

TECNOLOGÍA DE LA ADHESIÓN

Mario Madrid
Departamento Técnico de Loctite España

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
2. COMPORTAMIENTO DE LOS ADHESIVOS ANTES DEL CURADO
3. DISEÑO Y EVALUACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS
4. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES
5. LOS ADHESIVOS REACTIVOS
6. ADHESIVOS REACTIVOS RÍGIDOS:
 - 6.1 INTRODUCCIÓN
 - 6.2 ANAERÓBICOS
 - 6.3 CIANOACRILATOS
 - 6.4 EPOXIS
7. ADHESIVOS REACTIVOS TENACES:
 - 7.1 INTRODUCCIÓN
 - 7.2 ACRÍLICOS
 - 7.3 ADHESIVOS DE CURADO UV
8. ADHESIVOS REACTIVOS FLEXIBLES:
 - 8.1 INTRODUCCIÓN
 - 8.2 SILICONAS
 - 8.3 POLIURETANOS
 - 8.4 SILANOS MODIFICADOS
9. TECNOLOGÍAS DE UNIÓN Y SELLADO CON ADHESIVOS REACTIVOS
 - 9.1 FIJACIÓN DE ELEMENTOS ROSCADOS
 - 9.2 SELLADO DE ROSCAS
 - 9.3 RETENCIÓN DE ELEMENTOS CILÍNDRICOS
 - 9.4 SELLADO Y ACOPLAMIENTO DE BRIDAS
 - 9.5 SELLADO Y RELLENADO CON ELASTÓMEROS
 - 9.6 UNIÓN ESTRUCTURAL
10. RENDIMIENTO DE LA JUNTA ADHESIVA FRENTE A AGENTES EXTERNOS
11. APLICACIÓN DE LOS ADHESIVOS EN LÍNEAS PRODUCTIVAS
12. BIBLIOGRAFÍA

1. INTRODUCCIÓN

Los adhesivos se conocen desde tiempos inmemoriales y han sido empleados extensamente a lo largo de la historia hasta la actualidad. Existen ejemplos naturales de adhesión, como es el caso de las telas de araña, de los panales de abejas o de los nidos de pájaros. Se han hallado vestigios del uso de la sangre animal como adhesivo durante la Prehistoria. Los babilonios empleaban cementos bituminosos hacia el 4000 A.C, mientras que los egipcios preparaban adhesivos mediante la cocción de huesos de animales para la adhesión de láminas de madera hacia el 1800 A.C.

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

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

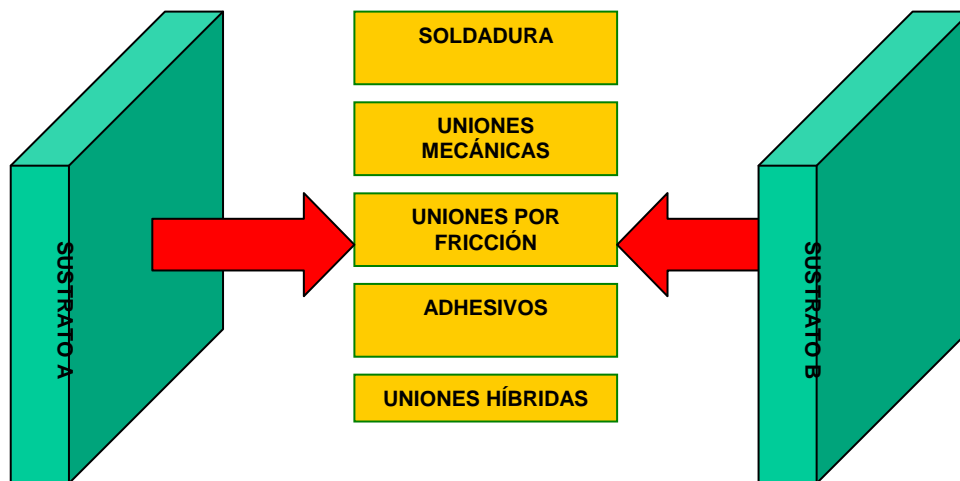


Fig.1: Posicionamiento de los adhesivos.

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



Fig.2: Esquema básico de una unión adhesiva.

Las uniones adhesivas presentan las siguientes ventajas con respecto a otros métodos de ensamblaje de materiales:

- Distribución uniforme de tensiones
- Rigidización de las uniones
- No se produce distorsión del sustrato
- Permiten la unión económica de distintos materiales
- Uniones selladas
- Aislamiento
- Reducción del número de componentes
- Mejora del aspecto del producto
- Compatibilidad del producto
- Uniones híbridas

Como inconvenientes de los adhesivos, podemos destacar:

- Necesidad de preparación superficial
- Espera de los tiempos de curado
- Dificultad de desmontaje
- Resistencias mecánica y a la temperatura limitadas
- Inexistencia de ensayos no destructivos

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, tanto si son del mismo, como si son de distinto material. El mecanismo de unión depende de:

- La fuerza de unión del adhesivo al sustrato o **adhesión**
- La fuerza interna del adhesivo o **cohesión**

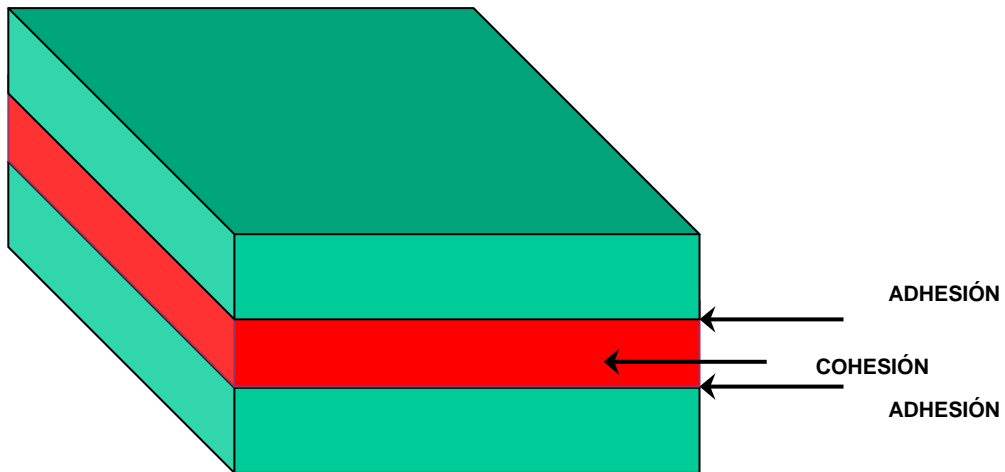


Fig.3: Diferenciación entre adhesión y cohesión.

Podemos evaluar la adhesión de dos sustratos simplemente realizando un ensayo de rotura de la unión adhesiva. Así, el fallo de una unión adhesiva puede ocurrir según tres posibles modos:

- Separación por adhesión: cuando la separación se produce en la interfase sustrato-adhesivo.
- Separación por cohesión: cuando se produce la ruptura del adhesivo.
- Ruptura de sustrato: cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato-adhesivo.

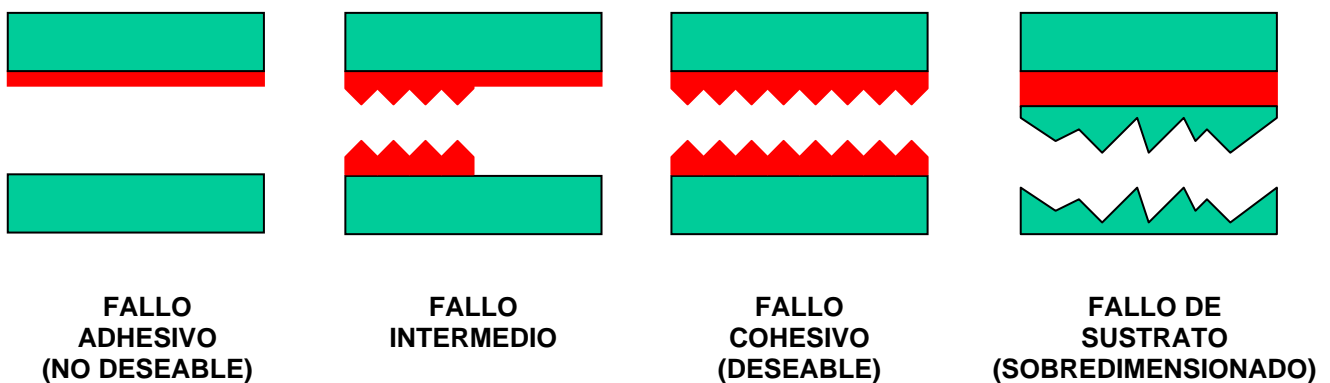


Fig.4: Modos de fallo de las uniones adhesivas.

Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que la rotura no sea en ningún caso adhesiva, es decir, que la separación nunca se produzca en la interfase sustrato-adhesivo. Los modos de rotura adhesiva no son nunca predecibles, puesto que la magnitud de la fuerza de adhesión, como se verá en posteriores temas, depende de un gran número de factores rara vez controlables

en su totalidad. Por el contrario, sí se pueden conocer las características mecánicas del adhesivo y, por tanto, se pueden predecir las cargas a la rotura en modo cohesivo bajo diferentes tipos de esfuerzos.

Una de las clasificaciones más empleadas se basa en el mecanismo de formación de la junta adhesiva. Así, se pueden distinguir dos grandes grupos de adhesivos. Los **adhesivos prepolimerizados**, es decir, aquéllos cuyo polímero ya existía antes de ser aplicado el adhesivo sobre la unión, y **adhesivos reactivos**. Estos últimos se caracterizan porque el adhesivo en estado líquido, viscoso, gel, etc. se halla constituido por monómeros o cadenas oligómeras que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando tal adhesivo se ubica entre los sustratos a unir. Dentro de estos grandes grupos se definen diversas subclases:

- 1) Adhesivos prepolimerizados
 - a) En fase líquida
 - i) Soluciones acuosas como los cementos, las colas o el almidón
 - ii) Soluciones orgánicas como el caucho natural
 - iii) Emulsiones o líquidas como los adhesivos en base a PVC
 - b) En fase sólida
 - i) Adhesivos piezosensibles como los adhesivos de contacto o las cintas adhesivas
 - ii) Adhesivos termofusibles o hot melts
- 2) Adhesivos reactivos
 - a) Que curan mediante poliadición como los cianoacrilatos, los anaeróbicos o los acrílicos
 - b) Que curan mediante policondensación como los epoxis o las siliconas

Los principios de la adhesión son comunes a todas las familias adhesivas. Sin embargo, sólo los adhesivos reactivos son capaces de dar soluciones fiables a los problemas de ingeniería.

2. COMPORTAMIENTO DE LOS ADHESIVOS ANTES DEL CURADO

Los componentes básicos de los adhesivos reactivos son los que siguen:

1. Producto base, casi siempre, una mezcla de monómeros, oligómeros y/o polímeros.
2. Aditivos:
 - a) Colorantes
 - b) Antioxidantes
 - c) Iniciadores
 - d) Plastificantes
 - e) Agentes de "tack" (untuosidad)
 - f) Sustancias fluorescentes
 - g) Agentes de acoplamiento o promotores de la adhesión
 - h) Estabilizantes
3. Cargas/espesantes

Es importante conocer en detalle el proceso de formación de la unión adhesiva. Básicamente, los adhesivos y selladores químicos deben ser sustancias con propiedades muy específicas antes y después de realizar el ensamblaje:

1. Antes del ensamblaje el adhesivo/sellador debe ser capaz de copiar la superficie de los materiales a unir o sellar entrando en íntimo contacto con ellas, es decir, debe cubrir incluso las microcavidades para mojar toda la superficie sobre la que se aplique.
2. Después del ensamblaje el adhesivo/sellador debe mantener los sustratos unidos y/o funcionar como barrera químico-física para prevenir el ingreso o la fuga de líquidos, gases o contaminantes.

Los fenómenos que tienen lugar antes de que el adhesivo cure, es decir, antes del ensamblaje tienen un efecto directo sobre las interfases adhesivas de la unión. La adhesión es un fenómeno superficial que precisa un contacto íntimo entre las fases involucradas. Los factores que entran en juego en esta fase preliminar son dos:

- La relación entre la tensión superficial del adhesivo y la energía superficial del sustrato.
- Las propiedades reológicas del adhesivo antes de curar.

A excepción de los adhesivos piezosensibles (por ejemplo, las cintas adhesivas), el mismo material no cumple ambas funciones a no ser que se produzca un cambio físico-químico en su seno. Este proceso es lo que genéricamente se denomina curado y tiene lugar según diferentes mecanismos:

1. Mecanismos físicos: sucede en los denominados adhesivos prepolimerizados.

- a) Evaporación de un vehículo o solvente que emulsiona o disuelve la base del adhesivo.
 - b) Paso desde un estado fluido a temperaturas elevadas a un estado sólido a temperatura ambiente.
 - c) Mecanismos combinados: como ciertos hot-melts que se preaplican sobre los sustratos como adhesivos en base solvente
2. Mecanismos químicos: ocurre en los adhesivos de polimerización durante la unión adhesiva.
- a) Polimerización por policondensación.
 - b) Polimerización por poliadición.
 - c) Fenómenos de postcurado o reticulación del adhesivo una vez curado.
 - d) Mecanismos combinados: como las cintas adhesivas curables por calor.

El mecanismo de curado afecta fundamentalmente a las características cohesivas del material adhesivo.

El fenómeno de la adhesión ha sido objeto de un profundo estudio durante las últimas décadas. Sin embargo, no existe una teoría unificada que explique el fenómeno en conjunto, sino diferentes modelos que justifican cada caso particular. En la mayoría de los casos, ninguna de ellas por sí sola sería capaz de explicar plenamente el fenómeno de la adhesión, siendo necesaria la combinación de varias. Es por ello que en los libros de texto aparecen descritas todas ellas.

Básicamente, se pueden distinguir dos tipos de fenómenos en la interfase sustrato-adhesivo: los de tipo físico y los de tipo químico. Las diferentes teorías pueden encuadrarse dentro de esta primera división:

1. Fenómenos físicos:
 - a) Modelo de adhesión mecánica.
 - b) Teoría de la difusión.
 - c) Teoría eléctrica.
2. Fenómenos químicos:
 - a) Teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial.

Existen teorías modernas que incluyen los efectos debidos a las propiedades cohesivas del adhesivo y a la aparición de capas débiles en los sustratos.

El modelo de adhesión mecánica es el primero y más antiguo de todos. Según este modelo, la adhesión se debe a un anclaje del polímero (adhesivo) en los poros y rugosidades superficiales del sustrato. La penetración del adhesivo en la orografía superficial del sustrato provoca que la zona de contacto real entre los dos materiales sea varias centenas de veces superior a la correspondiente a la superficie aparente de contacto. Por tanto, rugosidad y porosidad son factores favorables a la adhesión. Es preciso asegurar una buena humectabilidad del

sustrato por el adhesivo, puesto que las cavidades no alcanzadas por el adhesivo constituyen puntos potenciales de iniciación de rotura de la unión adhesiva.

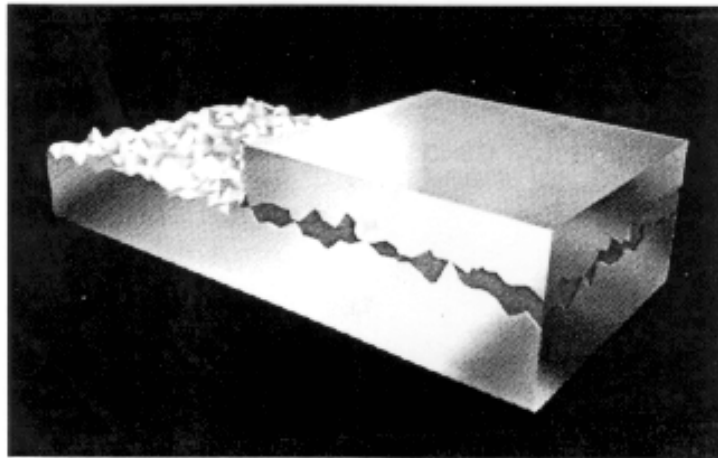


Fig.5: Modelo de adhesión mecánica.

La teoría de la difusión se utiliza para explicar la adhesión de los polímeros entre sí. Plantea la adhesión como resultado de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, lo que conlleva la creación de una zona de transición entre el adhesivo y el adherente, la cual sustituye la noción de interfase pura sin espesor por la noción de interfase espesa o densa o "interface". El mecanismo parece ser basado en la migración de las cadenas poliméricas largas que son mutuamente solubles. Este fenómeno se encuentra limitado a la autoadhesión, a la adhesión de polímeros compatibles y quizás también a la soldadura termoplástica o con disolvente.

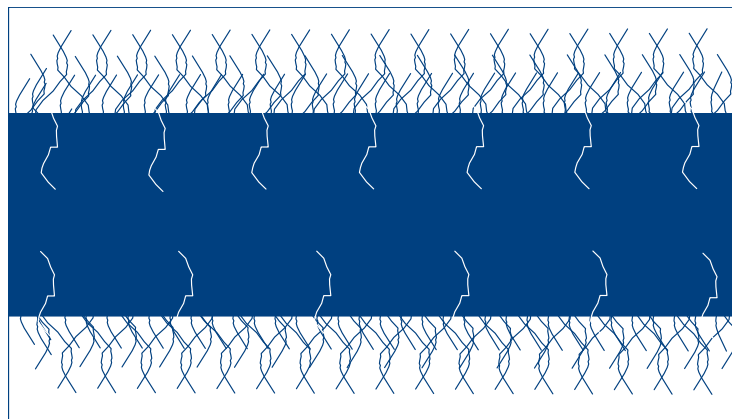


Fig.6: Teoría de la difusión.

De forma muy esquemática, **la teoría eléctrica** compara el sistema adhesivo/sustrato a un condensador plano cuyas placas están constituidas por la doble capa eléctrica que se forma cuando dos materiales de naturaleza diferente se ponen en contacto, por ejemplo un polímero y el vidrio. La existencia de una

doble capa eléctrica es fundamental para explicar los fenómenos de adhesión, pero no puede considerarse un modelo universal, y sólo se puede aplicar a determinados casos particulares. Además, la contribución a la adhesión debida a fuerzas de van der Waals es en algunos casos superior a la procedente de interacciones electrostáticas.

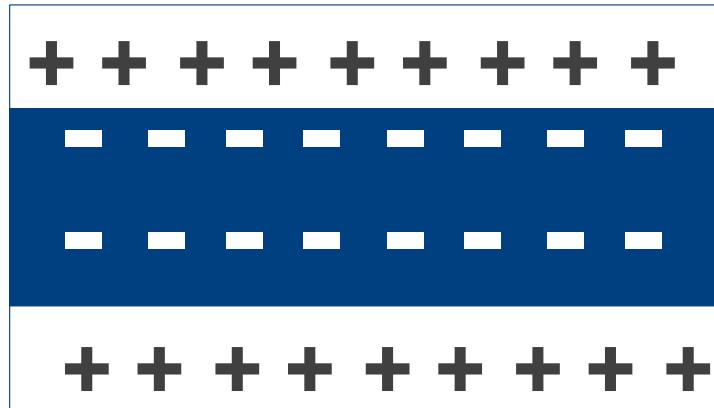


Fig.7: Teoría eléctrica.

La teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial explica muchas de las uniones adhesivas que se realizan habitualmente. Algunos autores apoyan la idea de que al poner en contacto íntimo dos sólidos no importa que haya o no difusión porque cuando se produce, las fuerzas intermoleculares que se desarrollan en la interfase son suficientes para garantizar una adhesión del mismo orden de magnitud, no existiendo por tanto una frontera clara entre difusión y adsorción termodinámica. En esta teoría estas fuerzas se denominan "fuerzas de humectación o mojabilidad" porque cuando se forma una unión adhesiva se pasa por una fase de contacto entre el líquido y el sólido, y este proceso es al fin y al cabo de mojado.

En general, se distinguen diferentes tipos de fuerzas involucradas en el fenómeno de adsorción:

- Enlaces secundarios:
 - Fuerzas de van der Waals.
 - Puentes de hidrógeno.
- Enlaces primarios:
 - Enlace iónico.
 - Enlace covalente.

A pesar de su debilidad relativa, los enlaces secundarios generan en la práctica uniones suficientemente fuertes, dado que la superficie que entra en juego es considerable. Los enlaces primarios mejoran la durabilidad de las adhesiones y suelen ser necesarios para la adhesión de materiales cerámicos y vidrio.

Una forma de medir la energía superficial libre de un sólido consiste en observar el ángulo que forma un líquido de tensión superficial conocida en contacto con tal material. El ángulo de contacto es una característica interfacial independiente de la masa de líquido depositada o de sus propiedades reológicas.

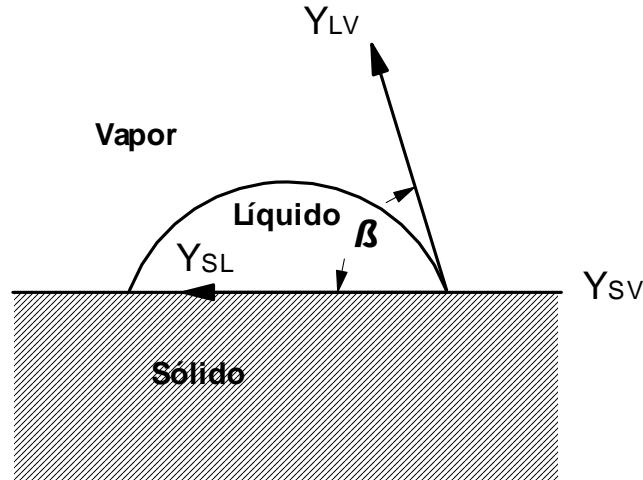


Fig.8: Ángulo de contacto en la interfase entre un líquido y un sólido.

Se considera que un líquido moja a un sólido cuando el ángulo de contacto es inferior a 90°. Esto sólo se produce cuando la tensión superficial del líquido es igual o inferior a la energía superficial del sustrato. En caso contrario se dice que tal líquido no moja el sólido en cuestión.

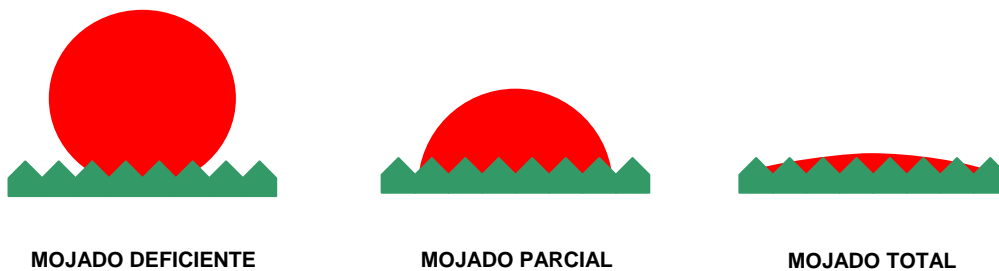


Fig.9: Ejemplos de diferentes mojados superficiales.

3. DISEÑO Y EVALUACIÓN DE LAS UNIONES ADHESIVAS

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

Los fracasos más frecuentes cuando se emplean adhesivos son debidos al desconocimiento de los esfuerzos a que va a estar sometido el ensamblaje. De hecho, dentro de ciertos límites, es viable proceder mediante determinadas reglas empíricas para diseñar y obtener adhesiones correctas. Aún así, cuando los esfuerzos son complejos es indispensable tener en cuenta todos los factores que pueden influir.

En la práctica, esto quiere decir que la naturaleza y la magnitud de las tensiones que se esperan durante el servicio del ensamblaje deben conocerse antes de decidir el tipo de adhesivo que se debe emplear.

Los esfuerzos mecánicos actúan sobre los conjuntos ensamblados como esfuerzos de tracción, de compresión, de flexión, de torsión y de cortadura, provocando así las tensiones. Aún así, las tensiones no aparecen únicamente como consecuencia directa de transmitir fuerzas o energías, sino que también se pueden dar por la aparición de fenómenos secundarios que acompañan a los cambios de temperatura. Esquemáticamente, podemos hablar de los siguientes tipos de sollicitaciones sobre las uniones adhesivas:

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

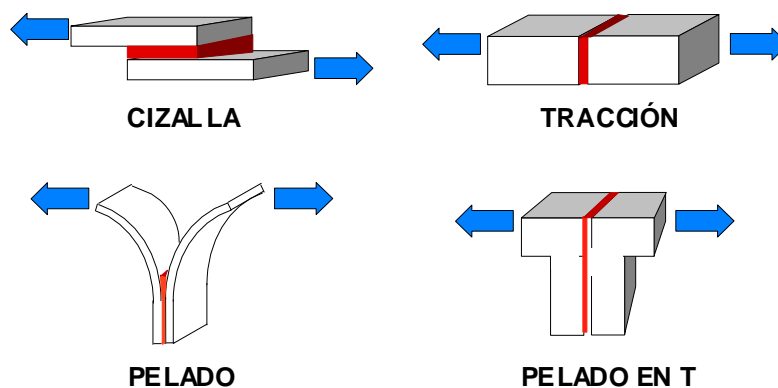


Fig.10: Sollicitaciones de las uniones adhesivas.

Para conseguir ensamblajes adheridos correctos hay que plantear durante la etapa de diseño un trazado que evite en lo posible esfuerzos que no sean de tracción o de cortadura en las uniones adhesivas.

Un paso extremadamente importante durante el proceso de diseño de la junta adhesiva es establecer los requisitos de la aplicación. Propiedades como la resistencia a cortadura, la resistencia a impacto, la pérdida de resistencia por envejecimiento térmico, las tolerancias de montaje (holguras), la resistencia a la humedad, a nieblas salinas y a disolventes, los tiempos de manipulación requeridos y los límites aceptables para cualquiera de tales pruebas son ejemplos de características que deben ser especificadas.

Lo ideal es describir o identificar de forma fácilmente comprensible los métodos de prueba empleados para determinar las propiedades de la adhesión y del adhesivo a emplear, como hacen por ejemplo los ensayos normalizados de la ASTM y la ISO.

Tanto el diseño como la elección del adhesivo deben acomodarse a la aplicación, evitando en la medida de lo posible juntas adhesivas sobredimensionadas, que suelen encarecer de forma desproporcionada e innecesaria los costes de montaje. Los factores geométricos que se consideran en primer lugar son la anchura de la adhesión, la longitud de solapamiento y los espesores de adhesivo y sustratos. La resistencia a cortadura es directamente proporcional a la anchura de solapamiento. Sin embargo, la relación entre longitud de solapamiento y resistencia a cizalla no es lineal, aunque se produce un incremento. Esto es debido a que las tensiones se acumulan en los extremos de la zona de solapamiento.

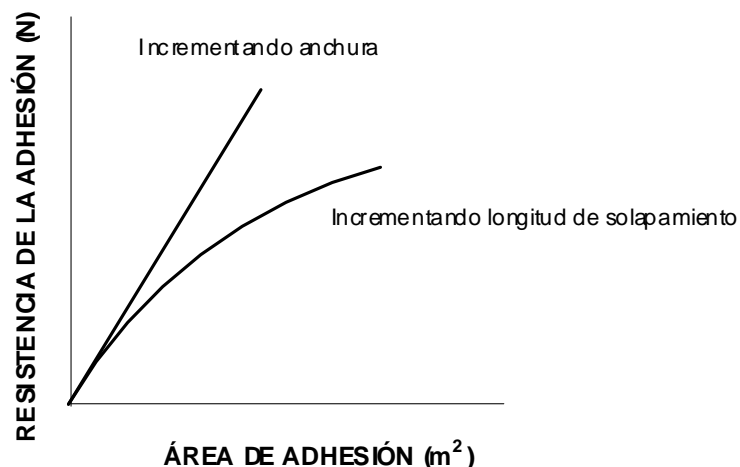


Fig.11: Variación de la resistencia de la unión adhesiva incrementando anchura y longitud de solapamiento.

La longitud y la anchura no son las únicas variables geométricas que influyen en la resistencia de la adhesión. La carga a partir de la cual un sustrato

comenzará a deformarse plásticamente depende de su rigidez y grosor. Sucede con frecuencia que la resistencia de adhesión de dos piezas delgadas supera el límite elástico y la resistencia última de los sustratos.

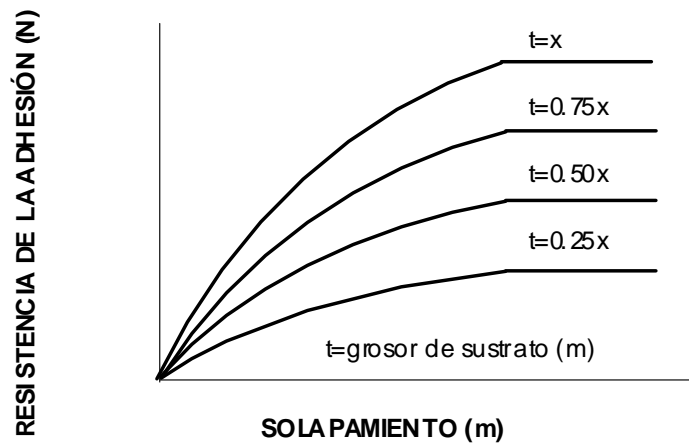


Fig.12: Variación de la resistencia de la unión adhesiva frente al solapamiento para diferentes grosores.

De Bruine y Houwink analizaron la relación entre grosor, solapamiento y tensión, definiendo como "factor de junta" la relación entre la raíz cuadrada del grosor y la longitud de solapamiento.

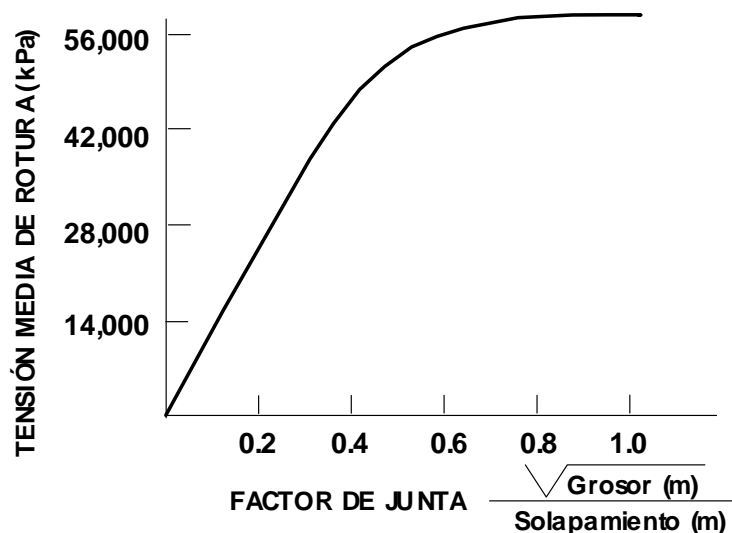


Fig.13: Efecto del "factor de junta" sobre la resistencia de las uniones adhesivas.

Algunas consideraciones de diseño importantes se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Utilizar siempre la mayor área posible, respetando las limitaciones de costo de la aplicación.
- Alinear correctamente las uniones de modo que las tensiones puedan ser absorbidas en la dirección de mayor resistencia de la unión.

- Maximizar esfuerzos de cortadura y minimizar esfuerzos de pelado y de desgarramiento.
- Diseñar subensamblajes de modo que se minimicen las operaciones de ensamblaje con adhesivo.
- Recordar que debemos anticiparnos a todas las posibles sollicitaciones (particularmente las de pelado y desgarramiento) que puedan aparecer durante el ensamblaje o las operaciones de manipulación, así como las que se puedan producir durante el funcionamiento de la pieza.
- Evitar partes con curvaturas complejas.

A continuación se muestra un cuadro orientativo con soluciones de diseño a los problemas de ensamblaje que pueden darse en cada caso práctico.

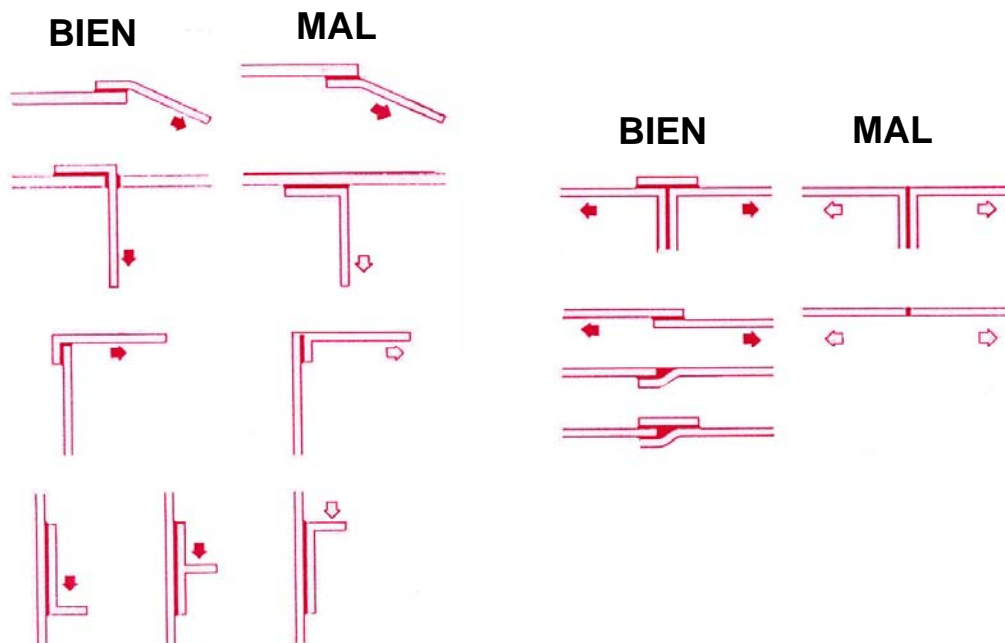


Fig.14: Soluciones de diseño para ensamblajes adheridos.

A menudo los adhesivos se combinan con operaciones de conformado, atornillado o soldado, resultando auténticas formas híbridas de ensamblaje. En cuanto al diseño, en general la idea consiste en eliminar la dependencia del tiempo de curado del adhesivo y minimizar los problemas debidos a esfuerzos de pelado y de desgarramiento durante el funcionamiento del conjunto. El adhesivo reduce la concentración de esfuerzos y mejora el rendimiento del ensamblaje frente a cargas dinámicas.

Para poder seleccionar un adhesivo y predecir su comportamiento en una aplicación se emplea la hoja de datos técnicos que elabora el fabricante. Los valores que se incluyen corresponden a ensayos normalizados. Dado el elevado

número de factores que afectan en el rendimiento de un adhesivo, sólo son comparables entre sí los resultados obtenidos mediante un mismo tipo de ensayo.

4. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

La adhesión es un fenómeno de superficie. El espesor dentro del cual tienen lugar las interacciones entre adhesivo y sustrato (interfase adhesiva) tiene una magnitud del orden de las distancias intermoleculares. Es claro suponer que cualquier sustancia intermedia va a interferir en este fenómeno. Es más, cualquier capa exterior de composición o estructura diferente de la del seno del sustrato va a afectar la calidad de cualquier adhesión.

Cuando se buscan uniones reproducibles con durabilidad se necesitan procesos que aseguren la aptitud de la superficie para adherir o lo que es lo mismo, que se halle exenta de cualquier agente extraño que provenga del entorno o del mismo sustrato. Estos procesos se denominan tratamientos superficiales.

Los tratamientos superficiales no son siempre imprescindibles. Sin embargo su aplicación permite optimizar la adhesión y, cuando menos, reproducir las características de la adhesión en grandes cadenas productivas preservando los niveles de calidad diseñados. Podemos enumerar los siguientes entre los más importantes. Los más utilizados industrialmente son la limpieza superficial y los tratamientos abrasivos:

1. Limpieza superficial
 - 1.1. Desengrasado en fase vapor.
 - 1.2. Tratamiento en baño de ultrasonidos.
 - 1.3. Frotado, inmersión o spray.
2. Tratamientos abrasivos
3. Tratamientos químicos
4. Imprimaciones
5. Tratamientos de llama
6. Tratamiento mediante plasma de baja presión
7. Descarga en corona

La rugosidad superficial influye enormemente en la resistencia de la adhesión. La relación exacta entre resistencia, durabilidad y rugosidad superficial es difícil de prever y puede variar entre adhesivos. Superficies rugosas proporcionan un anclaje mecánico para el adhesivo, pero pueden quedar atrapados pequeños volúmenes de aire, causando un mojado incompleto. Es posible que los adhesivos rígidos sean más compatibles con superficies suaves que los adhesivos flexibles a causa de la ausencia de puntos de rugosidad que eviten la aparición de puntas de tensión que a su vez podrían actuar como iniciadores de la fractura. Los adhesivos flexibles pueden deformarse bajo tensiones y resistir la rotura o el desgarro, de modo que la rugosidad no es un factor crítico para su uso.

Desde el punto de vista de la adhesión son preferibles acabados groseros a acabados finos que disminuyen la superficie real del material, haciendo más difícil el anclaje mecánico y disminuyendo la extensión de la interfase adhesivo-sustrato.

La viscosidad del adhesivo debe ser adecuada a la estructura geométrica fina y al estado energético de la superficie. Esto significa que las desigualdades de la superficie deben ser rellenadas y que las capas de adhesivo deben tener un espesor capaz de recubrir las holguras entre los sustratos. De ser así, la totalidad de la superficie podrá participar en la adherencia.

5. LOS ADHESIVOS REACTIVOS

Los adhesivos reactivos son aquéllos que polimerizan durante la unión adhesiva, es decir, cuando se hallan entre los sustratos que se pretende ensamblar.

La profundidad de curado de un adhesivo reactivo depende del grado de iniciación de la reacción de polimerización. En general, los adhesivos monocomponentes que curan mediante diversos sistemas de iniciación superficial (presencia de iones metálicos, presencia de humedad sobre las piezas, humedad ambiental, uso de activadores, etc.) presentan profundidades de curado limitadas. Sin embargo, los sistemas bicomponentes, los cuáles inician la polimerización en todo su volumen, permiten profundidades de curado ilimitadas.

El adhesivo pasa de estado líquido a estado sólido sin pérdida de masa y con inapreciables pérdidas de volumen. Tal característica es básica para realizar adhesiones de alto rendimiento y condición indispensable para obtener sellados fiables. Al no existir solvente alguno en la formulación son adhesivos que no presentan problemas de emisión de agentes inflamables, tóxicos o dañinos para el medio ambiente.

El curado de los adhesivos reactivos tiene lugar según dos posibles mecanismos:

- **Poliadición:** por adición al abrirse un doble enlace de un monómero que lo contenga.
- **Policondensación:** por condensación de moléculas sencillas en la reacción de monómeros difuncionales con grupos terminales reactivos.

Un importante efecto que tiene el tipo de polimerización sobre los sistemas adhesivos es el relacionado con los tiempos de manipulación y de curado. Las poliadiciones son reacciones en cadena y tienen velocidades de reacción elevadas. Por el contrario, las policondensaciones son reacciones lentas que producen un incremento paulatino y continuo de la viscosidad del sistema adhesivo.

Los adhesivos anaeróbicos, los cianoacrilatos y los acrílicos curan según un proceso de poliadición. Por este motivo el lapso de tiempo entre la viscosidad inicial detectable y la resistencia a la manipulación de estos adhesivos es muy corto en comparación con el de epoxis o poliuretanos que curan mediante policondensaciones.

En el caso de los epoxis, el adhesivo va espesándose hasta que llegado cierto punto no se recomienda la reposición, incluso mucho antes de que se alcance el tiempo de manipulación. En el caso de los acrílicos la reposición es posible antes de que se llegue a consumir el 80% del tiempo de fijación. Una vez

que el acrílico tiene una viscosidad evidente la resistencia a la manipulación se logrará en muy poco tiempo, después del cual no se aconseja la reposición. Con los epoxis y poliuretanos es posible una cierta reposición incluso después de un apreciable incremento de la viscosidad.

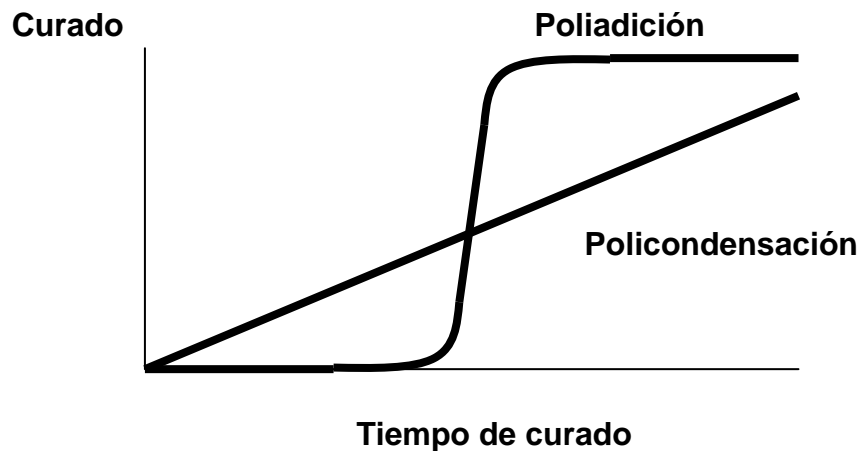


Fig.15: Diferencias en la evolución de la viscosidad durante el curado mediante poliadición y mediante policondensación.

Uno de los parámetros que tiene efecto directo sobre el grado de polimerización es la velocidad de polimerización. En las reacciones de poliadición viene determinada fundamentalmente por la etapa de iniciación. Cuando se generan numerosos puntos de crecimiento para las cadenas poliméricas se incrementa la velocidad de polimerización pero, al mismo tiempo, disminuye el grado de polimerización. Los polímeros que resultan tienen peores propiedades mecánicas. Esto se observa claramente en los adhesivos que, como regla general, dan lugar a uniones más resistentes cuanto menor sea la velocidad de curado. Tal comparación es sólo válida para adhesivos del mismo tipo.

6. ADHESIVOS REACTIVOS RÍGIDOS

6.1 INTRODUCCIÓN

Los adhesivos reactivos rígidos se caracterizan por generar uniones de elevada rigidez. Las familias más, importantes se pueden clasificar según su capacidad de relleno de holguras:

- 1) Adhesivos reactivos rígidos para sustratos coincidentes:
 - a) Anaeróbicos
 - b) Cianoacrilatos
- 2) Adhesivos reactivos rígidos con capacidad de relleno de holgura:
 - a) Epoxis

Aunque todos ellos pueden presentar deficiencias en aplicaciones dinámicas o frente a esfuerzos de pelado, existen versiones tenaces de todos ellos que mejoran su comportamiento en tales situaciones.

6.2 ANAERÓBICOS

Los adhesivos y selladores anaeróbicos son sustancias que no reaccionan en presencia de oxígeno (aire), pero que polimerizan en ausencia de aire y presencia de iones metálicos. Estos productos tienen numerosas aplicaciones en aquellos montajes en los que el esfuerzo dominante sea de cortadura. En general adolecen de resistencia a la tracción, al impacto y al pelado necesarias para su uso con fines estructurales. Existen, no obstante, ciertas formulaciones anaeróbicas en base a metacrilatos de uretano, los cuáles contienen segmentos "rígidos" y "flexibles" en sus moléculas y que tienen aplicaciones como adhesivos estructurales.

Los adhesivos anaeróbicos son ideales para su uso en montajes metálicos. La superficie de los metales, rica en iones, favorece la generación de radicales libres en su reacción con los peróxidos presentes en la formulación del adhesivo. No obstante, los sustratos metálicos presentan diferentes niveles de actividad:

1. Superficies activas como acero, latón, bronce, cobre, hierro, etc.
2. Superficies pasivas como aceros de alta aleación, aluminio, níquel, zinc, estaño, plata, oro, capas de óxido, capas de cromado, revestimientos anódicos, acero inoxidable, etc.

Cuando las superficies de los sustratos metálicos son pasivas se puede emplear un agente químico que supla la ausencia de iones desencadenantes de la reacción de polimerización. Este agente se denomina "activador". Los tiempos de curado son elevados con metales pasivados. La corrosión y suciedad superficiales evitan el contacto de los iones con el adhesivo anaeróbico, inhibiendo la reacción.

Los sustratos no metálicos (plásticos, cerámicas, madera, vidrio, etc.) también requieren activación.

Los adhesivos anaeróbicos pueden curar también por efecto del calor. Así tras calentar la línea de unión durante 3 a 5 minutos se observa un inicio del proceso de curado. La polimerización completa se puede conseguir calentando entre 120°C y 150°C durante 30 min. Existen además formulaciones de adhesivos anaeróbicos que, una vez curado el adhesivo, incrementan su reticulación por efecto del calor mejorando la resistencia mecánica.

Una vez curados, los adhesivos anaeróbicos presentan las siguientes características:

- Muy buena resistencia a la cortadura.
- Buena resistencia a la temperatura (de -55°C hasta un máximo de 230°C).
- Curado rápido.
- No se precisa un acabado superficial excepcional (se recomiendan rugosidades de 0.8-3.2 $\mu\text{m R}_A$).
- Efecto sellador con excelente resistencia química.
- Buena resistencia a la vibración.
- Buena resistencia a las cargas dinámicas.
- Adecuados fundamentalmente para sustratos metálicos.

Algunas de las desventajas son las siguientes:

- Los adhesivos anaeróbicos estándar presentan resistencias a tracción y pelado pobres. Los anaeróbicos estructurales tenaces soportan tales tensiones.
- Necesitan activadores sobre sustratos pasivos o no metálicos.

Las características únicas de los adhesivos anaeróbicos hacen que estos productos sean ideales para ciertas áreas de aplicación específicas:

- Fijación de roscas
- Retención de piezas cilíndricas
- Sellado de bridas
- Sellado de zonas roscadas
- Acoplamiento de bridas
- Impregnación de piezas metálicas de fundición o de metal sinterizado

Las versiones tenaces de los anaeróbicos, mejoran la resistencia a la tracción, al pelado y al desgarrar de las uniones, además de conferir estructuralidad a las adhesiones.

6.3 CIANOACRILATOS

Los cianoacrilatos, como se denomina a los adhesivos instantáneos presentan excepcionales características adhesivas. Por ello y por la comodidad de su uso se han convertido en una de las soluciones más comunes a los problemas de ensamblaje entre materiales muy diversos.

Los cianoacrilatos son adhesivos monocomponentes que polimerizan rápidamente cuando son aprisionados en forma de una película fina entre dos sustratos. En estado fluido los adhesivos en base a cianoacrilato se hallan compuestos por monómeros reactivos, estabilizados en medio ácido débil. La polimerización de los monómeros de cianoacrilato tiene lugar por vía aniónica cuando aparecen centros iniciadores básicos. Esto ocurre en presencia de compuestos débilmente básicos, como aminas, alcoholes o el mismo agua. Tales sustancias, en concentración suficiente, generan los núcleos sobre los cuales se van adicionando unidades monómeras, creando cadenas polímeras y haciendo que el fluido pase a estado sólido.

Casi todos los sustratos poseen humedad adsorbida sobre sus superficies, y esta humedad proporciona iones hidroxilo que servirán como iniciadores de la polimerización aniónica. Cuando una gota de cianoacrilato es comprimida o extendida entre dos superficies, la fina película resultante entra en íntimo contacto con las trazas de humedad adsorbidas en la superficie de los sustratos, dando lugar a una rápida iniciación de la polimerización. Cuanto más fina es la película de cianoacrilato más rápidamente se produce su curado. Una gota o un cordón de cianoacrilato situado en una superficie normal no ácida permanecerá líquida durante mucho tiempo. Sin embargo, cuando sea extendida o presionada en una fina película, la polimerización tendrá lugar rápidamente.

Los cianoacrilatos no polimerizan tan rápidamente en grandes holguras a no ser que se aplique un activador en la superficie de adhesión o sobre el mismo adhesivo. Las formulaciones viscosas sólo son efectivas en holguras de hasta 0.1 mm aproximadamente si no se emplea un activador superficial, el cual se debe aplicar sobre una o ambas superficies, mientras que el adhesivo sólo se aplica sobre una de ellas.

Cuando las superficies a adherir son ácidas, es necesario el uso de un activador superficial o de una formulación insensible a la superficie para obtener tiempos de fijación cortos. No obstante, el uso de activadores superficiales no suele ser necesario para la mayoría de los sustratos los cuales dan lugar a velocidades de fijación suficientemente rápidas para la mayoría de las aplicaciones. El uso de activadores superficiales no da lugar a adhesiones más fuertes, sino únicamente a tiempos de manipulación más cortos.

Entre las ventajas ofrecidas por los cianoacrilatos tenemos las siguientes:

- Son adhesivos monocomponentes de fácil aplicación.

- Forman adhesiones fuertes rápidamente.
- Sólo son necesarias cantidades pequeñas de adhesivo para formar adhesiones fuertes.
- Son versátiles.
- Forman adhesiones virtualmente incoloras si se evitan los excesos.
- Dan lugar a adhesiones resistentes químicamente.

Como el resto de los materiales adhesivos, los cianoacrilatos presentan limitaciones. Se pueden resumir entre las siguientes:

- Tienen capacidad de relleno de holgura limitada (normalmente 0.2mm).
- Resistencia pobre al impacto y al pelado sobre sustratos metálicos con la excepción de los cianoacrilatos tenaces.
- Resistencia pobre a la humedad sobre sustratos metálicos, mejorada únicamente por los cianoacrilatos tenaces.
- Las formulaciones de cianoacrilatos tenaces soportan hasta los 120°C en algunos casos. La temperatura máxima a la que pueden ser expuestos es de 80°C. Las exposiciones prolongadas a temperaturas superiores conducen a la pérdida progresiva de la resistencia.
- El "blooming" o empañamiento causado por la volatilidad del monómero.

Por su rapidez y comodidad de uso, los cianoacrilatos son adhesivos ideales para procesos automatizados de ensamblaje. Su carácter monocomponente permite que puedan ser aplicados mediante sencillos sistemas de dosificación, los cuales pueden ser acoplados a las correspondientes estaciones dentro de la cadena de producción.

Uno de los sectores de mayor consumo de cianoacrilatos es el de la Automoción. Muchas de las piezas plásticas del habitáculo, así como los cierres y otros elementos se adhieren con estos adhesivos. Como consecuencia de su uso en primeros equipos, el cianoacrilato también se emplea en el mantenimiento y la reparación de muchos de estos elementos, ya sea de forma directa sobre los vehículos o en la fabricación de los accesorios.

Otro gran mercado es el de la Electrónica y la Electricidad. Ciertas formulaciones han sido desarrolladas para cubrir las exigencias de estos sectores. Podemos añadir a la lista los fabricantes de desechables médicos, la industria cosmética, la industria militar, etc.

Uno de los usos más curiosos del cianoacrilato es el del desenmascarado de huellas digitales. Los vapores de cianoacrilato polimerizan sobre las huellas que dejan los dedos, formando líneas visibles. Este sistema se emplea asiduamente por muchos departamentos de investigación policial.

Una de las aplicaciones que mayor interés está adquiriendo recientemente es el uso del cianoacrilato en el campo de la sutura médica, tanto en cirugía como

para cerrar heridas. Los monómeros empleados básicamente son los de butilo o superiores debido a su mayor flexibilidad y menor toxicidad. Estos compuestos fueron empleados durante la guerra del Vietnam pero sólo recientemente han sido aprobados para su uso con fines médicos. Los exploradores llevan asimismo cianoacrilatos para cerrar los cortes producidos en las expediciones.

6.4 EPOXIS

Los epoxis son adhesivos normalmente bicomponentes en forma de resina más activador. Una vez premezclados la polimerización comienza lentamente por lo que deben ser aplicados sobre las piezas a unir y mantener los sustratos en posición hasta alcanzada la resistencia a la manipulación.

En el pasado la mayoría de los epoxis se formulaban como bicomponentes que debían ser mezclados inmediatamente antes de ser empleados y tenían una vida de mezcla limitada. Sin embargo, en la actualidad existen adhesivos epoxi monocomponentes con un agente endurecedor latente que se libera únicamente por reacción a alta temperatura. Estos adhesivos fueron comercializados en 1975. Por debajo de la T_g de la mezcla (por debajo de 0°C) no se produce reacción alguna. Al elevarse la temperatura comienza la policondensación de la resina.

Los epoxis empleados en aplicaciones estructurales deben ser curados a temperaturas altas o a temperatura ambiente con post-curado por calor. La ventaja del post-curado como operación independiente, incluso en el caso de juntas ya curadas con algo de calor, es que puede ser realizado sin el uso de sistemas de sujeción o sistemas de calentamiento con prensas hidráulicas.

El mayor interés en un reciente pasado se centró en los epoxis tenaces. Estos materiales incorporaban en su formulación un caucho, generalmente nitrilo, capaz de precipitar de forma microdispersa cuando la resina endurece. Con la adición de esta fase de caucho se mejoran las características del adhesivo curado frente a esfuerzos de pelado, sobre todo a bajas temperaturas en las que otros epoxis, como los nylon-epoxis, pierden todas sus características de flexibilidad. Los epoxis tenaces bicomponentes fueron introducidos comercialmente en 1973.

Las propiedades de los epoxis son las siguientes:

- Adhieren casi todos los sustratos.
- Gran relleno de holguras.
- Alta resistencia a cizalla y a tracción.
- Adhesivos muy rígidos. Resistencia a pelado y a impacto en formulaciones flexibles (epoxi-nitrilo).
- Aunque es dieléctrico y aislante térmico, puede ser modificado ser conductor de la electricidad y del calor. Además se pueden adicionar cargas para mejorar las

características mecánicas (como fibra de vidrio) o para disminuir la densidad (como microesferas neumáticas).

- Buena resistencia química.
- Son mecanizables.
- Resistencia a temperaturas de hasta 180°C (hasta 250°C en algunas formulaciones).

Algunas desventajas son:

- Presentan problemas de absorción y difusión de la humedad en su seno.
- Sistemas de alto rendimiento bicomponentes y con necesidad de calor, al menos en la etapa de post-curado.
- Problemas de tiempos de curado, vida de la mezcla y necesidad de temperatura para conseguir un alto grado de reticulación.

Los epoxis se emplean en muchas aplicaciones:

- Aditivos para hormigones y elementos de construcción
- Adhesivos estructurales para la industria aeronáutica
- Fabricación de materiales compuestos
- Recubrimientos superficiales
- Electrónica (circuitos impresos, encapsulación, etc.)
- Imprimaciones

7. ADHESIVOS REACTIVOS TENACES

7.1 INTRODUCCIÓN

Los adhesivos reactivos tenaces presentan un excelente rendimiento en aplicaciones dinámicas y cuando las cargas aplicadas generan esfuerzos de pelado y/o desgarro. Además de las versiones tenaces de anaeróbicos, cianoacrilatos y epoxis, podemos hablar de otras familias adhesivas propiamente tenaces:

- 1) Adhesivos reactivos tenaces para sustratos coincidentes:
 - a) Anaeróbicos tenaces
 - b) Cianoacrilatos tenaces
- 2) Adhesivos reactivos tenaces con capacidad intermedia de relleno de holgura:
 - a) Acrílicos
 - b) Adhesivos de curado UV
- 3) Adhesivos reactivos tenaces con capacidad de relleno de holgura:
 - a) Epoxis tenaces

De entre ellos hablaremos de las familias nuevas: los acrílicos y los adhesivos de curado UV.

7.2 ACRÍLICOS

Los adhesivos acrílicos modificados estructurales constituyen la más reciente y, tal vez, versátil de las familias de adhesivos empleadas en el ensamblaje de piezas en la industria.

Una característica diferenciadora de los adhesivos acrílicos es que no necesitan que la mezcla entre resina y activador sea completamente homogénea, ya que una vez generados los "centros activos", la propagación del polímero se produce en el seno del adhesivo. No se recomienda el uso de calor para acelerar el curado.

Los acrílicos se presentan comercialmente según dos sistemas principales de mezcla:

1. Sistemas adhesivo más activador
2. Sistemas bicomponentes

Los diversos ensayos realizados sobre adhesivos acrílicos muestran su excelente durabilidad (resistencia a la fatiga, a agentes medioambientales, propagación de la rotura, efecto de la holgura de adhesión, diseño de la junta, etc.) comparado con los adhesivos estructurales más conocidos. Presentan además tiempos de manipulación muy cortos.

Algunas de ellas son las que siguen:

- Versatilidad.
- Insuperable resistencia hidrolítica y permanencia en diversos medios agresivos.
- Dosificación versátil.
- Excelente relación precio-rendimiento.
- Preparación superficial mínima o innecesaria para metales y plásticos.
- Propiedades físicas estructurales o de resistencia frente a cargas.
- Cierta capacidad de relleno de holgura (hasta 3 mm).

Entre las desventajas podemos incluir las siguientes:

- Pobre adhesión sobre la mayoría de los elastómeros.
- Olor característico.
- En ocasiones, sistemas de mezclado en proporciones diferentes a 1:1.
- Puntos de inflamación bajos.

Las aplicaciones de los acrílicos son muy diversas gracias a su alto rendimiento frente a cargas dinámicas y a temperaturas moderadamente altas:

- Adhesión de ferritas a carcasas de motores eléctricos
- Adhesión de zapatas de frenos a coronas
- Paneles de calefacción solar
- Equipamiento deportivo sometido a tensiones como las raquetas de tenis
- Adhesión estructural en aviones y embarcaciones
- Adhesión entre madera y vidrio (carpintería)
- Uniones metal-metal, metal-vidrio y metal-plástico

7.3 ADHESIVOS DE CURADO UV

La polimerización-reticulación inducida por la luz se empleaba ya hace más de 4000 años en la preparación de momias. Pero no fue hasta finales del siglo XIX cuando Niepce tuvo la brillante idea de emplear el mismo asfalto sensible a la luz como material imagen para obtener la primera fotografía permanente.

Un adhesivo de curado UV contiene una sustancia química denominada fotoiniciador. Cuando el fotoiniciador se expone a la luz UV reacciona para generar radicales libres. Los radicales libres causan la polimerización de los monómeros en el sistema adhesivo.

Los sistemas adhesivos de curado UV tienen en ocasiones sistemas secundarios de curado mediante:

- Activadores químicos
- Sistemas de curado anaeróbico
- Calor
- Humedad
- Oxígeno atmosférico

Estos sistemas de post-curado modifican las características físico-químicas de la junta adhesiva.

La primera limitación que tienen los adhesivos UV es el acceso de la luz a la junta adhesiva. Esto resulta sencillo cuando se pretenden unir sustratos de vidrio, puesto que una de las partes será permeable a la luz UV permitiendo el curado del adhesivo. Si las partes son opacas la tecnología se limita a procesos de adhesión, encapsulado, relleno y recubrimiento. También es posible el curado de películas de adhesivo exponiendo la junta adhesiva a la luz UV desde uno de los laterales de la unión adhesiva.

La velocidad de curado depende de varios factores:

- La intensidad y el espectro de frecuencias emitidas por la fuente luminosa.
- La formulación del adhesivo y el espesor de la junta adhesiva.
- El espesor, la composición química y el color de cualquier vidrio o polímero a través del cual deba pasar la luz transmitida hacia la junta adhesiva.
- El color y brillo de los sustratos.

Algunas ventajas de los adhesivos de curado UV son como sigue:

- Velocidades de curado elevadas que permiten obtener tiempos de manipulación cortos
- Capacidad de relleno de holgura
- Son, en general, adhesivos tenaces con propiedades estructurales buenas
- Presentan adhesiones relativamente aceptables sobre polímeros de baja energía superficial
- Buena resistencia medioambiental
- Apariencia excelente

Algunas desventajas son:

- Adecuado únicamente para sustratos transparentes a la luz UV
- Se requiere una inversión importante en equipo

Algunas áreas de aplicación son las que siguen:

- Fabricación de muebles (por ejemplo, mesas de vidrio y metal)
- Ensamblajes ornamentales

- Electrónica (Protección encapsulado, relleno, recubrimiento, etc.)
- Aparatos médicos desechables

8. ADHESIVOS REACTIVOS FLEXIBLES

8.1 INTRODUCCIÓN

La función primaria de un adhesivo elástico es, generalmente, el sellado. Sin embargo, muchos adhesivos elásticos se emplean en uniones estructurales empleando suficiente superficie para incrementar la rigidez de la unión.

Aunque existen más adhesivos elásticos, los más importantes son los siguientes:

- 1) Siliconas
- 2) Poliuretanos
- 3) Silanos modificados

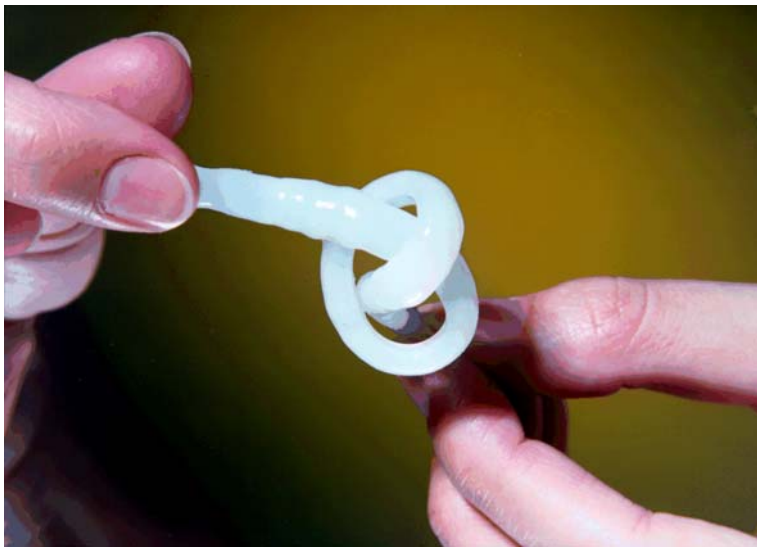


Fig.1: Aspecto de un adhesivo elástico.

Los adhesivos elásticos se encuentran comercialmente como fluidos más o menos viscosos que forman un caucho elástico mediante una reacción química. Siliconas, poliuretanos y silanos modificados se pueden encontrar en dos formatos:

- En los **sistemas monocomponentes o RTV-1** el adhesivo reacciona con la humedad ambiental. El curado comienza en la capa más exterior y continúa hacia el interior del cordón aplicado. Conforme se produce la polimerización el caucho se vuelve cada vez más impermeable a la humedad, dificultando la polimerización de las capas interiores. Esto limita la capacidad de relleno de holgura del adhesivo, que se halla entre los 6 y los 12 mm, y la velocidad de curado, que normalmente se halla en torno a 1 mm/día como media. La velocidad de curado en profundidad es un proceso controlado por la difusión, es decir, dependiente de la temperatura y la humedad. Los tiempos de formación de piel y el de tacto seco dependen de la velocidad de reacción,

que es dependiente del tipo de adhesivo.

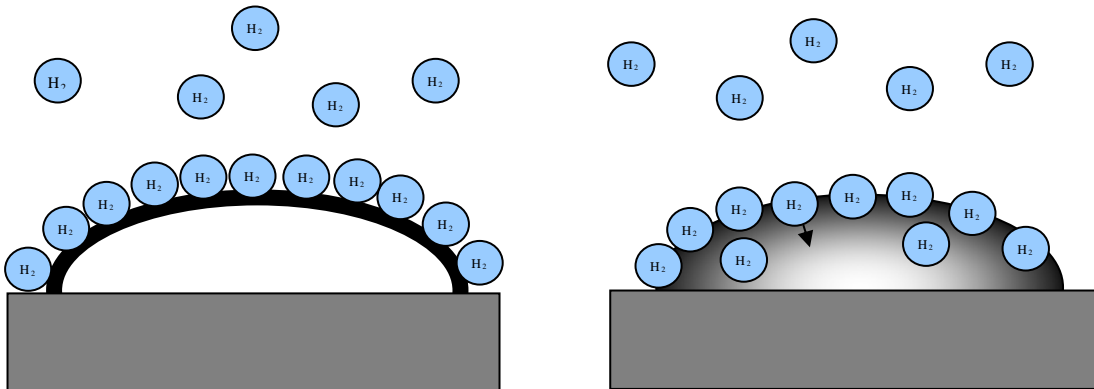


Fig.2: En un adhesivo elástico, la formación de piel viene determinada por la reacción de entrecruzamiento, mientras que el curado en profundidad está controlado por la difusión de la molécula de agua.

- En los **sistemas bicomponentes o RTV-2** el adhesivo reacciona con el segundo componente, el cual se suele añadir durante el proceso de dosificación mediante boquillas mezcladoras. Los tiempos de curado son muy inferiores a los de sus homólogos monocomponentes, por lo que se suelen emplear en líneas de producción automatizadas.

8.2 SILICONAS

La polimerización de las siliconas da lugar a subproductos de reacción que por lo general son volátiles. Usualmente las siliconas se clasifican de acuerdo con el subproducto que liberan durante el proceso de curado:

- Acéticas: cuando liberan ácido acético (olor a vinagre característico). Generan problemas de corrosión sobre ciertos sustratos metálicos como el cobre.
- Alcoxi: liberan alcoholes de diferente peso molecular generalmente metanol.
- Amínicas: liberan aminas.
- Oxímicas: son formulaciones especiales que liberan oximas, pero con la particularidad de que este subproducto de reacción es reutilizado nuevamente en la reacción de polimerización. Por este motivo también se denominan siliconas neutras.

Existen además siliconas que curan bajo radiación UV, mediante el uso de fotoiniciadores en la composición. Normalmente se emplean lámparas con emisión UV para fijar el producto sobre los sustratos. A veces se utiliza como sistema de curado dual junto con el curado clásico por humedad.

La siliconas, una vez curadas, presentan las siguientes ventajas:

- Buena adhesividad y sellado sobre una amplia variedad de sustratos.
- Permanecen flexibles entre -55°C y 250°C , aunque hay formulaciones que llegan a soportar hasta 350°C en picos.
- Buena durabilidad. Son resistentes a la humedad, el ozono y la radiación UV.
- Propiedades dieléctricas destacadas.

Algunas desventajas son:

- No son pintables.
- Las siliconas acéticas producen un olor penetrante. Sin embargo, las siliconas alcoxi y las oxímicas presentan olores suaves.
- En general baja resistencia a aceites calientes, combustibles y productos clorados.

Se suelen emplear en muy diversas aplicaciones, como adhesivos y selladores industriales y en la construcción:

- Adhesión y sellado de componentes mecánicos y electrónicos.
- Adhesión de gomas y tubos flexibles.
- Adhesión y sellado en electrodomésticos.
- Adhesión y sellado en la industria de la refrigeración.
- Sellado y encapsulado de elementos eléctricos (siliconas neutras).
- Recubrimiento de cintas transportadoras.
- Adhesión de vidrio.
- Adhesión y sellado de aplicaciones químicas.
- Sellado y juntas en la industria de la automoción.



Fig.8: Ejemplo de aplicación de siliconas en líneas de producción.

8.3 POLIURETANOS

Los poliuretanos son polímeros basados en la química del isocianato. A menudo la denominación "poliuretano" es incorrecta, ya que sólo una pequeña fracción de los enlaces son verdaderos grupos uretano. Son el resultado de la reacción de un isocianato con agua, o con un poliol o una amina en el caso de los poliuretanos bicomponentes.

Los poliuretanos monocomponentes reaccionan con la humedad atmosférica para generar un caucho elastómero. Al igual que en el caso de las siliconas, la reacción de polimerización ocurre desde el exterior del cordón hacia el interior, lo cual vuelve a limitar el ancho de cordón utilizado además de alargar los tiempos de curado.

Por el contrario, los poliuretanos bicomponentes polimerizan como resultado de la reacción de los isocianatos con los correspondientes polioles o aminas en toda la masa de la junta adhesiva. Esto elimina las limitaciones de holgura de curado y permite velocidades de curado muy superiores.

Los poliuretanos mojan mal las superficies, lo cual obliga al uso de imprimaciones basadas en poliuretanos diluidos y en silanos, y que ejercen la función de interfase entre el adhesivo y el sustrato. El uso del imprimador además incrementa enormemente la vida de la adhesión.

Los poliuretanos presentan las siguientes ventajas:

- Sellan un amplio rango de sustratos.
- Permanecen flexibles entre -40°C y 80°C.
- Buena resistencia a los productos químicos.
- El adhesivo aplicado se puede pintar.
- Producen olores muy suaves debidos al propio prepolímero de uretano. Los subproductos generados durante el curado no son olorosos (dióxido de carbono).
- Presentan fenómenos de histéresis que pueden aprovecharse en la amortiguación de ruidos, vibraciones, etc.

Algunas desventajas son las que siguen:

- Problemas de seguridad e higiene relacionados con los isocianatos, cuando se aplica calor sobre el adhesivo sin polimerizar. No obstante, los poliuretanos, una vez curados, contienen concentraciones extremadamente bajas de isocianato sin reaccionar.

- Precisan imprimaciones para realizar uniones estructurales.
- Resistencia pobre a la radiación UV.

Podemos resumir las aplicaciones de los poliuretanos en los siguientes apartados:

- Construcción y reparación.
- Transporte y automoción.
- Ingeniería mecánica y montaje de máquinas.
- Electromecánica.
- Construcción y reparación de remolques.
- Construcción de contenedores.
- Construcción de puertas y ventanas.
- Construcción naval.
- Aparatos electrodomésticos.
- Sistemas de ventilación.

8.4 SILANOS MODIFICADOS

Los silanos modificados fueron descubiertos en Japón hace más de dos décadas. Su uso como selladores y adhesivos elásticos ha crecido de forma espectacular hasta llegar a consumos del orden de las siliconas o los poliuretanos y con una tendencia de crecimiento superior a éstos.

Los silanos modificados se basan en poliéteres terminados con grupos siloxanos. La reacción de polimerización sucede a través de los grupos siloxano terminales iniciada por la humedad ambiental o la adición de segundo componente. Como subproducto de reacción se genera metanol en baja concentración, lo que minimiza los olores.

En los silanos modificados la formación de piel tiene lugar entre los 10 y los 30 minutos posteriores a su aplicación.

A diferencia de los poliuretanos, los silanos modificados permiten incluir agentes promotores de la adhesión en su formulación. Esto, unido con la polaridad del polímero, permite una gran adhesión sobre sustratos muy variados, incluyendo polímeros y vidrio.

Los silanos modificados presentan las siguientes ventajas:

- Buena adhesividad y sellado sobre una amplia variedad de sustratos, incluyendo la amplia mayoría de los polímeros.
- Presentan viscosidades bajas antes del curado, lo cual facilita su dosificación.
- Presentan una buena capacidad de relleno de holguras y capacidad de sellado.
- Permanecen flexibles entre -40°C y 100°C.

- Buena resistencia a los productos químicos.
- Buena resistencia a la radiación UV.
- El adhesivo aplicado se puede pintar.
- Producen subproductos de bajo olor (metanol).

Algunas desventajas son las que siguen:

- Inhiben el curado de los poliuretanos debido a que generan metanol durante su curado.

Los silanos modificados se emplean extensamente en el sector de la construcción. Sus propiedades destacadas de no corrosión de materiales los han colocado como uno de los adhesivos elásticos preferidos en el mercado japonés. Su uso en Estados Unidos y en Europa es todavía limitado, aunque se espera un fuerte incremento en los próximos años:

- Adhesión y sellado en la industria de la construcción.
- Adhesión y sellado en la industria del transporte.
- Adhesión y sellado en la industria de la automoción.
- Construcción y fabricación de remolques.
- Construcción de contenedores.
- Construcción de maquinaria agrícola.

9. TECNOLOGÍAS DE UNIÓN Y SELLADO CON ADHESIVOS REACTIVOS

9.1 FIJACIÓN DE ELEMENTOS ROSCADOS

Una de las primeras aplicaciones que, históricamente, tuvieron los productos anaeróbicos fue la fijación de roscas. Aún hoy, éste es uno de los principales campos de aplicación de este tipo de productos.

Evitar el fallo de las uniones roscadas es, sin duda, uno de los principales retos con el que nos encontramos a la hora de diseñar cualquier tipo de máquina, pero tiene especial relevancia en aquellos casos en los que se intenta mantener la estanqueidad a través de una de estas uniones o cuando las usamos para la transmisión de cargas.

Los esfuerzos a los que típicamente se ve sometida una unión roscada se pueden ver en la siguiente figura.

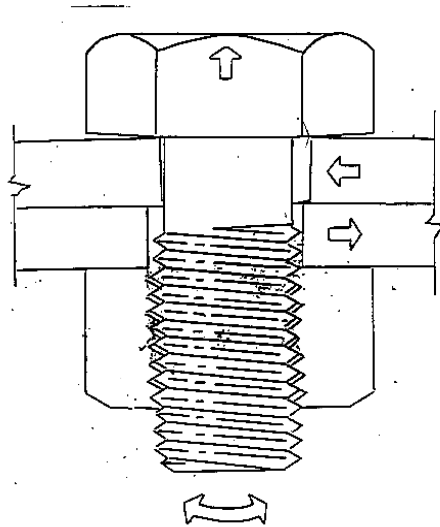


Fig.15: Solicitaciones de una unión roscada.

Las causas que pueden llevar al fallo de las uniones roscadas son básicamente dos:

1. Relajación
2. Autoaflojamiento

La relajación de un tornillo se produce cuando existe un cambio permanente en la dimensión axial del tornillo, reduciendo la fuerza de sujeción que éste proporciona. Esta relajación se puede producir bien por un asentamiento de la rosca (se produce una reducción por aplastamiento de la rugosidad superficial en la zona de contacto de la rosca) o bien por una deformación progresiva al sobrepasarse la tensión de deformación del tornillo en el montaje. Este tipo de fallos de las uniones roscadas se soluciona por métodos mecánicos (relaciones

longitud/diámetro altas, tornillos y tuercas con reborde en cabeza, arandelas cónicas de resorte, etc.)

Para una correcta comprensión de las causas que llevan al **autoaflojamiento** de los montajes roscados es necesario entrar en un análisis más profundo de los esfuerzos que actúan. La zona de contacto entre tuerca y tornillo se puede desarrollar como un plano inclinado (si se "desenrolla" la hélice de la rosca) sobre el que tenemos un peso (la tuerca). Al montar la tuerca sobre la rosca y comprimir las partes a unir aparece una fuerza sobre ese peso.

La fuerza de rozamiento que existe entre la cabeza del tornillo y las piezas a unir, es fuerza que también hay que vencer a la hora de realizar el apriete del montaje roscado. Para el desmontaje, sin embargo, existe una componente debida a la fuerza de precarga que tiende a aflojar el montaje. El par correspondiente a dicha fuerza se conoce con el nombre de par de autoaflojamiento. Este par de autoaflojamiento explica que el par de desmontaje sea un 20% a un 30 % inferior al par de montaje.

Las vibraciones y micromovimientos que se producen en el montaje roscado en condiciones de funcionamiento provocan la falta de contacto entre las dos partes de la rosca, y entre la cabeza del tornillo y tuerca y el sustrato, de forma que se anula el efecto retenedor de ambas fuerzas de rozamiento. En estos casos el único par que actúa es el par de autoaflojamiento que acaba por producir el fallo.

Las soluciones para evitar este fenómeno pueden ser mecánicas (tuercas con dientes de enclavamiento, contratuercas, tornillos de alta tensión, etc.) o por medio de adhesivos. El uso de adhesivos produce un relleno de todo el espacio libre que existe, en la zona de la rosca, entre la tuerca y el tornillo. Al asegurar el contacto entre los filetes de las roscas y rellenar la holgura existente en la zona no sometida a presión se evita la posibilidad de micromovimientos relativos.

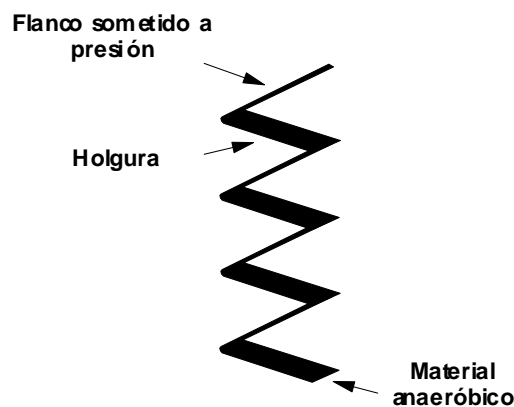


Fig.16: Estructura de la rosca con un producto anaeróbico.

Gracias al uso de adhesivos para la fijación de roscas se evita además la corrosión y se garantiza la estanqueidad de la unión roscada. Ventajas que, en algunos casos, se convierten en puntos principales de ciertas aplicaciones.

Conviene destacar que el efecto de prevención del aflojamiento de las piezas roscadas es independiente del aumento de par que el adhesivo proporciona al montaje. Se pueden modificar las formulaciones para preparar, desde fijadores que aumentan levemente el par de desprendimiento, hasta aquéllos que hacen prácticamente imposible el desmontaje, manteniendo siempre el efecto "anti-aflojamiento", sellador y anticorrosivo del anaeróbico curado.

Uno de los inconvenientes que tienen los adhesivos en la fijación de montajes roscados es la aplicación del producto. En grandes cadenas de producción hay casos en los que la aplicación de un producto líquido puede convertirse en un problema aún usando sofisticados equipos de dosificación al añadir un paso más al proceso, y por consideraciones de Seguridad e Higiene. Los adhesivos anaeróbicos no suelen tener efectos nocivos para la salud, pero en algunos casos de contactos prolongados pueden producirse reacciones alérgicas.

Para evitar este tipo de problemas se han desarrollado los productos preaplicados. En estos productos se puede aplicar el producto y almacenar los tornillos durante largos períodos de tiempo. Durante la realización de la unión el operario no está en ningún momento en contacto con el producto.

Usando una maquinaria específica (lo cual hace que este sistema sea sólo adecuado para grandes series) se aplica sobre el tornillo una resina adhesiva que contiene unas microcápsulas, parecidas a las que se usan en la industria cosmética, que contienen el adhesivo anaeróbico. Durante el montaje de la rosca se rompen las microcápsulas y se inicia el curado del adhesivo.

Además de las ventajas en cuanto a Seguridad e Higiene que ya se han mencionado, este método asegura una dosificación exacta y reproducible y permite situar el producto en la zona más adecuada para garantizar una buena adhesión.

9.2 SELLADO DE ROSCAS

Hasta en las uniones roscadas de tuberías correctamente mecanizadas y montadas existen vías de fuga. También existen éstas en las irregularidades superficiales de los flancos de la rosca. Esto requiere que el sellador presente una mojabilidad suficiente para copiar perfectamente las superficies de la rosca.

Muchos materiales de sellado no llenan completamente el espacio interior de las roscas. Sólo sellan porque el pretensado es tan alto en los flancos de la rosca que los materiales se comprimen cubriendo las irregularidades superficiales. Funcionan cuando se mantienen de manera constante bajo una alta compresión.

Sin embargo, en aplicaciones dinámicas suele ser imposible conseguir o mantener el pretensado necesario. Existen tres razones para ello:

- Con frecuencia, las uniones de las tuberías se aflojan para conseguir alineamientos especiales para curvaturas, codos o elementos de medida, renunciando al pretensado correcto.
- La vibración puede provocar que los flancos de la rosca se desgasten hasta el punto de aflojarse. Las conexiones flexibles, tales como los manguitos hidráulicos, son especialmente vulnerables.
- El movimiento relativo puede forzar la expulsión de las cintas selladoras.

Los selladores anaeróbicos llenan completamente los huecos para crear un sellado. La elección del sellador correcto aporta la resistencia suficiente para eliminar el movimiento relativo de la unión y evitar así la causa de la mayoría de las fugas.

Los selladores de roscas evitan las fugas de gases y líquidos en las uniones de tuberías. Todas estas uniones se consideran «dinámicas» debido a las vibraciones y a los cambios de presión o temperatura. Los selladores anaeróbicos de roscas de tuberías presentan una serie de ventajas sobre el resto de métodos de sellado empleados en este tipo de montajes:

1. Lubrican durante el montaje.
2. Sellan independientemente del par de apriete del montaje.
3. Sellan hasta el valor límite de rotura de la tubería.
4. Establecen un par de desmontaje controlado, incluso años después.
5. No curan fuera de la unión, fácil limpieza.
6. Disponibles sin material de relleno para uniones hidráulicas críticas.
7. Coste mínimo por unión sellada.
8. Fácilmente dosificables en las líneas de producción.
9. Existen selladores preaplicados.

Entre las desventajas podemos destacar:

1. No son adecuados para el uso con oxígeno o agentes fuertemente oxidantes.
2. No son adecuados para sellar a temperaturas por encima de los 200°C.
3. Normalmente no son adecuados para diámetros de tubería superiores a M80, ya que las holguras que se generan no pueden ser cubiertas por el adhesivo.

Los selladores de roscas son rápidos, limpios y fáciles de aplicar directamente desde los envases o los dosificadores. Al montar conexiones paralelas o cónicas, el sellador debe aplicarse a ambos componentes, macho y hembra. Los productos anaeróbicos llenan completamente las roscas, con lo que el pretensado de las uniones resulta menos crítico.

Los selladores también facilitan el desmontaje en futuras operaciones de mantenimiento, ya que las uniones de tuberías no se corroen ni se agarrotan. Las roscas rellenas de adhesivo anaeróbico evitan la entrada de humedad o de productos químicos corrosivos. Aunque están disponibles con diversas resistencias de fijación, los selladores permiten realizar el desmontaje con herramientas convencionales.

Existen selladores de roscas preaplicados con diferentes capacidades de fijación. Estos selladores preaplicados son muy adecuados para sistemas de montaje en líneas de producción de alto volumen sin necesidad de operaciones adicionales y pueden aplicarse en la mayoría de las uniones roscadas macho o hembra. Así se reducen los costes, se ahorra tiempo y se garantiza la aplicación del adhesivo en cada componente en la posición correcta.

Muchos selladores de roscas líquidos están aprobados para su uso con agua potable y para contacto con gases naturales y licuados derivados del petróleo. Se pueden conseguir homologaciones específicas de los proveedores de selladores. Se debe considerar la legislación local y las especificaciones del producto antes de su uso.

9.3 RETENCIÓN DE ELEMENTOS CILÍNDRICOS

Uno de los montajes más idóneos para el uso de adhesivos, particularmente anaeróbicos es la conexión o “retención” de elementos cilíndricos. Cuando se diseña de forma adecuada la unión las resistencias estáticas y dinámicas que se logran son muy elevadas y en muchas ocasiones igualan e incluso mejoran el rendimiento de otras soluciones.

Cuando se emplean adhesivos en un montaje cilíndrico se puede decidir entre montar el conjunto por deslizamiento o con interferencia. Los montajes con interferencia pueden realizarse a presión o mediante la técnica de contracción en caliente.

Cuando los montajes cilíndricos se retienen por deslizamiento se genera holgura entre el eje y el alojamiento. El adhesivo una vez curado es el encargado de transmitir la carga entre el eje y el alojamiento. En este caso la holgura más recomendable es de 0.05 mm diametrales aunque se pueden obtener montajes por deslizamiento con holguras de hasta 0.5 mm en algunos casos. Estos montajes se usan en aplicaciones de resistencia entre media y baja donde las condiciones de carga no son muy severas.

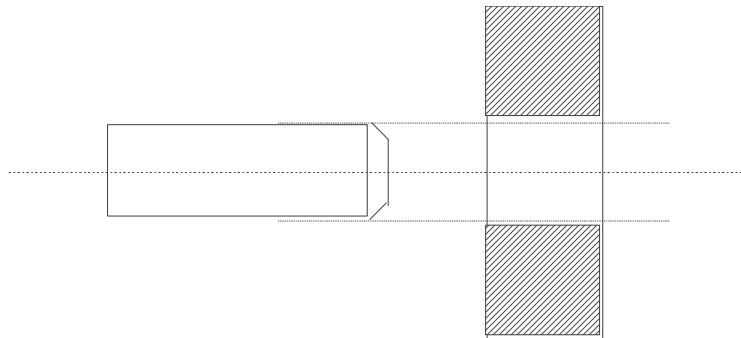


Fig.17: Montaje por deslizamiento con adhesivo.

Los **montajes con interferencia** se realizan de forma similar a los montaje con interferencia tradicionales añadiendo adhesivo. En un montaje por interferencia tradicional montado a presión el grado de contacto metal - metal es, como máximo, del 30%. Por tanto, no toda la superficie está trabajando. Al añadir el adhesivo se rellenan los huecos existentes debidos a la rugosidad superficial y conseguimos que trabaje toda la superficie de contacto.

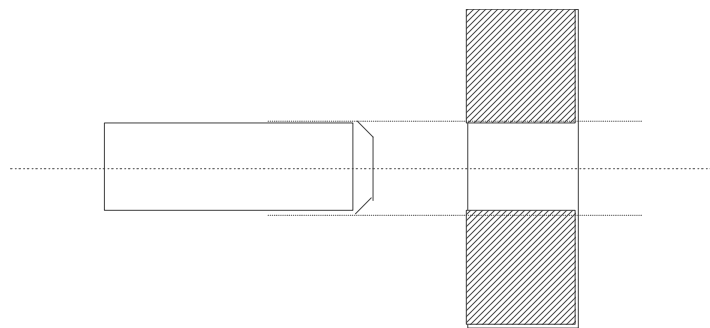


Fig.18: Montaje por interferencia con adhesivo.

Cuando el montaje con interferencia se realiza a presión la eficacia del adhesivo disminuye en un 50% pero la resistencia total (suma de la resistencia obtenida debida al montaje por interferencia y la resistencia del adhesivo) es mayor a la que se obtiene en un montaje tradicional. Utilizando adhesivo, para obtener la misma resistencia podemos usar interferencias más suaves que nos permiten reducir los costes de mecanizado al ser las tolerancias menos estrictas. Este tipo de montajes se usan cuando se requieren resistencias medias o altas.

Los **montajes con interferencia por contracción en caliente** se realizan calentando la pieza hembra para que se dilate y poder realizar el montaje. Si se usa este método en combinación con un adhesivo, al igual que en el caso anterior, se consigue hacer trabajar toda la superficie de contacto. La eficacia del adhesivo se ve incrementada en un 20 %. Y además, a la resistencia total se suma la resistencia que se obtiene debido a la propia interferencia. Este mejor comportamiento del adhesivo se debe a que el calor presente en el montaje favorece el curado del adhesivo, además de no producirse pérdidas de material provocadas por el montaje de un macho de mayor diámetro que la hembra.

Para obtener grandes resistencias según el método de montaje por contracción en caliente tradicional se requiere calentar las piezas demasiado, de forma que se pueden producir deformaciones permanentes en las mismas, lo que obliga a un posterior rectificado. Usando adhesivos conseguimos la misma resistencia con un menor grado de interferencia, lo que implica un menor calentamiento de las piezas evitando dicha rectificación.

9.4 SELLADO Y ACOPLAMIENTO DE BRIDAS

Tradicionalmente el sellado de bridas se ha venido realizando mediante juntas de papel, corcho e incluso acero, las cuales eran comprimidas entre las dos bridas que componían la junta. Estas juntas tradicionales tienen el problema de que, con el tiempo, se deterioran por pérdida de humedad y por efecto de la denominada "corrosión por frotamiento". Esto hace variar sus propiedades y genera la "relajación" de la junta. Como problema adicional, está la necesidad de stocks de juntas diferentes para cada brida.

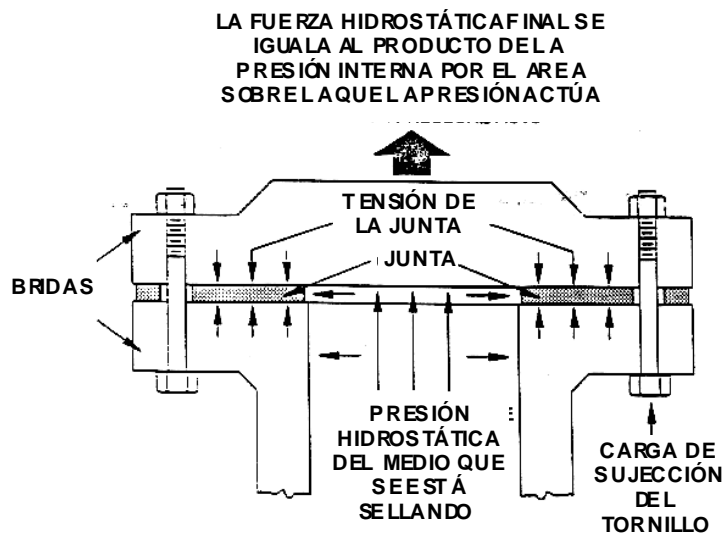


Fig.19: Esquema sobre las fuerzas que intervienen en la junta de una brida

Como alternativa a las juntas tradicionales tenemos lo que denominamos juntas de formación "in situ" o FIS. Estas juntas comienzan como líquidos aplicados a una de las uniones de la brida. Cuando se montan las piezas el material FIS fluye hacia los huecos, holguras y estrías, formando un sellado duradero después del curado. Dentro de los FIS encontramos dos tipos de materiales:

1. Compuestos anaeróbicos
2. Siliconas

Los materiales anaeróbicos formados "in situ" curan en ausencia del aire y en presencia de metales u otras superficies activas. Debido a que no hay

disolventes, la conversión de líquido a sólido es del 100%, llenando totalmente todos los espacios vacíos, las imperfecciones superficiales y las marcas por herramienta, eliminando los caminos potenciales de escape. Se emplean para el sellado de bridas con pocos movimientos relativos, es decir, allí donde el material de las bridas no se puede alabear, como ocurriría con metales estampados o plásticos.

Las juntas anaeróbicas ofrecen numerosos beneficios en comparación con los sistemas de sellado tradicionales:

1. No hay relajación de la junta
2. Tolerancias perfectamente conocidas
3. Resistencia estructural
4. El exceso de material permanece líquido y no bloquea los conductos
5. Precisa de acabados superficiales menos severos
6. No hay curado antes del montaje
7. Reduce los costes de inventario
8. Compatibilidad química frente a una gran variedad de agentes químicos.

Las limitaciones fundamentales son las derivadas del movimiento relativo de las bridas y de la temperatura de trabajo que, para estos materiales se halla entre -50°C y 150°C, llegando para algunas formulaciones a 200°C.

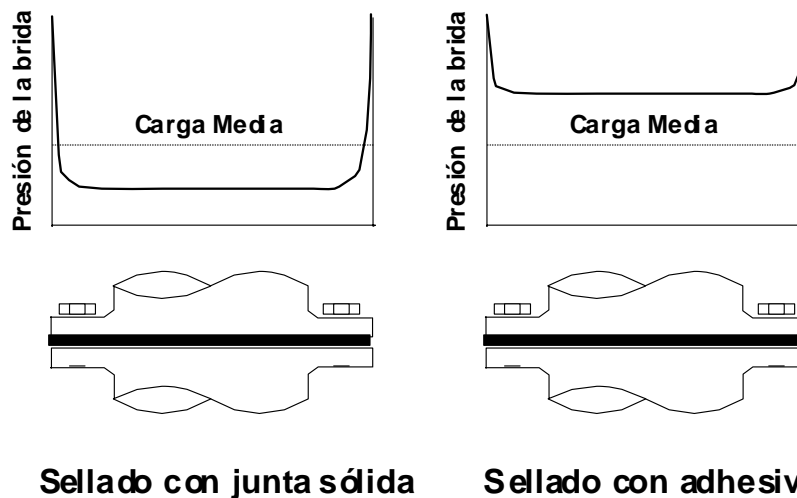


Fig.20: Diagrama de distribución de tensiones de compresión en bridas con junta sólida y adhesiva.

9.5 SELLADO Y RELLENADO CON ELASTÓMEROS

Los materiales de silicona curan por reacción con la humedad ambiental. Los selladores elásticos son cordones de silicona aplicados al área de uno de los componentes de la brida. La de silicona fluye para formar juntas que rellenan perfectamente los huecos, imperfecciones superficiales y las faltas de planitud. El exceso que fluye por presión fuera de los bordes de la brida forma una banda que actúa como sellador secundario. Esta banda es la responsable del rendimiento de la junta a largo plazo. Estos materiales se utilizan para el sellado de bridas con movimientos relativos, precisando siempre de una holgura de material, puesto que para solventar tales movimientos ha de existir material suficiente en la junta.

Los beneficios de las juntas de silicona FIS respecto a otros materiales son las siguientes:

1. Sellado de grandes holguras
2. Flexión con el movimiento de la brida
3. Acabado superficial no severo
4. Reducción del costo de inventario
5. Rango de temperaturas: entre -70° y 260°C, aunque algunas soportan 350°C
6. Adhesión

Entre las limitaciones podemos destacar el limitado sellado que presentan estos materiales frente a aceites, combustibles, derivados clorados, refrigerantes y aire. Son además materiales poco apropiados para aplicaciones a alta presión y tremendamente permeables a gases con moléculas muy pequeñas, como el vapor de agua.

El objetivo de la formación de juntas con curado "in situ" o CIS es colocar una junta de compresión en una pieza permanente en una de las superficies de la brida. Estas juntas se crean con máquinas trazadoras que aplican precisos cordones de silicona a las superficies de la brida donde se curan, y se unen al componente de la brida mediante la exposición a radiación UV. El sellado se logra por compresión de la junta curada, durante el montaje de la unión de la brida.

Las ventajas que ofrecen las juntas de compresión CIS son:

1. Mantenimiento
2. Ahorro en costes laborales
3. Calidad mejorada
4. Inventario reducido: el número de componentes en stock disminuye
5. Producción flexible

9.6 UNIÓN ESTRUCTURAL

Por estructuralidad entendemos la virtud que tiene un conjunto de elementos ensamblados entre si de comportarse como un todo solidario frente a

los esfuerzos mecánicos para los que fue diseñado. Esta definición abarca tanto aplicaciones sometidas a cargas estáticas como puede ser cualquier edificación, como conjuntos sometidos a esfuerzos dinámicos como es el caso de cualquier vehículo. La gran variedad de problemas estructurales unido a los distintos efectos que producen los diferentes tipos de sollicitaciones sobre las estructuras hacen que las soluciones para el ensamblaje de los componentes sean diversas y deban estudiarse por separado.

Las condiciones bajo las que van a funcionar las estructuras determinan las exigencias que debe cumplir el adhesivo seleccionado. En base a las capacidades de carga de la resina curada se dimensionan las zonas de unión. No obstante, en muchas ocasiones prevalecen los criterios de resistencia a vibración y a fatiga frente a los de gran capacidad de transmisión de cargas. Por este motivo, en múltiples ocasiones se emplean adhesivos elásticos para el ensamblaje de estructuras en lugar de adhesivos rígidos de gran resistencia mecánica.

Los adhesivos estructurales se clasifican según su módulo de elasticidad:

1. Adhesivos rígidos: Alta resistencia frente a esfuerzos normales o de cortadura. Baja resistencia frente a esfuerzos de pelado y desgarro. Mala resistencia frente a esfuerzos dinámicos e impacto.
 - 1.1. Con gran capacidad relleno de holgura:
 - 1.1.1. Epoxis
 - 1.2. Superficies coincidentes:
 - 1.2.1. Cianoacrilatos
2. Adhesivos tenaces: Buena resistencia frente a esfuerzos normales o de cortadura. Buena resistencia frente a esfuerzos de pelado y desgarro. Buena resistencia frente a esfuerzos dinámicos e impacto.
 - 2.1. Con gran capacidad relleno de holgura:
 - 2.1.1. Epoxis tenaces
 - 2.1.2. Acrílicos UV y anaeróbicos UV
 - 2.1.3. Acrílicos bicomponentes
 - 2.2. Con capacidad intermedia de relleno de holgura:
 - 2.2.1. Acrílicos de curado con activador
 - 2.2.2. Anaeróbicos estructurales
 - 2.3. Para superficies coincidentes:
 - 2.3.1. Cianoacrilatos tenaces
3. Adhesivos flexibles: Baja resistencia frente a esfuerzos normales o de cortadura. Alta resistencia frente a esfuerzos de pelado y desgarro. Buena resistencia frente a esfuerzos dinámicos e impacto.
 - 3.1.1. Siliconas
 - 3.1.2. Poliuretanos

Los adhesivos rígidos son soluciones válidas para elevadas cargas estáticas o durante un número corto de ciclos. Sólo soportarán los efectos de cargas dinámicas o impactos si los sustratos no son excesivamente rígidos.

Los adhesivos tenaces soportan cargas inferiores, por lo que requieren áreas de adhesión algo mayores que los adhesivos rígidos. Sin embargo, soportan los efectos de cargas dinámicas o impactos, incluso si los adherentes son muy rígidos. Mejoran también el rendimiento de los adhesivos rígidos frente a esfuerzos de pelado o desgarro.

Los adhesivos elásticos presentan resistencias pobres y requieren áreas de adhesión grandes. Resisten perfectamente esfuerzos de pelado y desgarro, cargas dinámicas o impactos.

Los anaeróbicos tradicionales no se consideran adhesivos estructurales por su pobre resistencia frente a esfuerzos de tracción, pelado y desgarro.

Los adhesivos rígidos se emplean como solución para el ensamblaje de estructuras cuando las uniones pueden ser diseñadas para que sólo sean sometidas a esfuerzos estáticos normales y de cortadura. Su uso en aplicaciones sometidas a tensiones de pelado o a cargas dinámicas sólo es viable si los sustratos son capaces de amortiguar el efecto del esfuerzo sobre la junta adhesiva (sustratos plásticos, cauchos, madera, etc.). Proporcionan una elevada rigidez torsional a los conjuntos.

Los esfuerzos cortantes provocan deformaciones mecánicas en los sustratos y la aparición de puntos de tensión máxima, en particular cuando los elementos a ensamblar son de pequeño espesor y constituidos por materiales de bajo módulo de elasticidad. Esto dificulta el dimensionamiento de las uniones sometidas a tales esfuerzos, además de sobrecargar los extremos de los sustratos con el consiguiente riesgo de fallo.

Igualmente, variaciones del módulo de elasticidad debidas a cambios de temperatura pueden producir la aparición de puntos de tensión máxima. Las elevadas tensiones de cortadura en los extremos de los solapes se combinan con las tensiones normales resultando momentos flectores provocados porque los esfuerzos en carga no están siempre sobre una línea de aplicación. La consecuencia es la aparición de esfuerzos de pelado que cargan de forma inadecuada la junta adhesiva. Los esfuerzos de pelado derivados de la deformación de los materiales se deben minimizar con soluciones de diseño.

En un esfuerzo estático la carga en servicio sólo interviene una vez y es de una duración limitada. En la práctica este tipo de esfuerzos se presenta rara vez. Sin embargo, las ecuaciones establecidas para esfuerzos estáticos pueden ser utilizadas sin grandes riesgos en numerosas aplicaciones. Para el diseñador, las leyes de cálculo pueden ser enunciadas teniendo en cuenta como directrices básicas de diseño dimensiones, esfuerzos y resistencia de los materiales utilizados, tanto del adhesivo como de los componentes a unir.

Cuando los sustratos son capaces de absorber las vibraciones, el impacto o los esfuerzos de pelado se puede considerar el diseño de los conjuntos con

adhesivos rígidos. Así, multitud de aplicaciones sometidas a cargas dinámicas que emplean sustratos poliméricos se adhieren con cianoacrilatos cuando la superficies de los sustratos coinciden o con epoxis cuando se necesita cubrir holgura, con excelentes rendimientos en ambos casos.

Los adhesivos tenaces suplen las carencias de resistencia que tienen los adhesivos rígidos frente a esfuerzos de pelado, desgarro, esfuerzos dinámicos e impacto. Sin embargo tienen resistencias nominales a cortadura sensiblemente inferiores. Por este motivo las superficies involucradas deben ser algo superiores para transmitir cargas equivalentes. Es importante generar un espesor apreciable en la línea de unión para que el adhesivo pueda elongarse y amortiguar los efectos de las cargas mencionadas.

En adhesión, los esfuerzos mecánicos más corrientes son los de larga duración, constantes o alternos, y su determinación prima sobre el resto de las consideraciones. Los valores de resistencia del adhesivo se extraen de las curvas de Wöhler. Las curvas de resistencia permanente a fatiga informan sobre la resistencia real del adhesivo cuando ha sido sometido a un esfuerzo durante un número determinado de ciclos. Paradójicamente, adhesivos con una resistencia nominal estática elevada pueden presentar valores de resistencia a la fatiga mediocres tras un número elevado de ciclos e incluso inferiores a los correspondientes a otros de menor resistencia estática pero de mayor flexibilidad.

En la práctica, deben elaborarse gráficos en función del tipo de ensamblaje y los esfuerzos que pueden aparecer en funcionamiento (tales como tracción permanente, compresión permanente, tracción y compresión alternas, ondas de compresión, torsión alterna). Si a todo esto añadimos los esfuerzos suplementarios provenientes de efectos físico-químicos la obtención de cálculos precisos no es práctico en muchos casos. Por este motivo, la resistencia del adhesivo (que se determina mediante ensayos) se introduce en los cálculos bajo valores aproximados. Por ejemplo, si la resistencia nominal a la cortadura de un adhesivo se conoce, la resistencia permanente puede hallarse de forma aproximada aplicando coeficientes correctores.

Cuando las uniones adhesivas se realizan entre componentes que pueden experimentar cambios dimensionales o sufrir deformaciones importantes, o cuando las cargas de pelado son de magnitud considerable es necesario recurrir a los **adhesivos elásticos**. Estos adhesivos presentan resistencias bajas frente a esfuerzos de cortadura o tracción, lo cual se suple incrementando aún más el área de adhesión, puesto que de lo contrario el conjunto podría perder estructuralidad bajo sollicitaciones externas o debido al peso de los componentes. Sin embargo, sus valores superiores de elongación a la rotura e inferiores módulos les permiten soportar las modificaciones que pueda sufrir la línea de unión, permitiendo la unión estructural de multitud de conjuntos sometidos a sollicitaciones dinámicas combinadas creando conjuntos capaces de absorber torsiones con capacidad de recuperación de su forma original.

Las estructuras ensambladas mediante adhesivos elásticos pueden perder rigidez torsional, pero en muchas ocasiones permiten aprovechar la estructuralidad de los componentes. Un caso habitual es el habitáculo de los vehículos cuyas lunas de vidrio aportan estructuralidad al conjunto gracias al uso de adhesivos elásticos en base a poliuretanos como sistema de unión a la carrocería.

Básicamente, los esfuerzos de pelado se producen al aplicar un esfuerzo de tracción sobre uno de los extremos de una unión adhesiva, cuando uno o ambos sustratos son flexibles. Si los dos adherentes son rígidos se produce un esfuerzo de desgarro. En cualquier caso, los esfuerzos de pelado y desgarro distribuyen de forma poco uniforme las tensiones a lo largo de la superficie de unión. Cuando se emplean adhesivos rígidos se crean picos de tensión en uno de los extremos de la junta y sobre una única línea de unión. Esta es la causa del fallo de las uniones adhesivas sometidas a estos esfuerzos. Los adhesivos elásticos solventan los efectos de los esfuerzos de pelado, ya que la propia elongación del material adhesivo permite que a la primera línea de unión se unan otras nuevas, creando un prisma triangular responsable de que estos adhesivos presenten un rendimiento muy superior al de los adhesivos rígidos.

De todo lo anterior se deduce que en el diseño debe contemplarse la necesidad de un espesor de junta adhesiva, puesto que de lo contrario el adhesivo no será capaz de elongarse y absorber las deformaciones de los sustratos. Los espesores se provocan mediante el uso de adhesivos muy viscosos con resistencia en verde o mediante el uso de elementos mecánicos que eviten variaciones de la holgura durante el proceso de curado del adhesivo. A veces se provocan relieves en los adherentes que aseguran el espesor del adhesivo elástico.

Una propiedad importante de los adhesivos elásticos es su capacidad de absorber energía. Como consecuencia de su naturaleza, los elastómeros amortiguan entre otras las vibraciones, disminuyendo sus efectos sobre otros elementos del conjunto. Esta característica se aprovecha en el diseño de muchos elementos ya sea para evitar fenómenos de fatiga ya sea para mejorar el confort de los conjuntos.

10. RENDIMIENTO DE LA JUNTA ADHESIVA FRENTE A AGENTES EXTERNOS

Una vez que el adhesivo ha curado completamente y por tanto adquirido sus características físico-químicas definitivas, se verá sometida a una serie de agentes externos que pueden modificar sus propiedades. El medio puede debilitar la junta adhesiva y provocar el fallo frente a esfuerzos mecánicos más débiles que los previstos.

Por ello, es necesario caracterizar las propiedades físico-químicas de cada adhesivo y su variación frente a los agentes externos a los que pueda verse sometida. Esto es lo que se conoce como "durabilidad del adhesivo".

Los valores de resistencia ambiental se dan siempre en relación a la resistencia definitiva que se logra en la junta adhesiva. Normalmente se emplean ensayos normalizados (a tracción, desgarro, etc.) y se observa la pérdida de la resistencia inicial en porcentaje, tras exponer la probeta al agente concreto durante un número determinado de horas. Las gráficas resultantes nos dan una idea de la degradación de la unión adhesiva bajo tales condiciones.

Los factores que pueden afectar la unión adhesiva pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

1. Temperatura.
2. Humedad.
3. Fluidos: aceites, combustibles, disolventes orgánicos y clorados, agentes químicos agresivos, gases refrigerantes, etc.

Los efectos de la **temperatura** sobre la unión adhesiva son muy diversos, y dependen del modo en que la junta es sometida a los extremos de temperatura. Así, podemos diferenciar entre:

1. Efecto de las temperaturas bajas.
2. Resistencia al calor.
3. Envejecimiento a temperatura.

Los adhesivos son polímeros. El comportamiento de las adhesiones a **bajas temperaturas** viene condicionado por las características mecánicas del adhesivo a tales temperaturas.

Tanto los termoplásticos como los termoestables se vuelven rígidos y frágiles a bajas temperaturas debido a que aumenta la rigidez de las cadenas que los constituyen. Esfuerzos débiles pueden provocar la rotura de la unión adhesiva.

Los elastómeros pierden sus características viscoelásticas por debajo de su temperatura de transición vítrea, la cual suele estar varias decenas de grados bajo

cero. A tales temperaturas se vuelven rígidos, pasando a tener un comportamiento vítreo, con módulos elásticos mucho mayores y elongaciones a la rotura muy inferiores. En condiciones de frío extremo las juntas elásticas podrán sufrir roturas por efecto de los esfuerzos producidos por las piezas que están sellando sobre la propia junta elástica, dando lugar a la fugas.

Se entiende por **resistencia al calor** la resistencia que presenta el adhesivo frente a altas temperaturas puntuales. El efecto de tales temperaturas es la disminución de la viscosidad del material polimérico durante un cierto tiempo.

Los materiales termoplásticos se reblandecen enormemente por encima de su temperatura de transición vítrea, llegando a un estado fluido por encima de la temperatura de reblandecimiento. El efecto del calor sobre estos materiales es muy drástico, aunque puede ser reversible, por debajo de la temperatura de descomposición. A altas temperaturas presentan un porcentaje muy bajo de su poder adhesivo inicial.

Los materiales termoestables, por el contrario, presentan sólo ligeras modificaciones de su reología por encima de la temperatura de transición vítrea, no llegando en ningún momento a un estado fluido. A temperaturas excesivamente altas pueden descomponerse de forma irreversible. Los materiales elastómeros presentan un comportamiento similar, aunque conservando sus propiedades elásticas cerca de la temperatura de descomposición.

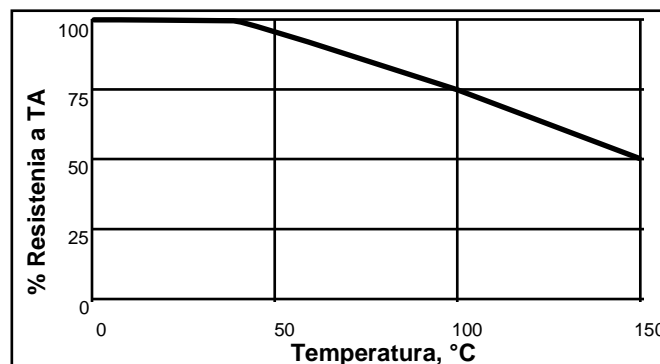


Fig.21: Curva de resistencia al calor de un adhesivo anaeróbico.

El envejecimiento a temperatura es el efecto que se produce por la exposición de la junta adhesiva a una elevada temperatura de forma constante. El comportamiento de los adhesivos sometidos a alta temperatura durante períodos largos de tiempo es muy diferente al debido a su exposición a altas temperaturas puntuales.

En general, los compuestos orgánicos sometidos a temperaturas altas por debajo de la temperatura de degradación sufren fenómenos de oxidación progresiva. Los esfuerzos mecánicos, la luz ultravioleta y la presencia de agentes oxidantes aceleran estos procesos que pueden terminar por degradar

completamente la junta adhesiva, incluso por debajo de la temperatura de descomposición del material. Este efecto se observa especialmente en materiales termoplásticos, sobre todo cuando se hallan a temperaturas de comportamiento viscoelástico.

Sin embargo, algunos materiales, fundamentalmente duroplásticos, pueden presentar fenómenos de postcurado que modifican sus propiedades mecánicas y mejoran su resistencia a la temperatura como consecuencia del incremento del grado de reticulación. Estos fenómenos se aprovechan en ocasiones para mejorar las características de ciertas adhesiones.

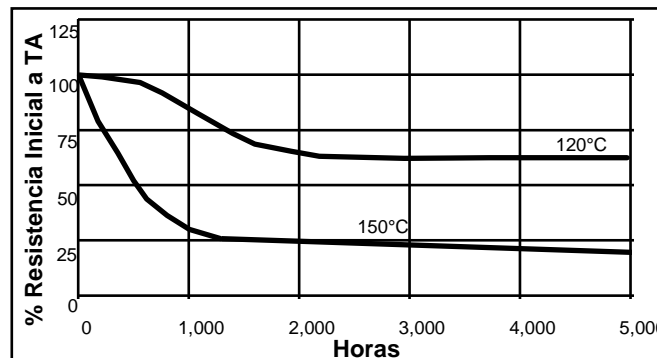


Fig.22: Curva de envejecimiento a la temperatura de un adhesivo anaeróbico.

El efecto que tiene un agente externo sobre la junta adhesiva no siempre es consecuencia de su interacción con la masa de adhesivo. De hecho, la resistencia de una unión adhesiva sometida a condiciones de **humedad** no depende del efecto que ésta tenga sobre el propio material polimérico, sino sobre la zona de adhesión. Cuando el agua accede a la interfase adhesiva compite con el adhesivo curado por adsorberse e incluso combinarse con el sustrato. El agua tiende a desplazar la resina curada allí donde existen enlaces secundarios produciendo tensiones sobre los menos numerosos enlaces químicos de la interfase y dando lugar a fenómenos de adsorción.

Este fenómeno de desplazamiento ha sido ampliamente estudiado en conexión con los plásticos reforzados con vidrio (GRP). Norman, Stone y Wake estudiaron la adhesión en la interfase vidrio-resina en presencia de agua. El desplazamiento físico de la resina de la interfase es característico de sistemas adhesivos en los que sólo aparecen fuerzas secundarias de van der Waals y, puesto que la superficie de un sustrato no cambia irreversiblemente por efecto de la adsorción de agua, tal desplazamiento es reversible.

Hay dos procesos involucrados en el deterioramiento de las juntas adhesivas por efecto de la humedad:

1. La absorción de agua por el adhesivo.
2. La adsorción de agua en la interfase por desplazamiento del adhesivo.

En el caso de uniones metal-metal, la única posibilidad de acceso de la humedad es a través del adhesivo. Sin embargo, los metales son materiales de alta energía superficial y tienden a combinarse con el agua, desplazando la junta adhesiva. En los materiales compuestos la humedad puede ser absorbida por la resina superficial y ser difundida hacia la interfase.

La absorción de la humedad por parte del adhesivo no causa el deterioro de la junta adhesiva por pérdida de la resistencia del material polímero, sino porque es capaz de aportar a la interfase una mayor concentración de agua. Por este motivo, los adhesivos que presentan mejores durabilidades frente a ambientes húmedos son aquellos en los cuáles el agua es virtualmente insoluble.

Existen multitud de **fluidos** (gases y líquidos) que tienen también un efecto negativo sobre la junta adhesiva. La mayoría de ellos basan su influencia en la modificación de las propiedades del propio material adhesivo. Como en el caso de otros agentes externos, el efecto de los fluidos sobre la durabilidad de una adhesión se mide en relación con la resistencia máxima del adhesivo. Los ensayos se realizan también a lo largo del tiempo. De un modo general podemos hablar de dos tipos de efectos:

1. Efectos físicos: debidos a modificaciones de las propiedades físicas del adhesivo, sin que se produzca ninguna variación en su composición química.
2. Efectos químicos: por ataque o degradación paulatina del material adhesivo.

Los efectos físicos se deben normalmente a la penetración de la molécula en la propia estructura polimérica. Los fluidos, dependiendo del tamaño molecular, la presión, la temperatura, etc. pueden introducirse en la red del polímero, modificando su temperatura de transición vítrea o su resistencia frente a sollicitaciones externas.

Los materiales termoestables presentan una red molecular tridimensional y son insolubles en disolventes. Cuando su grado de reticulación es muy elevado pueden sellar incluso el paso de moléculas muy pequeñas como es el caso de los fluidos refrigerantes o del vapor de agua. De hecho, comúnmente se emplean adhesivos anaeróbicos muy reticulados para el sellado de conducciones frigoríficas o de vapor. El efecto de los fluidos sobre estos materiales, a no ser que exista un ataque químico, es en general inapreciable por lo que su durabilidad es elevada en contacto con combustibles, aceites y otros fluidos industriales.

Los materiales elastómeros son también insolubles pero por su bajo grado de reticulación admiten el paso de moléculas. No son buenos selladores para gases, sobre todo aquéllos constituidos por moléculas pequeñas, por lo que no se recomiendan para su sellado. Son buenos selladores de líquidos, excepto en el caso de aquellos líquidos que por afinidad química tienden a acumularse en el interior del retículo e hincharlo. Es el caso de muchos disolventes orgánicos.

Concretamente, las siliconas, excepto en el caso de formulaciones especiales, se hinchan en presencia de aceites y combustibles.

Los materiales termoplásticos son solubles en disolventes afines. Por este motivo debe cuidarse el contacto de estos adhesivos con muchos agentes disolventes. Por otro lado, su carácter sellador es pobre en general no siendo materiales recomendados para sellados de un cierto rendimiento.

En cuanto a los efectos químicos, la durabilidad de un adhesivo se puede ver seriamente afectada cuando entra en contacto con un agente químico con el que sea susceptible de reaccionar. En tal caso se produce una auténtica degradación química e irreversible del adhesivo.

Aunque depende de la química de cada familia adhesiva se puede afirmar de una forma general que los duroplásticos presentan una mayor durabilidad frente a agentes químicos que los elastómeros, y éstos mayor a su vez que los termoplásticos, porque tienen una estructura molecular más cerrada en la que el ataque químico progresa de una forma más lenta. Todos ellos son atacables por agentes oxidantes, ya que producen la degradación de los compuestos orgánicos.

11. APLICACIÓN DE LOS ADHESIVOS EN LÍNEAS PRODUCTIVAS

La dosificación de los adhesivos es uno de los aspectos que hacen determinante su uso ventajoso frente a otras soluciones para el ensamblaje y/o el sellado de conjuntos. Para muchas aplicaciones la dosificación del adhesivo desde el mismo envase contenedor es suficiente. Sin embargo, el adhesivo se puede introducir en líneas productivas de fabricación mediante sistemas dosificadores con diferentes grados de automatización. Con ello se pueden conseguir dosificaciones precisas, fiables y reproducibles, de modo que se garantice la presencia del adhesivo en todas las piezas y la cantidad de adhesivo y el perfil de dosificación se hallen dentro los márgenes preestablecidos.

Siguiendo una clasificación muy general y atendiendo al grado de automatización del sistema, podemos hablar de tres familias:

1. Equipos manuales: todas las operaciones precisan de la manipulación por un operario. Ejemplos comunes son las conocidas pistolas manuales de extrusión, las bombas peristálticas de accionamiento manual, las válvulas de pinza y las pistolas para termofusibles.
2. Equipos semiautomáticos: precisan del control de un operario, aunque emplean un sistema mecánico o eléctrico para llevar a cabo la dosificación y controlar el volumen dosificado. Pueden incluir, además, otros indicadores que facilitan la manipulación y la dosificación del adhesivo.
3. Equipos automáticos: se pueden insertar en una cadena productiva y manejar de forma automática desde un PLC o un PC.

La dosificación del adhesivo es vital para producciones repetitivas en las que es necesario asegurar un posicionamiento correcto del adhesivo sobre el área de adhesión antes de realizar el ensamblaje. Dos son las posibilidades a la hora de controlar la dosificación del adhesivo:

1. Detección del adhesivo dosificado a través de la válvula
2. Detección del adhesivo sobre la pieza

En cuanto a la Seguridad e Higiene de los sistemas adhesivos es importante destacar que los mayores riesgos toxicológicos y medioambientales provienen sin lugar a duda de los adhesivos en base solvente. Estos adhesivos emiten al ambiente de trabajo vapores de disolventes orgánicos que presentan problemas de toxicidad e inflamabilidad, y producen daños en la atmósfera terrestre.

Las resinas epoxi más extensamente empleadas derivan de la epiclorhidrina y del bisfenol-A, y son líquidos o sólidos no irritantes relativamente exentos de riesgos para la salud. Esto se debe a que son resinas insolubles en agua o fluidos corporales y tienen presión de vapor casi nula, y porque las formulaciones actuales evitan que queden restos de epiclorhidrina potencialmente peligrosa sin reaccionar. Existen, no obstante, ciertos componentes que pueden

ser empleados en los epoxis y que son potencialmente peligrosos para la salud. Por ello nos debemos remitir a las hojas de Seguridad e Higiene de cada producto comercial para conocer su toxicidad potencial.

Los prepolímeros de uretano, por su naturaleza química, contienen grupos isocianato. Tanto el TDI como el MDI tienen sus correspondientes límites de concentración en el aire. Normalmente las concentraciones obtenidas en las zonas circundantes a la dosificación de poliuretanos son muy inferiores a los límites establecidos por la OSHA, pero se recomienda medir la concentración de isocianato en el aire, sobre todo en áreas donde se usa masivamente.

El uso de ácido acrílico está limitado en los adhesivos acrílicos, debido a los riesgos toxicológicos de inhalación de sus vapores y de inflamabilidad del producto líquido. No obstante, las formulaciones actuales presentan concentraciones tan bajas de este producto que no precisan de etiquetas identificativas de riesgo de tipo alguno.

Ningún adhesivo anaeróbico es tóxico o inflamable. Presentan olores poco apreciables y sólo precisan de ventilación especial cuando se emplean activadores en base solvente o cuando se emplean disolventes clorados como limpiadores. Algunos son irritantes de la piel y los ojos por lo que requieren de las medidas de higiene más básicas empleadas con la mayoría de los aceites o productos químicos.

Debido a la rápida polimerización de los cianoacrilatos es imposible determinar su toxicidad. Una vez curados no representan ningún riesgo toxicológico. Los vapores, no obstante, irritan los ojos y las mucosas por lo que se recomienda su uso en áreas abiertas o ventiladas.

Las siliconas RTV sin curar son reactivos químicos que pueden generar subproductos capaces de irritar la piel u otras membranas sensibles (ácido acético, etanol, aminas, etc.). El producto curado es prácticamente bio-inerte.

En cuanto a la conservación de los adhesivos conviene, como regla general, mantener temperaturas inferiores a 21°C. Temperaturas superiores durante intervalos de tiempo cortos no deben afectar las propiedades del adhesivo.

Los epoxis monocomponentes, los cianoacrilatos y ciertas siliconas deben almacenarse a temperaturas refrigeradas entre 2°C y 8°C.

12. BIBLIOGRAFÍA

- *"Journal of Chemical Education"*. Volum 58, Number 11. (ISSN 0021-9584). (1981).
- *"Modern Plastics Encyclopedia 1988"*. McGraw-Hill Inc. Copyright (1987).
- *"Uso de los cianoacrilatos en la Industria"*. Mario Madrid. Loctite Spain's Internal Technical Information. Madrid (1997).
- A.V. Tobolsky. *"Properties and Structures of Polymers"*. Copyright John Wiley & Sons. Nueva York (1960).
- ASM International Handbook Committee. Volume 3, ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK. *"Adhesives and Sealants"*. ASM International. (1990).
- C. Decker. Article *"Química del Curado UV"*. CNRS, Laboratoire de Photochimie Générale, Mulhouse, France.
- Carl R. Noller. *"Química Orgánica"*. Editorial Interamericana, S.A. (1968).
- F. Burriel; F. Lucena; S. Arribas; J. Hernández. *"Química Analítica Cualitativa"*. Ed.: Paraninfo, S.A. Madrid (1989).
- G. Fauner; W. Endlich. *"Manuel des techniques de collage"*. Traduction: E. Degrande. Edición: SOPROGE S.A. (1984).
- G. Niemann. *"Elementos de Máquinas: Volumen I. Proyecto y cálculo de uniones, cojinetes y árboles"*. Editorial Labor, S.A. Barcelona, (1987).
- G.G. Hawley. *"Diccionario de Química"*. Ediciones Omega S.A. Barcelona. (1993).
- G.L. Schneberger. *"Adhesives in manufacturing"*. Ed.: MARCEL DEKKER, INC. New York (1983).
- Information coming from a specialitation course of the Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III. *"Tecnología y Aplicación de los Materiales Adhesivos"*. (1996).
- J. Royo. *"Manual de Tecnología del Caucho"*. Consorcio Nacional de Industriales del Caucho. Reclamo Técnico, S.A. Barcelona (1989).
- J.M. Martín Martínez; A.C. Orgilés Barceló. *"Adhesión y adhesivos de contacto"*. EDITORIAL: INESCOP & Universidad de Alicante. (1991).

- J.M. Martín Martínez; A.C. Orgilés Barceló. *"Adhesión. Tecnología y Fundamentos"*. EDITORIAL: INESCOP & Universidad de Alicante. (1992).
- L. Ortiz Berrocal. *"Resistencia de Materiales"*. Ed.: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S.A.. Madrid (1990).
- Loctite Corporation's Internal Technical Information. *"An introduction to Loctite Ultraviolet Light Curing Technology"*. (1989).
- Loctite Sweden's Internal Technical Information. *"AAM Plastic Padding Seminar"*. 7-8 de Mayo de 1996.
- Loctite's Internal Technical Information. *"Technical Support Group Specifications and Data Book"*. Octubre 1994\Edición 2.
- M. Greif; K. Vossebürger. *"Tecnología de los plásticos"*. Hanser Editorial. Barcelona (1992).
- M.A. Ramos Carpio; M.R. de María Ruiz. *"Ingeniería de los Materiales Plásticos"*. Ediciones DÍAZ DE SANTOS, S.A. Madrid (1988).
- M.N. Riddell; G.P. Koo; J.J. O'Toole. *"Fatigue Mechanisms of Thermoplastics"*. Polymer Eng. Sci., 6. (1966).
- P. Coca Rebollero; J. Rosique Jiménez. *"Tecnología Mecánica y Metrotecnica"*. Ed: COSMOS. (1969).
- R. F. Wegman. *"Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding"*. Noyes Publications. New Jersey (1989).
- R. Zechel; H. Ebenslander; H. Trautmann; M. Schütz; V. Clerici; W. Läßle; R. Meixner; R. Holinski; P. Lonsky. *"MOLYKOTE. Edición en Castellano"*. MOLYKOTE, Dow Corning Corporation. (1995).
- W. Fleischmann; F. Garnich; A.F. Lennox; W. Mayer; W.H. Barbeau; J. Cocco; A.D. Forgach; J.J. Heaton; J.A. McNickle; D.A. Nolan; C. O'Reilly; J.G. Perkins. *"LOCTITE WORLDWIDE DESIGN HANDBOOK 1996/97"*. Loctite Corporation. (1995).
- W.A. Lees. *"Adhesives in engineering desing"*. The Design Council. Londres (1984).
- W.C. Wake. *"Adhesion and the formulation of adhesives"*. Editorial Dekker. (1983).

- Zbigniew D. Jastrzebski. *"The Nature and Properties of Engineering Materials"*. John Wiley. New York (1987).