving Skeist, *Handbook of Adhesives 3th Edition*, 2011.
- 12) Nataly Belman, Jacob N. Israelachvili, Youli Li, Cyrus R. Safinya, Joel Bernstein, and Yuval Golan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009.
- 13) 3M, *Using Structural Adhesives to Make Permanent Bonds to Plastics, 3M Science Applied to Life*, 2016.
- 14) Henkel, *Ficha técnica de producto Loctite Epoxi-Mil Adhesivo Epóxico Profesional*, 2020.
- 15) Huntsman, *Adhesivos estructurales Araldite AV 138M con Endurecedor HV 998, Adhesivo epoxi de dos componentes*, 2004.
- 16) 3M, *Fast setting adhesives. Applied for speed and durability, 3M Hot Melt Adhesive Systems*, 2022.
- 17) Hotmelt Sheet (Adhesive Sheet/ KuranBeter), *Fuji Chemi*, https://www.ftcj.co.jp/en_products/lp/hotmelt/
- 18) Hot Melt Adhesive Film, *HTM*, <https://www.hmtmfg.com/hot-melt-adhesives/index.php>
- 19) Ahmed Osmán Cabrera, Swann Rodríguez, Carlos Alvarado Almarza, *Revista Ingeniería UC*, Vol. 24, No. 2, 2017.
- 20) Sina Ebnesajjad and Arthur H. Landrock, *Adhesives Technology Handbook 3th Edition*, 2015.

- 21) Poisson, N.; Lachenal, G.; Sautereau, H. *Vib. Spectrosc.* 1996.
- 22) Balaji Krishnakumar, R. V. S. Prasanna Sanka, Wolfgang H. Binder, Vijay Parthasarthy, Sravendra Rana, Niranjan Karak., *Chemical Engineering Journal.* 2019.
- 23) Nathan J. Van Zee, Renaud Nicolay, *Progress in Polymer Science.* 2020.
- 24) Tom F. A de Greef and E. W. Meijer, *Materials Science.* 2008.
- 25) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* 2001.