

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Tesis Doctoral

# DESARROLLO DE MATERIALES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS (CAUCHO EPDM-SMC) SIN USO DE ADHESIVOS

Programa: Ingeniería de Materiales y Procesos Sostenibles

**Alexandra Allue Salvador**

Directores de Tesis: Dra. Isabel de Marco Rodríguez  
Dr. Koldo Gondra Zubieta

Bilbao, 2021



## AGRADECIMIENTOS

Ahora que ha llegado el momento de escribir los agradecimientos de esta tesis doctoral, me doy cuenta de toda la ayuda y el apoyo que me han prestado mis directores de tesis, mis compañeros de trabajo y mi familia, sin ellos hubiese sido imposible terminar con éxito este trabajo. Por ello, aprovecho esta ocasión expresar mi gratitud hacia todos ellos, y espero no olvidarme de ninguno de ellos.

En primer lugar, agradezco a mis directores de tesis, Dra. Isabel de Marco y Dr. Koldo Gondra, todo el apoyo prestado a lo largo de este camino, por haber compartido conmigo sus puntos de vista y su experiencia en el ámbito de los composites, sin ellos no hubiese sido posible finalizar esta tesis.

En segundo lugar, me gustaría agradecer a la Dirección de Gaiker el haberme brindado la oportunidad de poder realizar todo el trabajo de investigación de esta tesis en los proyectos de investigación del propio centro, concretamente en el proyecto "INTRAUNION" y en el proyecto "ACTIMAT".

En tercer lugar, me gustaría agradecer a mis compañeros Carlos, Laura y Ane el apoyo prestado en la parte experimental de esta tesis, por compartir conmigo su conocimiento de las diferentes metodologías de fabricación y caracterización de materiales compuestos, y por prestarme su apoyo siempre que lo he necesitado. Tampoco me olvido de mis compañeros de fatiga, Pepelu, Jone y Gorka, los doctorandos de Gaiker, por haberme animado y apoyado en los momentos críticos.

Por último, a mi familia, mi madre, mi marido y mis niños, Xabier y Maialen, que me han prestado su apoyo a lo largo de todo el camino, y me han recordado en todo momento que era capaz de finalizar esta tesis con éxito.

¡Muchas gracias a todos!



## ÍNDICE



## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>1. ALCANCE Y OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
<b>2. ESTADO DEL ARTE</b> .....	<b>13</b>
2.1. ANTECEDENTES .....	13
2.2. MATERIALES HÍBRIDOS .....	16
2.3. FENÓMENO DE LA ADHESIÓN ENTRE MATERIALES .....	18
2.3.1. <i>Definición de adhesión</i> .....	19
2.3.2. <i>Teorías de la adhesión</i> .....	20
2.3.2.1. Teoría de la interconexión mecánica .....	21
2.3.2.2. Teoría de la difusión .....	22
2.3.2.3. Teoría electrostática .....	23
2.3.2.4. Teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial .....	24
2.3.2.5. Teoría de las capas débiles .....	28
2.3.2.6. Teoría de la adhesión química .....	29
2.3.2.6.1. Teoría ácido-base .....	30
2.3.3. <i>Uniones mediante adhesivos</i> .....	31
2.3.4. <i>Uniones mediante interacciones moleculares o enlaces químicos entre los materiales (sin adhesivo)</i> .....	32
2.4. MATERIALES COMPUESTOS O “COMPOSITES” .....	35
2.4.1. <i>Sheet moulding compound (SMC)</i> .....	37
2.4.1.1. Composición del SMC .....	37
2.4.1.1.1. Resinas .....	37
2.4.1.1.2. Aditivos y Cargas .....	42

2.4.1.2. Fabricación y transformación del SMC.....	46
2.4.1.3. Propiedades y aplicaciones del SMC .....	48
2.5. CAUCHO .....	50
2.5.1. <i>Componentes del caucho</i> .....	50
2.5.1.1. Base Elastomérica.....	51
2.5.1.2. Agentes Reforzantes .....	51
2.5.1.3. Coadyuvantes de Proceso.....	52
2.5.1.4. Antidegradantes.....	52
2.5.1.5. Agentes de vulcanización.....	53
2.5.1.6. Coagentes de curado .....	55
2.5.2. <i>Preparación, moldeo y vulcanización del caucho</i> .....	55
2.5.2.1. Moldeo por inyección.....	56
2.5.2.2. Moldeo por compresión.....	56
2.5.2.3. Moldeo por transferencia. ....	57
2.5.2.4. Moldeo por extrusión.....	57
2.5.3. <i>Tipos de cauchos</i> .....	57
2.5.4. <i>Caucho EPDM</i> .....	58
<b>3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>63</b>
3.1. MATERIALES UTILIZADOS .....	63
3.1.1. <i>Sistemas de resinas</i> .....	63
3.1.1.1. Resinas de poliéster.....	63
3.1.1.2. Resinas viniléster .....	64
3.1.1.3. Catalizadores para resinas de poliéster y viniléster .....	65
3.1.1.4. Resina fenólica.....	66

3.1.2. Cargas y aditivos del SMC .....	66
3.1.3. Caucho EPDM.....	66
3.1.4. Refuerzos de fibra de vidrio.....	67
3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	68
3.2.1. Fabricación y procesado de composites y componentes híbridos .....	68
3.2.1.1. Preparación del composite por laminado manual y curado a temperatura ambiente .....	68
3.2.1.2. Preparación del SMC y curado en prensa .....	69
3.2.1.3. Preparación de laminados de poliéster con resina fenólica incorporada y curados en prensa.....	73
3.2.1.4. Preparación de probetas de material híbrido .....	76
3.2.2. Métodos de caracterización .....	78
3.2.2.1. Caracterización de las resinas .....	78
3.2.2.1.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier .....	78
3.2.2.1.2. Energía superficial libre .....	79
3.2.2.1.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	80
3.2.2.1.4. Contenido en estireno .....	81
3.2.2.2. Caracterización de los composites .....	83
3.2.2.2.1. Energía superficial libre .....	83
3.2.2.2.2. Propiedades mecánicas del SMC (Resistencia a cizalla interlaminar) .....	83
3.2.2.2.3. Determinación del grado de curado mediante calorimetría diferencial de Barrido (DSC).....	84
3.2.2.2.4. Porcentaje de resina mediante termogravimetría (TGA).....	84
3.2.2.2.5. Estireno residual .....	85
3.2.2.2.6. Porcentaje de Fibra de vidrio.....	85

3.2.2.2.7. Análisis por SEM para determinar la adherencia fibra matriz y la porosidad .....	85
3.2.2.3. Caracterización de los componentes híbridos .....	87
3.2.3. <i>Preparación de mezclas estireno-caucho y caucho-resina para la determinación de sus interacciones químicas por DSC.....</i>	<i>88</i>
3.2.4. <i>Preparación de mezclas de resina fenólica con caucho y con resina de poliéster para la determinación de sus interacciones químicas por DSC.....</i>	<i>89</i>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>93</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS.....	93
4.1.1. <i>Caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier .....</i>	<i>93</i>
4.1.2. <i>Determinación de la energía superficial libre .....</i>	<i>96</i>
4.1.3. <i>Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....</i>	<i>98</i>
4.1.4. <i>Contenido en estireno .....</i>	<i>101</i>
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LAMINADOS Y DE LOS COMPONENTES HÍBRIDOS LAMINADO-CAUCHO EPDM .....	102
4.2.1. <i>Caracterización de los laminados curados a temperatura ambiente .....</i>	<i>102</i>
4.2.1.1. <i>Energía superficial libre .....</i>	<i>102</i>
4.2.2. <i>Caracterización de los componentes híbridos laminado – caucho EPDM ..</i>	<i>104</i>
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SMC CURADOS EN PRENSA Y DE LOS COMPONENTES HÍBRIDOS SMC – CAUCHO EPDM .....	107
4.3.1. <i>Caracterización del SMC.....</i>	<i>107</i>
4.3.1.1. <i>Energía superficial libre .....</i>	<i>107</i>
4.3.1.2. <i>Propiedades mecánicas del SMC.....</i>	<i>109</i>
4.3.1.3. <i>Grado de curado del SMC.....</i>	<i>111</i>
4.3.2. <i>Caracterización de los componentes híbridos.....</i>	<i>113</i>
4.4. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN QUÍMICA DEL CAUCHO EPDM Y DE LAS RESINAS DE POLIESTER Y VINILÉSTER.....	116

4.5. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN QUÍMICA DE LA RESINA FENÓLICA CON EL CAUCHO EPDM Y CON LAS RESINAS DE POLIESTER.....	121
4.6. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE RESINA FENÓLICA EN LA ADHERENCIA ENTRE EL CAUCHO Y LOS LAMINADOS CURADOS EN PRENSA .....	123
4.6.1. Calores de reacción de los laminados determinados mediante DSC (J/g Laminado) .....	123
4.6.2. Porcentaje de resina mediante TGA y cálculo del calor de reacción por unidad de resina de los laminados.....	125
4.6.3. Cálculo del grado de curado.....	126
4.6.4. % de fibra de vidrio.....	127
4.6.5. Estireno residual.....	128
4.6.6. Caracterización mecánica (resistencia a cizalla interlaminar).....	129
4.6.7. Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	131
4.7. PROPUESTA DE MECANISMO DE UNIÓN QUÍMICA ENTRE LAS RESINAS DE POLIÉSTER Y EL CAUCHO EPDM .....	133
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>139</b>
<b>6. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>143</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>147</b>
<b>GLOSARIO DE TÉRMINOS.....</b>	<b>157</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>161</b>
<b>INDICE DE TABLAS .....</b>	<b>167</b>
<b>ANEXO 1: CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS .....</b>	<b>171</b>



## RESUMEN

El objetivo de esta tesis es mejorar la adherencia entre el SMC (Sheet Moulding Compound) y el caucho EPDM (Etileno Propileno Dieno tipo M), sin tener que adicionar productos intermedios, como primers o adhesivos, antes de realizar la sobreinyección del caucho sobre el SMC previamente conformado. Se ha estudiado la capacidad de adherencia de resinas de viniléster y de poliéster con el caucho EPDM y se ha analizado la influencia de la adición de resina fenólica, como promotor de adherencia, en diferentes porcentajes. Además, se han caracterizado las resinas y los composites, y se ha determinado el comportamiento de los materiales híbridos. La calidad de la unión composite-EPDM se ha caracterizado de diferentes formas: 1) mecánicamente, determinando la fuerza de adhesión y la resistencia al pelado, 2) ópticamente, comparando las superficies del SMC y el caucho después de separarlas, y 3) químicamente, analizando por DSC el calor de reacción de mezclas de caucho con las diferentes resinas utilizadas. Así mismo, se han realizado estudios complementarios, centrados en el análisis de la capacidad de caucho para reaccionar con las resinas de poliéster y de viniléster, y la capacidad del caucho y las resinas de poliéster para reaccionar con la resina fenólica, que han permitido determinar el tipo de interacción química entre el caucho y el SMC, y el efecto que produce la resina fenólica. Se ha concluido 1) que la adhesión composite- caucho EPDM se logra con resinas de poliéster, pero no con resinas de viniléster, 2) que la adición de resina fenólica promueve la adhesión química entre los composites y el caucho EPDM y 3) que la unión química entre ambos materiales ocurre debido a los dobles enlaces de las unidades maleicas residuales del poliéster, que son más abundantes cuando se agrega resina fenólica como promotor de adherencia, ya que la resina fenólica actúa como inhibidor del curado de la resina de poliéster.



## ABSTRACT

The objective of this thesis is to improve the adhesion between SMC (Sheet Moulding Compound) and EPDM (Ethylene propylene diene Type M) Rubber without the application of intermediate products, such as primers or solvent-based adhesives, before over-injection of the rubber on the previously processed SMC. The adhesion capacity of vinylester and polyester resins with EPDM rubber has been studied and the influence of the addition of phenolic resin, as an adhesion promoter, in different percentages has been analysed. The SMC-EPDM bond quality was characterized in different ways: 1) mechanically, determining the adhesion strength, 2) optically, comparing the surfaces of the SMC and the rubber after separating them, and 3) chemically, analysing by DSC the heat of reaction of mixtures of rubber with the different resins used. Complementary studies have been carried out, focused on the analysis of the ability of rubber to react with polyester and vinylester resins, and the ability of rubber and polyester resins to react with phenolic resin, which have made it possible to determine the type of chemical interaction between rubber and SMC, and the effect of phenolic resin. It has been concluded: 1) that SMC-EPDM adhesion is achieved with polyester resins but not with vinyl ester resins, 2) that the addition of phenolic resin promotes the chemical adhesion between SMC and EPDM rubber and 3) that the chemical bonding between both materials occurs because of the double bonds of residual maleic units of the polyester, which are more abundant when phenolic resin is added.



## **Capítulo 1.**

### **ALCANCE Y OBJETIVOS**



## 1. ALCANCE Y OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis es mejorar la adherencia química entre el SMC (Sheet Moulding Compound) y el Caucho EPDM (Etileno Propileno Dieno tipo M), sin tener que adicionar productos intermedios, como primers o adhesivos, antes de realizar la sobreinyección del caucho sobre el SMC.

La fabricación de materiales híbridos, como es el SMC-caucho EPDM, tiene gran interés para la fabricación de piezas destinadas al sector de la automoción. En dicho sector la tendencia actual y futura es la sustitución del metal por materiales plásticos, con el objetivo de aligerar peso y evitar en lo posible los efectos derivados de la corrosión. Un ejemplo típico, son elementos antivibratorios, como los soportes para tubo de escape o para radiadores, donde además las piezas trabajan a altas temperaturas.

Tradicionalmente, los soportes del tubo de escape se fabrican combinando el caucho con metal. En esta aplicación es necesaria una buena adherencia entre ambos materiales, ya que el destino final de estas piezas híbridas es soportar altas vibraciones en condiciones extremas de funcionamiento.

Para fabricar piezas híbridas caucho-metal, es necesario realizar primeramente una preparación del metal, es decir una limpieza y desengrasado. A continuación, se requiere la aplicación de un primer, y en ocasiones, la aplicación posterior de un adhesivo, que polimerice durante la vulcanización del caucho sobreinyectado sobre el metal, generando la unión adhesiva entre los dos materiales. En algunas ocasiones, para lograr la unión, se incluyen en la formulación del caucho coagentes, generalmente de naturaleza metálica, como por ejemplo anhídridos de Zn, o promotores de adherencia, evitando así la necesidad de utilizar primers y adhesivos.

Con menor extensión, este tipo de elementos se fabrican combinando caucho con poliamida PA66 reforzada con fibra de vidrio corta. Esta combinación presenta la ventaja de que al ser ambos materiales de naturaleza polimérica se pueden aditivar durante su formulación para favorecer la unión química. Además, los materiales plásticos son más ligeros que los metales con lo que se aligeran las piezas híbridas y además se evitan los problemas derivados de la corrosión del metal. Ahora bien, la principal desventaja radica en que la PA66 es un termoplástico y pierde propiedades al aumentar la temperatura de trabajo.

Por ello en esta tesis se ha optado por estudiar la combinación del caucho con SMC, que es un material compuesto de naturaleza termoestable, cuyas prestaciones mecánicas no se ven apenas afectadas por la temperatura. El SMC es un compuesto formado por una resina termoestable, un refuerzo de fibra corta, cargas y aditivos para mejorar o proporcionar unas determinadas propiedades finales al material. Se trata de un material de alto consumo, cuya demanda crece de manera constante en la industria del plástico, lo que conlleva que sea un material con un coste asumible y fácil de encontrar comercialmente.

En cuanto al caucho, se ha elegido caucho EPDM por tratarse de un elastómero que mantiene sus prestaciones mecánicas en un amplio rango de temperaturas. Además, presenta una resistencia muy buena a los agentes atmosféricos, ácidos y álcalis, y a los productos químicos en general.

Para alcanzar el objetivo global de esta tesis se ha planteado una serie de etapas con objetivos parciales:

1. Lograr nuevas formulaciones de SMC que permitan su unión al caucho sin aporte de material externo y sin necesidad de realizar un tratamiento previo de las superficies a unir, ya que mediante el proceso de moldeo por transferencia del caucho (sobreinyección) sobre el composite tendrá lugar una adhesión química entre ambos, formando un único cuerpo sin necesidad de material externo.
2. Poner a punto de técnicas de caracterización de los materiales de partida, de los materiales compuestos que se van a desarrollar y de los materiales híbridos.
3. Estudiar los factores críticos para conseguir una buena adherencia entre el SMC y el caucho, como son: 1) formulación del SMC (eliminación de los desmoldeantes internos, aditivación, cargas especiales, etc.), 2) condiciones de proceso (presión, temperatura, tiempo de ciclo, etc.) y 3) energía superficial del SMC (polaridad y mojabilidad), parámetro que se controla en el proceso habitual de unión con adhesivos.
4. Definir la experimentación necesaria para definir el mecanismo de unión química entre el caucho y el SMC, y determinación de dicho mecanismo.

Para ello, se ha estudiado la capacidad de adherencia de resinas de viniléster y de poliéster con el caucho EPDM, y se ha analizado la influencia de la adición de resina fenólica, como promotor de adherencia, en diferentes porcentajes. Además, se han caracterizado las resinas y los SMC, y se ha determinado el comportamiento de los materiales híbridos. Así mismo, se han realizado estudios complementarios, centrados en el análisis de la capacidad del caucho para reaccionar con las resinas de poliéster y de viniléster, y la capacidad del caucho y las resinas de poliéster para reaccionar con la resina fenólica, lo que ha permitido determinar el tipo de interacción química entre el caucho y el SMC y el efecto que produce la resina fenólica en dicha interacción.



## **Capítulo 2.**

### **ESTADO DEL ARTE**



## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1. ANTECEDENTES

En los últimos años se ha incrementado el uso de materiales poliméricos en aplicaciones estructurales y/o con propiedades avanzadas, debido a las ventajas que presentan, como por ejemplo, bajo peso, alta resistencia y versatilidad de diseño.

El creciente interés por los materiales poliméricos, ha impulsado la investigación en el ámbito de los materiales híbridos, que son combinaciones de diferentes materiales, tales como polímero–polímero y metal–polímero. La demanda de materiales híbridos es elevada en industrias como la automoción, la aeronáutica o la aeroespacial, debido a que ofrecen gran versatilidad en el diseño y bajo peso.

En la industria lo más habitual, para obtener materiales híbridos o multimateriales, es unir polímeros con otros materiales (metales, materiales compuestos, semiconductores...) [Ebnesajjad, 2008] mediante adhesivos.

Ahora bien, el uso de adhesivos, además de implicar la necesidad de preparar las superficies de los materiales a pegar [Madrid, 2000, Ebnesajjad, 2008], y de una etapa intermedia de aplicación del adhesivo y de unión de las partes, lleva asociado la emisión de volátiles durante el proceso de adhesivado [Madrid, 2000].

Uno de los sectores que más uso hace de materiales híbridos es el sector de automoción, concretamente en elementos anti vibración que se fabrican a partir de caucho.

Según la historia los primeros trabajos de aplicación del caucho sobre metal se realizaron entre 1920 y 1924 en Estados Unidos. A la hora de estudiar la unión caucho-metal, es necesario tener en cuenta factores que afectan a los dos materiales que se quiere unir. Por un lado, en cuanto al caucho la industria exige a las piezas de caucho metal una buena adherencia en aplicaciones en las que frecuentemente tienen que soportar altas vibraciones en condiciones extremas de funcionamiento, lo que exige una calidad elevada. Por ello en primer lugar, la formulación de caucho debe de estar orientada a la obtención de las condiciones de servicio exigidas. En segundo lugar, como la formulación debe ser posteriormente adherida a un sustrato rígido, se deberán utilizar productos que no dificulten dicha adhesión. Por otro lado, en lo que se refiere al metal se requiere un adecuado tratamiento y revestimiento de los mismos, ya que para que un caucho se

pueda adherir a un metal, la superficie del metal debe estar previa y específicamente tratada.

Existen multitud de desarrollos y de productos comerciales (adhesivos y/o promotores de adherencia), que abordan la adhesión caucho-metal bajo dos puntos de vista, 1º) logrando la unión mediante el tratamiento del metal, y si es necesario, con la aplicación posterior de un adhesivo que polimerice durante la vulcanización del caucho [Sho-chao, 2003; Kardan, 2013; Van Ooij, 2002; Van Der Aar, 2002; Nagel, 1998; Wentworth, 2005; Abou-Kandil, 2013], o 2º) logrando la unión añadiendo en la formulación del caucho coagentes, generalmente de naturaleza metálica (como por ejemplo, anhídridos de Zn) [Costin, 1995], o promotores de adherencia [Sudhir, 2014; Miyamoto, 2016; Halladay, 2014; Schäfer, 2014]. En cualquiera de los dos casos, de la revisión bibliográfica se desprende que actualmente la adhesión caucho-metal sigue siendo un proceso industrial que está todavía en vías de optimización.

Se podría evitar la etapa de adhesivado creando uniones intermoleculares e intramoleculares entre los materiales que favorezcan su unión directa durante el procesado. Es evidente, que en el caso de la adhesión caucho-metal, se puede aditivar el caucho con promotores o coagentes para la mejora de la adherencia sobre cualquier material, pero en el caso del metal la única manera de abordar una mejora de la adhesión es su modificación superficial. Evitar el adhesivo es más viable si se trata de unir materiales orgánicos que ambos se puedan formular y aditivar en masa, propiciando que superficialmente pueda haber dobles enlaces o grupos funcionales, que permitan las uniones covalentes y/o por puente de hidrógeno o fuerzas de Van Der Waals.

Por otro lado, en el sector de automoción hay una fuerte tendencia a la reducción de peso [Faruk, 2017], y una forma eficaz de hacerlo es sustituir el metal por materiales más ligeros. Por ello, en los elementos antivibración cada vez es más habitual la presencia de elementos híbridos en los que se utiliza poliamida en vez de metal, ya que el sustituir el metal por un material polimérico permite aligerar el vehículo, y ahorrar así en consumo de combustible. La razón de que se utilice poliamida como material polimérico en este tipo de aplicaciones, radica en que soporta altas temperaturas (> 180 °C) y es, por tanto, adecuada para resistir el proceso de sobreinyección de caucho, que tiene lugar a 160 °C. No obstante, no hay que olvidar que las propiedades de la PA bajan drásticamente con la temperatura.

En el caso concreto de los soportes de tubo de escape, la tendencia es utilizar piezas híbridas de Poliamida-Caucho EPDM. Se utiliza este tipo de caucho en aplicaciones donde las piezas trabajan a altas temperaturas, como es el caso de los soportes antivibratorios para tubos de escape o para radiadores, que requieren una resistencia térmica de entre 140 y 180 °C. El caucho EPDM tiene una resistencia máxima en continuo de 130 °C y en discontinuo de 150 °C [Walker, 2017]. Como PA es habitual utilizar la PA66 reforzada con fibra de vidrio corta.

Ahora bien, no hay que olvidar que, aunque la Poliamida 66 tiene un punto de fusión de aproximadamente 230°C, su rango de temperatura de uso oscila entre 120 °C y 180 °C, y los suministradores de Poliamida 66 no recomiendan una temperatura de trabajo en continuo superior a los 120 °C. Además, la resistencia mecánica de las PA disminuye drásticamente con la temperatura. Un material compuesto de Poliamida 66 con un 35 % de fibra de vidrio corta, tiene una resistencia máxima a rotura de 104 MPa, a una temperatura de trabajo de 120 °C, frente a una resistencia de más de 250 MPa a 20 °C [Njuguna, 2016]. Esta desventaja se puede solventar utilizando SMC en sustitución de la PA, ya que las prestaciones mecánicas del SMC no se ven alteradas a estas temperaturas de trabajo.

La principal ventaja de los materiales híbridos polímero-caucho frente a caucho-metal radica en que ambos materiales se pueden aditivar durante la formulación para mejorar su adherencia. Este tipo de uniones polímero-polímero, cada vez son más demandadas en la industria, dada la versatilidad de los materiales híbridos y sus múltiples aplicaciones. Son pocos los desarrollos documentados que se pueden encontrar en el ámbito de la adhesión polímero-caucho. De las referencias bibliográficas encontradas se desprende que los desarrollos se centran mayoritariamente en polímeros de naturaleza termoplástica (polipropileno, poliamida y poliéster) [Purnima, 2006; Moustafa, 2015; El-Wakil, 2011], y que hay algún caso aislado de adhesión caucho-poliuretano a modo de recubrimiento [Farajpour, 2016]. Por lo contrario, no se ha localizado ninguna referencia bibliográfica que haga mención a la adhesión caucho-termoestable que son los materiales híbridos que se van a estudiar en esta tesis.

### 2.2. MATERIALES HÍBRIDOS

La combinación de materiales de distinta naturaleza da lugar a los denominados materiales híbridos, con propiedades superiores a las de sus constituyentes por separado. Generalmente se trata de capas alternas de los diferentes materiales unidas mediante un adhesivo estructural. Lo más habitual es que se basen en una combinación de un material orgánico con un material inorgánico (metal-polímero o cerámico-polímero), aunque también es posible encontrar combinaciones inorgánico-inorgánico (metal-cerámico) y también, aunque mucho menos habitual, orgánico-orgánico (polímero-polímero); un ejemplo de materiales híbridos de este último tipo son los elementos antivibración de caucho y poliamida.

Una de las prioridades de la nanociencia es el desarrollo de materiales híbridos orgánico-inorgánico, que dan lugar a nuevos sólidos híbridos que combinan las ventajas de los materiales inorgánicos (elevada estabilidad mecánica, térmica y estructural) con las características de las moléculas orgánicas (flexibilidad y funcionalidad). Las combinaciones posibles de diferentes materiales, con una o varias funcionalidades activas, son múltiples lo que permite diseñar materiales estructurados con propiedades y aplicaciones específicas.

Los materiales híbridos orgánico-orgánico presentan la ventaja de que ambos materiales se pueden aditivar en masa durante su formulación, de manera que, durante el sobreconformado de uno de ellos sobre el otro, previamente conformado, se puede conseguir una unión química sin necesidad de aplicar un adhesivo para ello.

Los materiales híbridos se pueden clasificar en función de las interacciones químicas entre los diferentes componentes que integran su estructura [Rurack, 2010]. Si los materiales híbridos presentan interacciones débiles entre sus componentes (fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas débiles) se dice que son de clase I. Si los materiales híbridos presentan interacciones químicas fuertes (enlaces covalentes) entre sus componentes se dice que son de clase II, y son los que se pretende obtener en este estudio.

En la Figura 2.1 se muestran los distintos tipos de enlaces o interacciones que puede haber entre los átomos o moléculas, con indicación de su fortaleza. La fuerza real de las interacciones intermoleculares y su efecto para mantener el esqueleto estructural de los materiales, no es fácil de evaluar. Por ejemplo, existen algunos sólidos basados en

conexiones por puente de hidrógeno que son más estables que otros basados en complejos de coordinación, a pesar de que según la figura 2.1 son más fuertes las interacciones por complejos de coordinación. Por el contrario, los enlaces covalentes son los más estables y fuertes por lo que dotan a los materiales híbridos de clase II de mayor estabilidad e irreversibilidad.

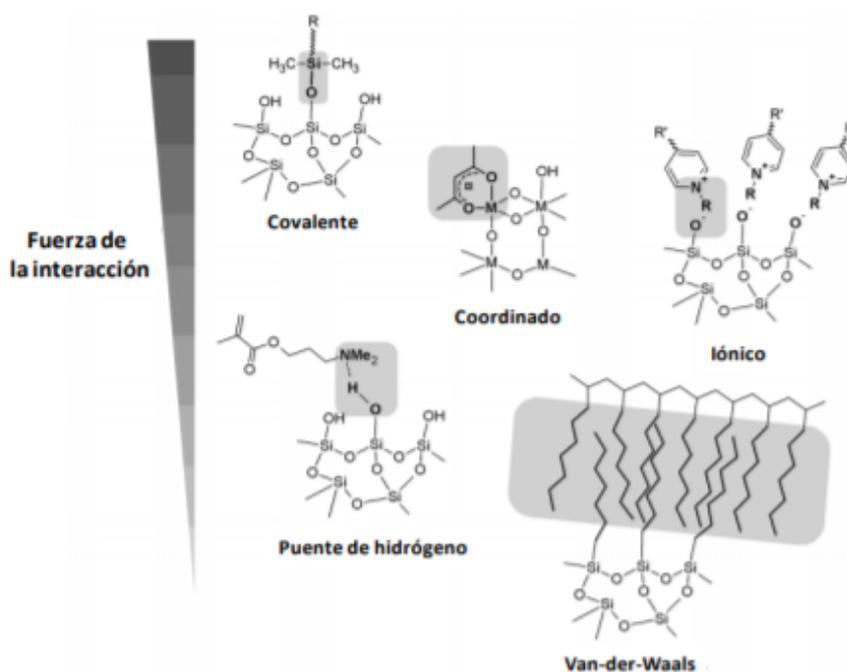


Figura 2.1. Interacciones presentes en materiales híbridos e indicación de su fuerza relativa

Fuente:

<https://m.riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/16982/tesisUPV3909.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Uno de los principales retos a los que se enfrenta el desarrollo de los materiales híbridos es conseguir una unión fuerte y duradera entre las diferentes capas [Kah, 2013]. Las uniones adhesivas tradicionales presentan una serie de inconvenientes como son: la necesidad de los tratamientos superficiales de los materiales a unir, la concentración de esfuerzos, el peso adicional debido al adhesivo aplicado y las emisiones de volátiles del adhesivo, que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente y para los propios trabajadores. Por ello, se están desarrollando soluciones alternativas, para el desarrollo de multimateriales, estructurales y/o con propiedades avanzadas, que sean amigables con las personas y el medioambiente (libres de imprimaciones que emitan disolventes orgánicos) que reduzcan el número de etapas y con ello el tiempo de procesado y que sean viables económicamente.

### 2.3. FENÓMENO DE LA ADHESIÓN ENTRE MATERIALES

Los materiales se pueden unir mediante métodos mecánicos (tornillos, remaches, etc.) o mediante uniones adhesivas.

Las principales ventajas de las uniones adhesivas son las siguientes [Petrie, 2007; Kalpakjian, 2008]:

- Distribución homogénea de tensiones eliminando las concentraciones de tensiones que pueden producir el fallo de la unión.
- Ausencia de deformaciones del sustrato
- Permiten la unión económica de distintos materiales
- Función de sellado y protección frente a la corrosión.
- Aislamiento de ruidos y vibraciones
- Reducción del número de componentes
- Mejora de la estética final del producto ya que no se deforma el sustrato durante el pegado
- Posibilidad de unir materiales de diferente naturaleza (materiales híbridos)

Como inconvenientes de los adhesivos, cabe mencionar:

- Es necesaria la preparación superficial de los sustratos
- Es necesario esperar a que el adhesivo cure totalmente para obtener la máxima resistencia de la unión
- El desmontaje es costoso y complejo, ya que durante el proceso se pueden destruir o deformar los sustratos unidos
- Resistencia media a la temperatura, ya que los adhesivos son polímeros
- Resistencia limitada al envejecimiento, ya que las uniones adhesivas se ven afectadas por la luz ultravioleta, agentes químicos, humedad...
- No existen ensayos no destructivos para la evaluación de las uniones adhesivas
- Emisión de volátiles durante el proceso de unión

El primer objetivo de la unión adhesiva es conseguir un contacto interfacial íntimo entre el adhesivo y los sustratos, para que a continuación se establezcan, a través de la interfase adhesivo/sustrato, fuerzas de adhesión intrínsecas fuertes y estables.

### 2.3.1. Definición de adhesión

La adhesión entre dos materiales es un fenómeno complejo, que a día de hoy no puede ser explicado fácilmente, ya que existen diferentes enlaces químicos e interacciones físicas que participan en el fenómeno.

La adhesión [Ebnesajjad, 2008; Wu, 1982] se define como el estado en el que dos cuerpos diferentes se mantienen unidos por el contacto interfacial íntimo. Las fuerzas interfaciales que mantienen juntos dos sustratos pueden ser fuerzas de van der Waals, uniones químicas o atracciones electrostáticas. La resistencia mecánica del sistema se determina no sólo por las fuerzas interfaciales, sino también por las propiedades mecánicas de la zona interfacial y de los dos sustratos.

En la Figura 2.2 se muestran las distintas disciplinas que intervienen en la Ciencia de la Adhesión.

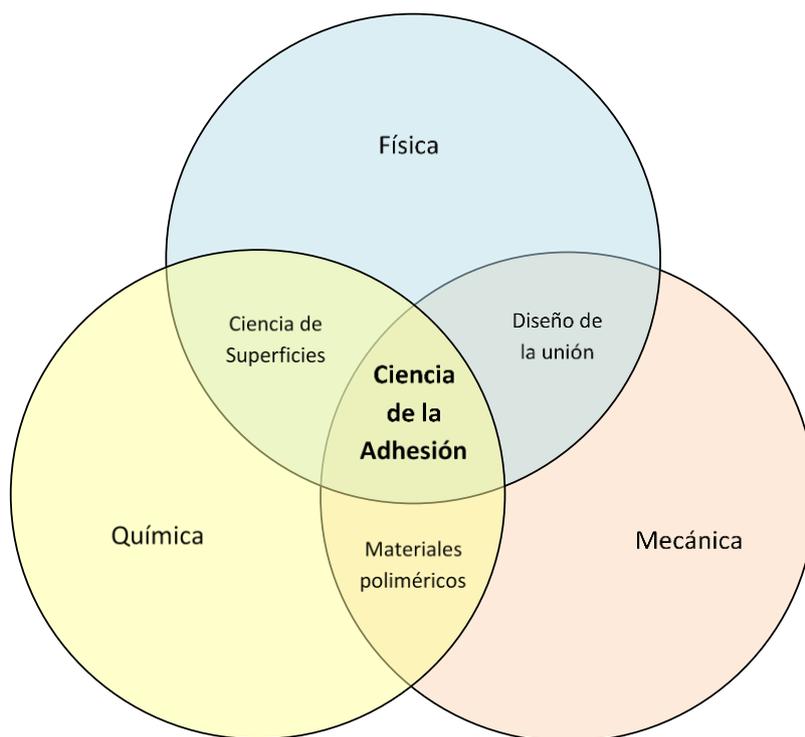


Figura 2.2. Disciplinas involucradas en la Ciencia de la Adhesión

Fuente: Creación Propia

De manera general, la adhesión depende de tres disciplinas: mecánica (rugosidad), física (energía superficial) y química (naturaleza y afinidad química). Ahora bien, estas ciencias primarias (física, mecánica y química) se solapan en ciertas áreas para formar 3 subdisciplinas: la ciencia superficial, los materiales poliméricos y el diseño de la unión, que se combinan en la ciencia de la adhesión [Petrie, 2007]. También son muy importantes en la adhesión, otras secciones de estas ciencias, como la reología de los polímeros y la mecánica de la fractura.

### 2.3.2. Teorías de la adhesión

En el año 1922, el “Adhesives Research Comitee” consideró necesario determinar y comprender las bases de la adhesión, lo que ha dado lugar al desarrollo de diversas teorías que intentan explicarla; cada una de estas teorías es apropiada para explicar algunas uniones en particular.

Históricamente, las teorías tradicionales postuladas para describir los mecanismos de adhesión han sido: la teoría de la interconexión mecánica, la teoría electrostática, la teoría de difusión y la teoría de adsorción/reacción superficial. Ahora bien, más recientemente, se han presentado otras teorías para el mecanismo de unión adhesiva [Ebnesajjad, 2008], como, por ejemplo, la teoría de las capas débiles, que expone un motivo por el cual pueden fallar las uniones. En la Tabla 2.1 se recogen tanto las teorías tradicionales cómo las más recientes.

Una faceta importante de los enlaces de adhesión es la escala a la que interactúan el adhesivo y el adherente. La Tabla 2.1. muestra la escala de la acción de unión para cada mecanismo.

Tabla 2.1. Teorías de la Adhesión

Teorías tradicionales	Teorías recientes	Escala de acción
Interconexión mecánica	Interconexión mecánica	Microscópica
Electrostática	Electrostática	Macroscópica
Difusión	Difusión	Molecular
Adsorción/reacción	Mojabilidad	Molecular
	Enlace químico	Atómica
	Capas débiles	Molecular

Fuente: creación propia

En la interconexión mecánica el parámetro microscópico de interés es la superficie de contacto del adhesivo y el adherente. El área superficial específica (es decir, el área superficial por unidad de peso) del adherente es un ejemplo de tal medida. La rugosidad superficial es el medio por el cual se cree que la interconexión funciona y puede ser detectada por microscopía óptica o electrónica. En el mecanismo electrostático, la carga superficial es el factor macroscópico de interés. La difusión y la mojabilidad implican interacciones de escala molecular y atómica respectivamente.

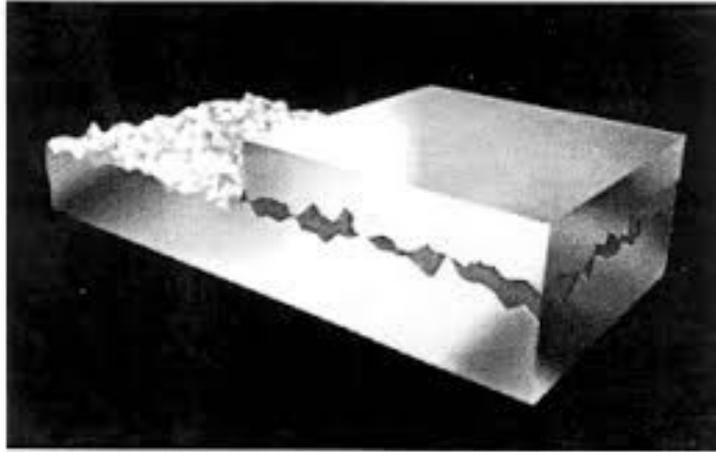
Actualmente existen seis mecanismos principales, modelos o teorías que podrían explicar el proceso de adhesión, y que son particularmente útiles para explicar el fenómeno asociado con la unión adhesiva y con lo que ocurre entre dos sustratos. Estas teorías son: la teoría de la interconexión mecánica, la teoría electrónica o electrostática, la teoría de la capa límite débil, la teoría de difusión e interdifusión, la teoría de la adsorción o termodinámica y la teoría de la unión química [Baldan, 2012; Liang, 2015; Mittal, 1994; Wake, 1982].

#### *2.3.2.1. Teoría de la interconexión mecánica*

Esta teoría fue propuesta por McBain [McBain, 1925]. El modelo de adhesión mecánica es el primero y el más antiguo de todos [Ebnesajjad, 2008; Petrie, 2007]. Defiende que la adhesión se produce por un anclaje del polímero (adhesivo) en los poros y rugosidades superficiales del sustrato, tal y cómo se observa en la Figura 2.3. De esta manera, la superficie de contacto real entre el sustrato y el adhesivo es varias centenas de veces mayor que la superficie aparente de contacto, debido a la penetración del adhesivo en la topografía superficial del sustrato. Esto implica que la rugosidad y la porosidad son factores favorables a la adhesión.

Dado que las cavidades del sustrato en las que no penetra el adhesivo son puntos críticos de la unión adhesiva, que pueden dar lugar al fallo de la misma, es necesario asegurar una buena humectabilidad del adhesivo en el sustrato.

Hay referencias en la literatura que relacionan la resistencia de la junta adhesiva y la durabilidad del enlace con el aumento de la rugosidad de la superficie. También hay observaciones contrarias que indican que el aumento de la rugosidad puede disminuir la fuerza de la unión [Petrie, 2007].



*Figura 2.3. Modelo de la adhesión Mecánica*

Fuente: [http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/7071/7071377/curso\\_de\\_adhesivos.pdf](http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/7071/7071377/curso_de_adhesivos.pdf)

Por otro lado, hay evidencias de que la adhesión mejora después de lijar la superficie del sustrato adherente. Esto puede deberse a la interconexión mecánica, a la formación de una superficie limpia, a la formación de una superficie altamente reactiva y/o al aumento de la superficie de contacto. Por tanto, los cambios en las propiedades físicas y químicas de la superficie adherente pueden producir un aumento en la resistencia adhesiva [Allen, 2006].

#### *2.3.2.2. Teoría de la difusión*

Esta teoría fue desarrollada por Voyustkii [Voyutskii, 1963]. La teoría de la difusión [Voyutskii, 1965; Ebnasajjad, 2008] explica la adhesión entre polímeros. Plantea que la adhesión es resultado de una interdifusión de las moléculas presentes en los planos superficiales del polímero (Figura 2.4.), lo que implica la creación de una zona de transición entre el adhesivo y el sustrato polimérico, generando una interfase [Petrie, 2007]. El mecanismo se basa en que las cadenas poliméricas largas migran, ya que son mutuamente solubles. Este fenómeno está limitado a la adhesión de polímeros compatibles, que presentan cadenas largas con capacidad de moverse [Landrok, 1995], es decir a la autoadhesión, a la soldadura termoplástica y a la soldadura con disolvente.

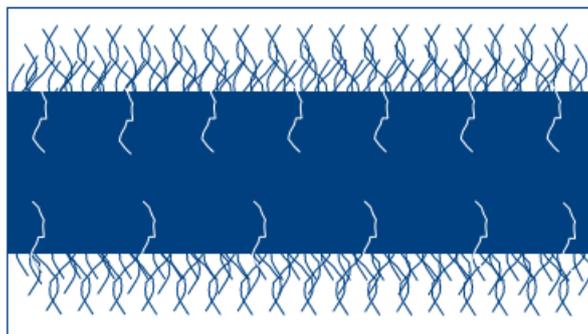


Figura 2.4. Teoría de la difusión

Fuente:

<https://repositorio.upct.es/xmlui/bitstream/handle/10317/1815/pfc3384.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

### 2.3.2.3. Teoría electrostática

Existen dos teorías electrostáticas que fueron desarrolladas simultáneamente por Deryagin y Krotova [Derjaguin, 1948] y Skinner [Skinner, 1953]. Ambas teorías están basadas en que existen fuerzas electrostáticas en la interfase sustrato-adhesivo [Derjaguin, 1967, Derjaguin, 1983; Cross, 1979]. Estas fuerzas explican la resistencia a la separación. Esta teoría gana apoyo por el hecho de que se han observado descargas eléctricas cuando se desprende un adhesivo de un sustrato [Possart, 1988].

De acuerdo con esta teoría cuando se ponen en contacto dos materiales de diferente naturaleza, en la interfase se genera una capa eléctrica doble comparable a las placas de un condensador plano (Figura 2.5).

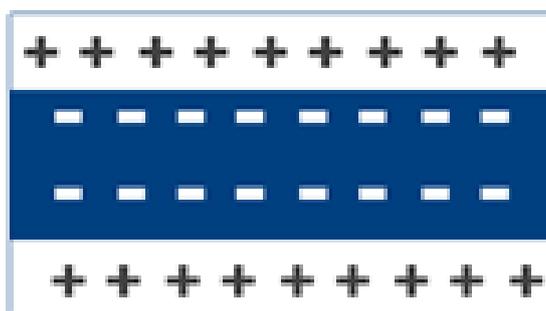


Figura 2.5. Teoría electrostática

Fuente: <http://www.frlp.utn.edu.ar/materias/gaplicada/Adhesivos.html>

Esta teoría no es un modelo universal y sólo se aplica a determinados casos particulares, a pesar de que es fundamental la existencia de una doble capa eléctrica para explicar la

adhesión. Además, en muchos casos las fuerzas de Van der Waals tienen una contribución superior a la adhesión que las interacciones electrostáticas [Petrie, 2002, Roberts, 1977].

### *2.3.2.4. Teoría de la adsorción termodinámica o mojado superficial*

Esta teoría explica muchas de las uniones adhesivas que se realizan habitualmente. Según Schonhorn [Schonhorn, 1966] y Huntsberger [Huntsberger, 1976] cuando se ponen dos sólidos en contacto íntimo, independientemente de que haya o no difusión, se desarrollan en la interfase interacciones físicas intermoleculares (fuerzas de Van Der Waals) que garantizan una adhesión del mismo orden de magnitud, de manera que no existe una frontera clara entre difusión y adsorción termodinámica. En esta teoría se forma una unión adhesiva basada en "fuerzas de humectación o mojabilidad" ya que se pasa por una fase de contacto entre el líquido y el sólido, lo que es al fin y al cabo un proceso de mojado.

Tal y cómo se muestra en la Figura 2.6., un buen mojado resulta cuando el adhesivo fluye hacia los valles y fisuras de la superficie del sustrato. Una mala humectación resulta cuando el adhesivo hace puentes sobre el valle y da como resultado una reducción del área de contacto real entre el adhesivo y el adherente, dando como resultado una menor resistencia general de la junta [Petrie, 2002]. El mojado incompleto genera defectos interfaciales, reduciendo así la fuerza de adhesión. El mojado completo consigue la mayor resistencia de unión.

Para que un adhesivo moje una superficie sólida, el adhesivo debe tener una tensión superficial más baja que la tensión superficial crítica del sólido. Esta es precisamente la razón por la que los tratamientos superficiales de las superficies son muy relevantes ya que aumentan su energía superficial y su polaridad [Ebnesajjad, 2008].

La energía superficial libre de un sólido [Ebnesajjad, 2008] se mide determinando el ángulo que forma un líquido de tensión superficial conocida con la superficie del material (Figura 2.7). El ángulo de contacto no depende de la masa de líquido depositada o de sus propiedades reológicas.

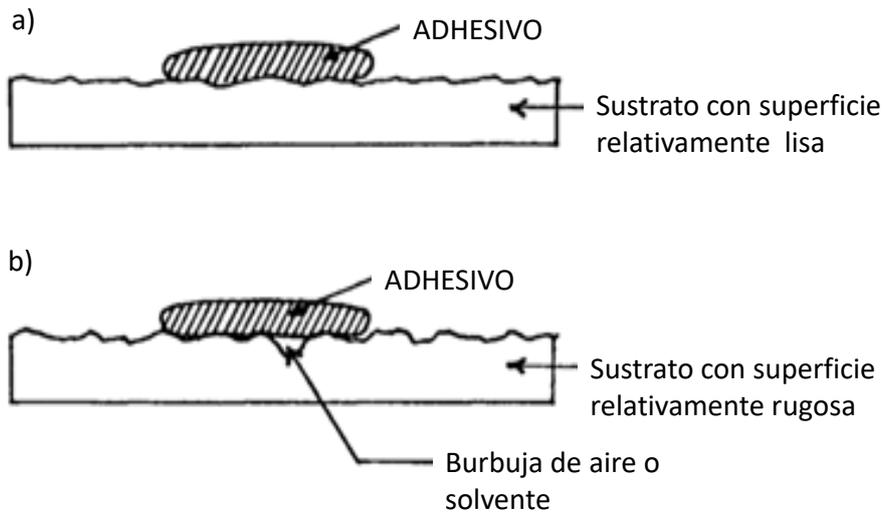


Figura 2.6. Ejemplos de a) buena y b) pobre mojabilidad de un adhesivo extendiéndose sobre una superficie

Fuente: [https://www.researchgate.net/figure/The-Characteristics-of-a-good-and-b-poor-wetting-as-described-by-an-adhesive-droplet\\_fig2\\_328190911](https://www.researchgate.net/figure/The-Characteristics-of-a-good-and-b-poor-wetting-as-described-by-an-adhesive-droplet_fig2_328190911)

Un líquido moja a un sólido cuando el ángulo de contacto ( $\theta_c$ ) es inferior a  $90^\circ$ , esto sucede cuando la tensión superficial del líquido es igual o inferior a la energía superficial del sustrato, ya que en caso contrario el líquido no moja al sólido. Por lo tanto, la energía superficial, es una medida de la interacción entre un sólido y el medio (sólido, líquido o gas).

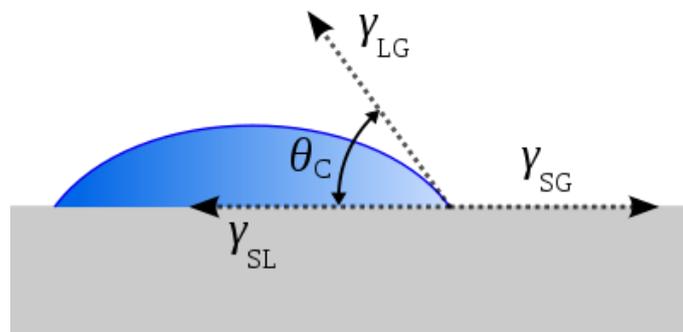


Figura 2.7. Ángulo de contacto en la interfase entre un líquido y un sólido

Fuente: <https://esacademic.com/dic.nsf/eswiki/85390>

Para explicar la capacidad de adhesión es necesario considerar que la polaridad de las moléculas que conforman la superficie a unir, es un factor clave, debido a que a mayor polaridad se produce una interacción de fuerzas de atracción o repulsión más intensa, lo que influye directamente en la capacidad de adhesión de un material. En el caso concreto de los materiales poliméricos [Ebnesajjad, 2013], la preparación superficial provoca el incremento de la polaridad superficial y así se consigue una buena adhesión. Por ello, la polaridad de la superficie en los materiales plásticos es un dato importante de partida a la hora de valorar si la adhesión va a ser buena o no.

En las moléculas orgánicas se diferencian generalmente dos partes, el esqueleto carbonado y el o los grupos funcionales. El esqueleto es poco reactivo, lo que implica que la reactividad química de una molécula orgánica depende de los grupos funcionales presentes. Los grupos funcionales están formados frecuentemente por heteroátomos (O, N, Halógenos, etc.), de manera que los enlaces presentes en los grupos funcionales presentan una clara polaridad (Tabla 2.2.).

El comportamiento de un determinado grupo funcional es similar en todas las moléculas en las que está presente, lo que implica que se puede predecir el comportamiento químico de los compuestos que contienen ese determinado grupo funcional. Esto facilita el poder agrupar los compuestos orgánicos en categorías o familias que presentan similares propiedades fisicoquímicas en función de los grupos funcionales que contiene. En la Figura 2.8. se presentan ordenados los grupos funcionales y los enlaces según su polaridad.

Tabla 2.2. Grupos funcionales Polares y no Polares

GRUPOS FUNCIONALES	
Polares Hidrófilos	No polares Hidrófobos
Carboxilo - COOH	Radical Alquílico – CH <sub>2</sub> - R
Hidroxilo o Alcohol - OH	Radical Etilénico – CH = R
Carbonilo > C=O	Radical Fenilo – C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Amino – NH <sub>2</sub>	
Imino > NH	
Sulfhidrilo - SH	

Fuente: creación propia



Figura 2.8. Clasificación de los grupos funcionales según su polaridad  
Fuente: creación propia

Los elementos como el oxígeno, flúor, cloro y nitrógeno son más electronegativos que el carbono, de manera que un átomo de carbono tiene una carga parcial positiva cuando se une a uno de estos elementos. En cambio, los metales son menos electronegativos que el carbono, por lo que un átomo de carbono tiene una carga parcialmente negativa cuando está unido a un metal [McMurry, 2012]. Por lo tanto, el carbono siempre está polarizado positivamente menos cuando se une a un metal (Figura 2.9).

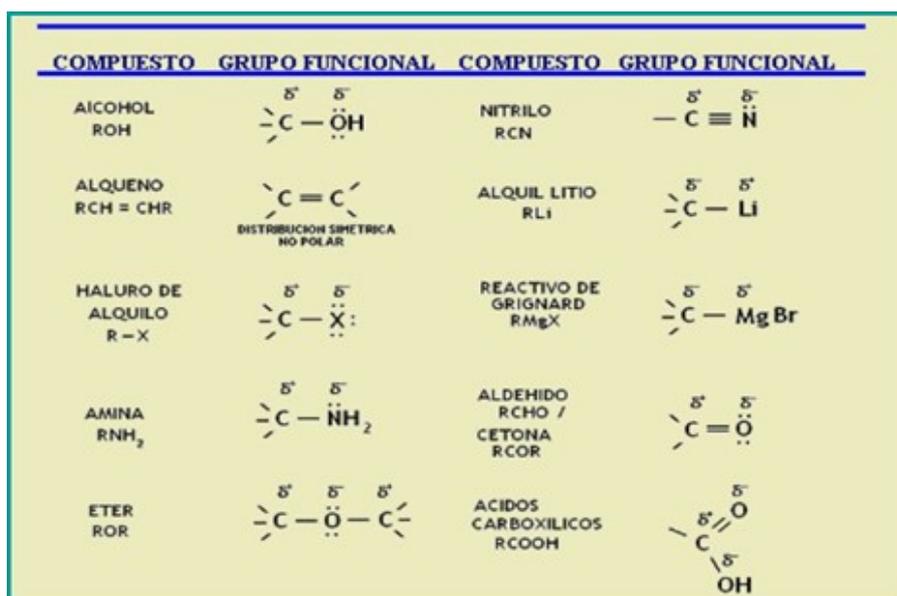


Figura 2.9. Patrones de polaridad en algunos grupos funcionales comunes  
Fuente: <https://slideplayer.es/slide/9675714/>

Debido a que sólo se ha considerado que los enlaces son inherentemente polares debido a las diferencias de electronegatividad, esta teoría está muy simplificada. Además, las interacciones de grupos funcionales con ácidos y bases también pueden dar lugar a enlaces polares.

En el desarrollo de esta tesis se ha tenido en cuenta la Teoría de la Adsorción Termodinámica o Mojado Superficial, ya que la tensión superficial del sustrato de SMC tiene importancia por estar íntimamente relacionada con la capacidad del material para formar fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno). Así mismo, la polaridad de la superficie, está relacionada con la presencia de grupos polares capaces de formar enlaces químicos (enlaces covalentes o enlaces iónicos). Concretamente en el caso de un SMC de poliéster la tensión superficial es relativamente alta ( $> 42$  mN/m) para tratarse de un material plástico, y su polaridad se debe a la existencia de grupos polares en la resina, como los grupos carbonilos y los hidroxilos.

### *2.3.2.5. Teoría de las capas débiles*

Esta teoría fue descrita por Bikerman [Bikerman, 1961], y se basa en que en las uniones adhesivo/adherente existen zonas débiles, que facilitan el proceso de ruptura de la unión tras ser sometida a esfuerzos mecánicos. Si una vez realizada la unión adhesiva, se produce una migración de sustancias y aditivos de bajo peso molecular a la superficie del adherente mediante procesos de difusión, estos efectos adquieren especial importancia.

Existen varios factores que pueden dar lugar a roturas preferenciales debidas a la formación de las capas débiles [Ebnesajjad, 2008; Petrie, 2007, Arp, 2016; Joss, 1997]:

- La presencia de contaminantes, aditivos e impurezas, tanto en el adhesivo como en el adherente, o la migración de compuestos de bajo peso molecular desde el polímero a la interfase
- El aire que puede quedar atrapado en la interfase, cuando el adhesivo no moja totalmente al adherente
- Los productos de reacción entre el adherente y el adhesivo, o entre el aire y el adherente

### 2.3.2.6. Teoría de la adhesión química

La teoría de la adhesión química considera que una unión ofrece resistencia a la separación debido a la existencia, en la interfase adhesivo/adherente, de enlaces químicos (covalentes, iónicos, fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno).

En general, se distinguen diferentes tipos de enlaces químicos e interacciones involucradas en el fenómeno de adhesión, siendo los más relevantes:

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

La adhesión química entre dos materiales se produce cuando se forman enlaces (enlaces iónicos, covalentes, enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals) entre los átomos de la interfase de dos superficies. Cuando hay permutación (enlace iónico) o se comparten electrones (enlace covalente) entre átomos, es decir enlaces primarios, es cuando se producen las uniones más fuertes. Los enlaces secundarios son más débiles, siendo el puente de hidrógeno el más fuerte de ellos, y se produce cuando un átomo de hidrógeno de una molécula es atraído por el nitrógeno, oxígeno o flúor, de otra molécula. Los puentes de hidrógeno generan puntos de contacto entre las cadenas del polímero y la superficie del adherente, por lo que tienen un papel relevante en la unión adhesiva.

La intensidad de las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno dependen de la composición y la estructura química del material. Los polímeros que presentan mejor comportamiento a la adhesión son los que contienen grupos carboxilos e hidroxilos en su composición, ya que tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno.

El principio de la adhesión química según Kendall [Kendall, 1994] es bastante sencillo: si las moléculas de superficie se pueden unir, las superficies se unirán entre sí por una red de enlaces secundarios.

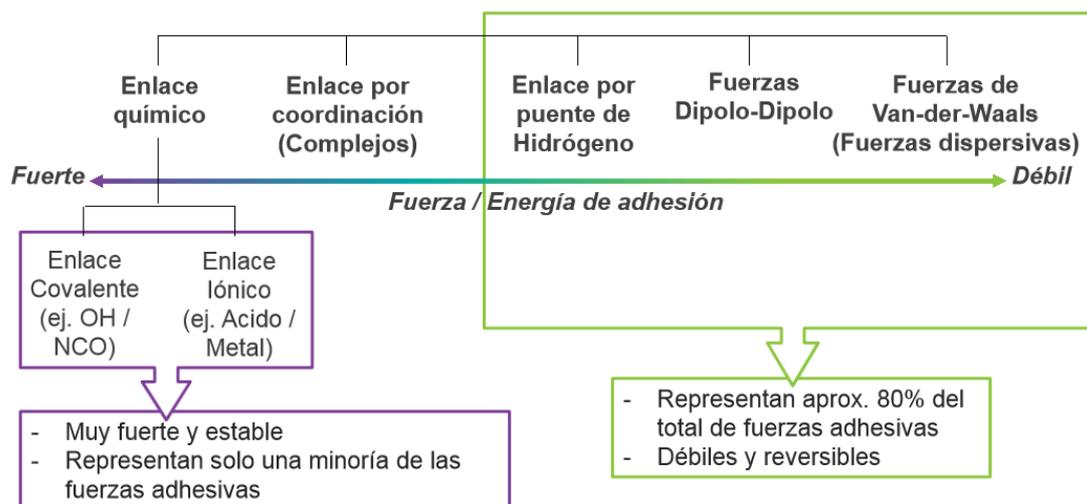


Figura 2.10. Tipos de enlaces químicos e interacciones involucrados en el fenómeno de adhesión [Arp, 2016]

Los enlaces covalentes e iónicos son ejemplos de enlaces químicos que proporcionan valores de adhesión mucho más altos que los proporcionados por los enlaces secundarios.

Se pueden formar enlaces químicos covalentes a través de la interfase y es probable que se produzcan en adhesivos reticulados y recubrimientos termoestables. Este tipo de unión suele ser el más fuerte y más duradero. Sin embargo, se requiere que existan grupos químicos reactivos. Algunas superficies, tales como superficies previamente revestidas, madera, compuestos y algunos plásticos, contienen varios grupos funcionales que en condiciones apropiadas pueden producir enlaces químicos con el material adhesivo. Existen maneras de generar intencionadamente estas superficies interactivas, tales como el tratamiento de superficies de plásticos con técnicas como corona o tratamiento de llama.

Uno de los principales objetivos de esta tesis es lograr enlaces covalentes entre del SMC y el caucho EPDM que aseguren una unión química lo suficientemente fuerte, como para eliminar la necesidad de aplicación de productos intermedios (primer y/o adhesivos) para asegurar la unión entre ambos componentes en un material híbrido.

#### 2.3.2.6.1. Teoría ácido-base

Dentro de la teoría de la adhesión química, sea propuesto un tipo especial de interacción, la interacción ácido-base. Se basa en el concepto químico de un ácido de

Lewis y una base. La definición ácido/base se propuso separadamente por J. N. Bronsted y G. N. Lewis. La restauración de estas definiciones por Lewis en 1938 condujo a su popularidad y aceptación. Las definiciones de Lewis son "un ácido es una sustancia que puede aceptar un par de electrones de una base; Una base es una sustancia que puede donar un par de electrones". Según esta definición, cada catión es un ácido, así como también lo son compuestos químicos tales como  $\text{BF}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Por el contrario, aniones y compuestos como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ , y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$  son bases. De acuerdo con la teoría ácido-base, la adhesión resulta de la atracción polar de ácidos y bases de Lewis (es decir, elementos pobres en electrones y elementos ricos en electrones) en la interfase. Esta teoría se atribuye a las obras de Fowkes et al. [Fowkes, 1967; Fowkes, 1977; Fowkes, 1978; Fowkes, 1983], Gutmann [Gutmann, 1978], y Bolger y Michaels [Bolger, 1968].

### 2.3.3. Uniones mediante adhesivos

Lo más habitual es que la unión entre dos materiales se realice mediante adhesivos. Las uniones adhesivas se fundamentan en los dos tipos de fuerzas que se describen a continuación y se reflejan en la Figura 2.11.

- a) Fuerza de adhesión: es el conjunto de todas las fuerzas o mecanismos, que mantienen unido el adhesivo con un sustrato, y que se producen en una capa fina situada entre ellos, denominada capa límite.
- b) Fuerza de cohesión: es el conjunto todas las fuerzas o mecanismos que mantiene unido el propio adhesivo.

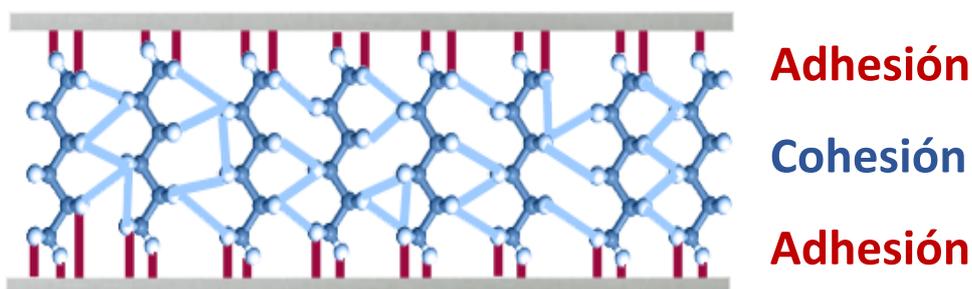


Figura 2.11. Fuerzas de adhesión y cohesión

Fuente: <http://medicinauq3.blogspot.com/2015/08/adhesion-y-cohesion.html>

Estas fuerzas que permiten mantener unido el adhesivo con el sustrato (adhesión) y el propio adhesivo consigo mismo (cohesión), corresponden a dos tipos de uniones:

- a) Las fuerzas intramoleculares (enlaces covalentes), que se dan entre átomos, y permiten la creación de moléculas y polímeros, y la creación de estructuras compactas y con alta reticulación (materiales termoestables) debido a la unión de diferentes cadenas poliméricas. Estas fuerzas determinan la resistencia química de las sustancias.
- b) Las fuerzas intermoleculares de atracción o repulsión entre moléculas distintas. Estas fuerzas son las que determinan las propiedades físicas de las sustancias

#### 2.3.4. Uniones mediante interacciones moleculares o enlaces químicos entre los materiales (sin adhesivo)

La principal ventaja de las uniones sin adhesivo es la posibilidad de desarrollar materiales híbridos en una sola etapa, lo que implica la optimización del proceso productivo en lo que a tiempo de producción y coste se refiere, y elimina la emisión de volátiles presentes en los disolventes de los adhesivos, generando un entorno laboral más seguro. Además, este tipo de uniones eliminan la posibilidad de fallo de la unión debido a las fuerzas de cohesión del propio adhesivo.

Las uniones mediante interacciones moleculares o enlaces químicos entre materiales se deben a la existencia de fuerzas intermoleculares entre los sustratos, tales como, interacciones por puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals o enlaces químicos (iónicos y covalentes), tal y como se ha comentado en el apartado 2.3.2 relativo a las teorías de la adhesión, más concretamente en la teoría de la adhesión química. Este tipo de uniones son las que se pretende que se produzcan entre el SMC y el caucho EPDM, en los materiales híbridos desarrollados en esta tesis.

Este tipo de uniones dependen de la reactividad del sustrato y de la compatibilidad de los grupos químicos de ambos materiales, y la resistencia de adhesión depende del número y tipo de uniones creadas. El fallo de este tipo de uniones conlleva el fallo de la adhesión entre los dos materiales.

Para poder conseguir enlaces químicos entre dos materiales es necesario lograr un contacto íntimo entre ambos. Sin embargo, puede que este contacto sea insuficiente para una buena adhesión debido a la presencia de defectos, grietas o burbujas de aire.

En esta tesis se estudia la unión química entre un sustrato de SMC y un caucho EPDM que se sobreinyecta sobre él. Una diferencia importante y relevante entre los sustratos

metálicos y los sustratos plásticos, reside en su energía superficial. Los polímeros tienen una energía mucho más baja que los metales y por ello tienden a crear uniones pobres si no son sometidos a un tratamiento previo.

Estos tratamientos previos de los sustratos poliméricos se pueden abordar de diversas maneras. Se puede realizar un proceso de limpieza superficial del polímero y una preparación posterior de la superficie del mismo con el fin de aumentar su capacidad de adhesión, incrementando su energía superficial, eliminando capas débiles que impiden un buen contacto entre sustratos o incrementando su rugosidad.

El nivel de energía superficial de los polímeros termoplásticos es muy bajo, ya que presentan una superficie inerte y no porosa, lo que da como resultado una pobre adherencia de las tintas de impresión, sustratos, recubrimientos y adhesivos. Los polímeros termoplásticos de menor tensión superficial son el polietileno (31 mN/m) y el polipropileno (29 mN/m). En cambio, las resinas termoestables tienen un nivel de energía superficial mayor que el de los termoplásticos, que puede llegar a alcanzar 43 mN/m en función del tipo de resina.

Como norma general, para lograr para que un polímero se pueda imprimir con tintas de base disolvente se necesita una tensión superficial mayor de 40 mN/m, y para lograr una buena adhesión se requiere que sea mayor de 42 mN/m [Taylor, 2009]. Por ello, este será el valor de referencia a la hora de seleccionar los SMC para su posterior adhesión con el caucho EPDM.

Una alternativa para mejorar la adhesión es la modificación física y/o química de la superficie del polímero. Entre los tratamientos químicos se incluyen el grabado húmedo, injerto, la oxidación por ácidos o la polimerización por plasma [Arefi-Khonsari, 2001]. En cuanto a los métodos físicos que modifican la superficie, destacan el tratamiento corona, haz de iones y electrones, haz de fotones (laser, ultravioleta, rayos X), tratamiento de plasma y oxidación mediante llama.

El método de modificación superficial más interesante en el ámbito de los polímeros, y que no es posible en el caso de los metales, es la aditivación en masa del polímero antes de su conformado. La aditivación de los polímeros en masa modifica las propiedades físicas y químicas del polímero, y se puede realizar bien por la incorporación de aditivos o bien mediante el mezclado del polímero con otros polímeros que dispongan de grupos

polares que puedan mejorar la capacidad del material para formar enlaces químicos e interacciones intermoleculares.

En esta tesis se desarrollan este tipo de uniones mediante la reformulación del SMC, eliminando los desmoldeantes internos que podrían perjudicar a la adhesión, e incorporando aditivos en masa durante la formulación del SMC para favorecer las uniones químicas, como por ejemplo resina fenólica en polvo.

## 2.4. MATERIALES COMPUESTOS O “COMPOSITES”

Un material compuesto o composite está formado por dos o más componentes, siendo las propiedades del material final superiores a las de los componentes por separado. En algunos sectores, como por ejemplo, en el transporte, son necesarios materiales, que posean un conjunto de propiedades difíciles de encontrar en materiales convencionales, ya que es necesario que sean a la vez ligeros, rígidos, resistentes al impacto y resistentes a la corrosión y al desgaste.

Los composites reforzados con fibra se componen de una matriz, habitualmente polimérica, y un refuerzo de fibra. Las funciones del refuerzo son absorber las tensiones e incrementar la rigidez y la resistencia del material compuesto, es decir, el refuerzo es el elemento resistente. La matriz es la encargada de transmitir las tensiones entre los elementos del refuerzo, es decir, actúa como ligante manteniendo el refuerzo en su posición fija y protegiéndolo del medio exterior o circundante.

Las matrices más utilizadas en los composites de altas prestaciones son las resinas termoestables (epoxi, poliéster, viniléster, fenólica, ...). Estas resinas son rígidas, insolubles e infusibles, debido a que en su procesado a productos terminados se producen una serie de reacciones químicas, llamadas de polimerización o reticulación.

Las principales fibras usadas como refuerzos son: fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de basaltos, fibras de aramida, etc., que pueden presentarse en diferentes formatos: rovings, mats, cintas o tejidos.

Habitualmente se incorporan otros tipos de productos a los composites, como son las cargas y los aditivos, que aportan características particulares o que simplemente se introducen con el objetivo de reducir el coste del material. La cantidad de aditivos y cargas añadidos varía dependiendo de las propiedades finales que se pretenda alcanzar. En general, se incorporan para mejorar la procesabilidad del material compuesto y las propiedades finales del producto acabado.

Los materiales compuestos suelen ser materiales no homogéneos en lo que se refiere a la distribución y orientación de las fibras de refuerzo dentro de la matriz, por lo que se trata de materiales anisótropos.

La naturaleza de las fibras de refuerzo utilizadas, su disposición y orientación en la matriz, así como la efectividad de la interfase fibra/matriz, determinan la resistencia de los materiales compuestos.

Los materiales compuestos reforzados con fibras se subclasifican por la longitud de la fibra. Los materiales de refuerzo presentan morfologías muy variadas. En la Figura 2.12 se presentan con orientaciones características de las fibras en el composite.

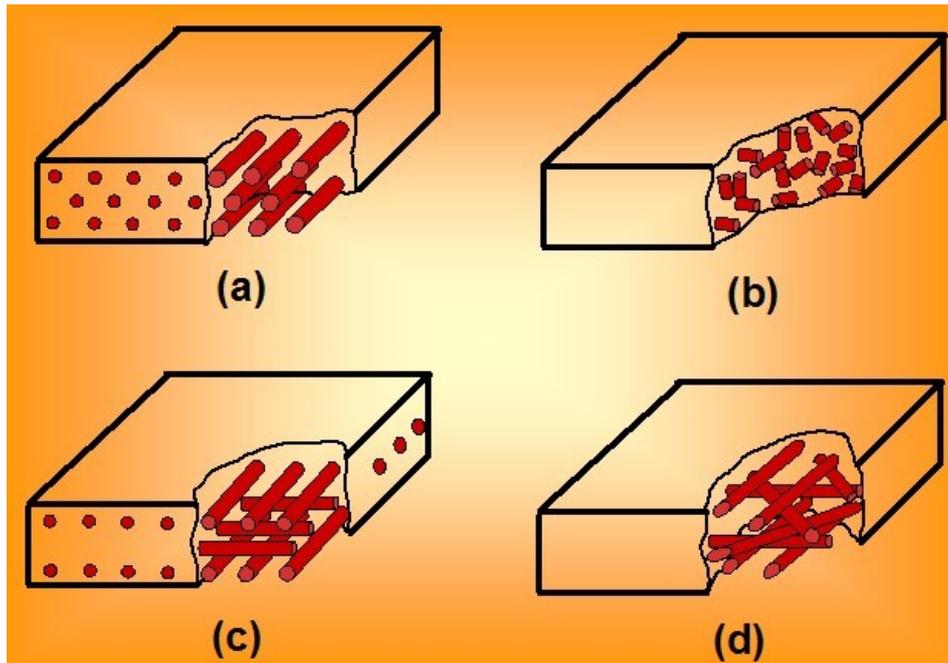


Figura 2.12. Morfologías de compuestos reforzados con fibras. a) Fibras continuas unidireccionales. b) Fibras discontinuas orientadas al azar. c) Fibras ortogonales o tejidos. d) Fibras en capas múltiples.

Fuente: [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/pfcm15\\_9\\_2.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/pfcm15_9_2.html)

Las fibras cortas suelen tener una orientación aleatoria (Figura 2.12 b)), mientras que con las fibras continuas se puede producir una orientación anisotrópica deliberada; las fibras largas pueden estar dispuestas como telas o tejidos (Figura 2.12 c)) o ser incorporadas en forma de fibras largas unidireccionales (Figura 2.12 a)), o se puede cambiar la orientación en las capas alternadas de fibras largas (Figura 2.12 d)).

Los materiales compuestos que se han preparado para el desarrollo de esta tesis son SMCs de fibra corta aleatoria.

### 2.4.1. Sheet moulding compound (SMC)

El SMC (Sheet Moulding Compound, compuesto de moldeo en lámina) está compuesto por una matriz de resina termoestable, generalmente de poliéster insaturado (UP) o de viniléster (VE), mezclada con cargas minerales y aditivos, y reforzada con fibras cortas, generalmente de vidrio.

Habitualmente se añaden diversos aditivos e la formulación del SMC (catalizadores, inhibidores, aditivos termoplásticos, agentes desmoldeantes, espesantes y pigmentos) para mejorar las características finales del SMC y su comportamiento durante el proceso de transformación.

Además, puede añadir otro tipo de aditivos menos habituales como desaireantes, humectantes, retardantes de llama, absorbedores de la radiación UV o incluso promotores de adhesión, como en esta tesis, que se plantea el uso de resina fenólica con ese fin.

#### 2.4.1.1. Composición del SMC

En este apartado se describen los distintos componentes del SMC.

##### 2.4.1.1.1. Resinas

Las resinas utilizadas en la fabricación del SMC están compuestas por un polímero insaturado, poliéster o viniléster normalmente, y un monómero vinílico.

##### a. Resinas de poliéster insaturado

Las resinas de poliéster insaturado se sintetizan por policondensación a partir de:

- Glicoles, moléculas que tienen en su estructura dos grupos hidroxilo (OH) (Propilen Glicol o Butilen Glicol)
- Ácidos o anhídridos saturados, moléculas que en su estructura tienen grupos carboxilo (COOH) (Ácido ortoftálico o isoftálico). La principal razón por la que se usan los ácidos ortoftálico e isoftálico en la síntesis de resinas de poliéster es impedir la cristalización del polímero que provoca que la resina no sea transparente. El anillo bencénico del ácido ortoftálico reduce drásticamente la

movilidad de las cadenas poliméricas impidiendo la cristalización de los poliésteres.

- Ácidos insaturados, moléculas que además de un grupo carboxilo tienen en su estructura insaturaciones (ácido maleico). Las insaturaciones son uniones dobles entre dos carbonos (C=C), y son las que van a reaccionar con el monómero vinílico, que se adiciona a la resina, para producir la solidificación por reticulación de la resina, proceso denominado curado.

En función de las diferentes materias primas utilizadas se obtienen distintos grados comerciales de resinas. Las más comunes son las resinas isoftálicas y las ortoftálicas.

### Resinas isoftálicas

Las resinas isoftálicas se obtienen a partir de anhídrido isoftálico, anhídrido maleico, propilen glicol y estireno. En la Figura 2.13 se presenta la estructura química de estas resinas.

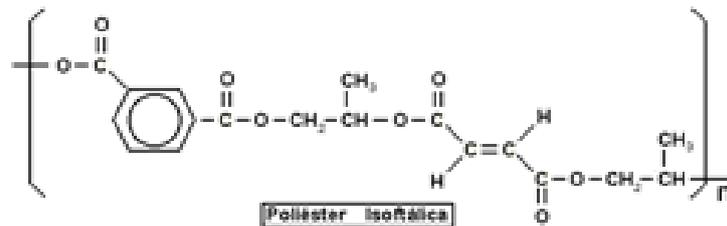


Figura 2.13. Estructura química de las resinas de poliéster isoftálicas

Fuente: <http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>

Las resinas isoftálicas son resinas de alta reactividad y resistentes a compuestos químicos y al calor. Sus características principales son:

1. Buena resistencia química
2. Baja absorción de agua
3. Alta temperatura a deflexión bajo carga (HDT)

Estas propiedades las hacen especialmente adecuadas para la fabricación de moldes y herramientas, ya que, estos no se verán alterados al curar las piezas en ellos, por tener estas resinas una alta temperatura de deflexión bajo carga.

Las resinas de poliéster, una vez curadas, no son fusibles y son insolubles. Sus propiedades concretas varían según la composición y la forma en que se haya producido la reticulación, pero son, en general, excelentes, presentan buenas propiedades mecánicas, buena resistencia a los agentes químicos, alta estabilidad dimensional, buena transparencia y elevado índice de refracción.

### Resinas ortoftálicas

Las resinas ortoftálicas se obtienen a partir de anhídrido ortoftálico, anhídrido maleico, propilen glicol y estireno. En la Figura 2.14 se presenta la estructura química de estas resinas.

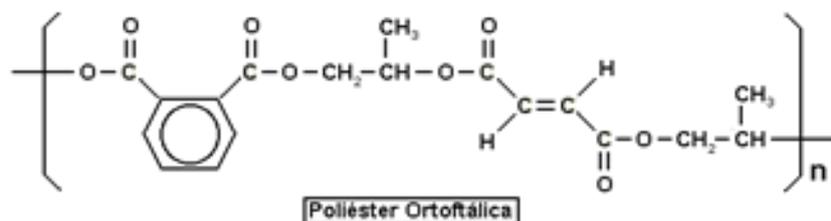


Figura 2.13. Estructura química de las resinas de poliéster ortoftálicas

Fuente: <http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm>

Las resinas ortoftálicas son resinas de uso general, son las más sencillas de formular y son las resinas de poliéster más económicas. Las resinas ortoftálicas se comercializaron antes que las isoftálicas.

La síntesis de los poliésteres se ve dificultada por el hecho de que la proximidad de los grupos ácidos en posición orto dificulta la reacción de esterificación, motivo por el cual, las resinas ortoftálicas se sintetizan con exceso molar de glicol. Lo habitual es que se comercialicen sin preacelerar y se trata de resinas que no son tixotrópicas. Son resinas que suelen ir disueltas en estireno, monómero vinílico a través del cual se produce la reticulación del polímero durante el moldeo. Las resinas ortoftálicas presentan las siguientes propiedades:

1. Poseen baja viscosidad y alto porcentaje de sólidos
2. Presentan una excelente resistencia mecánica
3. Tienen una alta resistencia hidrolítica
4. Presentan buena capacidad de impregnación de la fibra de vidrio

5. Presentan buena de capacidad de dispersión de todo tipo de cargas
6. Su curado es rápido lo que implica también la posibilidad de un rápido desmoldeo de pieza
7. Son resinas translúcidas
8. Tienen un adecuado tiempo de gel (tiempo en el proceso de curado en el que gelifica la resina y ya no se puede moldear)

En cuanto a la comparación de las resinas ortoftálicas con las isoftálicas cabe señalar los siguientes aspectos:

- Debido a la mayor proximidad de las instauraciones en sus moléculas y de los grupos éster, las resinas ortoftálicas son más rígidas que las isoftálicas.
- Debido al exceso de glicol usado en la síntesis de las resinas ortoftálicas, estas tienen un tiempo de gel más largo que las isoftálicas.
- Por presentar un mayor número de grupos terminales hidroxilo (-OH), que son altamente polares, las resinas ortoftálicas presentan mayor absorción de agua y menor resistencia a disolventes que las isoftálicas.
- Debido al exceso de glicol libre, que es soluble en agua, las resinas ortoftálicas tienen mayor tendencia a formar ampollas que las isoftálicas.
- Las resinas ortoftálicas poseen menor peso molecular, menor espaciamiento entre instauraciones y menor espaciamiento entre grupos éster que las isoftálicas, lo que implica que tienen menor resistencia al impacto que las isoftálicas.
- Las resinas ortoftálicas son menos viscosas que las isoftálica.

Las resinas de poliéster, una vez curadas, no son fusibles y son insolubles. Sus propiedades concretas varían según la composición y la forma en que se haya producido la reticulación, pero son, en general, excelentes, presentan buenas propiedades mecánicas, buena resistencia a los agentes químicos, alta estabilidad dimensional, buena transparencia y elevado índice de refracción.

Las resinas de poliéster utilizadas en las formulaciones desarrolladas en esta tesis han sido las ortoftálicas, por ser las de uso más general y las más económicas.

### b. Resinas de viniléster

Las resinas de viniléster se llaman así porque tienen en los extremos de sus moléculas grupos vinílicos (-C=CH<sub>2</sub>). Mientras que los poliésteres se sintetizan a partir de diácidos y glicoles, las resinas viniléster se obtienen por la modificación de resinas epoxi con ácidos vinílicos. Se suelen sintetizar a partir de las resinas epoxi derivadas de los bisfenoles A o F. Los ácidos insaturados que se utilizan para modificar la base epoxídica y conferir reactividad a las resinas, son el acrílico y el metacrílico, siendo este último el preferido debido a que el grupo metilo protege el grupo éster frente a la acción del agua y otros disolventes polares.

En general se trata de resinas con características derivadas de las resinas epoxi, pero con la procesabilidad de las resinas de poliéster. Son resinas con buenas prestaciones mecánicas, buena resistencia química y a la corrosión, y gran estabilidad térmica gracias al bisfenol.

En la Figura 2.15 se presenta la estructura química de una resina de viniléster. En las resinas de viniléster todos los dobles enlaces reactivos, procedentes del ácido metacrílico, están dispuestos sistemáticamente, tal y como se aprecia en la Figura 2.15, por ello la estructura molecular resultante es muy regular.

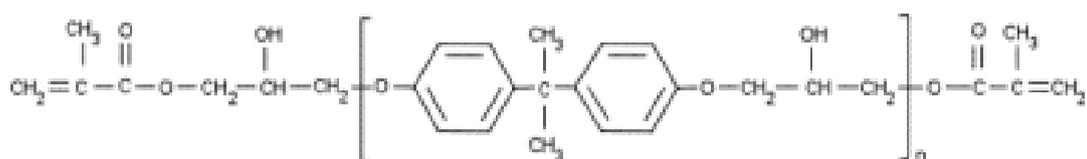


Figura 2.15. Estructura química de una resina de viniléster

Fuente: <http://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/162/PFayo-TG-IM-2010.PDF?sequence=1&isAllowed=y>

### c. Monómeros vinílicos

Los monómeros vinílicos se utilizan como agentes reticulantes tanto en las resinas de poliéster y como en las de viniléster. Tal y cómo se ha explicado anteriormente, una resina de poliéster insaturado se sintetiza por la policondensación de un glicol con un ácido saturado y con un ácido dicarboxílico insaturado; este último posteriormente se

polimeriza con un monómero vinílico, provocando la reticulación de las macromoléculas lineales a través de los dobles enlaces del diácido insaturado. Durante el proceso reactivo, por efecto del entrecruzamiento se forma un retículo tridimensional que es el que contiene la alta resistencia química y térmica, característica de los polímeros termoestables.

El monómero vinílico más habitual en las resinas de poliéster y de viniléster es el estireno, aunque existen otras opciones como el acrilato de butilo, que dan lugar a resinas con mayor elasticidad, flexibilidad y resistencia al impacto. La cantidad de monómero vinílico presente en las resinas varía entre 30 % y 60%. En las formulaciones preparadas en esta tesis se ha utilizado como monómero vinílico el estireno.

La estructura química del estireno se presenta en la Figura 2.16, se trata de un hidrocarburo aromático de fórmula empírica  $C_8H_8$ , compuesta por un anillo de benceno con un sustituyente etileno.

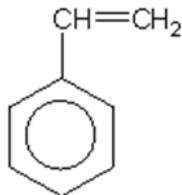


Figura 2.16. Estructura química del estireno

Fuente: <http://ri.ibero.mx/handle/ibero/545?locale-attribute=en>

### 2.4.1.1.2. Aditivos y Cargas

Además de la resina y el monómero vinílico se incorporan habitualmente otros ingredientes que se describen a continuación.

- El catalizador sirve para iniciar la reacción química de reticulación o entrecruzamiento de la resina y del monómero vinílico, de manera que se pase de una mezcla líquida a un sólido. El SMC generalmente se moldea a una temperatura comprendida entre los 132 y los 165 °C. Al elevarse la temperatura se produce la descomposición del catalizador en radicales libres, que abren los dobles enlaces del monómero vinílico y de la resina reaccionando entre sí y formando la estructura entrecruzada, que da el carácter termoestable al material. Los catalizadores más habituales son de tipo peróxido, y la selección

del producto concreto es función de la temperatura de procesado que se vaya a utilizar. Los catalizadores se agregan en pequeñas proporciones (0,3 – 1,5 pph (partes por 100 partes de resina))

- Las cargas inertes son materiales pulverulentos de bajo precio que reducen el coste final del producto, reducen la contracción de las piezas moldeadas, favorecen una distribución homogénea de la fibra durante el moldeo dando lugar a una resistencia mecánica uniforme en la pieza, y mejoran el aspecto final de las partes moldeadas. Las cargas utilizadas habitualmente son carbonato cálcico, alúmina y caolín. El carbonato cálcico es uno de los más utilizados debido a su bajo coste, su disponibilidad y la posibilidad de añadirlo en cantidades importantes a la resina, manteniendo la procesabilidad de la pasta. Si la pieza tiene requerimientos de resistencia al fuego se suele utilizar alúmina hidratada en combinación con el carbonato cálcico. El caolín se utiliza también en combinación con el carbonato cálcico para controlar la viscosidad de la pasta, promover el flujo y mejorar la resistencia al agrietamiento de las piezas. Se agregan en grandes proporciones (100-200 pph).
- Los agentes espesantes sirven para aumentar la viscosidad de la resina para que pase de líquido a un semisólido manejable y moldeable, proceso que recibe el nombre de maduración, incluyen óxidos o hidróxidos de magnesio y calcio. Habitualmente el porcentaje de agente espesante que se incluye en una formulación de SMC oscila entre 1 y 3 pph. Es el último ingrediente que se añade a la mezcla ya que una vez adicionado inicia el espesamiento químico del material de manera inmediata. El proceso de espesamiento o maduración debe cumplir los siguientes requisitos:
  - Ser lo suficientemente lento como para permitir el mojado y la impregnación de la fibra
  - No ser demasiado lento para que el material se pueda moldear en poco tiempo, evitando de esta manera los inconvenientes de un tiempo de almacenaje largo.
  - Proporcionar la viscosidad adecuada a la temperatura de moldeo para permitir el llenado del molde en las condiciones de presión y temperatura programadas, y para permitir el flujo homogéneo de las fibras y la resina en el molde.
  - Permitir que el material tenga una vida útil suficiente para adaptarse a las necesidades de producción.

- Los desmoldeantes forman una interfase entre el SMC y el molde durante su moldeo, proporcionando una barrera que impide el pegado de la pieza al molde. Los desmoldeantes más comunes son el estearato de zinc, el estearato de calcio y el ácido esteárico. Se seleccionan en función de la temperatura de transformación del material. Se deben de utilizar en la menor proporción posible, menos de 2 pph, para no interferir en la resistencia mecánica del material, y no afectar al pintado o a la capacidad de adhesión posterior de la pieza a otros materiales.
- Los pigmentos, se utilizan para dar color, se pueden suministrar tanto en polvo como en pasta. La ventaja de las pastas es su fácil dispersión y la posibilidad de utilizar porcentajes menores en la formulación del SMC. La concentración del pigmento en la formulación de resina oscila entre un 1 y 5 pph. Los pigmentos influyen en el tiempo de curado y en la estabilidad del SMC, pudiendo provocar que sea necesario aumentar o disminuir la cantidad de catalizador en la formulación, por lo que es conveniente realizar una preevaluación de la reactividad del sistema con el pigmento adicionado.
- Los aditivos termoplásticos se incluyen en la formulación para disminuir la contracción que se produce al moldear las piezas, debido a que al polimerizar se produce un aumento de densidad. Es posible llegar a contracción cero añadiendo porcentajes del orden del 40% en peso de aditivo anticontracción respecto a la resina. Existen diferentes naturalezas de aditivos compatibles con las resinas de poliéster, como, por ejemplo, copolímeros de estireno, polivinil acetato, PVC, copolímeros de PVC, poliéster termoplástico, polvo de PE, etc.
- Los retardantes de llama se utilizan para mejorar el comportamiento frente al fuego del SMC. Lo más habitual es utilizar alúmina hidratada, aunque en productos más exigentes es necesario recurrir a aditivos retardantes de llama específicos. Estos aditivos se utilizan juntamente con la alúmina y con resinas halogenadas para conseguir el máximo efecto. Ejemplos de este tipo de aditivos son: trióxidos de antimonio, boratos de zinc, fosfatos, etc, Se introducen en la formulación una cantidad entre el 3 y 5 pph.
- Los absorbedores UV se utilizan en ocasiones para retardar la degradación por radiación ultravioleta del material. La proporción suele ser 0,1 a 0,25 pph aproximadamente. Ejemplos de este tipo de aditivos son benzotriazol o benzofenona.
- Los promotores de adherencia. Este tipo de aditivo no es frecuente en las formulaciones de SMC. Su finalidad es favorecer la capacidad de adhesión del

SMC cuando se quieren fabricar piezas híbridas, como es el caso en la presente tesis, en la que se ha estudiado la resina fenólica en polvo como promotor de la adhesión. La elección de este tipo de resinas radica en que, por un lado, tienen excelentes propiedades de adherencia, por otro lado, su resistencia térmica es elevada y, por último, tienen la posibilidad de poder ser añadidas como polvo precatalizado en la pasta de SMC, favoreciendo su homogeneidad y dispersión dentro de la formulación.

La obtención de la resina fenólica se lleva a cabo mediante la polimerización entre el fenol y el formaldehído. Al reaccionar ambos monómeros se desprenden moléculas de agua, cuyos átomos de hidrógeno provienen de los anillos de benceno y el de oxígeno de una molécula de formaldehído. Así se forman puentes  $-CH_2-$  entre dos moléculas de fenol y lo hacen en las posiciones 2 y 4 de la molécula de fenol (orto y para respecto al  $-OH$ ), dando lugar a una estructura tridimensional reticulada.

En la Figura 2.17 se presenta la estructura química de estas resinas. Se puede observar que tienen grupos OH terminales, que son grupos polares que pueden dar lugar a enlaces por puentes de hidrógeno. Estos grupos polares pueden aumentar la polaridad del SMC de resina de poliéster y con ello aumentar su capacidad de adherencia.

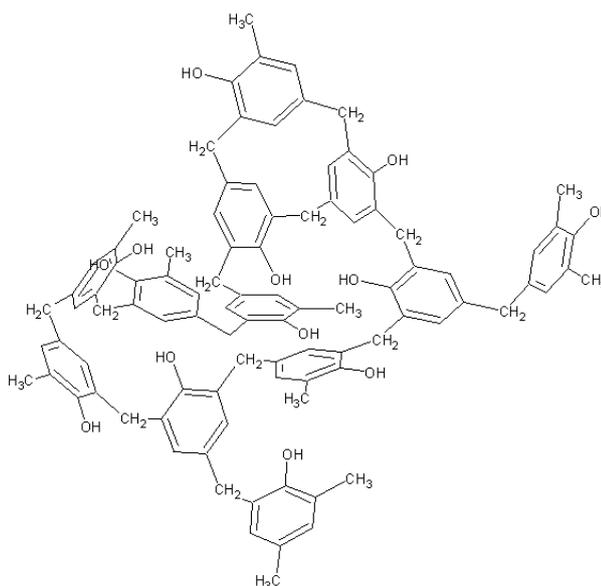


Figura 2.17. Estructura química de la resina fenol-formaldehído

Fuente: [https://es.wikipedia.org/wiki/Resina\\_fenol-formaldeh%C3%ADdo#/media/Archivo:Bakelit\\_Struktur.png](https://es.wikipedia.org/wiki/Resina_fenol-formaldeh%C3%ADdo#/media/Archivo:Bakelit_Struktur.png)

2.4.1.2. *Fabricación y transformación del SMC*

El SMC es un preimpregnado fibra-resina, en forma de lámina, que se obtiene combinando en continuo una formulación de resina termoestable con fibra cortada “in situ”. La lámina, que se desplaza envuelta en films mediante unas cintas transportadora, se compacta mediante rodillos de presión. Una vez formada la lámina se le da forma de rollo para su almacenamiento.

Como ya se ha mencionado, la formulación o pasta de SMC además de la resina termoestable lleva incluido distintos ingredientes tales como: catalizadores, cargas, espesantes, etc.. Esta formulación es la que se vierte en los films de la máquina de SMC. Las fibras se depositan de forma bastante aleatoria sobre la resina, aunque pueden estar ligeramente orientadas en la dirección de la cinta transportadora. La cantidad de fibra se controla en función de la velocidad de la cinta transportadora.

En la Figura 2.18 se presenta un esquema del proceso de fabricación continua del preimpregnado o prepreg de SMC y en la Figura 2.19 una fotografía de una máquina real de fabricación de SMC.

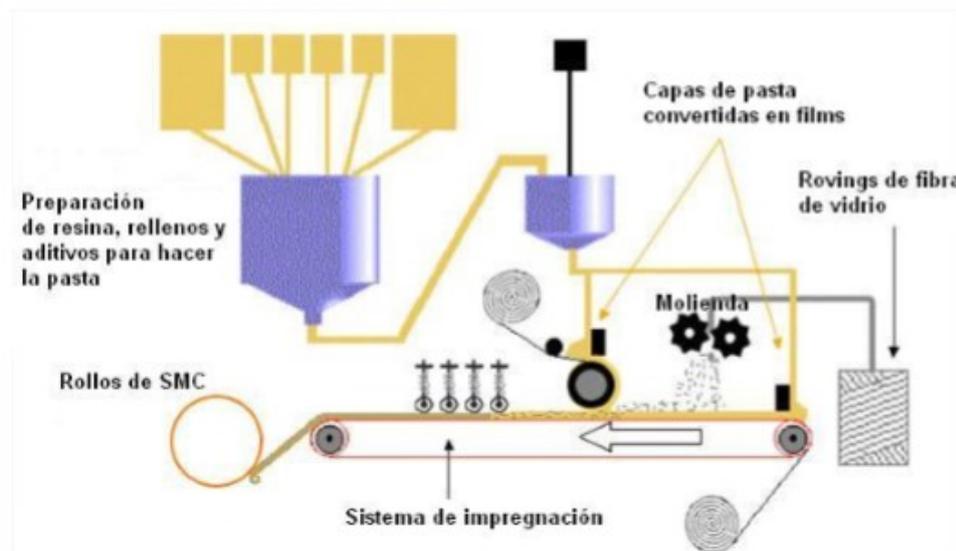


Figura 2.18. Esquema del proceso de fabricación del SMC

Fuente: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/smc.html>

El prepreg de SMC que sale de la máquina debe madurar hasta alcanzar las características de viscosidad óptimas para su moldeo. La pasta de resina cambia, desde un estado líquido en el momento de su fabricación, hasta un estado semisólido que es

el óptimo para su moldeo. Este cambio en la viscosidad se consigue gracias al agente espesante que se adiciona a la resina. El periodo requerido de maduración es habitualmente de al menos entre 2 y 4 días en condiciones ambientales, dependiendo de cada formulación concreta y de las condiciones de almacenamiento.

Ahora bien, durante el almacenamiento, el material continúa madurando, si bien a menor velocidad que la inicial, por lo que existe un periodo de utilización óptimo, entre 1 y 6 meses, que depende principalmente de la formulación específica y de la temperatura de almacenamiento. Se recomienda almacenar el SMC a una temperatura entre 5°C y 25°C, ya que temperaturas superiores pueden reducir de manera significativa el tiempo de utilidad del SMC.

El SMC se moldea principalmente en procesos de compresión en caliente, y se utiliza, fundamentalmente, para la producción de piezas grandes y relativamente planas.



*Figura 2.19. Máquina para la fabricación de SMC*

Fuente: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/smc.html>

Para la fabricación de piezas se corta el SMC en trozos de un tamaño adecuado, se retira el film que lo recubre y se colocan en el interior de un molde caliente (130-170°C). Este molde suele ser de acero forjado y tiene aplicado un tratamiento superficial para reducir el desgaste. El molde cargado se cierra y el SMC se comprime (la presión normalmente oscila entre 50 y 100 bares) durante el tiempo necesario para que se produzca el curado (30 y 150 segundos), dependiendo de la formulación y del espesor del material. Después del curado, el molde se abre y se desmoldea la pieza.

2.4.1.3. Propiedades y aplicaciones del SMC

Las principales características del SMC son:

- Buena resistencia mecánica del material procesado.
- Excelente acabado superficial de los componentes por ambas caras.
- Buena estabilidad dimensional de los componentes.
- Posibilidad de obtener geometrías complejas debido a su capacidad de fluir durante el procesado.
- Bajas emisiones debido a que se procesa en molde cerrado.
- Alta capacidad de automatización del proceso productivo.

En la Tabla 2.3. se resumen como ejemplo las principales propiedades de dos SMC de poliéster comerciales de alta resistencia mecánica.

Tabla 2.3. Propiedades de dos SMC de poliéster comerciales de alta resistencia

Propiedad	Norma	Unidades	Material	
			Menzolit SMC 1100	Verkid® SMC
% FV	IT.CA-12	%	45	25-50
Resistencia Flexión	ISO 14125	MPa	280	150-250
Módulo Flexión	ISO 14125	MPa	13.000	9000-14000
Resistencia Tracción	ISO 527-4	MPa	150	60-120
Módulo Tracción	ISO 527-4	MPa	13.000	-
Resistencia a impacto	ISO 179	KJ/M <sup>2</sup>	120	60-120
Densidad	ISO 1183-1	g/cc	1.8	0,7-1,9
Absorción de agua	EN ISO 62	%	<3	<3
HDT (temperatura de deflexión bajo carga)	ISO 75-2-A	°C	>200	≥280

Fuente: creación propia

Dado que el proceso de fabricación de componentes de SMC es relativamente sencillo, barato y rápido, se pueden obtener componentes de producción en masa con excelentes propiedades mecánicas y físicas. Por ello, aunque inicialmente su uso estaba extendido fundamentalmente en la industria aeronáutica y aeroespacial, en la

actualidad se utiliza en diferentes sectores industriales: automoción, construcción, transporte, electrónica, equipamientos de precisión sanitarios y médicos y aplicaciones domésticas y deportivas.

## 2.5. CAUCHO

Los cauchos son materiales poliméricos que se caracterizan por:

- Presentar deformación hasta grandes elongaciones
- Poseer alta resistencia a tracción cuando están estirados
- Tener la capacidad de recuperación total de la forma al retirar el esfuerzo

Para conseguir ese comportamiento elástico el polímero debe:

- Ser amorfo
- Temperatura de uso mayor que temperatura de transición vítrea ( $T_{uso} > T_g$ )
- Tener algunos enlaces químicos o atracciones entre las moléculas

La fabricación de los cauchos se hace normalmente en 2 etapas: en la 1ª se mezcla el caucho con todos los aditivos y componentes que formen parte del producto final. En la 2ª se realiza la vulcanización del caucho, proceso en el que se forman los enlaces químicos transversales entre las cadenas, endureciéndose el polímero y adquiriendo la elasticidad permanente característica de estos materiales. Este proceso hay que realizarlo con el caucho con su forma final de uso, ya que una vez creado en entrecruzamiento entre cadenas el caucho deja de ser fusible y soluble, y por tanto no se puede volver a moldear.

Hay que mencionar que también existen elastómeros termoplásticos, que pueden fundir y solubilizarse, y que una vez enfriados o solidificados recuperan sus características de elasticidad. Estos elastómeros no requieren la etapa de vulcanización, son copolímeros de bloque en los que núcleos de bloques de uno de los monómeros son cristalinos o vítreos y hacen el efecto de unión transversal entre las cadenas.

### 2.5.1. Componentes del caucho

Las formulaciones de caucho pueden contener entre 20 y 30 componentes. La variedad de propiedades que se pueden conseguir al combinarlos es uno de los rasgos notables de la tecnología del caucho. El ingrediente mayoritario es la base elastomérica, seguida de agentes reforzantes, coadyudantes de proceso, antidegradantes y agentes de vulcanización, en menor proporción.

#### *2.5.1.1. Base Elastomérica*

Los cauchos se caracterizan por su comportamiento elástico, es decir, capacidad para recuperar su forma original después de liberar la fuerza aplicada. La base elastomérica puede estar compuesta por: caucho natural, sintético, mezclas de caucho natural y sintético, mezclas de cauchos sintéticos, caucho reciclado y/o cauchos termoplásticos.

Los elastómeros suelen ser normalmente materiales elásticos permanentes, no fusibles y no solubles, si bien también hay cauchos termoplásticos. El tipo de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas es la diferencia principal entre los elastómeros permanentes y los elastómeros termoplásticos, ya que es un factor estructural crítico que contribuye a que el material adquiera propiedades elásticas. El entrecruzamiento en los cauchos permanentes está formado por enlaces químicos primarios creados durante el proceso de vulcanización. Por el contrario, el entrecruzamiento en los elastómeros termoplásticos es muy débil, está formado por los enlaces secundarios como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, etc. Son materiales de más de una fase y el entrecruzamiento mediante enlaces secundarios ocurre solamente en una de las fases del material de manera que estas fuerzas secundarias se anulan al calentarlos y la masa fundida resultante puede ser procesada como un termoplástico

#### *2.5.1.2. Agentes Reforzantes*

Se incorporan al caucho para modificar sus propiedades fundamentalmente las mecánicas y la resistencia al envejecimiento. Pueden actuar como relleno reforzante, semirreforzante y no reforzante. También pueden modificar las propiedades eléctricas y ópticas, y así mismo pueden economizar y facilitar el procesado. Aunque el propósito original de estos componentes era bajar costos, actualmente su finalidad es la modificación de las propiedades.

A la hora de seleccionar los rellenos, que pueden ser de diferentes naturalezas (orgánicos e inorgánicos, fibrosos, sílices, cargas negras y blancas) se debe tener en cuenta el tamaño de partícula, el área superficial, la estructura y la actividad superficial.

El negro de humo es el agente reforzante más utilizado en la industria del caucho, debido a que aumenta la resistencia a la abrasión y a la tracción y al envejecimiento por radiación ultravioleta. Además, actúa como pigmento dando el color negro

característico de muchos productos de caucho. Se adicionan en cantidades comprendidas entre 5 y 50 phr (parts per hundred).

### *2.5.1.3. Coadyuvantes de Proceso*

Estos aditivos tienen como finalidad reducir el tiempo y la energía necesaria para el mezclado de los componentes, ya que mejoran su dispersión, y proporcionan elasticidad y mejor procesabilidad al material. Se incorporan en concentraciones de 5 phr (parts per hundred), y no interfieren en la vulcanización. Existen multitud de compuestos que actúan como coadyuvantes de proceso.

Para seleccionar los coadyuvantes de proceso se deben tener en cuenta factores como su compatibilidad, costo, eficiencia, manchado y las propiedades a bajas temperaturas. Pueden actuar como ablandadores, agentes de adhesión, lubricantes, plastificantes, peptizantes, ayudas de dispersión, suavizantes, aceites y resinas.

Por ejemplo, durante el mezclado de cauchos como el SBR y el EPDM se incorporan aceites de petróleo, que además de actuar como lubricantes disminuyen el costo de la pieza. Este tipo de aceites se añaden en pequeñas cantidades junto con el relleno, para lograr un ablandamiento durante la vulcanización. También se utilizan coadyuvantes que proporcionan pegajosidad durante el procesado y polimerizan durante el curado, contribuyendo a una alta rigidez del caucho y a la aceleración del curado y participando en la reacción de entrecruzamiento; ejemplo de ello, son los plastificantes tipo éster derivados de ciertos ácidos orgánicos y alcoholes, que se usan en el sistema de vulcanización con peróxido.

### *2.5.1.4. Antidegradantes*

La función de los antidegradantes es prevenir que las propiedades del caucho se deterioren durante su vida útil debido a degradación por oxidación, degradación UV o ataque por ozono.

Los antioxidantes se utilizan para prevenir la degradación del material por efecto del oxígeno del ambiente. La mayoría de los cauchos son susceptibles de oxidarse, siendo los que contienen dobles enlaces (insaturados) más sensibles a la oxidación que los saturados. Muy diversos factores influyen en la velocidad de oxidación como son el calor, la luz ultravioleta, la humedad y los iones metálicos pro-oxidantes (como el cobre, aluminio, manganeso, cobalto).

Los antioxidantes se dividen en primarios, que atrapan los radicales libres antes de que estos reaccionen con el caucho, y secundarios, que se usan para evitar la formación de hidroperóxidos que se descomponen fácilmente en radicales libres. Ejemplos de antioxidantes primarios son las aminas secundarias y los fenoles sustituidos con hidrógenos muy reactivos. Los fosfitos del tipo alquil y alquilaril, son antioxidantes secundarios, y protegen al caucho durante su almacenamiento y durante su procesado, aunque se descomponen durante la vulcanización.

Los antiozonantes evitan la degradación en la superficie del caucho al exponerse al ozono presente en la atmósfera, formando una barrera en la superficie de la pieza. Por ejemplo, las ceras son capaces de formar una capa barrera superficial. Existen básicamente dos tipos de ceras: la cera parafínica y la microcristalina, que es menos visible en la superficie del caucho. Lo habitual es mezclar los dos tipos de cera para lograr, en un amplio rango de temperaturas, la máxima protección.

El negro de humo, además de actuar como reforzante, mejorando la resistencia a la abrasión y a la tracción, también actúa como bloqueante de los rayos UV evitando que el caucho se degrade.

#### *2.5.1.5. Agentes de vulcanización*

Se usan para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas para obtener el material vulcanizado con propiedades elásticas permanentes. Este fenómeno se conoce como vulcanización, curado, entrecruzamiento o reticulación.

La vulcanización del caucho se puede llevar a cabo por diferentes mecanismos, siendo los más habituales: la vulcanización con azufre y el curado con peróxidos.

##### *i. Sistema de Vulcanización con Azufre*

El azufre es el agente de vulcanización más ampliamente usado para vulcanizar cauchos que tienen dobles enlaces en su cadena, como son el caucho natural, estireno-butadieno (SBR), polibutadieno, nitrilo, policloropreno y polisopreno. Se trata de un agente de bajo costo y baja toxicidad, y que es compatible con otros aditivos.

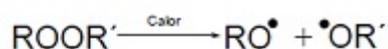
ii. Sistema de vulcanización sin azufre

Los cauchos que no contienen dobles enlaces en su estructura molecular, necesitan un agente entrecruzante capaz de reaccionar con enlaces C-C simples, y crear las uniones transversales entre cadenas, por lo que no pueden ser vulcanizados con azufre.

Los más utilizados son peróxidos que se utilizan tanto con cauchos insaturados como saturados. Presentan la ventaja de que proporcionan mayor estabilidad térmica a caucho que los vulcanizados con azufre, ya que el enlace C-C es más estable que los enlaces de S.

La reticulación se inicia por la descomposición térmica homolítica del peróxido. A continuación, los radicales activos formados capturan un átomo de hidrógeno de las cadenas del caucho para formar macro-radicales. Finalmente, la reticulación resulta de la combinación de dos macro-radicales o de la adición de un macro-radical a un resto insaturado de otra cadena primaria de elastómero, tal y como se puede apreciar en la Figura 2.20.

Rotura homolítica del peróxido



Abstracción de un hidrógeno del polímero



Formación del entrecruzamiento

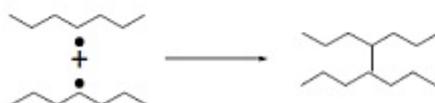


Figura 2.20. Reacción básica de entrecruzamiento del caucho con peróxido

Fuente: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/01/vulcanizacion.html>

No se recomienda el uso de peróxidos en presencia de oxígeno, ya que el radical de transferencia de la cadena del caucho se oxida, formándose hidroperóxidos que pueden

iniciar la degradación del material, como ocurre en el caso de la vulcanización continua en aire caliente.

Los cauchos vulcanizados con peróxidos presentan mejores propiedades en el envejecimiento térmico y mejor flexibilidad a bajas temperaturas, que los cauchos vulcanizados con azufre.

Como se ha mencionado anteriormente en esta tesis se ha utilizado caucho EPDM que es un caucho que se vulcaniza con peróxidos.

#### 2.5.1.6. *Coagentes de curado*

Estos coagentes se usaron originalmente para aumentar la densidad de reticulación de los sistemas curados con peróxido, aumentando la eficacia de las reacciones radicalarias productivas. La tecnología ha progresado, de tal manera que hoy en día las mejoras en la reticulación se dan por sentado, y la selección de coagentes está impulsada por el deseo de mejorar otras propiedades del caucho, como, la resistencia al desgarramiento, una adhesión mejorada a sustratos polares y propiedades de fatiga dinámica comparables a las de los cauchos reticulados con azufre, manteniendo, con respecto a estos, mejores propiedades de envejecimiento por calor.

Existen básicamente dos tipos de coagentes de curado:

- Coagentes de curado tipo I: estos coagentes son compuestos polares, multifuncionales de bajo peso molecular, que forman radicales muy reactivos a través de reacciones de adición. Estos compuestos pueden ser homopolimerizados o injertados en cadenas poliméricas. Algunos ejemplos son: ésteres de acrilato y metacrilato multifuncionales y dimaleimidias.
- Coagentes de curado tipo II: estos coagentes forman radicales menos reactivos principalmente por la extracción de hidrógeno y contribuyen solo al curado. Algunos ejemplos son: cianuratos, isocianuratos y ftalatos que contienen alilo, homopolímeros de dienos, y copolímeros de dieno y aromáticos de vinilo.

#### 2.5.2. *Preparación, moldeo y vulcanización del caucho*

La fabricación de piezas de caucho requiere de una primera etapa consistente en preparar la formulación del caucho con todos sus ingredientes, adecuada a las especificaciones de la futura pieza. Este proceso se realiza por mezcla y amasado de la

base elastomérica con todos los ingredientes, que previamente se han sometido a un proceso de molienda mecánica llamado masticación, para que se mezclen más fácil y homogéneamente con el elastómero.

En los primeros años de la industria, el proceso de mezclado de los diferentes ingredientes del caucho se hacía en un molino abierto de rodillos; después segunda década del siglo XX se el mezclado se comenzó a llevar a cabo en un mezclador interno con un diseño desarrollado por Banbury. Los mezcladores internos tipo Banbury consisten en dos cámaras cilíndricas en las que el material es deformado por rotación de unas cuchillas o rotores, que describen recorridos concéntricos con la carcasa. La capacidad de mezclado depende: de la cizalla sobre el material que hay entre la carcasa, la cuchilla que gira y la mezcla, y del plegamiento con el material procedente de la otra cámara.

Una vez preparada la formulación se realiza la fabricación piezas. Las técnicas de moldeo más habituales en la industria del caucho son las que se describen a continuación:

### *2.5.2.1. Moldeo por inyección.*

En el moldeo por inyección el caucho es arrastrado por un husillo hasta un depósito calefactado y a continuación se inyecta dentro del molde cerrado, que se encuentra a una temperatura inferior a la del caucho inyectado. Pasados unos segundos o minutos la pieza terminada se retira. La presión de la inyección es alta y depende del tipo de caucho que se está procesando. Se trata de un proceso rápido, indicado para series grades de un mismo producto.

### *2.5.2.2. Moldeo por compresión.*

La mayoría de los productos de caucho se vulcanizan en prensas bajo presión y a temperatura elevada, mediante presión de vapor interno o externo para el calentamiento.

El moldeo por compresión es una técnica en la que el caucho, en forma de trozos de caucho preformado, se introduce en el interior de un molde calefactado a alta temperatura (entre 140 °C y 160 °C), y es sometido a una presión elevada. Tanto la temperatura como la presión se mantienen hasta que el caucho vulcaniza y se puede retirar la pieza terminada.

### 2.5.2.3. Moldeo por transferencia.

El moldeo por transferencia es un proceso similar al moldeo por compresión, con la diferencia de que la materia prima se precalienta antes de ser transferida hidráulicamente al molde, mediante una pieza móvil del propio molde. Este sistema se usa generalmente cuando la mezcla es muy viscosa y la pieza es compleja.

En esta tesis, para el desarrollo de los componentes híbridos, se ha moldeado previamente el SMC en prensa y a continuación se ha sobreinyectado el caucho mediante transferencia en prensa.

### 2.5.2.4. Moldeo por extrusión.

En el proceso de extrusión del caucho el material es forzado bajo presión de forma continua a través de un troquel o matriz que le da la forma. La vulcanización tiene lugar por calentamiento al final o después de la extrusión, obteniendo así perfiles continuos o piezas del material elástico permanente.

Se distinguen dos tipos de procesos dependiendo de cómo se realice la vulcanización. La extrusión con vulcanización continua, en la que el caucho recorre un túnel de curado o vulcanizado donde se eleva la temperatura para que se produzca la reacción de vulcanización. La extrusión con vulcanización fuera de línea, en la que la pieza de caucho tras la extrusión se somete a calentamiento con el fin de alcanzar la temperatura adecuada para la reacción de vulcanización.

### 2.5.3. Tipos de cauchos

Existen diferentes tipos de caucho entre los que cabe citar:

- Caucho natural (NR): El caucho natural se obtiene del látex, que es una sustancia lechosa que se extrae de plantas tropicales, como por ejemplo, el árbol hevea brasiliensis, originario del Amazonas. La estructura química del caucho natural es cis-1,4-poliisopropeno.
- Caucho sintético: Los cauchos sintéticos son polímeros que se elaboran artificialmente, a partir de hidrocarburos insaturados, mediante reacciones químicas de condensación o polimerización. Existen numerosos tipos de cauchos sintéticos, que en función de sus propiedades tienen diferentes aplicaciones. Los cauchos sintéticos más utilizados se relacionan a continuación:

- Caucho de butadieno-estireno (SBR)
- Caucho de polibutadieno (BR)
- Caucho de poliisopropeno sintético (IR)
- Caucho etileno-polipropileno (EPM-EPDM): se dedicará el apartado 2.5.4. al caucho EPDM por ser el caucho utilizado en esta tesis.
- Caucho isobutileno-isopropeno (IIR)
- Caucho nitrilo (NBR)
- Caucho cloropreno (CR)
- Caucho fluorado (CFM – FKM)
- Caucho de silicona (Q)
- Cauchos termoplásticos

#### 2.5.4. Caucho EPDM

El caucho de etileno propileno dieno o EPDM (Etileno Propileno Dieno tipo M ASTM) es un elastómero, cuya estructura química se presenta en la Figura 2.21. Este material contiene entre un 45% y un 75% de etileno; cuanto mayor es este porcentaje, más resistente es el caucho.

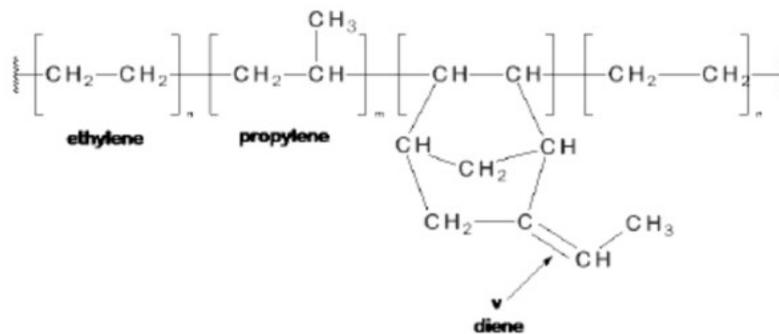


Figura 2.21. Estructura química del caucho EPDM

Fuente: <https://www.flatroofexperts.co.uk/what-is-epdm-rubber-roofing/>

Cuando el caucho EPDM está sin reticular, tiene una alta resistencia a la rotura. El contenido en peso de dieno de los productos comerciales oscila entre 2 y 12 %, lo que se implica una proporción de entre 3 y 16 enlaces dobles por cada 1000 átomos de carbono. La velocidad de reticulación y la resistencia mecánica aumenta con el contenido de dieno, mientras que la deformación permanente y la resistencia al ozono, a la intemperie y al envejecimiento disminuyen.

La temperatura de trabajo del caucho EPDM oscila entre los -40 y los 140 °C. Se trata de un material que presenta buena resistencia a la temperatura, al desgaste y a la abrasión, buenas propiedades de aislamiento eléctrico, muy buena resistencia a los agentes atmosféricos, ácidos y álcalis, y a los productos químicos en general, aunque es susceptible de ser atacado por aceites y petróleos.

Los polímeros con un bajo contenido de etileno (45–55% en peso) son amorfos y tienen una muy buena flexibilidad a baja temperatura. La cristalinidad del caucho EPDM aumenta con un mayor contenido de etileno. Un EPDM semicristalino contiene un porcentaje medio de etileno (55–65 % en peso), si este porcentaje es mayor del 65 por ciento el caucho tendrá grandes dominios cristalinos.

Habitualmente se utilizan dos clases de dienos en la formulación del caucho EPDM, el etilideno norboneno (ENB) y el dicitlopentadieno (DCPD). Ambos generan largas cadenas ramificadas o polímeros con cadenas laterales que influyen en el procesado y el grado de curado por vulcanización con azufre o con peróxido. El dieno genera un centro reactivo que posibilita la vulcanización con azufre. Por el contrario, en el caso del caucho EPM (etileno propileno; sin dieno) no es posible vulcanizar con azufre por carecer de insaturaciones en su cadena carbonada.

La reticulación del caucho EPDM se puede realizar con azufre o con peróxido. En el caso de los EPDM reticulados con peróxido se obtienen productos que tienen elevada resistencia química, térmica y mecánica. La selección del peróxido y el coagente de curado es importante para lograr un curado óptimo en las condiciones de procesado seleccionadas.

En esta tesis se ha utilizado un EPDM con bajo contenido en etileno (55 % en peso) y en dieno ENB (1,8 % en peso), adecuado para aplicaciones en las que se persigue resistencia a altas temperaturas y apto para su curado con peróxido.



## **Capítulo 3.**

# **MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**



### 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el trabajo experimental llevado a cabo a lo largo de esta Tesis. En primer lugar, se presenta la descripción de las materias primas utilizadas para el desarrollo del SMC, incluyendo las resinas, catalizadores, aditivos, cargas y fibra de refuerzo, así como la descripción del caucho EPDM utilizado.

En segundo lugar, se describen la metodología de preparación de los composites, tanto SMC como laminados manuales, así como la preparación de los materiales híbridos.

En tercer lugar, se describen las técnicas y los equipos utilizados para caracterizar las materias primas, los composites y la unión de los materiales híbridos SMC-Caucho EPDM.

Por último, se describe la metodología utilizada para evaluar la interacción química del caucho con las resinas estudiadas, y de las resinas de poliéster con la resina fenólica, así como la metodología para evaluar la influencia, en lo que se refiere a la capacidad de adhesión, de la incorporación de resina fenólica en composites de poliéster.

#### 3.1. MATERIALES UTILIZADOS

##### 3.1.1. Sistemas de resinas

Se han utilizado 2 resinas diferentes para el estudio de la adherencia de los composites al caucho EPDM, resinas de poliéster y resinas de viniléster. Por otro lado, se ha utilizado una resina fenólica como aditivo promotor de la adhesión.

##### *3.1.1.1. Resinas de poliéster*

Las resinas de poliéster utilizadas son resinas insaturadas, ortoftálicas y con alto contenido en maleico, ya que son las resinas más indicadas para la fabricación de SMC y preimpregnados, por tener la capacidad de madurar dotando al preimpregnado de la consistencia adecuada para poder ser manipulado. Son resinas derivadas de un ácido ortoftálico, con glicoles estándar, y disueltas en estireno.

Se han seleccionado 3 resinas comerciales (Palapreg P17, Norsodyne M28045 y Polylite 611-000). Se trata en todos los casos de resinas de viscosidad media (500 – 1500 mPa.s) y de alta reactividad. Las características principales de las mismas según la hoja del fabricante se recogen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales características de las resinas de poliéster utilizadas

Propiedad	Unidades	PALAPREG P17	NORSODYNE M28045	POLYLITE 611- 000
<b>RESINA LÍQUIDA</b>				
Viscosidad (23 °C)	mPa.s	1300 - 1500	1200 - 1400	500 - 700
Contenido en sólidos <sup>a</sup>	%	63 - 66	61,5 – 65,5	60,5 – 62,5
Contenido en estireno	%	37 -34	38,5 – 34,5	39,5 – 37,5
Contenido en agua	%	0,04 – 0,07		0,10
Tiempo de gel	segundos	65 -110 (130 °C)	72 – 132 (130 °C)	240 – 300 (90 °C)
<b>RESINA CURADA</b>				
Resistencia a tracción	MPa	60	35	25
Módulo a tracción	MPa	3800	3500	4000
Resistencia a flexión	MPa	100	90	60
Módulo a flexión	MPa	3800	3100	3500
Elongación a rotura	%	1,7	1,15	0,8
Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)	°C	140	136	155

a. El contenido en sólidos corresponde al polímero de poliéster lineal

Fuente: Creación Propia

### 3.1.1.2. Resinas viniléster

Las resinas viniléster utilizadas son 2 resinas comerciales de bisfenol A (Epoxi viniléster), una de ellas (Derakane 766), es específica para la fabricación de SMC y la otra (Derakane 8084) presenta la particularidad de estar modificada con un elastómero para ofrecer una mayor fuerza adhesiva, pero no es específica para SMC, sino que lo es para el proceso de moldeo por transferencia de resina (RTM). Por ello, es necesario mezclarla con la anterior para lograr un comportamiento de maduración adecuado para SMC. Las principales características de estas resinas según la hoja técnica del fabricante se recogen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Principales características de las resinas viniléster utilizadas

Propiedad	Unidad	Derakane 766	Derakane 8084
<b>RESINA LÍQUIDA</b>			
Viscosidad (23 °C)	mPa.s	1700	360
Contenido en sólidos <sup>a</sup>	%	62	60
Contenido en estireno	%	38	40
Tiempo de gel	minutos	3 (140 °C)	15 – 60 (25 °C)
<b>RESINA CURADA</b>			
Resistencia a tracción	MPa	75	76
Módulo a tracción	MPa	b	2900
Resistencia a flexión	MPa	130	130
Módulo a flexión	MPa	b	3300
Elongación a rotura	%	4	8 - 10
Temperatura de deflexión bajo carga (HDT)	°C	145	82

a. El contenido en sólidos corresponde al polímero de viniléster lineal

b. Los módulos de tracción y flexión de la resina Derakane 766 no aparecen en la hoja técnica del fabricante.

Fuente: Creación Propia

### 3.1.1.3. Catalizadores para resinas de poliéster y viniléster

Se han utilizado dos tipos de procesos de catálisis:

- Catálisis a temperatura ambiente, para los laminados manuales y las coladas de resina:
  - Catalizador Butanox M60: PMEK (Peroxide Methyl Ethyl Ketone) en un porcentaje de 1,2 pph (partes por cien partes de resina)
  - Acelerador: Octoato de cobalto (disolución al 6% de cobalto) utilizado en un porcentaje de 0,3 pph (Partes por cien partes de resina)
- Catálisis a temperaturas de transformación por encima de 120 °C, para la conformación del composite en prensa, ya sea SMC o laminados manuales:
  - Catalizador Peroxan PO: POTB (tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate) utilizado en una cantidad de 1,5 pph (partes por cien partes de resina)

### 3.1.1.4. Resina fenólica

La resina fenólica (Prefere 8B0808T0) utilizada como promotor de adherencia en esta tesis, es de tipo Novolaca – Hexamina. Se trata de una resina en polvo que al calentarse se vuelve líquida y fluye. Sus principales características según hoja técnica del fabricante se recogen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Principales características de la resina fenólica utilizada

Propiedad	Unidad	Prefere 8B0808T0
Flujo (125 °C)	mm	35 - 45
Contenido en Hexamina	%	7,5 – 8,5
Fenol Libre	%	0 - 1
Tiempo de gel (150 °C)	segundos	50 - 70

Fuente: Creación Propia

### 3.1.2. Cargas y aditivos del SMC

Los aditivos añadidos a las formulaciones de SMC han sido los siguientes:

- Aditivo desaireante: BYK A560
- Aditivo humectante: BYK 996
- Madurador: Luvatol MK35

Las cargas inertes añadidas al SMC han sido carbonatos cálcicos de diferentes granulometrías:

- BPL 2: Tamaño de partícula entre 5 y 7 micras
- Millicarb CL: Tamaño de partícula entre 2 y 5 micras

### 3.1.3. Caucho EPDM

El caucho EPDM utilizado, es un caucho suministrado por Dow Chemical, con referencia comercial NORDEL IP 3640. Se trata de un terpolímero de etileno (55 % en peso) - propileno-dieno (EPDM) amorfo y con bajo contenido de dieno (1,8 % en peso de etilideno de norborneno (ENB)), apropiado para aplicaciones que requieren alta resistencia a la temperatura. Aunque el dieno ENB le da la posibilidad de vulcanizar con

azufre, en este caso concreto se va a vulcanizar con peróxido, ya que con peróxido se obtienen productos que tienen elevada resistencia química, térmica y mecánica.

Sus características mecánicas principales una vez vulcanizado, según la hoja técnica del fabricante son:

- Dureza ShA (ASTM D2240): 53
- Carga de Rotura (ASTM D412): 8,1 MPa
- Alargamiento a la rotura (ASTM D412): 300%

#### 3.1.4. Refuerzos de fibra de vidrio

En todos los casos se ha utilizado fibra de vidrio de tipo E compatible con resinas de poliéster y viniléster.

La fibra de vidrio tipo E es una fibra inorgánica, con buenas propiedades dieléctricas y excelentes propiedades frente al fuego, que está compuesta de 53-54% SiO<sub>2</sub>, 14-15.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20-24% CaO, 0-5 % MgO y 6.5-9% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y escaso contenido en álcalis. El vidrio tipo E tiene un peso específico de 2.6 g/cm<sup>3</sup>.

En la preparación del SMC se ha utilizado fibra de vidrio corta, con una longitud aproximada de 25 mm, mientras que en el caso de los laminados manuales de curado a temperatura ambiente se ha utilizado: en un caso un tejido axial  $\pm 45^\circ$  con un gramaje de 600 g/m<sup>2</sup>, y en el resto de los casos MAT con un gramaje de 300 g/m<sup>2</sup>.

## 3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.2.1. Fabricación y procesado de composites y componentes híbridos

#### 3.2.1.1. Preparación del composite por laminado manual y curado a temperatura ambiente

Para poder evaluar la adherencia del caucho con las diferentes resinas seleccionadas se han realizado laminados manuales de curado a temperatura ambiente. Se ha optado por esta tecnología debido a que es una manera rápida y sencilla de obtener composites para luego fabricar con ellos los materiales híbridos.

En el proceso de laminación manual (*hand lay up*) o moldeo por contacto a mano, los tejidos se van impregnado manualmente con la resina y se colocan secuencialmente sobre el molde. Se utilizan brochas y rodillos para la impregnación y la eliminación de burbujas de aire. Los laminados se dejan curar en condiciones ambientales. Dependiendo del tipo de refuerzo que se utilice (mat, tejido bidireccional, multiaxial, unidireccional, etc.) el porcentaje en peso de refuerzo en el laminado varía entre 20 y 45 %.

El laminado manual se ha llevado a cabo entre dos cristales, que actúan como molde, la operativa seguida se muestra en la Figura 3.1. y se describe a continuación:

1. Preparación de los cristales: colocación de un film que facilite el desmoldeo para evitar el uso de desmoldeante externo, que puede interferir en la medida de la energía superficial libre y en la adherencia, y colocación del burlete para contener la resina
2. Aplicación de resina con brocha y de capas de tejido de vidrio
3. Compactación con rodillo para la eliminación de aire
4. Colocación del cristal superior, forrado con film desmoldeante y cierre del molde con sargentos



Figura 3.1. Proceso de fabricación del composite por laminación manual

#### 3.2.1.2. Preparación del SMC y curado en prensa

Como ya se ha mencionado en el capítulo 2, un SMC, además de la resina, lleva un catalizador de alta temperatura, un madurador, cargas inertes (generalmente carbonatos) y aditivos (humectantes, desaireantes, desmoldeantes internos, ...). En el SMC preparado en esta Tesis no se ha utilizado desmoldeante interno, ya que puede interferir en la adherencia.

El primer paso en la fabricación del SMC es mezclar los ingredientes de la pasta de resina en el orden adecuado, siendo el último ingrediente a añadir el madurador. El mezclado se ha realizado mediante agitación mecánica, utilizando un sistema de dispersión basado en un agitador vertical con disco cowles de alto número de revoluciones, diseñados para la dispersión de sólidos en líquidos (Figura 3.2.). En el proceso de mezclado hay que procurar que la temperatura de la mezcla no supere los 28 °C, para que no baje la viscosidad de la mezcla y se dificulte su procesado.

Por encima de 28 °C la viscosidad es demasiado baja y cuando se deposita la capa de pasta sobre el film portador se extiende demasiado, lo que implica que el gramaje depositado de formulación de resina es menor al deseado y es imposible controlar adecuadamente el % de fibra-resina.



*Figura 3.2. Sistema de dispersión cowles de alto número de revoluciones*

En este trabajo, el SMC se ha preparado en una planta piloto disponible en Gaiker diseñada para fabricar en continuo la lámina de resina-fibra-resina con fibra corta envuelta en films protectores de polietileno. En la Figura 3.3 se muestra la máquina de SMC utilizada. Los parámetros de la máquina se ajustaron para obtener un SMC con un 30% de fibra de vidrio y un gramaje de 1500 g/m<sup>2</sup>.



*Figura 3.3. Planta piloto de preimpregnados de Gaiker*

En el presente trabajo de Tesis doctoral se han preparado formulaciones de SMC con las 3 resinas de poliéster comerciales que se han mencionado en el apartado 3.1.1.1, con dos porcentajes de carga diferentes y con diferentes porcentajes de resina fenólica añadida para evaluar la influencia de este como promotor de adhesión. Las formulaciones preparadas se muestran en las Tablas 3.4 y 3.5.

Tabla 3.4. Formulaciones de SMC con las 3 resinas de poliéster comerciales y distintos porcentajes de carga

	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Resina de poliéster	PALAPREG P17-02	PALAPREG P17-02	NORSODYNE M28045	POLYLITE 611-000
	100	100	100	100
Catalizador PEROXAN PO	1.5	1.5	1.5	1.5
Aditivo desaireante BYK A560	0.5	0.5	0.5	0.5
Aditivo humectante BYK 996	2	2	2	2
Carbonato cálcico BLP2	146	<b>71</b>	<b>71</b>	<b>71</b>
Carbonato cálcico Millicarb CL	55	<b>27</b>	<b>27</b>	<b>27</b>
Aditivo espesante (madurador) LUVATOL MK35	4	4	4	4
<b>Total Partes</b>	309	206	206	206

Tal y cómo se observa en la Tabla 3.4, las formulaciones 2, 3 y 4 llevan incluidas 98 partes de carbonato cálcico en total. Como la resina fenólica es polvo, en las formulaciones de la 5 a la 8 (Tabla 3.5) la suma entre el carbonato cálcico y la resina fenólica se ha situado por debajo de las 98 partes con el objetivo de no formular una pasta con una viscosidad demasiado elevada que pudiera dificultar a la impregnación de la fibra, ya que el polvo de fenólica es muy fino y aumenta significativamente la viscosidad de las formulaciones. La cantidad total añadida, resultante de la suma del carbonato cálcico y la resina fenólica se sitúa en unos valores de  $98 \pm 2$ , es decir, la desviación máxima se sitúa por debajo del 2,04 % con respecto a las 98 partes de la formulación 2, y es mucho menos relevante si se analizan las partes totales de las formulaciones, ya que las partes totales se sitúan en  $206 \pm 2$ , es decir, una desviación máxima del 0,97 %.

Tabla 3.5. Formulaciones de SMC con resina Palapreg P17-02 y distintos porcentajes de resina fenólica

	Formulación 5	Formulación 6	Formulación 7	Formulación 8
Resina de poliéster PALAPREG P17-02	100	100	100	100
Catalizador PEROXAN PO	1.5	1.5	1.5	1.5
Aditivo desaireante BYK A560	0.5	0.5	0.5	0.5
Aditivo humectante BYK 996	2	2	2	2
Carbonato cálcico BLP2	68	59	50	45
Carbonato cálcico Millicarb CL	23	26	29	28
Resina fenólica Prefere 8B0808T0	5,5	11	17	22,5
Aditivo espesante (madurador) LUVATOL MK35	4	4	4	4
<b>Total Partes</b>	204,5	204	203	202,5

Una vez fabricado el SMC se deja madurar durante al menos 72 horas, hasta que se transforma en una lámina manejable poco pegajosa. Posteriormente se moldea en una prensa hidráulica de 80 Tn. (Figura 3.4) obteniendo una placa de 1,5 mm de espesor y de unas dimensiones de 300x400 mm. Las condiciones de procesado utilizadas han sido 140 °C, durante 90 segundos y con una presión de 20 kg/cm<sup>2</sup>. Se han utilizado estas condiciones de procesado con el objetivo de obtener un SMC con alto grado de curado. En el apartado 3.2.2.2 relativo a la caracterización del SMC se analiza el grado de curado de las piezas de SMC.

Para el conformado de la placa de SMC se ha evitado aplicar desmoldeantes externos en el molde y se han utilizado films desmoldeantes de teflón. Así se evita la potencial interferencia del desmoldeante en la posterior adhesión del caucho EPDM, así como la necesidad de realizar tratamientos posteriores de limpieza y lijado del SMC.



Figura 3.4. Prensa hidráulica utilizada para el moldeo del SMC

### *3.2.1.3. Preparación de laminados de poliéster con resina fenólica incorporada y curados en prensa*

Para valorar la influencia de la incorporación de la resina fenólica en los composites de poliéster, se han preparado laminados manuales de resinas de poliéster aditivados con resina fenólica, que posteriormente se han conformado en prensa.

Valorar la influencia de la incorporación de la resina fenólica en estos laminados es más sencillo que valorarla en el propio SMC, debido al alto porcentaje de carga inerte que lleva incorporado el SMC.

Estos laminados se han preparado a partir de la resina de poliéster PALAPREG P17-02, con los porcentajes de resina fenólica mencionados anteriormente (de 5,5 a 17 partes por 100 partes de poliéster).

Se han utilizado 3 capas de MAT de fibra de vidrio de 300 g/m<sup>2</sup> de gramaje, para preparar laminados con un 25 % en peso de fibra de vidrio, es decir, en una superficie de laminado de 1 m<sup>2</sup>, habrá 900 g de MAT de fibra de vidrio y 2700 g de formulación de resina. Para

ello se ha pesado la fibra de vidrio antes de realizar el laminado para así poder calcular la cantidad de formulación de resina necesaria.

Las formulaciones de resina utilizadas para los laminados se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Formulaciones de resina de poliéster con resina fenólica

	Laminado 1	Laminado 2	Laminado 3	Laminado 4
	pph			
Resina de poliéster PALAPREG P17-02	100	100	100	100
Catalizador PEROXAN PO	1.5	1.5	1.5	1.5
Resina fenólica Prefere 8B080T0	0	5,5	11	17

Para la fabricación de los laminados se ha seguido el siguiente procedimiento:

1. Corte y pesada de las capas de MAT de fibra de vidrio
2. Preparación de la cantidad de formulación de resina necesaria para un laminado con un 25 % de Fibra de vidrio
3. Impregnación manual mediante brocha de la fibra de vidrio con la formulación de resina (Figura 3.5). El laminado se prepara entre dos films de poliamida para facilitar la posterior colocación del mismo en el molde de la prensa donde se va a conformar, y para evitar la necesidad de utilizar desmoldeantes tanto externos como internos que pueden perjudicar a la adherencia.



Figura 3.5. Preparación del laminado por impregnación manual de la fibra

4. Procesado en prensa con un ciclo de 600 segundos a 120 °C y con una presión de 20 Toneladas (Figura 3.6). Se trata de un ciclo largo y a una temperatura menor a la habitual para el catalizador utilizado, con el objetivo de lograr un alto curado del composite y minimizar los problemas de porosidad que vienen asociados a la liberación de agua por parte de la resina fenólica durante su procesado.



*Figura 3.6. Conformado de laminado manual en prensa hidráulica*

5. Tras el tiempo de prensado se desmoldea una pieza circular de laminado que, una vez retirado el film de poliamida, tiene el aspecto que se muestra en la Figura 3.7.



*Figura 3.7. Pieza desmoldeada de laminado*

6. Por último, se procede al corte de probetas con hoja de diamante, de las dimensiones apropiadas para los ensayos de caracterización.

#### 3.2.1.4. Preparación de probetas de material híbrido

Una vez preparados los composites, se han mecanizado probetas sobre las que sobreinyectar el caucho y obtener probetas de material híbrido acordes a la norma ASTM D429 Modelo B.

Las probetas se han mecanizado en una sierra de bancada horizontal, de la marca Metabo modelo 49716 Meppen (Figura 3.8) con hoja de diamante, de la Marca Solga Diamant de referencia 18019300. Las dimensiones de las probetas son 60 x 25 x 1,5 mm.

Se han preparado probetas híbridas tanto de laminado manual y caucho EPDM, como de SMC y caucho EPDM, mediante moldeo por transferencia del caucho sobre las probetas de composites previamente mecanizados.

El moldeo por transferencia se ha llevado a cabo en una prensa de platos calientes de 80 toneladas a una temperatura de 180 °C, una presión de 50 kg/cm<sup>2</sup> y con un tiempo de ciclo de 1800 segundos, en un molde diseñado para tal fin (Figura 3.9), donde el caucho se precalienta antes de ser transferido hidráulicamente al molde, mediante una pieza móvil del propio molde.



Figura 3.8. Sierra de bancada horizontal para el mecanizado de las probetas de SMC



Figura 3.9. Molde para la fabricación de probetas de materiales híbridos acordes a la norma ASTM D429 Modelo B

Se han obtenido de esta manera, las probetas híbridas de composite de poliéster-caucho EPDM que han sido caracterizadas a pelado, basándose en la norma ASTM D429 Modelo B. En la Figura 3.10 se presenta una imagen de las probetas así preparadas.

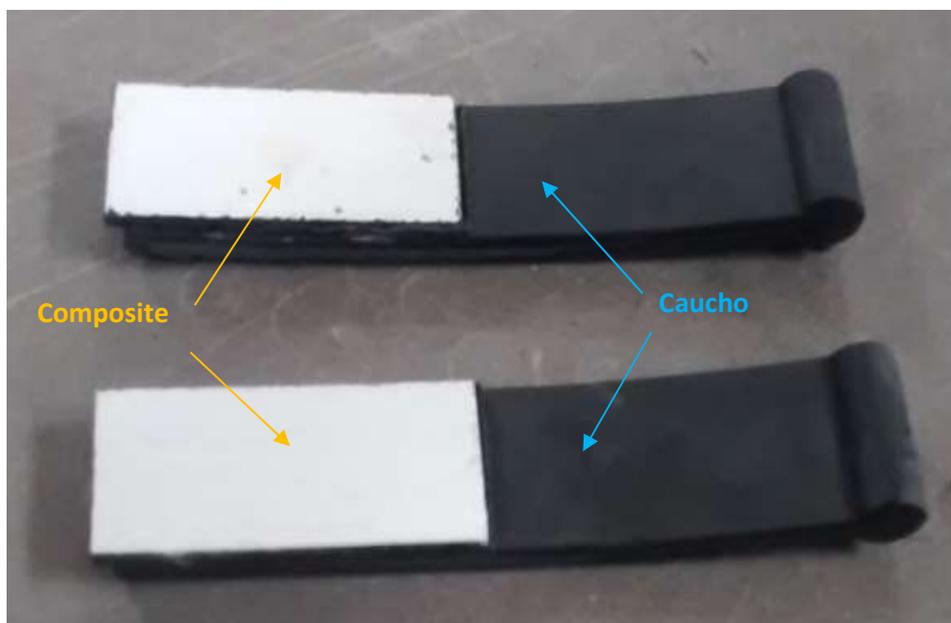


Figura 3.10. Probetas de material híbrido acordes a la norma ASTM D429 tipo B

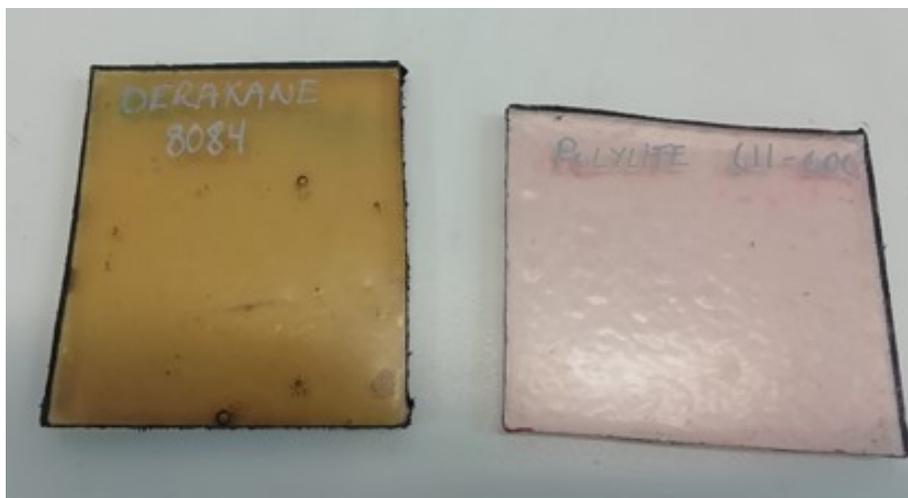
### 3.2.2. Métodos de caracterización

#### 3.2.2.1. Caracterización de las resinas

La caracterización de las resinas ha abarcado tanto la caracterización térmica de las mismas en estado líquido, como la caracterización física una vez polimerizadas mediante colada.

Para la caracterización por espectroscopía infrarroja y la determinación de la energía superficial libre, es necesario que la resina este polimerizada. La polimerización de las resinas se ha llevado a cabo con el sistema catalítico mencionado en el apartado 3.1.1.3 curadas a temperatura ambiente.

La colada se ha llevado a cabo sobre un cristal, previamente forrado con un film de poliamida, para evitar tener que aplicar desmoldeantes externos que puedan afectar a la capacidad de adherencia de la resina. Con la ayuda de unos burletes se ha acotado una zona rectangular sobre la que colar la resina y obtener una placa fina de la misma, tal y como se muestra en la Figura 3.11.



*Figura 3.11. Placas de resina realizadas por colada*

#### 3.2.2.1.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Para estudiar los grupos funcionales presentes en la superficie de las resinas polimerizadas mediante colada, y de esta manera valorar el tipo de unión química potencial entre las resinas y el propio caucho, se han realizado los espectros de

infrarrojo mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection) con un espectrofotómetro de infrarrojos (FTIR) de la casa Shimadzu (Figura 3.12). En esta técnica, la radiación infrarroja incide en un cristal ATR transmisor de alto índice de refracción, en nuestro caso diamante. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre su superficie. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo de la muestra. Los espectros de IR se han tomado por triplicado para verificar su reproducibilidad.



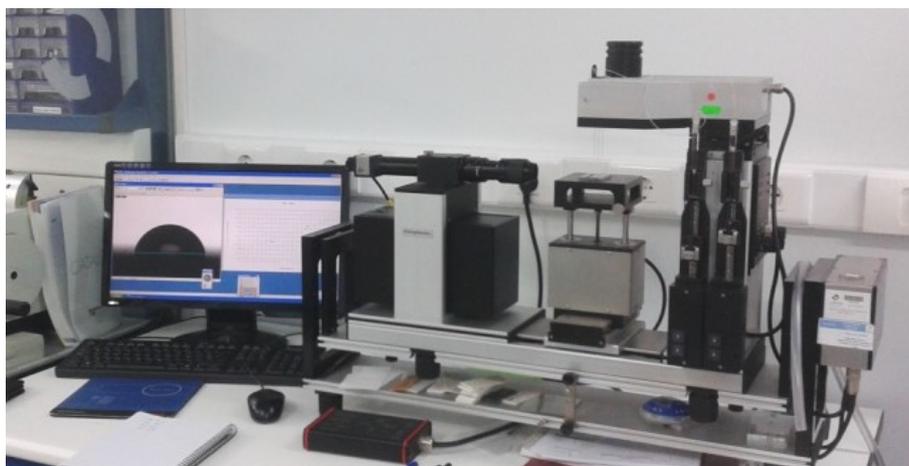
*Figura 3.12. Espectrofotómetro de infrarrojos (FTIR) utilizado para la caracterización de las resinas*

Este tipo de espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación IR de longitud de onda variable por las moléculas en vibración, que pasan de un estado de vibración a otro absorbiendo energía. Para que se produzca una absorción de radiación infrarroja, la molécula debe experimentar un cambio neto en su momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibratorio. Cada grupo de átomos vibra a unas determinadas longitudes de onda, lo que permite identificar grupos funcionales por comparación con espectros patrón.

#### 3.2.2.1.2. Energía superficial libre

Dado que la adhesión está íntimamente relacionada con la mojabilidad de la superficie, se han realizado determinaciones de la energía superficial libre, mediante medida del ángulo de contacto, de cada una de las resinas polimerizadas mediante colada. El equipo empleado es de la casa Data Physics (modelo OCA 35) equipado con una cámara UpUSB

52H (Figura 3.13). Se ha trabajado con tres disolventes de diferente polaridad: agua, etilenglicol y diiodometano. El ángulo de contacto es el ángulo que forma cada disolvente con la superficie de la muestra. Se ha tomado como dato la media de cinco medidas por disolvente, que no tuvieran entre sí una desviación superior a 5°. La energía libre superficial se calcula según el método OWRK (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble) en base al ángulo de contacto del disolvente con la superficie de la muestra, así como en base a la tensión superficial de los disolventes, y se ha calculado tanto la componente dispersiva como la componente polar de las resinas.



*Figura 3.13. Equipo para la medida del ángulo de contacto de las resinas*

#### 3.2.2.1.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite estudiar las principales transiciones térmicas que tienen lugar en el material durante un determinado tratamiento térmico. El análisis DSC es una técnica termo analítica que proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre los cambios físicos y químicos de un material al calentarlo, mediante la medición de la energía absorbida o emitida cuando sufre un cambio. La energía transferida se cuantifica por comparación con la de un material de referencia que no experimenta cambios cuando se le somete al mismo ciclo térmico. El análisis DSC permite determinar las temperaturas de transición vítrea, de procesos de cristalización y de fusión, así como temperaturas a las que se dan ciertas reacciones de los materiales poliméricos.

Los ensayos de DSC de este trabajo se han llevado a cabo en un calorímetro diferencial de barrido DSC1 STARe System de Mettler Toledo (Figura 3.14) y todas las muestras se

han pesado en una balanza analítica de 4 dígitos METTLER TG 50. Se han utilizado cápsulas de media presión y en todos los casos los ensayos se han realizado bajo atmósfera inerte de nitrógeno ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) para evitar la oxidación de la resina.



Figura 3.14. Equipo DSC para determinación de los calores y picos térmicos de las resinas

Con las resinas en estado líquido y catalizadas con POTB en una proporción de 1,5 pph, se han obtenido los calores y los picos exotérmicos relativos a la polimerización de las resinas. La cantidad de muestra depositada en las capsulas ha sido de aproximadamente 15 mg.

El barrido de temperaturas utilizado ha ido desde  $-50$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Todos los datos recogidos del DSC se han tratado utilizando el programa TA STARE del equipo.

#### 3.2.2.1.4. Contenido en estireno

En las hojas técnicas de las resinas está indicado el % de estireno, siendo dicho porcentaje el definido en la fabricación de las resinas. Ahora bien, este porcentaje puede variar por diferentes razones, como, por ejemplo, el tiempo de almacenaje o el número de ocasiones en las que se ha abierto y cerrado el bidón, ya que el estireno es un compuesto muy volátil. Por ello es importante determinar el porcentaje de estireno en el momento de utilización de las resinas para poder relacionar dicho porcentaje con los resultados que se obtengan en la experimentación.

El contenido en estireno de las resinas líquidas se ha determinado mediante cromatografía de gases disolviendo la resina en diclorometano. Para ello se pesan aproximadamente 0,1 gramos de resina en un matraz aforado y se añade diclorometano hasta un volumen de 10 ml. Una vez disuelta la resina, se procede a determinar el contenido de estireno mediante cromatografía gaseosa.

En los análisis por cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución (desorción escalonada de los componentes de la muestra) se produce por el flujo de una fase móvil que es un gas inerte (gas portador). A diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito, su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

El cromatógrafo utilizado es de la marca Agilent Technologies modelo 6890N (Figura 3.15), con un detector de ionización de llama (FID). La columna utilizada tiene referencia ULTRA 2, y sus características son: longitud 25 m, ID 0,2 mm y film 0,33 micras. El gas portador utilizado ha sido helio.



*Figura 3.15. Cromatógrafo de gases para la determinación del contenido en estireno de las resinas*

### 3.2.2.2. Caracterización de los composites

#### 3.2.2.2.1. Energía superficial libre

Para caracterizar la energía superficial libre del SMC se ha utilizado la misma metodología que la descrita en el apartado 3.2.2.1 relativa a la caracterización de las resinas.

#### 3.2.2.2.2. Propiedades mecánicas del SMC (Resistencia a cizalla interlaminar)

Para determinar las propiedades mecánicas del SMC se han llevado a cabo ensayos de cizalla interlaminar en una máquina de ensayos universal, de la marca Shimadzu y modelo AGX 100, bajo la norma UNE-EN ISO 14130/1:1999. Esta norma es la que se utiliza en el ámbito de los materiales compuestos reforzados con fibra, para la “Determinación de la resistencia a cizalla interlaminar aparente mediante ensayo a flexión con poca separación entre apoyos” (Figura 3.16).

Las dimensiones de las probetas según la norma son: anchura 10 mm y longitud 20 mm, para probetas de 2 mm de espesor, o de forma más general anchura 5 veces el espesor y longitud 10 veces el espesor para probetas de diferente espesor al citado. Las condiciones de ensayo han sido: distancia entre apoyos de 5 veces el espesor y velocidad de ensayo de 1 mm/min.

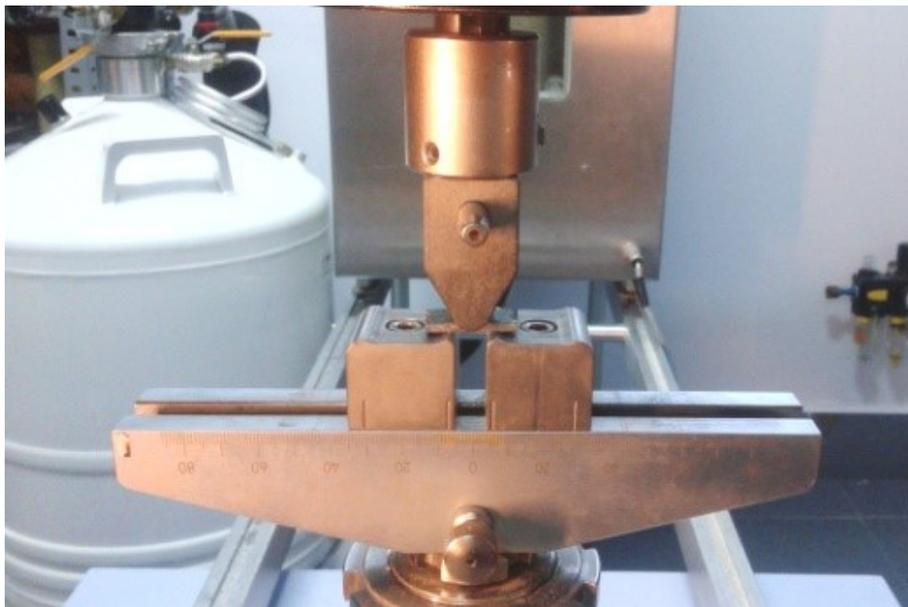


Figura 3.16. Máquina universal para de ensayo de cizalla interlaminar de probetas de SMC

Las probetas de SMC se han mecanizado según la metodología expuesta anteriormente en el apartado 3.2.1.4.

#### 3.2.2.2.3. Determinación del grado de curado mediante calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

El grado de curado de los laminados se ha evaluado mediante DSC, utilizando la metodología expuesta anteriormente en el apartado 3.2.2.1.3.

El calor exotérmico está directamente relacionado con la reacción de curado de manera que es mayor cuanto mayor será el curado que se produce durante el ensayo DSC, lo cual implica que el grado de curado de la probeta del laminado era menor. De la misma manera el pico exotérmico aumentará cuanto menos curado esté el laminado.

#### 3.2.2.2.4. Porcentaje de resina mediante termogravimetría (TGA)

El porcentaje de resina se ha determinado mediante termogravimetría. Esta técnica se mide el cambio de peso que experimenta la muestra en función de la temperatura y el tiempo, según el programa de temperatura que se prefije. Se trata de una técnica que proporciona información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra (% de residuo inerte y de productos volátiles), así como sobre los mecanismos y temperaturas de descomposición de las muestras. Los análisis de TGA se han realizado en un equipo TGA/DSC 1 Mettler Toledo (Figura 3.17) con calentamiento mediante resistencias eléctricas. El procesado de datos se ha llevado a cabo empleando el programa TA STARE del equipo.



Figura 3.17. Equipo TGA utilizado para la caracterización de los SMC

Las condiciones de los ensayos TGA han sido las siguientes: de 25 a 600 °C a 20 °C/min bajo una atmósfera controlada de N<sub>2</sub> con un caudal de 50 cm<sup>3</sup>/min.

#### 3.2.2.2.5. Estireno residual

La determinación del contenido residual de estireno de los laminados, se ha llevado a cabo extrayendo el estireno mediante diclorometano y analizándolo por cromatografía de gases. La norma seguida en esta analítica es la UNE ISO4901: “Determinación del contenido residual de estireno monómero, así como del contenido de otros hidrocarburos aromáticos volátiles, por cromatografía de gases”.

La técnica de cromatografía y el cromatógrafo de gases utilizados, son los que se han descrito en el apartado 3.2.2.1.4 relativo a la caracterización de las resinas.

El contenido de estireno residual está directamente relacionado con el grado de curado, siendo mayor el contenido de estireno residual cuanto menor es el grado de curado. Se trata por tanto de otra técnica para valorar el grado de curado de los laminados, lo que permite contrastar los resultados con los obtenidos en la caracterización por DSC.

#### 3.2.2.2.6. Porcentaje de Fibra de vidrio

El porcentaje de fibra de vidrio de los laminados se ha determinado mediante calcinación en mufla, según la norma UNE EN ISO 1172: “Preimpregnados, compuestos de moldeo y laminados. Determinación del contenido en vidrio textil y en carga mineral. Métodos de calcinación.”

La calcinación se ha llevado a cabo a 625 °C durante 6 horas. El peso inicial de las muestras ha sido de aproximadamente 4 gramos, ya que la norma establece que, para el caso de los laminados, el peso debe de estar entre 2 y 10 gramos.

#### 3.2.2.2.7. Análisis por SEM para determinar la adherencia fibra matriz y la porosidad

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de microscopía capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

Para realizar el análisis ha sido necesario preparar previamente las muestras. Se requiere pulir la superficie, lo que se ha realizado con una lija de grano fino (P800) en una pulidora

de la marca Buehler modelo Moptopol. Así se eliminan todas las impurezas depositadas durante el corte de las probetas.

El microscopio SEM que se ha utilizado es un microscopio electrónico de barrido de la casa ZEISS (modelo EVO50) con un detector de rayos X acoplado de la marca OXFORD (Figura 3.18).



*Figura 3.18. Microscopio Electrónico de barrido (SEM) utilizado para evaluar la adherencia fibra-matriz y la porosidad en los laminados*

El microscopio dispone de un detector de electrones secundarios (SE) que da una idea de la estructura superficial de la muestra y un detector de electrones dispersados (BSD), que da información de las diferentes fases presentes en las muestras, y que es el que se ha utilizado en este análisis.

Para poder analizar la muestra sin problemas de cargas electrostáticas, la muestra debe de ser conductora, por lo que es necesario metalizarla. Esto se ha realizado mediante un recubrimiento metálico de una aleación de oro y paladio (80/20 %wt.), que se ha depositado superficialmente con un equipo de Sputtering Leica EM SCD 005 (Figura 3.19). Realizando un vacío previo para llevar a cabo el proceso, con 30 s de tiempo de ciclo y 30 mA de intensidad se consigue una capa metálica de 5-10 nm.



Figura 3.19. Equipo de Sputtering utilizado para el recubrimiento de las muestras a analizar por SEM

### 3.2.2.3. Caracterización de los componentes híbridos

Las probetas híbridas se han caracterizado basándose en la norma ASTM D429 Modelo B (90° Stripping Test—Rubber Part Assembled to One Metal Plate), en una máquina universal de ensayos de la marca Shimadzu y modelo AGX 100, con una célula de carga de 50 kN y con una velocidad de ensayo de 50 mm/minuto (Figura 3.20).

Para realizar el ensayo, se utiliza un utillaje especial basado en una mordaza fija capaz de sujetar el sustrato rígido de composite perpendicular a la fuerza de tracción ejercida, y tirar perpendicularmente del caucho flexible, con la ayuda de otra mordaza especial. Ahora bien, dadas las características del utillaje, no es posible garantizar, como pide la norma ASTM D429, una fuerza de pelado perpendicular al sustrato rígido durante todo el ensayo, ya que la mordaza que sujeta el sustrato rígido es fija, es decir, no se desplaza horizontalmente para permitirlo. Se ha estimado que la desviación máxima respecto a la perpendicular se produce al inicio del ensayo y es inferior a 24°.

El método B de esta norma se refiere a un ensayo de pelado, donde se aplica una fuerza controlada de tracción con el objetivo de separar el caucho del sustrato rígido. Con este método se ha determinado la fuerza de tracción necesaria para la rotura por pelado de la interfase de SMC - caucho EPDM y se ha calculado la resistencia a pelado, por la relación entre la fuerza máxima de pelado y el ancho de la probeta. Además, el aspecto de las superficies del caucho y del composite, una vez separadas, permite valorar visualmente el tipo de pelado que se ha producido y la calidad de la adhesión caucho-composite.



*Figura 3.20. Máquina universal para ensayo de los materiales híbridos en base a la norma ASTM D429 tipo B*

### 3.2.3. Preparación de mezclas estireno-caucho y caucho-resina para la determinación de sus interacciones químicas por DSC

Se ha llevado a cabo un estudio por DSC para determinar el tipo de interacción y la capacidad de reaccionar de las resinas con el caucho y de las resinas entre sí, con el fin de entender la química de la unión.

Se ha mezclado físicamente el caucho triturado con estireno, con las resinas de poliéster y con las de viniléster, sin catalizar, con unos porcentajes conocidos. Se decidió realizar estas mezclas ya que se asemeja a lo que ocurre en la realidad cuando el caucho entra en contacto con el SMC y comienza la vulcanización. En ese momento en la superficie del composite, hay estireno y maleico residual que no ha polimerizado que interaccionarán con el caucho.

Las mezclas de caucho y resina preparadas contienen un 33,33% de resina y un 66,66% de caucho. En las mezclas estireno-caucho la proporción es 10 % de estireno y 90% de caucho, ya que en la resina hay aproximadamente un 30 % de estireno que viene a representar un 10 % de la mezcla total de caucho más resina. Además, también se ha

preparado una mezcla de caucho con 16% de estireno, lo que ha permitido determinar la influencia de la cantidad de estireno durante la vulcanización del caucho.

El estudio por DSC se ha llevado a cabo con la misma metodología expuesta en el apartado 3.2.2.1.3 de caracterización de las resinas.

#### 3.2.4. Preparación de mezclas de resina fenólica con caucho y con resina de poliéster para la determinación de sus interacciones químicas por DSC

Se ha llevado a cabo un estudio de DSC para evaluar la interacción de la resina fenólica con el caucho EPDM y con la resina de poliéster PALAPREG P17-02, para valorar la influencia de la resina fenólica en la adherencia de los componentes híbridos.

Para ello se han preparado mezclas de la resina fenólica con el caucho, con un porcentaje del 33% de resina fenólica, y de la resina de poliéster catalizada con POTB (1,5 pph) con el caucho en porcentajes de 5,5, 11 y 17 pph, que son las proporciones de resina fenólica que contienen las formulaciones de SMC preparadas con resina fenólica, tal y cómo se ha visto en la Tabla 3.5 del apartado 3.2.1.2.

El estudio por DSC se ha llevado a cabo utilizando la misma metodología expuesta en el apartado 3.2.2.1.3 de caracterización de las resinas.



## **Capítulo 5.**

### **CONCLUSIONES**



## 5. CONCLUSIONES

A continuación, se exponen las principales conclusiones obtenidas en esta Tesis Doctoral:

- ✓ Las resinas de poliéster con alto contenido en maleico, formuladas para el desarrollo de preimpregnados, tienen la capacidad de unirse químicamente con el caucho EPDM, cuando éste se sobreinyecta sobre un SMC con un alto grado de curado. Estas uniones químicas SMC-Caucho EPDM, se producen principalmente por medio del doble enlace C=C del maleico residual que ha quedado sin polimerizar.
- ✓ Las resinas de viniléster no presentan capacidad de unión química con el caucho EPDM, debido a que en estas resinas los dobles enlaces C=C están en los extremos de la cadena, y reaccionan casi completamente durante la polimerización, resultando una estructura químicamente resistente, y en consecuencia no reactiva con el caucho.
- ✓ Añadir resina fenólica en la formulación del SMC, tiene influencia en la reactividad de la resina de poliéster ya que actúa como inhibidor de la polimerización. Por ello, con la misma temperatura y tiempo de procesado, queda más maleico residual capaz de crear uniones químicas durante la sobreinyección de caucho. La resina fenólica es también inhibidora de la vulcanización del caucho, haciendo que esta sea más lenta, lo que favorece la formación de más de enlaces químicos entre ambos materiales.
- ✓ Añadir resina fenólica en la formulación del SMC también aumenta la polaridad superficial del material, aumentando la mojabilidad y con ello la creación de fuerzas intermoleculares lo que también contribuye a la adherencia entre el caucho y el SMC, aunque con menor intensidad que los enlaces químicos.
- ✓ La adición de resina fenólica a las formulaciones de composites de poliéster también mejora la interfase fibra matriz y con ello las prestaciones mecánicas del composite.
- ✓ La cantidad óptima de resina fenólica a añadir a las formulaciones de SMC es 11 partes por cada 100 partes de resina de poliéster, lo que conlleva un aumento de la fuerza de adherencia del 50%.

- ✓ El porcentaje de carga inerte presente en el SMC afecta a la adherencia al caucho, siendo esta menor cuando el porcentaje de carga es más elevado, o lo que es lo mismo, cuando el porcentaje de resina es más bajo. Con un 32% de resina en la formulación del SMC la fuerza de pelado (144 N) es del orden de la mitad de la fuerza de pelado cuando el porcentaje de resina es 48% (286 N).

## Capítulo 6.

# LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN



## 6. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Los resultados y conclusiones obtenidas en la presente Tesis permiten plantear algunas líneas de investigación futuras de interés en el ámbito de la unión sin adhesivos de distintos materiales y el desarrollo de componentes híbridos. A continuación, se resumen dichas líneas:

- Ampliar el estudio sobre la adhesión del SMC de poliéster y el caucho EPDM, incluyendo otros aditivos y cargas en la formulación del SMC, como, por ejemplo, nanofibras y nanotubos de carbono, ya que se han encontrado referencias en la bibliografía que ponen de manifiesto una mejora de la adherencia entre materiales cuando se incorporan dichos nanoaditivos.
- Estudiar otros tipos de combinaciones de materiales, dado el auge de los componentes híbridos están experimentando actualmente como, por ejemplo:
  - Híbridos SMC-Metal, por compresión directa del SMC sobre el metal previamente tratado para lograr la unión química entre los dos materiales.
  - Híbridos SMC-Termoplástico, por inyección directa del termoplástico sobre el SMC.
  - Otro tipo de combinaciones que no impliquen SMC, sino otros materiales poliméricos, y un metal u otro material polimérico, por ejemplo, metal-termoplástico, mediante la inyección directa del termoplástico sobre el metal.
- Estudiar formulaciones de cauchos diferentes al EPDM utilizado en esta Tesis con las que conseguir adherencia química sin necesidad de adhesivos, como por ejemplo híbridos de PA-caucho, donde además se podría modificar la PA, o híbridos metal-caucho.



## **BIBLIOGRAFÍA**



## BIBLIOGRAFÍA

[Abou-Kandil, 2013] Abou-Kandil A.I., Saleh B.K., Darwish N.A., “Rubber Adhesion to Metal Surfaces with Emphasis on Rubber/Brass Adhesion”, *Reviews of Adhesion and Adhesives*, <https://doi.org/10.7569/RAA.2013.097313> (2013)

[Allen, 2006] Allen K.W., “A Review of Contemporary Views of Theories of Adhesion”, <https://doi.org/10.1080/00218468708074974> (2006)

[Arefi-Khonsari, 2001] Arefi-Khonsari, F., Kurdi, J., Tatoulian, M., Amouroux, J., *Surf. Coat. Technol.*, 142-444, 437-448 (2001)

[Arp, 2016] Arp T., Cuerva D., Escámez R., Ortega J.M., Puyuelo J., Vayà M., “La adherencia, un problema de base”, *Seminarios pinturas Comindex -BYK* (2016)

[Astigarraga, 2018] Astigarraga V., Gondra K., Valea A. & Pardo G., “Improvement of adhesive bonding of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene blends to aluminium by means of addition of cyclic butylene terephthalate”, *The Journal of Adhesion*, <https://doi.org/10.1080/00218464.2018.1437415> (2018)

[Awaja, 2009] Awaja F., Gilbert M. Kelly G., Bronwun F., Pigram P., *Adhesion of polymer*, *Progress in Polymer Science*. 34. 948-968 (2009)

[Baldan, 2012] Baldan, A., *Int. J. Adhes. Adhes.*, 38, 95-116 (2012)

[Bikerman, 1961] Bikerman J.J., *The Science of Adhesive Joints*, New York Academic Press INC., (1961)

[Bolger, 1968] Bolger, J.C. and A.S. Michaels, *Molecular structure and electrostatic interaction of polymer-solid interface. Interface Conversion for Polymer Coatings* (P. Weiss and G. Dale Cheever, eds.), Elsevier (1968)

[Brewis, 1982] Brewis D.M. (Ed), *Surface Analysis and Pretreatment of plastics and Metals*, Applied Science (1982)

[Costin, 1995] Costin R. and Nagel W., *Metallic Coagents for Rubber-To-Metal Adhesion*, Cray Valley (1995)

[Cross, 1979] Cross, J.A., *Surface Contamination: Its Genesis, Detection and Control* (K.L. Mittal, ed.), Vol. 2, Plenum Press (1979)

- [Derjaguin, 1948] Derjaguin B.V. and Krotova N.A., Dokl Akad. Nauk. SSSR 61 (1948)
- [Derjaguin, 1967] Derjaguin, B.V. and V.P. Smilga, J. Appl. Phys ., 38: 4609 (1967)
- [Derjaguin, 1983] Derjaguin, B.V. and Y.P. Toporov, Physiochem. Aspects Polym. Proc. Int. Symp., (1983)
- [Ebnesajjad, 2008] Ebnesajjad S., Adhesives technology handbook, Second Edition, William Andrew Inc., ISBN: 978-0-8155-1533-3 (2008)
- [Ebnesajjad, 2013] Ebnesajjad S., Ebnesajjad C., Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding, ISBN: 9780323264358 (2013)
- [El-Wakil, 2011] El-Wakil A., Enhancement of Adhesion between EPDM and Polyester Fabric by Using Natural Rubber Modified by Maleic Anhydride, International Journal of Polymer Science, doi:10.1155/2011/591948 (2011)
- [Encinas, 2012] Encinas, N., Abenojar, J., Martínez, M. A., Int. J. Adhes. Adhes., 33, 1–6 (2012)
- [Farajpour, 2016] Farajpour T., Bayat Y., Abdollahi M., Keshavarz M.H., Surface and Bulk Modification of Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer Elastomer: Adhesion to Polyurethane and Mechanical Properties, Polymer Science (2016)
- [Faruk, 2017] Faruk O., Tjong J. , Sain M., Lightweight and Sustainable Materials for Automotive Applications (2017)
- [Fowkes, 1967] Fowkes, F.M., Attractive forces at solid-liquid interface. Wetting, SCI Monograph No. 25, London (1967)
- [Fowkes, 1977] Fowkes, F.M. and S. Maruchi, Org. Coat. Plast. Chem. Prep., 37: 605 (1977)
- [Fowkes, 1978] Fowkes, F.M. and M.A. Mostafa, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 17: 3 (1978)
- [Fowkes, 1983] Fowkes, F.M., Acid-base interactions in polymer adhesion. Physicochemical Aspects of Polymers Surfaces (K.L. Mittal, ed.), Vol. 2, Plenum Press (1983)

---

[Ghanem, 2017] Ghanem A., Lang Y., Introduction to polymer adhesion, Department of process engineering and applied science, Dalhousie University (2017)

[Gonçalves, 2016] Gonçalves Nunesa S., Vasconcelos da Silva L., Campos Amico S., Dantas Viana J., Rico Amado F.D., Study of Composites Produced with Recovered Polypropylene and Piassava Fiber, Materials Research, vol.20, <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0659> (2016)

[Goodman, 1998] Goodman S.H., "Handbook of thermoset plastics", Second Edition. ISBN: 0-8155-1421-2 (1998)

[Green, 2002] Green, M. D., Guild, F. J., Adams, R. D., Int. J. Adhes. Adhes., 22, 81–90 (2002).

[Gutmann, 1978] Gutmann, V., Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction, Plenum Press (1978)

[Halladay, 2014] Halladay J.R., Powdered primer for rubber to metal bonding, Patente número: US 8709195 B2 (2014)

[Hartinger, 2008] Hartinger, D. G., A thermosettable vinyl ester resin composition having improved shelf life stability, Patente número: 218222 (2008)

[Huntsberger, 1976] Huntsberger J.R., J. Adhes., 7, 289 (1976)

[Jansen, 2014] Jansen, J.F.G.A, Kraeger, I.R., Composiciones de resinas poliéster insaturadas o resinas de ésteres vinílicos, Patente Número: ES2339259T3 (2014)

[Joss, 1997] Joss V.S., Kiely, C., Inst. Phys. Conf. Ser. N. 153, p.217 (1997)

[Kah, 2013] Kah P., Suoranta R., Martikainen J., Magnus C., Techniques for joining dissimilar materials: Metals and Polymers, Rev. Adv. Mater. Sci. 36 (2014)

[Kalpakjian, 2008] Kalpakjian S., Manufactura, ingeniería y tecnología, ISBN: 978-970-26-1026-7 (2008)

[Kardan, 2013] Kardan M., Glancy S., Ferguson R. and Seitz R., Vulcanized rubber-metal bonding, Optimizing adhesion and cohesion parameters, The 12th International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives (2013)

[Kendall, 1994] Kendall K., Adhesion: Molecules and Mechanics, Science 263 (5154): 1720-5. doi:10.1126/science.263.5154.1720. PMID 1779537 (1994)

[Ku, 2013] Ku, J. H., Jung, I. H. Rhee, K. Y., Park, S. J., Compos. Part B-Eng., **45**, 1282-1287 (2013)

[Landrock, 1995] Landrock A.H., Adhesives Technology Handbook, William Andrew Publishing, ISBN: 9780815510406 (1995)

[Liang, 2015] Liang, C., Lv, Z., Cui, Y., Xu, S., Mater. Design, 81, 141-148, 2015.

[Liston, 1994] Liston, E. M., Martinu, L., and Wertheimer, M. R., in Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion, M. Strobel, C. Lyons, and Mittal, Eds., ISBN 9789067641647 (1994)

[Liu, 2015] Liu Y., Zhang X., Song C., Zhang Y., Fang Y., Yang B., Wang X., An effective surface modification of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene Composites, Materials & Design, Vol. 88, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.100> (2015)

[Madrid, 2000] M. Madrid V. Tecnología de la adhesión, Ed. Loctite (2000)

[Martín, 1993] Martín Martínez J.M., Adhesión de polímeros y elastómeros mediante adhesivos de contacto, Universidad de Alicante (1993)

[McBain, 1925] McBain J.W., Hopkins D.G., Journal of Physic Chemistry, 29, 88 (1925)

[McMurry, 2012] McMurry J., Química orgánica, ISBN 978-607-481-789-8 (2012)

[Mittal, 1994] Mittal, K. L., Pizzi, A., Handbook of Adhesive Technology, Ed. Marcel Dekker (1994)

[Miyamoto, 2016] Miyamoto T., Rubber Composition Adhesive to Metal Surface, Laminated Body of Rubber Composition and Metal, Vulcanized Rubber Product, and Method of Producing Vulcanized Rubber Product, Patente número: US 20160096981 A1 (2016)

[Moustafa, 2015] Moustafa H., Darwish N.A., Effect of different types and loadings of modified nanoclay on mechanical properties and adhesion strength of EPDM-g-

---

MAH/nylon 66 systems, *International Journal Adhesion and Adhesives*, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.05.002> (2015)

[Nagel, 1998] Nagel W.R., Peroxide-cured elastomers with improved metal adhesion, Patente número: US5776294 A (1998)

[Njuguna, 2016] Njuguna J., *Lightweight Composite Structures in Transport: Design, Manufacturing, Analysis and Performance*, ISBN: 9781782423256 (2016)

[Pak, 2018] Pak S., Park S., Song Y.S., Lee D., "Micromechanical and dynamic mechanical analyses for characterizing improved interfacial strength of maleic anhydride compatibilized basalt fiber/polypropylene composites" *Composite Structures*, Vol 193, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.03.020> (2018)

[Petrie, 2002] Petrie, E.M., *Plastics and adhesives as adhesives. Handbook of Plastics and Elastomers* (C.A. Harper, ed.), McGraw-Hill (2002)

[Petrie, 2007] Petrie, E.M., *Handbook Adhesives and sellants*, McGraw Hill Professional, ISBN-13: 978-0071479165 (2007)

[Pijpers, 2012] Pijpers, A. P., Meier, R. J., *J. Electron. Spectrosc.*, 121, 299–313 (2001)

[Possart, 1988] Possart, W., *Int. J. Adhes .*, 8: 77 (1988)

[Pretsch, 1988] Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*, Ed. Alambra (1988)

[Purnima, 2006] Purnima D., Maiti S.N., Gupta A.K., Interfacial adhesion through maleic anhydride grafting of EPDM in PP/EPDM blend, *Journal of applied polymer science*, DOI: 10.1002/app.24597 (2006)

[Roberts, 1977] Roberts, A.D., *J. Phys. D.*, 10: 1801 (1977)

[Rurack, 2010] Rurack, K, Martínez-Mañez R., *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials*, John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 9780470376218, DOI: 10.1002/9780470552704 (2010)

[Sasaki, 2002] Sasaki T., Miyazaki A., Sugiura S., Okada K., *Polym. J.*, 34/11, 794 (2002)

[SchÄfer, 2014] Schäfer R., Ziegler P., Adhesion-promoting system for rubber goods, Patente número: US 8759471 B2 (2014)

[Schonhorn, 1966] Schonhorn H. and Ryan F.W., J. Phys. Chem, 70, 3811 (1966)

[Skinner, 1953] Skinner, Savage, and Rutzler, Jr., J. Appl. Phys. 24, 438 (1953)

[Sho-chao, 2003] Shou-chao A., Kang-zhu Z and Ping-jun G., Rubber-Metal bonding by Vulcanization, Chewmistry and Adhesion (2003)

[Socrates, 2004] Socrates, G., "nfrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, ISBN: 978-0-470-09307-8 (2004)

[Sorrentino, 2015] Sorrentino L., Simeoli G., Lannace S., Russo P., Mechanical performance optimization through interface strength gradation in PP/glass fibre reinforced composites, Composites Part B: Engineering, vol 76, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.026> (2015)

[Sudhir, 2014] Sudhir K., Influence of Interrupted Vulcanization on the Rubber to Metal Bonding Strength, <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/30320> (2014)

[Sun, 2003] Sun Y.S., Woo E.M., Wu M.C., Ho R.M., Polymer, 44/18, 5293 (2003)

[Taylor, 2009] Taylor, W., Technical synopsis of plasma surface treatment, University of Florida (2009)

[Tsai, 2011] Jan-Yang Tsai, J-Y; Tou, N.; Yur, S-W; Taichun, Vinylester of polyepoxide and unsaturated monocarboxyc acid with maleic stabilizer, Patente número: US 6.184.314 B1 (2001)

[Uematsu, 2017] Uematsu H., Suzuki Y., Lemoto Y., Tanoue S., Effect of maleic anhydride-grafted polypropylene on the flow orientation of short glass fiber in molten polypropylene and on tensile properties of composites, Advances in Polymer Tecnology, <https://doi.org/10.1002/adv.21834> (2017)

[Van Der Aar, 2002] Van Der Aar C. P. J., Van Ooij W. J., Rubber to metal bonding by silane coupling agents, Patente número: US 6409874 B1 (2002)

[Van Ooij, 2002] Van Ooij W.J., Jayaseelan S.K. and Mee E.A., Silane coatings for bonding rubber to metals, Patente número: US6416869 B1 (2002)

[Voyutskii, 1963] Voyutskii S.S., Autohesion and adhesion of high polymers, Ed. New York : Interscience publishers (1963)

[Voyutskii, 1965] Voyutskii S.S., Markin Y.I., Gorchakova V.M. and Gul V.E., Adhesion of polymer to metal, Adhesive Age (1965)

[Wake, 1982] Wake, W. C., *Adhesion and the formulation of adhesives*, Ed. Elsevier Applied Science (1982)

[Walker, 2017] Walker J., *Elastomer Engineering Guide* (2017)

[Wentworth, 2005] Wentworth G., O'Rourke S., Stefanisin K., English J., Adhesion promoter for cord-reinforced rubber and metal or polymer substrate/rubber composites, Patente número: US 6884832 B2 (2005)

[Wu, 1982] Wu, S., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, ISBN 9780824715335 (1982)

[Yua, 2014] Yua T., Jiang N., Li Y., Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol 64, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.05.008> (2014)

[Zhou, 2001] Zhou X.D., Zhang S.C., Huebner W., Ownby P.D. J. *Mater. Sci.*, 36/15, 3759 (2001)



## **GLOSARIO DE TÉRMINOS**



## GLOSARIO DE TÉRMINOS

A continuación, se muestra el glosario de términos que aparecen durante la redacción de la presente Tesis.

ATR	Attenuated Total Reflection
BR	Caucho de polibutadieno
BSC	Backscatter electron detector
CFM	Caucho de fluoruro de vinilideno y clorotrifluoroetileno
CR	Caucho Cloropreno
DCPD	Diciclopentadieno
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ENB	Etilideno Norboneno
EPDM	Etileno Propileno Dieno tipo M
EPM	Caucho Etilino- Propileno
FKM	Caucho de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno
FID	Flame Ionization Detector
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
HDT	Temperatura de deflexión bajo carga
IIR	Caucho Isobutileno-isopreno
IR	Caucho de poliisopreno sintético
MAT	Manta de fibra corta
NBR	Caucho Nitrilo
OWRK	Owens-Wendt-Rabel- Kaelble Method
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMC	Sheet Moulding Compound
PA	Poliamida
POTB	Tert-Butyl peroxi-2-ethylhexanoate
Q	Caucho de silicona
SBR	Caucho butadieno-estireno
SE	Superficial Energy
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMC	Sheet Moulding Compound
TGA	Thermogravimetry
UP	Usaturated Polyester
VE	Vinyl-Ester



## ÍNDICE DE FIGURAS



## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 Interacciones presentes en materiales híbridos relacionadas con su fuerza relativa
- Figura 2.2 La Ciencia de la Adhesión involucra múltiples disciplinas
- Figura 2.3 Modelo de la adhesión Mecánica
- Figura 2.4 Teoría de la difusión
- Figura 2.5 Teoría electrostática
- Figura 2.6 Ejemplos de a) buena y b) pobre mojabilidad de un adhesivo extendiéndose sobre una superficie
- Figura 2.7 Ángulo de contacto en la interfase entre un líquido y un sólido
- Figura 2.8 Clasificación de los grupos polares según su polaridad
- Figura 2.9 Patrones de polaridad en algunos grupos funcionales comunes
- Figura 2.10 Tipos de enlaces químicos e interacciones involucrados en el fenómeno de adhesión
- Figura 2.11 Fuerzas de adhesión y cohesión
- Figura 2.12 Morfologías de compuestos reforzados con fibras. a) Fibras continuas unidireccionales. b) Fibras discontinuas orientadas al azar. c) Fibras ortogonales o tejidos. d) Fibras en capas múltiples.
- Figura 2.13 Estructura química de las resinas de poliéster isoftálica
- Figura 2.14 Estructura química de las resinas de poliéster ortoftálica
- Figura 2.15 Estructura química de una resina de viniléster
- Figura 2.16 Estructura química del estireno
- Figura 2.17 Estructura química de la resina fenol-formaldehído
- Figura 2.18 Esquema del proceso de fabricación del SMC

- Figura 2.19 Máquina para la fabricación de SMC
- Figura 2.20 Reacción básica de entrecruzamiento del caucho con peróxido
- Figura 2.21 Estructura química del caucho EPDM
- Figura 3.1 Proceso de fabricación del composite por laminación manual
- Figura 3.2 Sistema de dispersión cowles de alto número de revoluciones
- Figura 3.3 Planta piloto de preimpregnados de Gaiker
- Figura 3.4 Prensa hidráulica utilizada para el moldeo del SMC
- Figura 3.5 Preparación del laminado por impregnación manual de fibra
- Figura 3.6 Conformado de laminado manual en prensa hidráulica
- Figura 3.7 Pieza desmoldeada de laminado
- Figura 3.8 Sierra de bancada horizontal para el mecanizado de las probetas de SMC
- Figura 3.9 Molde para la fabricación de probetas de materiales híbridos acordes a la norma ASTM D429 Modelo B
- Figura 3.10 Probetas de material híbrido acordes a la norma ASTM D429 tipo B
- Figura 3.11 Placas de resina realizadas por colada
- Figura 3.12 Espectrofotómetro de infrarrojos (FTIR) utilizado para la caracterización de las resinas
- Figura 3.13 Equipo para la medida del ángulo de contacto de las resinas
- Figura 3.14 Equipo DSC para determinación de los calores y picos térmicos de las resinas
- Figura 3.15 Cromatógrafo de gases para la determinación del contenido en estireno de las resinas

- Figura 3.16 Máquina universal para de ensayo de cizalla interlaminar de probetas de SMC
- Figura 3.17 Equipo TGA utilizado para la caracterización de los SMC
- Figura 3.18 Microscopio Electrónico de barrido (SEM) utilizado para evaluar la adherencia fibra-matriz y la porosidad en los laminados
- Figura 3.19 Equipo de Sputtering utilizado para el recubrimiento de las muestras a analizar por SEM
- Figura 3.20 Máquina universal para ensayo de los materiales híbridos en base a la norma ASTM D429 tipo B
- Figura 4.1 Espectros de IR de las resinas
- Figura 4.2 Superposición de los espectros de IR de las resinas PALAPREG P17-02 (poliéster) y de la resina DERA KANE 766 (viniléster)
- Figura 4.3 Energía superficial libre (componentes polar y dispersiva) de las resinas polimerizadas
- Figura 4.4 Termogramas de DSC de las resinas de poliéster, viniléster y fenólica
- Figura 4.5 Energías superficiales de las resinas polimerizadas vs laminados manuales
- Figura 4.6 Energía libre superficial de los SMC procesados en prensa
- Figura 4.7 Resistencia a cizalla interlaminar de los SMC procesados en prensa
- Figura 4.8 Resistencia a cizalla interlaminar en función de la cantidad de promotor de adherencia (fenólica) añadido a la formulación de SMC
- Figura 4.9 DSC de la formulación 1 de SMC curado en prensa
- Figura 4.10 TGA de la Formulación 1 de SMC curado en prensa
- Figura 4.11 Fuerza de adherencia y resistencia a pelado entre los SMC y el caucho EPDM

- Figura 4.12 Resistencia a cizalla interlaminar del SMC y fuerza de adherencia SMC-Caucho EPDM
- Figura 4.13 Calor de reacción de mezclas de caucho-estireno en función de la relación estireno/caucho.
- Figura 4.14 Calor DSC de los laminados frente al contenido de resina fenólica
- Figura 4.15 Grado de curado de los laminados vs cantidad de fenólica añadida
- Figura 4.16 Variación del contenido residual de estireno con la cantidad de resina fenólica
- Figura 4.17 Variación de resistencia a cizalla interlaminar con la cantidad de resina fenólica
- Figura 4.18 Imágenes de SEM del Laminado 1 y del Laminado 3
- Figura 4.19 Imágenes SEM de los laminados 3, 4 y 5 con distinto contenido en resina fenólica
- Figura 4.20 Dobles enlaces activos para el entrecruzamiento en el estireno, la resina y el caucho EPDM
- Figura 4.21 Mecanismo de unión química entre el SMC de poliéster y el Caucho EPDM

## ÍNDICE DE TABLAS



**INDICE DE TABLAS**

- Tabla 2.1 Teorías de la Adhesión
- Tabla 2.2 Grupos funcionales Polares y no Polares
- Tabla 2.3 Propiedades de dos SMC de poliéster comerciales de alta resistencia
- Tabla 3.1 Principales características de las resinas de poliéster utilizadas
- Tabla 3.2 Principales características de las resinas viniléster utilizadas
- Tabla 3.3 Principales características de la resina fenólica utilizada
- Tabla 3.4 Formulaciones de SMC con resina las 3 resinas de poliéster y distintos porcentajes de carga
- Tabla 3.5 Formulaciones de SMC con resina Palapreg P17-02 y distintos porcentajes de resina fenólica
- Tabla 3.6 Formulaciones de resina de poliéster con resina fenólica
- Tabla 4.1 Energía superficial libre de las resinas polimerizadas
- Tabla 4.2 Calores de reacción de las resinas de poliéster, viniléster y fenólica
- Tabla 4.3 Porcentaje de estireno experimental y teórico de las resinas de poliéster y viniléster
- Tabla 4.4 Energía superficial libre de los laminados manuales
- Tabla 4.5 Resultados de fuerza y de resistencia a pelado de los materiales híbridos laminados - EPDM
- Tabla 4.6 Formulaciones de SMC utilizadas en la preparación de los componentes híbridos SMC – Caucho EPDM
- Tabla 4.7 Energía superficial libre de las formulaciones de SMC procesadas en prensa
- Tabla 4.8 Resistencia a cizalla interlaminar de los SMC procesados

- Tabla 4.9 Resultados de adherencia de los laminados manuales y el caucho EPDM
- Tabla 4.10 Calores de reacción (DSC) del caucho puro y de las mezclas caucho-estireno
- Tabla 4.11 Corrección de los calores de reacción del caucho con las resinas teniendo en cuenta su contenido real de estireno
- Tabla 4.12 Calores de reacción de mezclas de caucho-resina fenólica y resina de poliéster-resina fenólica
- Tabla 4.13 Calores de DSC de los laminados preparados con distintos porcentajes de resina fenólica
- Tabla 4.14 Porcentaje de resina de las muestras analizadas en el DSC por TGA
- Tabla 4.15 Calores de reacción residuales corregidos teniendo en cuenta el % de resina
- Tabla 4.16 Grado de curado de los laminados en función de la cantidad de fenólica añadida
- Tabla 4.17 Porcentaje de fibra de vidrio de los laminados
- Tabla 4.18 Porcentaje estireno residual en los laminados
- Tabla 4.19 Efecto de la cantidad de resina fenólica en la resistencia a cizalla interlaminar de los laminados

**Anexo 1**

**CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS**



## ANEXO 1: CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS

El desarrollo de la presente Tesis ha dado lugar a una presentación en un congreso nacional, a un artículo en una revista con un RG Journal Impact de 1,26 y a la publicación de una patente europea. A continuación, se resumen dichas contribuciones y se aporta justificante acreditativo de las mismas:

- Ponencia: “Uniones químicas sin aporte de adhesivos: Materiales Híbridos”, en la Jornada “Tecnologías de unión en la era de la fabricación avanzada” (Noviembre 2018).
- Publicación de Patente Europea EP 3 656 817 A1: "SHEET MOULDING COMPOUND (SMC), PROCESS FOR ITS MANUFACTURING AND HYBRID MATERIAL CONTAINING MOLDED SMC" (Mayo 2020)
- Publicación de artículo “Improvement of chemical adhesion of EPDM rubber to Sheet Moulding Compound (SMC) by the addition of phenolic resin as adhesion promoter”, The Journal of Adhesion, (Marzo 2020).  
<https://doi.org/10.1080/00218464.2020.1738933>.

## Gaiker-IK4 acoge una jornada sobre el futuro de las tecnologías de unión de componentes

05/11/2018



La fabricación industrial es cada vez más exigente, demanda resultados más precisos y debe adaptarse a materiales y productos de elevada sofisticación y con capacidad de cumplir sus funcionalidades en diferentes escenarios. Una de las necesidades más habituales que plantea el sector manufacturero es la unión de componentes, pero, a pesar de su elevada demanda, las tecnologías destinadas a este proceso todavía se enfrentan a importantes desafíos. Para abordar esta situación, la alianza tecnológica IK4 Research Alliance ha organizado la jornada **'Tecnologías de unión en la era de la fabricación avanzada'** para el próximo 8 de noviembre en las instalaciones de Gaiker-IK4, en el Parque Tecnológico de Bizkaia. En esta jornada, los diferentes agentes implicados en este campo de actividad podrán conocer las últimas novedades y retos del sector.

La cita contará con representantes de entidades destacadas, como el responsable del grupo de I+D de la multinacional aeronáutica Aernnova Engineering Division, Federico Martín de la Escalera, que describirá cuáles son los retos que presenta el proceso de unión híbrido de metal y fibra de carbono en la industria de aviación.

Además, está previsto que representantes de los diferentes centros que conforman la Alianza compartan protagonismo en el programa de ponencias con destacados expertos de empresas de sectores estratégicos como el aeronáutico o la automoción.

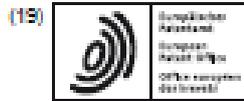
El director del Departamento de Ensayos Mecánicos de IK4-**Azterlan**, Urko Uribe Villar, abordará los aspectos a tener en cuenta en los procesos de fabricación por unión mediante atornillado de piezas para sectores de alto rendimiento.

Por su parte, **Alexandra Allue Salvador**, investigadora en el Departamento de Materiales Plásticos y Composites de Gaiker-IK4, presentará las soluciones de unión mediante procesos químicos entre piezas de diferentes materiales para evitar el uso de adhesivos.

A su vez, el investigador de IK4-**Lortek** Egoitz Aldanondo Begiristain expondrá cuáles son los últimos avances y desarrollos realizados en el ámbito de la soldadura por fricción-agitación (FSW, por sus siglas en inglés). La soldadura de fricción por aplicación es un método de fabricación utilizado cada vez con mayor frecuencia en la fabricación de estructuras para vehículos de transporte.

Por último, la investigadora de IK4-**Tekniker** Eva Rodríguez Vidal hablará sobre el uso emergente de la tecnología láser como método de fabricación por unión alternativa a otras uniones térmicas.

El programa del evento y las inscripciones están accesibles en la página web de la jornada.



(11) EP 3 656 817 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication: 27.05.2020 Bulletin 2020/22 (51) Int Cl: C08L 67/06 (2006.01)

(21) Application number: 18382654.0

(22) Date of filing: 26.11.2018

<p>(84) Designated Contracting States: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LJ LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR Designated Extension States: BA ME Designated Validation States: KH MA MD TN</p> <p>(71) Applicant: Fundación Galter 48170 Zamudio Vizcaya (ES)</p>	<p>(72) Inventors: • Añón Salvador, Alexandra 48170 Zamudio, Bizkaia (ES) • Gondra Zubiate, Koldo 48170 Zamudio, Bizkaia (ES) • López Tapia, Carlos 48170 Zamudio, Bizkaia (ES)</p> <p>(74) Representative: Balder IP Law, S.L. Paseo de la Castellana 93 5ª planta 28046 Madrid (ES)</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) SHEET MOULDING COMPOUND (SMC), PROCESS FOR ITS MANUFACTURING AND HYBRID MATERIAL CONTAINING MOLDED SMC

(57) The present invention relates to a resin formulation comprising an unsaturated polyester resin and an anti-contraction additive; a catalyst; a thickening agent; fillers; a phenolic resin; and a wetting agent. It discloses a sheet molding compound (SMC), comprising: a fiber reinforcement and said resin formulation, a part obtained by molding this SMC, and it also discloses a hybrid material comprising a first component obtained by molding

this SMC and a second component obtained by over-injecting a EPDM rubber paste on the first component. The invention also relates to parts or elements made from or comprising the hybrid material, suitable for use e.g. in the automotive sector, like exhaust pipe supports or anti-vibration elements for vehicle suspension (shock absorber supports and elastic joints), and the like.

EP 3 656 817 A1

20/7/2020

Improvement of the chemical adhesion of EPDM rubber to Sheet Moulding Compound (SMC) by the addition of phenolic resin as ad...

Taylor &amp; Francis Online

Log in | Register



Journal

**The Journal of Adhesion** >

Latest Articles

20 | 0 | 0  
Views | CrossRef citations to date | Altmetric

Reviews

# Improvement of the chemical adhesion of EPDM rubber to Sheet Moulding Compound (SMC) by the addition of phenolic resin as adhesion promoter

Alexandra Allue , Koldo Gondra, Isabel De Marco & Gorka Díez

Received 04 Dec 2019, Accepted 03 Mar 2020, Published online: 18 Mar 2020

 Download citation  <https://doi.org/10.1080/00218464.2020.1738933> Check for updates

Seleccionar idioma ▼

Translator disclaimer

 Full Article  Figures & data  References  Citations  Metrics Reprints & Permissions **Get access** 

## ABSTRACT

The objective of this study is to improve the adhesion between SMC and EPDM Rubber without the application of a solvent-based adhesive. The influence of the addition of different percentages of phenolic resin, as an adhesion promoter, in the SMC, has been studied. The SMC was prepared in a conventional continuous SMC machine. The EPDM rubber was over-injected on the SMC part, and then vulcanized. The chemical bonding between both materials was produced during the rubber

vulcanization step. The SMC-EPDM bond quality was characterized in different ways:

1) mechanically, determine the adhesion strength. 2) optically, compare the

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00218464.2020.1738933>

1/3