



31058

**DESARROLLO DE MÉTODOS DE SOLDADURA DE
PLÁSTICOS, POR ABSORCIÓN DE RADIACIÓN
ELECTROMAGNÉTICA, USANDO**

POLÍMEROS CONDUCTORES

VARELA, P.G.
Desarrollo de Método

2005

61058 or

Pablo Gerardo Varela

**Tesis presentada para la obtención del grado de Magister en
CIENCIAS DE MATERIALES TECNOLÓGICOS MODERNOS**

**FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO**

Mayo 2005

31058

MFN:
Clasif:
T-388

**DESARROLLO DE MÉTODOS DE SOLDADURA DE
PLÁSTICOS, POR ABSORCIÓN DE RADIACIÓN
ELECTROMAGNÉTICA, USANDO
POLÍMEROS CONDUCTORES**

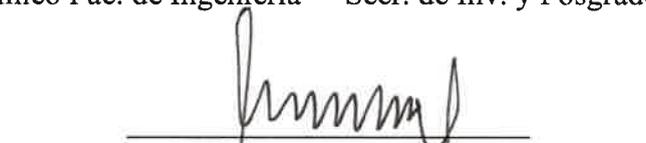
por

Pablo Gerardo Varela



Dr. César Alfredo Barbero
Director

APROBADA POR:


Dr. Leonides Edmundo Sereno
Jurado
Dra. Miriam Cristina Strumia
Jurado
Dr. Pablo Marcelo Stefani
Jurado
Dr. César Alfredo Barbero
Director
Ing. Pedro Ducanto
Secretario Académico Fac. de Ingeniería
Ing. Miriam Alejandra Martinello
Secr. de Inv. y Posgrado Fac. de Ingeniería
Méd. Vet. Juan José Busso
Vice Rector Universidad Nacional de Río Cuarto

Mayo 2005

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a la Universidad Nacional de Río Cuarto, quien me dió la oportunidad de realizar la Maestría en Ciencias de Materiales Tecnológicos Modernos, y muy especialmente a las siguientes personas: Al Dr. César Alfredo Barbero, director de esta tesis, por su confianza, indicaciones, guía y apoyo constante, y además por permitirme conjuntamente con la Dra. María Cristina Miras, trabajar bajo su supervisión y formar parte de su grupo de investigación. Y al ayudante del Laboratorio de Ensayos de Materiales, Facultad de Ingeniería, UNRC, Martín Alejandro Kunusch Mícone, por su permanente colaboración y trabajo desinteresado.

TABLA DE CONTENIDOS

	Pág.
INDICE DE TABLAS	vii
INDICE DE FIGURAS	viii
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Materiales Poliméricos	1
1.1.1 Polímeros termoplásticos	2
1.1.2 Polímeros termoformados	2
1.2 Polímeros conductores	2
1.2.1 Polianilina	5
1.3 Soldadura de termoplásticos por microondas	7
1.3.1 Unión de componentes termoplásticos	7
1.3.2 Utilización de polímeros conductores.....	8
1.4 Curado de resinas por microondas	10
1.4.1 Utilización de resinas epóxicas.....	10
1.4.2 Utilización de microondas	10
1.5 Procesos de adhesión acelerados por microondas	12
1.6 Organización del texto.....	12
II. PARTE EXPERIMENTAL	14
2.1 Síntesis y Modificación de polianilinas.....	14
2.1.1 Preparación de Polianilinas.....	14
2.1.2 Modificación de Polianilinas	15
2.2 Técnicas de caracterización.....	15
2.2.1 Técnicas de caracterización mecánica	16
2.2.1.1 Ensayo de tracción.....	16
2.2.1.2 Ensayo de Dureza.....	19
2.2.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)	21
2.2.2.1 Principio de operación de un equipo IR	22
2.2.2.2 Fundamento del uso de IR.....	24
2.2.3 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC).....	24

2.2.3.1 Principio de operación de un equipo DSC	26
2.2.3.2 Fundamento del uso de DSC	27
2.2.4 Difracción de rayos X (XRD)	27
2.2.5 Microscopía Electrónica	30
2.2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	30
2.2.6 Resistividad y Conductividad Eléctrica	32
2.2.6.1 Método de Van der Pauw	32
III. SOLDADURA DE TERMOPLÁSTICOS POR MICROONDAS	36
3.1 Disposición experimental	36
3.1.1 Preparación de polímeros a ser soldados	36
3.1.2 Procedimiento de soldadura.....	37
3.2 Métodos de aplicación de la Polianilina en la zona de la soldadura	39
3.2.1 Aplicación de Polianilina en polvo	39
3.2.1.1 Polianilina en polvo: Observaciones microscópicas de las soldaduras	40
3.2.1.2 Polianilina en polvo: Efecto del tiempo de exposición a microondas sobre la resistencia mecánica de la soldadura.....	42
3.2.1.3 Polianilina en polvo: Efecto del tipo de dopante utilizado en la polianilina sobre la resistencia mecánica de la soldadura	42
3.2.2 Soldaduras realizadas con polianilina en suspensión con cera..	42
3.2.3 Soldaduras realizadas con polianilina en suspensión con vaselina	43
3.2.4 Soldaduras realizadas depositando películas por pintado con soluciones de polianilina.....	43
3.2.5 Soldaduras realizadas con polímero sintetizado in-situ en ambas superficies a unir	43
3.2.6 Soldaduras realizadas utilizando nanotubos de carbono	45
3.2.6.1 Preparación de nanotubos de carbono solubles	45
3.2.6.2 Pruebas de soldadura con nanotubos de carbono	45
3.2.7 Soldadura de Polipropileno	46
3.3 Discusión	46

3.4 Conclusiones	47
IV. CARACTERIZACION DE POLIANILINAS Y SOLDADURAS	48
4.1 Caracterización mecánica: Ensayo de tracción	48
4.2 Espectroscopía Infrarroja (IR).....	48
4.3 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)	49
4.4 Difracción de rayos X (XRD)	49
4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	51
4.6 Resistividad Eléctrica	52
4.6.1 Estabilidad térmica de la polianilina.....	52
4.7 Conclusiones	53
V. CURADO DE EPOXI POR MICROONDAS	55
5.1 Resina Epoxi utilizada.....	55
5.2 Preparación de Polianilinas	55
5.3 Procesos de curado de resina epóxica	55
5.3.1 Curado al aire.....	58
5.3.2 Curado en horno de convección.....	59
5.3.3 Curado con microondas	59
5.3.3.1 Sin elemento aceptor	59
5.3.3.2 Con polianilina como aceptor	60
5.4 Discusión.....	61
5.5 Conclusiones	62
VI. ADHESION DE MATERIALES POLIMERICOS	64
6.1 Adhesivos.....	64
6.1.1 Ventajas del uso de adhesivos.....	64
6.1.2 Limitaciones del uso de adhesivos.....	65
6.2 Adhesivos sintéticos	65
6.2.1 Adhesivos termoplásticos y elastoméricos	66
6.2.2 Adhesivos termoestables.....	66
6.3 Resina epoxi utilizada como adhesivo	66
6.4 Técnicas de unión y ensayo.....	66
6.5 Unión de termoplásticos.....	68
6.6 Unión de termoformados.....	69
6.7 Discusión.....	71

6.8 Conclusiones	72
VII. CONCLUSIONES GENERALES	73
ANEXOS	80
Anexo A: Utilización de Radiofrecuencia para la soldadura de polímeros	81
Anexo B: Soldadura utilizando junta (“gasket”) compuesta PEAD / PANI	83
Anexo C: Curado de resinas poliéster utilizando microondas.....	84
Anexo D: Presentaciones en congresos realizadas por el autor, derivadas de este trabajo de tesis.....	85

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla III-1: Resultados obtenidos de soldaduras de Polietileno de alta densidad	46
Tabla IV-1: Comparación de los parámetros de celda obtenidos para las distintas muestras de polietileno con lo informado en la base de datos PDF.....	51
Tabla V-1: Resumen de los resultados obtenidos, en el curado de resina epóxica.....	62
Tabla VI-1: Resistencias de unión obtenidas sobre muestras adheridas de Policarbonato	69
Tabla VI-2: Resistencias de unión obtenidas sobre muestras adheridas de Poliéster	70

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1-1: Conductividad eléctrica de materiales poliméricos dopados en comparación con las de materiales convencionales.....	4
Figura 1-2: Formas de preparación de Polianilina: (a) Leucoesmeraldina base (LEB); (b) esmeraldina base (EB); (c) pernigranilina base (PNB); (d) polímero esmeraldina hydrochloride sal (ES); y (e) sulfonada polianilina (SPAN, forma autodopada).	6
Figura 1-3: Generador de microondas Thermex TM-100, de 100 KW y 915 MHz.	9
Figura 2-1: Variación de temperatura durante la polimerización de polianilina.	14
Figura 2-2: Esquema de realización de un ensayo de tracción.....	16
Figura 2-3: Curva de tracción de un polímero termoplástico.....	17
Figura 2-4: Montaje para la realización del ensayo de tracción sobre una pieza metálica con unión soldada (se observa el cordón de soldadura).....	18
Figura 2-5: Máquina de tracción utilizada.....	19
Figura 2-6: Durómetro utilizado, marca Rex modelo 1600 tipo D	21
Figura 2-7: Esquema equipo IR.....	23
Figura 2-8: Equipo FTIR Nicolet Impact 400	24
Figura 2-9: Esquema de celda de DSC.....	25
Figura 2-10: Equipo DSC TA Instrument 2010	26
Figura 2-11: Principio de Difractometría de Rayos X.....	27
Figura 2-12: Equipo de XRD utilizado	28
Figura 2-13: Microscopio Electrónico de Barrido utilizado.....	31
Figura 2-14: Formas de interconexión para la determinación de resistividad por el método de Van der Pauw.....	33
Figura 2-15: Curva de f en función de Q para las determinaciones de Resistividad	34
Figura 3-1: Montaje mecánico de las partes a unir.....	36
Figura 3-2: Equipo de microondas utilizado	37
Figura 3-3: Montaje de las piezas soldadas en la máquina para ensayos de tracción	38
Figura 3-4: Ensayo de tracción de una muestra soldada de Polietileno de alta densidad (barras de 10 mm. de diámetro).....	39

Figura 3-5: Resistencia mecánica de muestras soldadas en función de la cantidad de polianilina en la junta.....	40
Figura 3-6: Microscopía de la soldadura fracturada de una barra de PE de 10 mm. de diámetro	41
Figura 3-7: Barras soldadas de Polietileno de alta densidad	41
Figura 3-8: Barra de PEAD con Polianilina sintetizada in-situ.....	44
Figura 4-1: Espectro infrarrojo de Polianilina esmeraldina base	48
Figura 4-2: Curvas DSC de Polietileno de alta densidad masivo, y del extraído de la zona de soldadura.....	49
Figura 4-3: PDRXP de las muestras de polietileno de alta densidad y de las de polietileno con polianilina	50
Figura 4-4: Imagen SEM de la zona de soldadura	52
Figura 4-5: Variación de la resistividad eléctrica de una pastilla de polianilina en función de la temperatura	53
Figura 5-1: Probeta utilizada para la determinación de dureza	55
Figura 5-2: Probeta de tracción de resina epoxi durante el ensayo	56
Figura 5-3: Detalle del montaje de la probeta de resina epoxi para el ensayo de tracción	57
Figura 5-4: Ensayo de tracción de una muestra de resina epoxi curada.....	57
Figura 5-5: Probeta epóxica ensayada a la tracción	58
Figura 5-6: Evolución de la Dureza en el curado de resina epoxi al aire.....	59
Figura 5-7: Evolución de la Dureza en el curado de resina epoxi con 10 seg. de exposición a microondas.....	60
Figura 5-8: Espuma epóxica obtenida	61
Figura 6-1: Esquema de junta de falda simple.....	67
Figura 6-2: Junta sometida a un ensayo	68
Figura 6-3: Ensayo de tracción sobre dos piezas de Policarbonato adheridas	68
Figura 6-4: Ensayo de tracción sobre dos piezas de Poliéster adheridas	70
Figura 6-5: Visualización gráfica de los resultados de resistencia de adhesión..	71

RESUMEN

La unión de componentes termoplásticos moldeados por soldadura está menos desarrollada que la correspondiente aplicación de metales. Entre otras razones, las bajas conductividades térmica y eléctrica de la mayoría de los polímeros termoplásticos impide usar técnicas de soldadura clásicas en metalurgia (ej. por inducción). Una manera de resolver esta deficiencia es por medio de la incorporación de materiales conductores a los termoplásticos, tales como polímeros conductores. Si se somete el material conductor a un campo electromagnético variable, se originan corrientes parásitas que, a través del efecto Joule, calientan el material en la zona permitiendo la formación de la soldadura. Ya que la mayor parte de los termoplásticos son transparentes a la radiación electromagnética, en la región de energías de microondas y ondas de radio, solo se calienta la zona de soldadura.

El presente trabajo ha desarrollado técnicas de soldadura para polímeros termoplásticos, usando diferentes medios de incorporación de polímeros conductores (Polianilina) en la zona de la junta. Además se ha trabajado en el curado de resinas poliéster y epoxi, utilizando energía de microondas, con y sin el agregado de polímeros conductores.

Para este estudio se implementó un sistema de sujeción y pretensión para los materiales a ser soldados en un horno de microondas. Los polímeros conductores utilizados fueron polianilinas, las que fueron sintetizadas químicamente y caracterizadas por espectroscopía infrarroja. Se realizaron ensayos con diferentes formas de incorporación de polímeros conductores, variando a su vez la forma de efectuar el dopado de los mismos. Por otra parte se ensayaron distintos tiempos de exposición a energía de microondas; procediendo a la soldadura de barras de diferentes materiales termoplásticos, particularmente polietileno de alta densidad (PEAD) y polipropileno (PP). Dichas uniones soldadas, fueron entonces caracterizadas físicamente y químicamente.

El presente trabajo demuestra que el método de soldadura planteado puede emplearse en técnicas de fabricación de componentes poliméricos que requieran uniones débiles, moderadas o fuertes desde el punto de vista mecánico. Se concluye también en la conveniencia de la utilización de microondas para el trabajo de resinas epoxi, por cuanto disminuye los tiempos de curado sin afectar sustancialmente las propiedades mecánicas del producto final.

ABSTRACT

The welding of thermoplastic parts is a less developed procedure than metal welding. Among other reasons, the low thermal and electric conductivity of most thermoplastics does not allow to use welding techniques highly developed in metallurgy (e.g. induction welding). One way to develop an efficient welding procedure of thermoplastics involve the insertion of conductive materials, such as conductive polymers, into a zone of the thermoplastic parts. If an assembly of treated parts is subjected to an oscillating electromagnetic field eddy currents develops which, through Joule effect, heat the zone. The localized heating softens the thermoplastic parts, allowing welding of them by intertwining of polymer chains. Since most thermoplastics are transparent to electromagnetic radiation, at least in the microwave and radio waves region of the spectrum, only the welding zone, where the conductive material is present, is heated.

The present work deals with the development of techniques for welding thermoplastics, using different methods of depositing a conducting polymer in the welding zone. The study has been extended to the use of microwave energy to cure polyester and epoxy resins, with and without conductive polymer addition.

An experimental set-up to hold and pre-stress the parts to be welded inside the microwave oven, has been developed. The conductive polymers used are polyanilines, which were synthesized chemically and then structurally characterized by infrared spectroscopy. The effect of doping procedure, as well as the exposure time to microwaves was investigated.

Using the optimized procedure, bars of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) were welded. The welded unions were characterized mechanically and chemically.

The results suggest that the welding procedure could be employed with success in the fabrication of multipart assemblies of thermoplastic components which require joints of different mechanical strength.

The study of epoxy resin curing suggests that microwave alone, without added conductive polymer, could be used to decrease significantly the curing times of epoxy resin without affecting negatively the mechanical properties of the cured resin. It is likely that the polar nature of the epoxy resin components induces a high absorption of microwave energy, making unnecessary the addition of conductive materials.

CAPITULO I:

INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales Poliméricos

La mayoría de las sustancias orgánicas presentes en la materia viva, como las proteínas, la madera, la quitina, el caucho y las resinas, son polímeros; también lo son muchos materiales sintéticos como los plásticos, las fibras, los adhesivos, el vidrio y la porcelana. Desde el punto de vista químico, estos materiales están constituidos por grandes moléculas formadas por muchas unidades pequeñas que se repiten, llamadas monómeros.

Los materiales poliméricos son livianos, resistentes a la corrosión y aislantes eléctricos; y se emplean en innumerables aplicaciones, que incluyen juguetes, artículos para el hogar, artículos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, neumáticos, empaques y muchas otras.

Desde el fin de la Segunda Guerra Mundial, el campo de los materiales se ha visto revolucionado por la llegada de materiales poliméricos sintéticos. Las síntesis suelen ser baratas y las propiedades conseguidas comparables, y a veces superiores, a las de los análogos naturales. Estos importantes materiales se encuentran disponibles en gran variedad de formas comerciales: fibras, películas, hojas delgadas, espumas y en bruto.

Los materiales poliméricos son importantes para la ingeniería por muchas razones. Presentan gran variedad de propiedades, algunas de las cuales son inalcanzables para otros materiales, y en la mayoría de los casos son relativamente de bajo costo. La utilización de polímeros para diseños en ingeniería mecánica ofrece muchas ventajas incluyendo la posibilidad de eliminación de piezas por el adecuado diseño y uso de dichos materiales, eliminación de muchas operaciones de acabado, simplificación de montaje, disminución de peso, reducción de ruido y, en algunos casos, la eliminación de necesidad de lubricación de algunas piezas. Los materiales poliméricos son también muy útiles para muchos diseños de ingeniería eléctrica, principalmente por sus excelentes propiedades aislantes [1].

1.1.1 Polímeros termoplásticos

Los polímeros termoplásticos se caracterizan por ablandarse por calentamiento y poder ser moldeados, y después del enfriamiento mantienen la forma a la que fueron elaborados. Estos materiales pueden calentarse y volver a ser moldeados un buen número de veces sin cambio significativo de sus propiedades. La mayoría de los termoplásticos consisten en cadenas muy largas de átomos de carbono enlazados entre sí. La plasticidad se debe a la capacidad de las moléculas para deslizarse una con respecto a la otra. Algunas veces también se encuentran enlazados en la cadena principal de forma covalente átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Puede suceder que átomos o grupos de átomos se enlacen de forma covalente a la cadena principal de átomos. En los termoplásticos las largas cadenas moleculares sólo tienen interacciones débiles entre sí.

1.1.2 Polímeros termoformados

Los polímeros termoformados son muy diferentes a los termoplásticos. Los polímeros termoformados se forman por reacción, que puede ser inducida por calentamiento, a partir de monómeros o prepolímeros [2]. Dichos polímeros adquieren una forma permanente y no pueden ser refundidos y remodelados en otra forma, sino que se degradan o descomponen al ser calentados a temperaturas demasiado altas, por cuanto las reacciones químicas que le dieron lugar son irreversibles. Por ello, los termoformados no pueden reciclarse. El término termoformado o termoestable implica que el calor (en griego calor es *therme*) es necesario para que comience el proceso de polimerización. Hay, sin embargo, muchos polímeros termoestables que fraguan o curan a temperatura ambiente, solamente con una reacción química. La mayoría de los polímeros termoestables consisten en una red covalente de átomos de carbono enlazados entre sí para formar un sólido rígido. Algunas veces el nitrógeno, oxígeno y azufre se enlazan de forma covalente en la red de la estructura reticular del polímero termoformado.

La ventaja de este tipo de polímeros es que mantienen buenas propiedades mecánicas en un rango amplio de temperatura.

1.2 Polímeros conductores

Los polímeros intrínsecamente conductores (ICP – “Intrinsically conducting polymers”)

representan una clase de materiales con características interesantes, lo que atrajo la atención de numerosos investigadores desde su descubrimiento, tanto por la importancia científica de entendimiento de ése nuevo fenómeno, como por su potencial en diversas aplicaciones tecnológicas. Los inventores de los ICP (Dr. Heeger, Shirakawa y MacDiarmid) recibieron el Premio Nobel año 2000 por el descubrimiento de esta nueva clase de materiales.

Los ICP pueden combinar las propiedades mecánicas y de procesabilidad de los polímeros convencionales con un comportamiento eléctrico, óptico, magnético y mecánico semejante a los metales y semiconductores inorgánicos. Estas características hacen que estos materiales se encuadren en una categoría de los llamados metales sintéticos o metales orgánicos [3].

El requisito estructural más importante que un polímero debe poseer para conducir electricidad es la presencia de una cadena polimérica conjugada que esté constituida de enlaces dobles y simples, alternadas a lo largo de la cadena principal, conteniendo electrones π , los cuales se deslizan a lo largo de la misma [3]. Los electrones π pueden ser fácilmente removidos o adicionados para formar un ión polimérico, sin que ocurra una destrucción de las uniones necesarias para la estabilidad de la macromolécula. Estos materiales pueden ser fácilmente oxidados o reducidos a través del empleo de agentes de transferencia de cargas (dopantes), resultando en la obtención de polímeros conductores.

De esta forma, un criterio importante de selección de polímeros potencialmente conductores es la facilidad con que el sistema puede ser oxidado o reducido. Los dopantes promueven la oxidación por medio de agentes aceptores de electrones o una reducción por empleo de dadores de electrones y, de esta forma, convierten un polímero aislador en conductor. La oxidación o reducción de cadena resulta en la formación de un complejo de transferencia de carga que orienta los contra-iones a lo largo de la cadena polimérica. Entre los varios métodos para crear estados excitados, el dopado químico ha sido ampliamente utilizado para los polímeros conjugados.

La conducción de corriente eléctrica, esto es, el transporte de electrones a lo largo del esqueleto polimérico de corriente de excitación electrónica del sistema π conjugado, confiere una mayor rigidez a la cadena, baja solubilidad, y elevadas o inexistentes temperaturas de fusión.

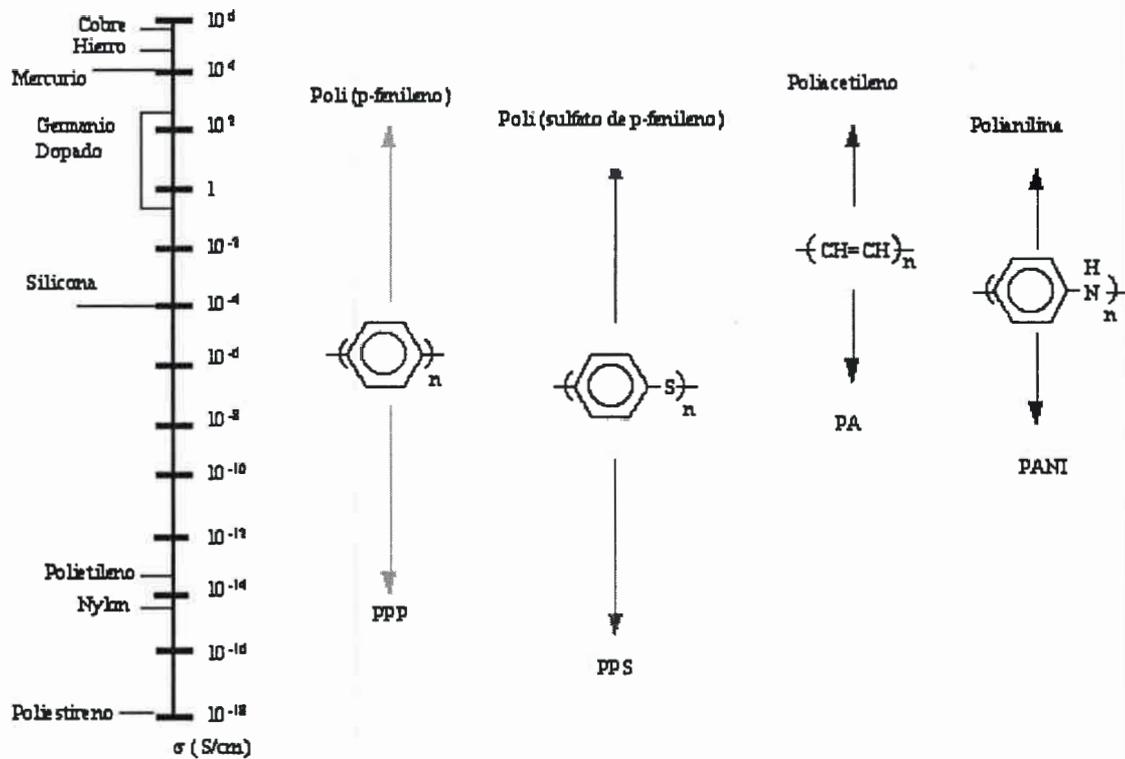


Figura 1-1: Conductividad eléctrica de materiales poliméricos dopados en comparación con las de materiales convencionales.

Los polímeros conductores representan una importante área de investigación con diversos enfoques de aspecto científico, con importante potencial para aplicaciones comerciales [4].

La figura 1-1 ilustra la conductividad, expresada en términos de orden de magnitud, de algunos polímeros dopados en comparación con materiales convencionales.

La alta conductividad eléctrica ha sido observada en varios polímeros conjugados. El primero y más simple polímero orgánico que muestra alta conductividad fue el poliacetileno dopado [5]. En el estado dopado su conductividad está por encima de 200 S/cm. Aunque el poliacetileno fue primeramente preparado a fines de la década de 1950, recién en 1977 este polímero fue modificado por combinación de la cadena de carbono con yodo y otros aceptores moleculares, para producir un material con conductividad metálica, tornándolo un ICP. El poliacetileno es el polímero que ha alcanzado los más elevados valores de conductividad, igualando al del cobre. No obstante, por su inestabilidad térmica y ambiental, junto a mayor procesabilidad del mismo, debido a su insolubilidad e infusibilidad, otros polímeros conductores han sido extensivamente investiga-

dos con el objetivo de superar tales dificultades [6], destacándose estudios realizados sobre politiofeno, polipirrol, y polianilina [7] [8].

La polianilina y polímeros derivados de anilina han recibido gran atención en los últimos años por su estabilidad química en condiciones ambientales, fácil obtención y bajo costo de producción.

1.2.1 Polianilina

La Polianilina (PANI) está entre los polímeros orgánicos sintéticos más antiguamente conocidos, siendo reportada por primera vez en 1862 [9]. Fué desarrollada en forma industrial originariamente como película protectora contra la corrosión, por científicos de la empresa alemana Ormecon Chemie GMBH & Co., quienes han demostrado, en pruebas de campo, que la película polimérica llega a ser hasta diez veces más efectiva que los recubrimientos a base de zinc. A diferencia de los revestimientos convencionales contra los efectos medioambientales, la polianilina elimina en forma definitiva la corrosión y el óxido de las superficies metálicas, debido a que reacciona directamente con el hierro, el acero y los otros metales. El polímero toma los electrones del metal y los dona al oxígeno; pero, al hacerlo, forma una capa de óxido de hierro puro que paraliza la corrosión. La polianilina es, además, más barata que el zinc y no tiene riesgos con respecto a afectar la salud de las personas; por ello ha empezado ya a utilizarse en diversos países como la propia Alemania, y como Japón, Corea, Italia y Francia. Con ella se piensa aumentar considerablemente el tiempo de vida útil de automóviles, puentes, tuberías y otras estructuras metálicas [10] [11].

Desde mediados de la década de 1980 se ha incrementado el interés en esta familia de polímeros [12] [13]. La química flexible de este sistema y su habilidad para formarse en películas orientadas [14] [15] y fibras [16] [17], abrió la oportunidad para diseñar en función de las propiedades deseadas. Ello condujo al interés en el potencial uso de polianilinas y polímeros electrónicos relacionados, en una amplia variedad de artículos (disipación electrostática), productos electroquímicos (baterías) y aplicaciones de alta tecnología (artículos electrónicos activos: diodos, transistores, etc.) [3].

En cuanto a su comportamiento, estos materiales combinan algunas propiedades muy interesantes de los polímeros termoplásticos (propiedades mecánicas y facilidad de procesamiento), con aquellas propiedades también interesantes de los metales y semiconductores inorgánicos (comportamiento eléctrico [18] [19] [20] y óptico [21] [22]).

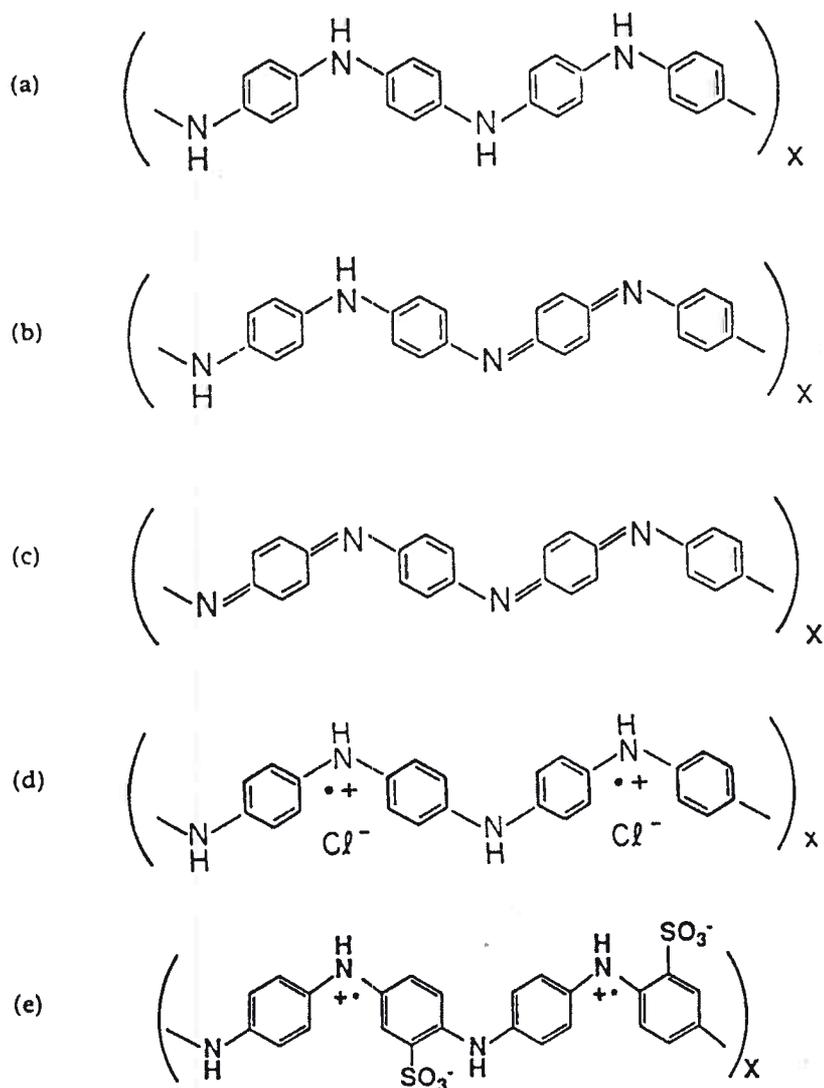


Figura 1-2: Formas de preparación de Polianilina: (a) Leucoesmeraldina base (LEB); (b) esmeraldina base (EB); (c) pernigranilina base (PNB); (d) polímero esmeraldina hydrochloride sal (ES); y (e) sulfonada polianilina (SPAN, forma autodopada).

Tal como los semiconductores, la polianilina necesita del dopado, que se realiza por medio de una oxidación por agentes aceptores de electrones, y de esta manera se convierte un polímero aislador en conductor. El dopado crea bandas parcialmente llenas por medio del cual los electrones libres conducen la electricidad. Los dopados *p* y *n* son procesos equivalentes a una oxidación y reducción electroquímica del polímero, respectivamente [23]. Las propiedades eléctricas de polianilina son una función de frecuencia, temperatura, morfología y nivel de dopado. La conductividad eléctrica de polianilina

puede ser variada de aquella de un aislador (10^{-10} S/cm) a aquella de un conductor (10^2 S/cm), dependiendo de la técnica de procesamiento [24] [25] [26] [27] [28].

La polianilina puede ser preparada en estados de oxidación que van desde la forma totalmente reducida (leucoesmeraldina base, LEB), a la forma 50 % oxidada (esmeraldina base, EB), a la totalmente oxidada (pernigranilina base, PNB), ver figura 1-2 (a-c). Las tres formas base son aisladoras. Protonación de esmeraldina base u oxidación de leucoesmeraldina base, conduce a la formación de la conductora esmeraldina sal (ES), figura 1-2 (d). Aunque el contraión más frecuentemente reportado es Cl^- (por ejemplo, por la protonación de esmeraldina base utilizando HCl), alternativamente se puede fijar el contraión directamente a la cadena principal del polímero, como en la estructura de polianilina derivada de ácido sulfónico, figura 1-2 (e), formándose una red polimérica interpenetrada en la cual las cadenas de polianilina están mecánicamente entrelazadas con un anión polimérico, por ejemplo, ácido polivinilsulfónico [29].

1.3 Soldadura de termoplásticos por microondas

1.3.1 Unión de componentes termoplásticos

La unión de componentes termoplásticos moldeados por soldadura está menos desarrollada que la correspondiente aplicación de metales. De la misma manera que en otros procesos industriales que requieren energía térmica, el calentamiento por conducción, convección y radiación presenta serios problemas cuando se trata de materiales aislantes. Si el material tiene una baja conductividad térmica y una masa relativamente elevada, la penetración del calor desde la superficie es muy lenta por conducción térmica, y si se quiere acelerar el proceso aumentando la potencia, se produce fácilmente un sobrecalentamiento superficial que puede deteriorar el material. Los materiales termoplásticos clásicos tienen baja conductividad térmica y eléctrica (por ejemplo para el Polietileno de alta densidad: $K=0,52 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ y $\sigma=10^{-13}\text{-}10^{-17} \text{ S m}^{-1}$ [30]), lo que impide usar técnicas de soldadura clásicas en metalurgia (ej. por inducción).

Una de las técnicas de unión para materiales termoplásticos es la soldadura por Ultrasonidos, que consiste en convertir una señal eléctrica de potencia (típicamente de 20 kHz) en vibraciones ultrasónicas transmitidas por una pieza metálica, en forma separada a las superficies a unir. Luego de un tiempo determinado, cuando las piezas a unir están en estado plástico, se quita la potencia aplicada y las superficies se aprisionan. Ciertamen-

te, la soldadura se produce por la interpenetración de las cadenas. La cantidad de energía aplicada se relaciona bien con la resistencia de junta obtenida.

Otras técnicas de soldadura de termoplásticos son la soldadura por fricción, por vibración, por herramienta caliente, y por gas caliente, que son utilizadas desde hace mucho tiempo.

1.3.2 Utilización de polímeros conductores

Una manera de resolver la deficiencia expuesta en el apartado anterior, es incorporar materiales conductores a los termoplásticos, en la zona donde se requiera la soldadura, como por ejemplo partículas de carbón [31]; o también polímeros conductores, utilizando diferentes medios de incorporación [32]. Si se somete el material conductor a una radiación electromagnética, se calienta por conversión de la radiación en energía térmica, consecuencia de los frotamientos que resultan del movimiento de las cargas eléctricas, bajo la influencia del campo eléctrico correspondiente [33]. Dicho calentamiento localizado puede fundir el material, permitiendo la formación de la soldadura.

Ya que la mayor parte de los termoplásticos son bastante transparentes a la radiación electromagnética en la región de energía de microondas [34] [35], solamente se calienta la zona de soldadura. En este caso la baja conductividad térmica del material puede usarse con provecho ya que la energía se mantiene en la zona de soldadura sin afectar al resto del material como ocurre en metales. El efecto puede ser usado a distancia sin requerir contacto entre el equipo de soldadura y el material permitiendo operar en ambiente estéril. En este contexto, en los últimos años se han desarrollado trabajos acerca de soldaduras por microondas de piezas de termoplásticos usando juntas de polímeros conductores [36], específicamente polietileno de alta densidad (PEAD) usando juntas de polianilina mezclada con polietileno [37], existiendo también la posibilidad de soldar termoformados [38].

Adicionalmente, la utilización de energía de microondas permite la soldadura de grandes componentes termoplásticos, puesto que el equipamiento de gran escala está disponible, ya que hay fabricantes de unidades de microondas de hasta 100 KW (empresa: "Thermex-Thermatron Inc.", ver figura 1-3), y además ya se han desarrollado los métodos para procesos continuos por microondas, que pueden ser usados para soldar componentes grandes y pequeños [33]. Además, los equipos de microondas se ponen inmediatamente en funcionamiento y con la misma rapidez se desconectan de la línea eléctrica

de suministro. Los equipos no producen humos de combustión o de otro tipo, con lo que se consigue mantener un ambiente más limpio en el interior de las fábricas y permite colocar los equipos de calentamiento dieléctrico dentro de las líneas de fabricación de los productos. La mayor rapidez de calentamiento dieléctrico da lugar a equipos de menor tamaño con una reducida exigencia de espacio en las plantas [39].

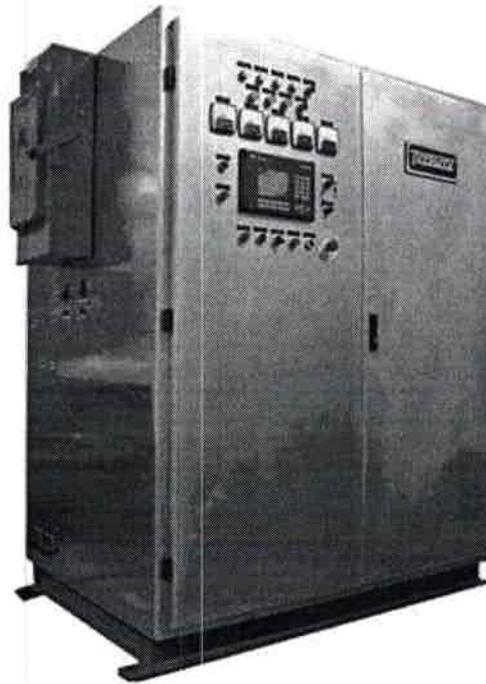


Figura 1-3: Generador de microondas Thermex TM-100, de 100 KW y 915 MHz.

En estos sistemas se sueldan termoplásticos que son polares, y por lo tanto absorben las microondas (por ejemplo PVC), u otros transparentes (por ejemplo Polietileno) usando como absorbentes termoplásticos polares (por ejemplo PVC). Los niveles de absorción de éstos últimos son inferiores a los de los materiales conductores.

El presente trabajo estudia la factibilidad de realizar la soldadura por microondas de dos polímeros termoplásticos: Polietileno de alta densidad, y Polipropileno, empleando un polímero conductor: la polianilina en diversas formas, para el calentamiento localizado de la unión. Los objetivos están relacionados con el análisis de diversas variables que afectan a la resistencia mecánica de la unión obtenida: cantidad y forma de introducción de polianilina en la junta, tiempo de exposición a las microondas, y tipo de dopante utilizado: ácido clorhídrico y ácido toluensulfónico. Cabe acotar que estos desarrollos

son originales y no reportados en la literatura ni triviales para cualquier versado en el arte, por lo que, se han logrado resultados de interés tecnológico. Se demuestra que el método de soldadura planteado puede emplearse en técnicas de fabricación de componentes poliméricos que requieran uniones débiles, moderadas o fuertes desde el punto de vista mecánico.

1.4 Curado de resinas por microondas

1.4.1 Utilización de resinas epóxicas

Las resinas epoxi son ampliamente utilizadas y con mucho éxito para la confección de elementos de formas muy variadas, como adhesivo para unir distinto tipo de materiales, y como componente principal de pinturas muy resistentes a todo tipo de condiciones ambientales. Específicamente su uso como adhesivo para la unión de diferentes sustratos, tanto para aplicaciones estructurales como no-estructurales, ha recibido mucha atención recientemente, por el hecho de ofrecer alta resistencia de adhesión.

Para lograr alta resistencia mecánica, las resinas epoxi necesitan el uso de elevadas temperaturas durante el curado (hasta 185 °C), tiempos prolongados de curado, y en el caso de adhesivos, la aplicación de presión en la zona de la junta.

La mayoría de las resinas epoxi disponibles en el mercado industrial consisten de varios tipos, grados y formulaciones, cuyos procedimientos de curado son variables y pueden incluir hornos de radiación ultravioleta, hornos infrarrojos, u hornos convencionales de convección.

Recientemente, y con el objeto de obtener procesamientos rápidos de adhesivos epoxi, y cortos tiempos de curado, se ha experimentado con técnicas de curado que utilizan energía de microondas, específicamente para el caso de adhesivos epoxi [40] [41]. Los cortos tiempos de curado se deben a los grupos polares en el componente endurecedor de los adhesivos epoxi, que pueden ser curados por energía de microondas sin ser destruidos.

1.4.2 Utilización de microondas

El uso de energía de microondas para el procesamiento de materiales ha sido visto como una alternativa en vista de sus ventajas sobre procesos de calentamiento convencional

[35]. Esto es debido a que el calentamiento por microondas es básicamente volumétrico, lo que significa que se calienta el material por rápida reorientación de sus dipolos, dando una misma distribución de temperatura a través del material. Esto es un resultado de la interacción entre la componente del campo eléctrico de la propagación de la microondas con aquél de las moléculas en el material. Ello causa un cambio rápido en los momentos dipolares, que velozmente re-orientan la posición de las moléculas en respuesta al campo eléctrico suministrado. Muchos trabajos han sido realizados en el campo de procesamiento de materiales por microondas, tales como procesamiento de compuestos poliméricos, secado de materiales sólidos, curado de adhesivos y muchas otras aplicaciones industriales, además de calentar comestibles. Sin embargo, no todos los materiales pueden ser calentados con microondas.

Para subsanar este impedimento, se ha extendido el uso de aditivos para modificar las características del material original, con el objeto de acoplarse bien con la energía de microondas. Ello ha recibido importante atención por parte de algunos investigadores, puesto que el uso de tales aditivos puede ampliar el alcance de las aplicaciones de energía de microondas. Por ejemplo, Soesatyó et al [41] estudiaron el efecto del agregado de carbón negro como aditivo a mezclas adhesivas epóxicas, comprobándose una disminución en los tiempos de curado por la exposición a microondas, específicamente para unir sustratos de policarbonato. Otra aplicación de carbón negro fue reportada por Tchoudakov et al [42] quien estudió el efecto de la adición de carbón negro a dos polímeros no conductores para el desarrollo de poliestireno de alto impacto (HIPS) y un polímero mezcla de estireno isopreno estireno (SIS) para obtener polímeros con una alta conductividad.

El presente trabajo discute la utilización de energía de microondas para acelerar el proceso de curado de un tipo específico de resina epóxica fabricada en Argentina: marca Prodyser modelo PL-301. Además, se experimentó con agregados de polímeros conductores, específicamente polianilina, a los efectos de acelerar el calentamiento en la exposición a las microondas. Se demuestra la conveniencia de la utilización de microondas para el trabajado de resinas epoxi, por cuanto se disminuyen los tiempos de curado sin afectar sustancialmente las propiedades mecánicas del producto final. Esto no solo se debe al cambio térmico sino a la aceleración de la reacción química por vía no térmica [43] [44].

1.5 Procesos de adhesión acelerados por microondas

En el caso de algunos materiales poliméricos es posible realizar la adhesión promoviendo la polimerización (o entrecruzamiento) de la resina a través del calentamiento [45] por absorción de radiación, lo cual es bastante útil para el caso de polímeros termoformados (no termoplásticos). En el presente trabajo fueron ensayadas uniones de un polímero termoplástico: Policarbonato (PC), y otro termoformado: Poliéster. Se procedió entonces a realizar la adhesión de tiras delgadas de un mismo polímero, utilizando juntas de falda simple, donde se insertó el adhesivo de resina epoxi, procediendo al curado de las uniones mediante tres técnicas diferentes, una de las cuales incluye la aplicación de microondas. Se demuestra la conveniencia de la utilización de microondas para el curado de adhesivos en base a resinas epoxi, por cuanto se mejoran notablemente las propiedades mecánicas del producto final.

1.6 Organización del texto

A los efectos de una mejor comprensión, el presente texto se ha organizado de la siguiente manera:

El capítulo II trata sobre la forma en que se ha realizado la síntesis y modificación de los polímeros conductores utilizados (polianilinas); y de las técnicas y equipos empleados para la caracterización de las polianilinas obtenidas, y de las soldaduras realizadas.

El capítulo III trata sobre los procedimientos de soldadura realizadas sobre materiales termoplásticos, detallando las distintas técnicas desarrolladas en el presente trabajo, y es quizás el centro de atención de la presente tesis.

El capítulo IV trata sobre los resultados de las técnicas de caracterización de las polianilinas obtenidas, y de las soldaduras realizadas según lo detallado en el capítulo anterior.

El capítulo V trata sobre la aplicación de microondas para el curado de resinas epoxi, y la producción de espumas poliméricas de baja densidad.

El capítulo VI trata sobre la influencia de energía de microondas para la adhesión de materiales poliméricos, utilizando resinas epoxi.

En el capítulo VII se detallan las conclusiones generales del presente trabajo de tesis.

Los anexos tratan sobre las experiencias realizadas, que fueron propuestas en el plan general de la tesis, pero que arrojaron resultados, que a juicio del autor, no fueron importantes. Se exponen además en uno de los anexos, las referencias de artículos publi-

cados por el autor de la presente y que fueran derivados del trabajo de tesis.

CAPITULO II:

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis y Modificación de polianilinas

2.1.1 Preparación de Polianilinas

La polianilina intrínsecamente conductora fué elaborada mediante un proceso de oxidación química. Se comienza con la preparación de una solución 0,1 M de anilina ($C_6H_5NH_2$) en una solución 1 Molar de Acido Clorhídrico. Un volumen de ésta se mezcla con una solución de 1 Molar de Acido Clorhídrico que contiene peroxidisulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$), en cantidad equimolar a la de anilina. La reacción se mantiene a una temperatura entre 0 y 5°C hasta la finalización de la polimerización. La figura 2-1 muestra la variación de temperatura del baño durante la polimerización.

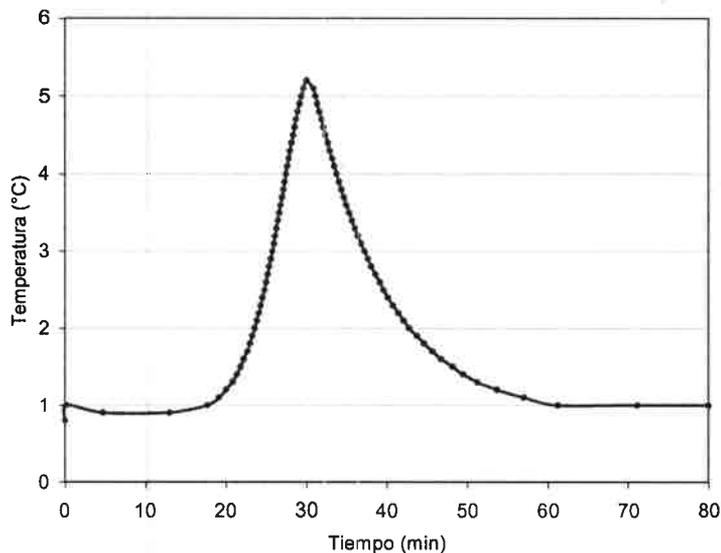


Figura 2-1: Variación de temperatura durante la polimerización de polianilina.

El polímero resultante se encuentra en su forma esmeraldina sal, que es la forma conductora y estable (figura 1-3 (d)). La polianilina fue separada mediante filtrado; poste-

riormente fue lavada con una solución 1 Molar de Acido Clorhídrico; seguidamente fue transformada en base con una solución 0,1 Molar de Hidróxido de amonio (NH_4OH), secándose luego en vacío. Se obtuvo un polímero, en polvo, en su forma esmeraldina base (figura 1-3 (b)). Las polianilinas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja (espectrómetro Nicolet Impact 400) por transmisión de muestras dispersas en pastillas de KBr, como se detallará en el ítem 2.2.2.

2.1.2 Modificación de Polianilinas

Como es bien conocido, la forma base de polianilina en el estado de oxidación esmeraldina base, figura 1-2 (b), es rápidamente dopada por ácidos protónicos como el ácido clorhídrico (HCl) con un gran incremento en conductividad, hacia el llamado “régimen metálico”, para producir el estado de banda de conducción mitad llena (ver figura 1-2 (d)).

En nuestro caso, dicho dopado posterior de la polianilina se realiza con una solución 1 Molar de Acido Clorhídrico (HCl) o una solución 1 Molar de Acido Toluensulfónico ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$), impregnando la polianilina en el dopante respectivo, luego se procede al lavado y secado de la misma bajo vacío durante 24 hs., obteniéndose una polianilina intrínsecamente conductora totalmente dopada. En el caso de las polianilinas modificadas, se realizó la reacción con sales de arildiazonio, que es una forma de modificación con la cual es posible la incorporación de diversos grupos funcionales. Tal modificación se realizó diazotando una anilina substituida o un colorante con grupo amino primario con la cantidad de nitrito de sodio estequiométrica en solución ácida acuosa y a bajas temperaturas ($T < 5^\circ\text{C}$). Luego se agrega la polianilina base en polvo (en un buffer de TRIS®), produciéndose la reacción. De esta manera la polianilina puede hacerse soluble en solventes comunes.

2.2 Técnicas de caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para la determinación de propiedades físicas y/o químicas de diversos materiales tales como los polímeros a ser soldados, y las polianilinas obtenidas y utilizadas, como así también para la verificación de calidad de las soldaduras obtenidas por diversas técnicas, y de las resinas curadas por diferentes métodos.

Entre las técnicas utilizadas merecen destacarse las que a continuación se detallan.

2.2.1 Técnicas de caracterización mecánica

Las propiedades mecánicas son usadas habitualmente para determinar la conformidad de un material para una aplicación en particular. La determinación de dichas propiedades mecánicas permite al ingeniero discernir sobre la conveniencia de utilización de dicho material para tal aplicación. En nuestro caso en particular se han utilizado extensamente los ensayos de tracción y dureza, que están entre los más ampliamente difundidos entre los profesionales de la ingeniería mecánica.

2.2.1.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es quizás el más básico de todos los ensayos mecánicos, y el más ampliamente utilizado. Tracción es uno de los ensayos que brinda la mayor información de las propiedades mecánicas de un material, y en razón de ello, sus resultados son utilizados como referencia para otros ensayos mecánicos. Las teorías de diseño y de falla de componentes mecánicos más difundidas en la ingeniería mecánica se basan en los resultados del ensayo de tracción, de allí su importancia.

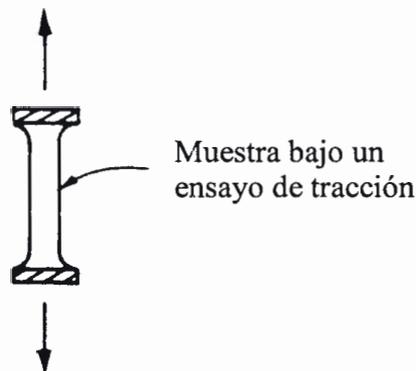


Figura 2-2: Esquema de realización de un ensayo de tracción

Básicamente, un cuerpo se encuentra sometido a un esfuerzo de tracción simple cuando sobre sus secciones transversales se le aplican cargas normales uniformemente reparti-

das, y de modo de tender a producir su alargamiento (figura 2-2). Desde el punto de vista práctico, el ensayo consiste en tomar por sus extremos al material a examinar, el cual es de forma generalmente esbelta, y proceder a su estiramiento hasta llegar a la rotura del mismo. Durante dicho proceso deben registrarse los esfuerzos aplicados y las deformaciones del material, obteniéndose la curva tensión/deformación, definiendo como tensión a:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.1)$$

donde:

σ = tensión

F = Fuerza aplicada

A_0 = Area transversal inicial del material

El ensayo de tracción es el que mejor verifica el comportamiento de los materiales cuando son sometidos a cargas estáticas, pues no sólo permite deducir algunas de sus propiedades tecnológicas más importantes (tenacidad, ductilidad, etc.), sino que también obtener el límite de elasticidad, la carga máxima y la consiguiente resistencia estática, en base a cuyos valores se puede determinar la tensión admisible o de trabajo, y mediante el empleo de fórmulas, muchas de ellas fruto de la experiencia o empíricas, deducir las características que presentaría el material al ser sometido a otros esfuerzos y ensayos (corte, dureza, etc.).

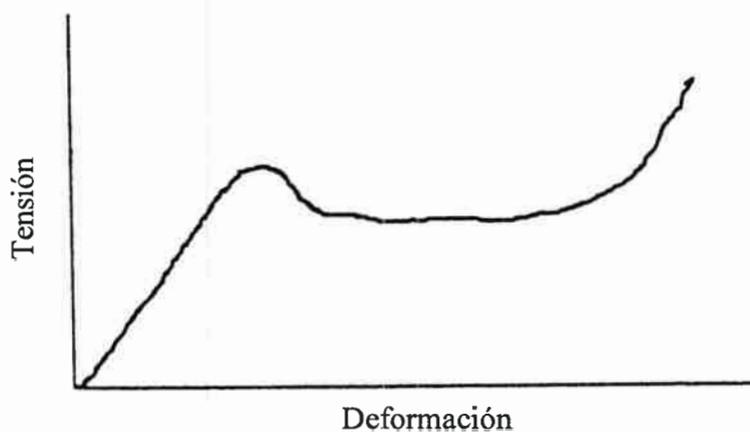


Figura 2-3: Curva de tracción de un polímero termoplástico

Cuando la probeta se encuentra bajo un esfuerzo de tracción estático, se alarga en mayor o menor grado según su naturaleza, a medida que crece la carga, pudiéndose estudiar gráficamente la relación de ésta con las deformaciones que produce. Estos gráficos, que pueden obtenerse directamente de la máquina de ensayo, permiten deducir las propiedades mecánicas de muchos materiales, por lo que su adecuado estudio de puntos y zonas características reviste gran importancia.

En la figura 2-3 puede observarse la curva de tracción de un polímero termoplástico.

En nuestro caso en particular, el ensayo de tracción fue utilizado tanto para la verificación de calidad de soldaduras de polímeros termoplásticos, como para la determinación de las propiedades obtenidas por el curado de las resinas epóxicas.

El ensayo de tracción es también un ensayo de referencia para las uniones metálicas soldadas, y sirve para determinar tanto la resistencia del metal de la soldadura, como así también la resistencia de la juntura soldada. En dicho caso, la sección rectangular o circular es traccionada en dirección longitudinal de la probeta, y transversal a la soldadura cuyas propiedades se desean determinar (ver figura 2-4).

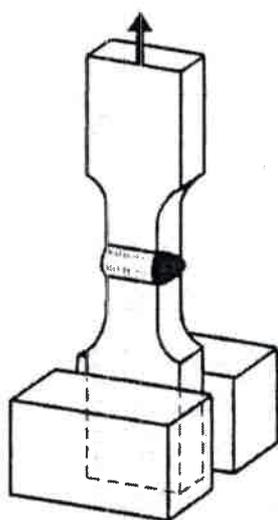


Figura 2-4: Montaje para la realización del ensayo de tracción sobre una pieza metálica con unión soldada (se observa el cordón de soldadura).

En nuestro caso, para los ensayos de tracción, fue utilizada una máquina marca Amsler

modelo 6PZD 1406, que es de accionamiento servohidráulico, y que está adecuadamente instrumentada, pudiendo en consecuencia obtenerse la curva de ensayo directamente en un ordenador. La instrumentación cuenta con un sistema de adquisición de datos marca Keithley modelo ADC-16, que posee un conversor analógico/digital, de 16 bits de resolución, y está programado para realizar 8 determinaciones por segundo de Fuerza y de variación de longitud. En la figura 2-5 puede verse una fotografía de la máquina de ensayos utilizada para el presente trabajo, que pertenece a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

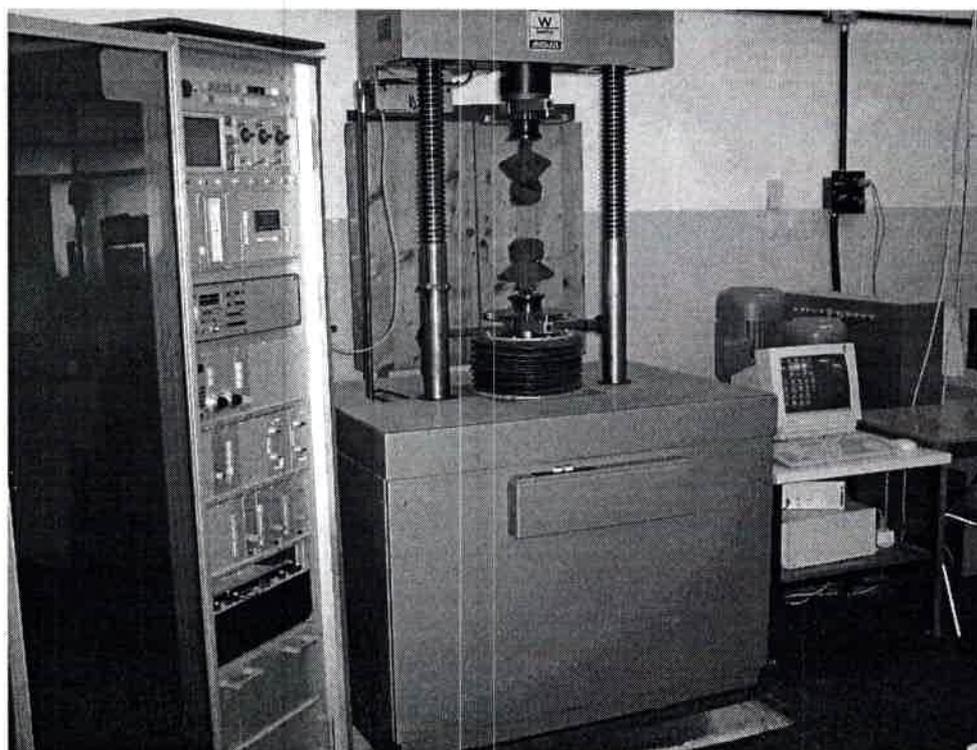


Figura 2-5: Máquina de tracción utilizada.

2.2.1.2 Ensayo de Dureza

La necesidad, en algunos casos, de tener que determinar las características mecánicas más importantes de los materiales en forma rápida y en experiencias no destructivas, que permitan ser realizadas aún en piezas ya elaboradas, sumado al conocimiento que debe tenerse sobre las variaciones en las propiedades de los metales por diversos tratamientos físicos y químicos, ha incrementado el empleo de los ensayos denominados de

dureza.

Si bien es cierto que de la palabra dureza surge inmediatamente una propiedad característica de cada material, su definición desde el punto de vista técnico es algo compleja, pues para su cálculo se han adoptado procedimientos y fórmulas más o menos empíricas que pueden variar con las propiedades de los materiales ensayados.

En general la dureza puede definirse, de acuerdo a los métodos más generalizados para su obtención, como “la mayor o menor resistencia que un cuerpo opone a ser rayado o penetrado por otro”, o bien “la mayor o menor dureza de un cuerpo respecto a otro tomado como elemento de comparación”. Dureza es un parámetro que se compara, y en general, consiste en aplicar con una determinada fuerza un elemento penetrador sobre el material cuya dureza se quiere determinar. Cuanto mayor es la dureza del material, menor será la penetración del penetrador, pudiendo generalmente éste último ser de forma esférica, cónica o piramidal. Dicho penetrador genera una impresión en la superficie de la probeta, cuyas dimensiones se relacionan con una medida de dureza. Las técnicas relacionadas anteriormente son conocidas como métodos Brinell, Rockwell y Vickers, y son de extensa aplicación en metales.

La determinación de la dureza por cualquiera de los posibles procedimientos a adoptar, da una idea muy aproximada de la resistencia del material a la tracción, y de su aptitud al desgaste y al mecanizado.

Para el caso especial de materiales poliméricos, elastoméricos y otros materiales no-metálicos, existen otros estándares internacionales, siendo muy utilizado los descriptos por la American Society for Testing and Materials, bajo la Norma ASTM D-2240, que especifica instrumentos y procedimientos de ensayo. Hay distintas marcas de durómetros que se ajustan a dicha Norma internacional. Este tipo de instrumentos son de tamaño pequeño, y no necesitan de una preparación especial de la muestra, haciéndolo un método ideal para verificar materiales bajo cualquier condición con exactitud y repetitividad. Todos estos instrumentos tienen un resorte cargado que aplica una carga de indentación sobre la muestra a ensayar, y de esta manera percibe la dureza, que puede relacionarse con otras propiedades características del material, tales como: módulo de tensión, resiliencia, plasticidad, resistencia a la compresión y elasticidad. Es relativamente simple determinar la correlación entre dureza y otras propiedades, para un determinado material.

La mencionada Norma ASTM D-2240 ha establecido distintos tipos de durómetros, a fin de adaptarse a una amplia diversidad de materiales: Durómetros Tipos A, D, B, C,

D0, 0, 00, y M, los que incluyen distintas formas del indentador y diferentes resortes a fin de poder aplicar varias cargas. Para el caso de plásticos duros, la Norma recomienda la utilización del Durómetro Tipo D, que tiene un indentador con punta afilada con un ángulo de 30°, y cuenta con un resorte que aplica una fuerza de 4536 gr. (10 LB). En consecuencia para el presente trabajo se utilizó un durómetro marca Rex modelo 1600 tipo D, cuyo instrumento directamente indica la dureza en una escala sobre el dial comparador del mismo. En la figura 2-6 puede verse una fotografía del durómetro utilizado, que pertenece a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto.



Figura 2-6: Durómetro utilizado, marca Rex modelo 1600 tipo D.

2.2.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura es su espectro infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja (IR) es un tipo de espectroscopía *vibracional*, donde se analizan las oscilaciones moleculares y es, tal vez, uno de los métodos más rápidos y general para estudiar e identificar polímeros.

El método consiste en hacer pasar una radiación electromagnética a través del polímero y medir la energía absorbida por la muestra. La radiación que se envía a la muestra en este tipo de análisis está comprendida dentro de la zona de las radiaciones infrarrojas del espectro electromagnético y sus longitudes de onda oscilan generalmente entre los 2,5 μm a 15,4 μm (frecuencia: 650 a 4000 cm^{-1}) aproximadamente.

Al hacer llegar, una a una, distintas radiaciones a la muestra, ésta absorbe algunas de ellas y deja pasar parcial o totalmente a otras.

Se puede obtener de esta manera un *espectro Infrarrojo* que indica para cada radiación, el porcentaje de energía absorbida.

Un gráfico obtenido de esta manera corresponde a un espectrograma de la muestra. Las radiaciones absorbidas por la muestra dan lugar a las bandas de absorción.

La absorción que presentan los polímeros o cualquier otra sustancia a las radiaciones infrarrojas se debe a los grupos moleculares de los cuales están formados y a la ordenación que tengan estos grupos dentro de la molécula.

Diferentes enlaces presentes en polímeros (C-C, C=C, C-O, C=O, O-H, N-H, etc.) tienen diferentes frecuencias vibracionales. Estas pueden ser, en general de dos tipos: “vibraciones de estiramiento” y “vibraciones de flexión”.

De esta manera, diferentes sustancias darán espectrogramas diferentes. De igual modo, si se tienen dos espectrogramas iguales, ellos provienen de muestras de idéntica estructura. El espectrograma es como la “huella digital” de la sustancia. Este hecho se debe a que cada radiación posee una determinada energía que depende, en parte, de la longitud de onda de la radiación. Esta energía se traspa, por resonancia, a las moléculas de la muestra que se coloca a su paso. Cada grupo, dentro de la molécula responde sólo a ciertas longitudes de onda bien determinadas.

Si un grupo molecular recibe la onda que tiene la longitud para la cual resuena en alguno de sus modos vibracionales, el grupo se apropiará de la energía de la onda y aparece una banda de absorción en el espectrograma correspondiente.

2.2.2.1 Principio de operación de un equipo IR

El espectrómetro de doble haz está constituido de las siguientes partes:

a. Una fuente de radiación, producida por calentamiento de un filamento Nernst (óxidos de zirconio, thorio y cerio) (7100-1000 cm^{-1}) o un Globar (carburo de silicio) (5500-600 cm^{-1}) a 100-1800 $^{\circ}\text{C}$. La radiación infrarroja de la fuente es posteriormente

dividida en dos haces y focalizada en las muestras por un sistema de espejos.

b. Un área de muestras que permite la colocación de una amplia variedad de accesorios portamuestras (celdas). Los haces de referencia y muestra pasan a través de la celda de referencia y la celda de muestra.

c. Un fotómetro óptico lee las intensidades. Para medir la absorción en la muestra, se deben comparar las intensidades de los haces de la muestra y de la referencia. Estos pasan a través del atenuador y el peine respectivamente, y son reflejados por un sistema de espejos hacia un espejo rotante que refleja o transmite alternativamente los haces hacia el monocromador. Los dos haces luego caen sobre el detector (termocupla) y son amplificados. Si las intensidades son idénticas, el amplificador no tiene salida. Cualquier diferencia en intensidades producirá una señal de salida de la frecuencia del segmentador. Esta señal de desbalance es luego amplificada y usada para manejar un atenuador dentro o fuera del haz de referencia en respuesta a la señal creada en el detector por el haz de la muestra. La posición del atenuador es una medida de la relativa absorción de la muestra; por transmisión de su posición a un equipo digital, se indica la absorción.

La relación entre las intensidades de referencia y la muestra (I_0/I) es dibujada por el sistema de registro de datos, como transmitancia (T) versus número de onda ($1/\lambda$) en una escala lineal o $\log(\bar{h}\nu)$ (Figura 2-7)

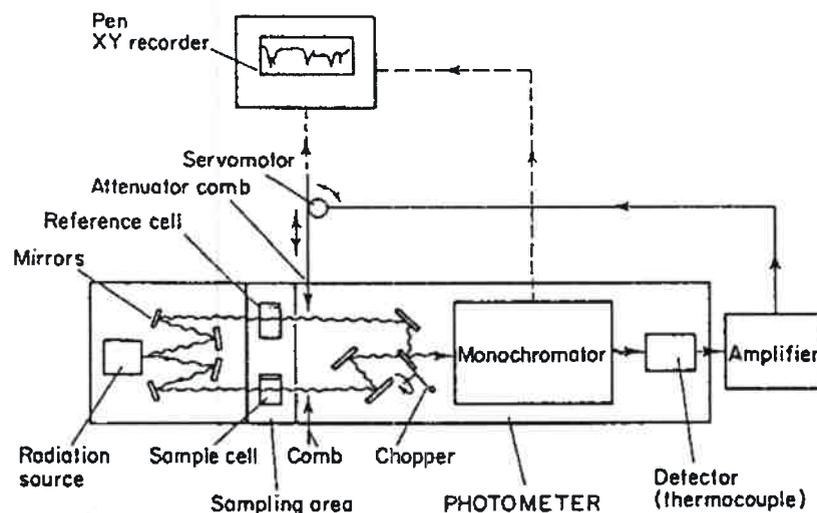


Figura 2-7: Esquema equipo IR

El equipamiento utilizado para este trabajo fue un dispositivo marca Nicolet Impact 400 (figura 2-8) que funciona dando la transformada de Fourier del espectro infrarrojo (FTIR), y cuyo equipo pertenece a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

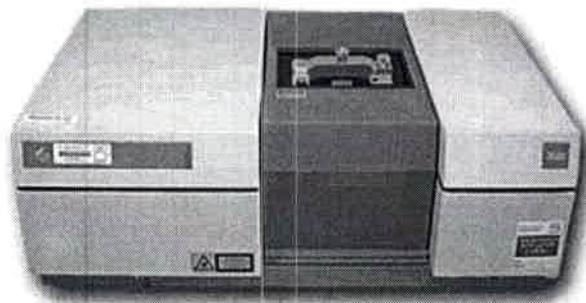


Figura 2-8: Equipo FTIR Nicolet Impact 400

2.2.2.2 Fundamento del uso de IR

La interacción de los componentes utilizados (polímero dieléctrico/PANI) poseen grupos característicos, identificables a través de IR como son los grupos amino ($>N-H$) en la Polianilina y, principalmente grupos carbonilo ($>C=O$) en muchos de los polímeros dieléctricos. Estos grupos pueden interaccionar (formar puentes de H entre sí) lo que producirá un corrimiento de sus espectros.

2.2.3 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)

Las técnicas de análisis térmico son usadas para examinar el efecto de la temperatura sobre las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas.

Cuando un material experimenta un cambio en su estado físico como la fusión o la transición de un estado cristalino a otro, o cuando reacciona químicamente, hay absorción o liberación de calor. Muchos de estos procesos se pueden iniciar aumentando la temperatura del material.

Los métodos de análisis térmico más comunes son: DSC (Differential Scanning Calorimetry); TGA (Thermogravimetry); TMA (Thermomechanical analysis) y DMA (Dy-

dynamic mechanical analysis), y las características comúnmente medidas son la capacidad calorífica, el volumen específico (densidad), la expansión o contracción, y las propiedades viscoelásticas (módulo / viscosidad).

La técnica de DSC mide el calor que fluye hacia o desde la muestra mientras es calentada, enfriada o mantenida isotérmicamente [46]. Su medición básica es la capacidad calorífica del material, o la energía necesaria para elevar su temperatura.

Los cambios pueden ser físicos como la fusión, cristalización o evaporación, o químicos como el curado u oxidación.

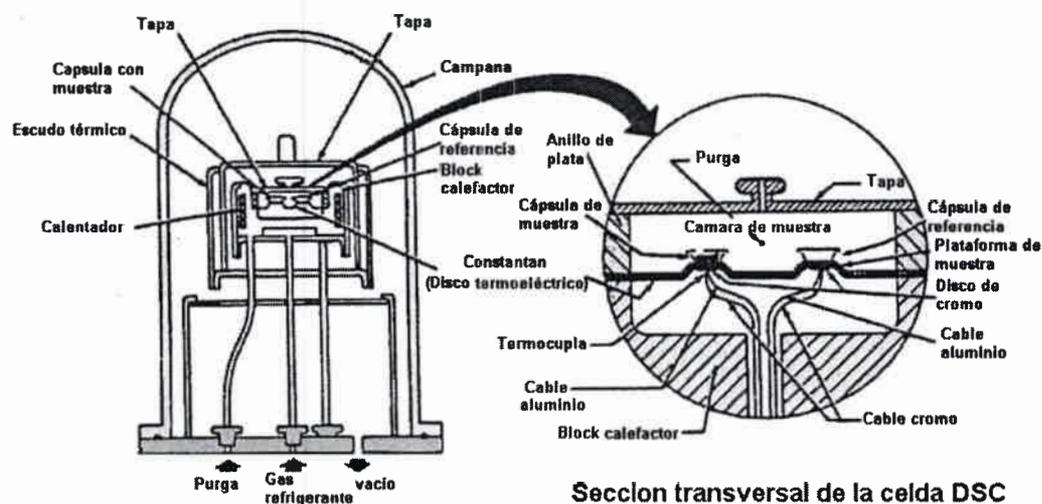


Figura 2-9: Esquema de celda de DSC

Un uso muy generalizado de este método es la caracterización de la transición vítrea en polímeros. Dicha temperatura de vitrificación (T_g) corresponde a un cambio de propiedades entre el estado amorfo de un polímero y el estado vítreo. En un rango limitado de temperaturas se produce un cambio de propiedades físicas y mecánicas con absorción de energía [47]. En el caso de termoplásticos, las propiedades mecánicas se deterioran significativamente sobre la T_g por flujo del polímero bajo carga. Un caso particular son los materiales elastoméricos en los cuales las cadenas lineales del elastómero deben encontrarse a una temperatura superior a la T_g para permitir la absorción de energía mecánica, mientras que el polímero no fluye por la presencia de entrecruzamientos entre cadenas.

2.2.3.1 Principio de operación de un equipo DSC

El principio del análisis es el siguiente: se coloca en la celda DSC dos cápsulas, una con la muestra a ensayar y otra vacía de referencia. Ambas muestras son calentadas separadamente por elementos calefactores controlados individualmente de tal forma de mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cuando se produce un cambio exotérmico o endotérmico en la muestra, se entrega o se extrae energía para mantener ambas muestras a la misma temperatura (Principio de “balance nulo”). El diferencial de energía requerida para alcanzar esta condición se registra en ordenadas mientras que la temperatura programada se registra en abscisas.

La Figura 2-9 muestra un esquema de la celda donde se colocan las cápsulas con la muestra y la de referencia.

El equipo consta de dos partes: el instrumental y el controlador.

El primero (Figura 2-10 (b)) contiene el sistema electrónico y las celdas con sus sensores de temperaturas para monitorear el flujo de calor y la temperatura. El controlador es la computadora (Figura 2-10 (a)) y software para ejecutar el análisis térmico.

La medición provee datos cuantitativos y cualitativos relativos a los cambios físicos o químicos de un material que involucre procesos endotérmicos o exotérmicos.

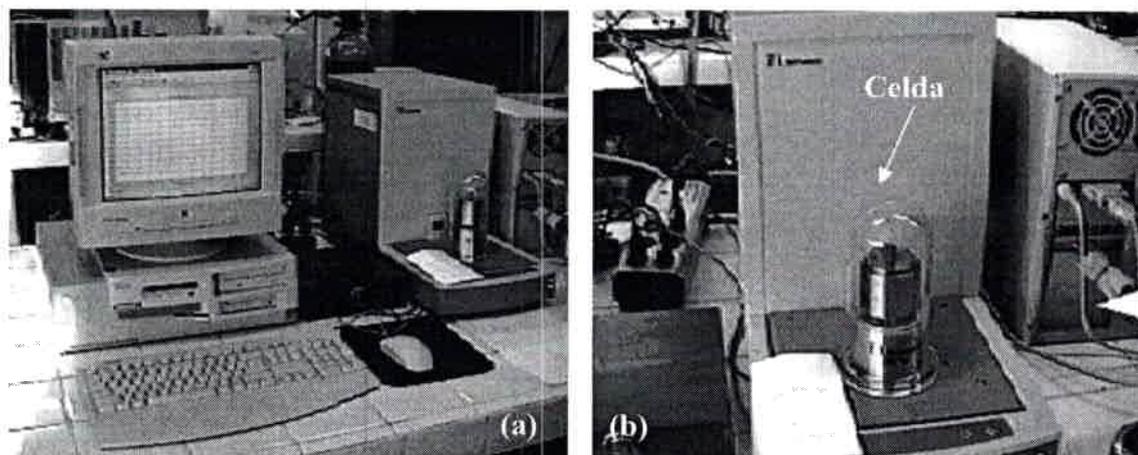


Figura 2-10: Equipo DSC TA Instrument 2010

El equipamiento utilizado para este trabajo fue un dispositivo marca TA Instrument DSC 2010 (Figura 2-10).

2.2.3.2 Fundamento del uso de DSC

Fue utilizada la técnica de DSC para la determinación de temperaturas T_g del material soldado, fuera y dentro de la zona de soldadura, para ver si ocurrían cambios estructurales debido a la presencia de Polianilina en la zona de soldadura, o debido al calentamiento inducido para la soldadura.

2.2.4 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (X-Ray Diffraction - XRD) es un instrumento muy útil para entender la estructura de los sólidos. La red de átomos en un cristal funciona como una serie de barreras y aberturas que difractan los rayos X que lo atraviesan. Los rayos X difractados forman un diagrama de interferencia que se puede utilizar para determinar la distancia entre los átomos del cristal.

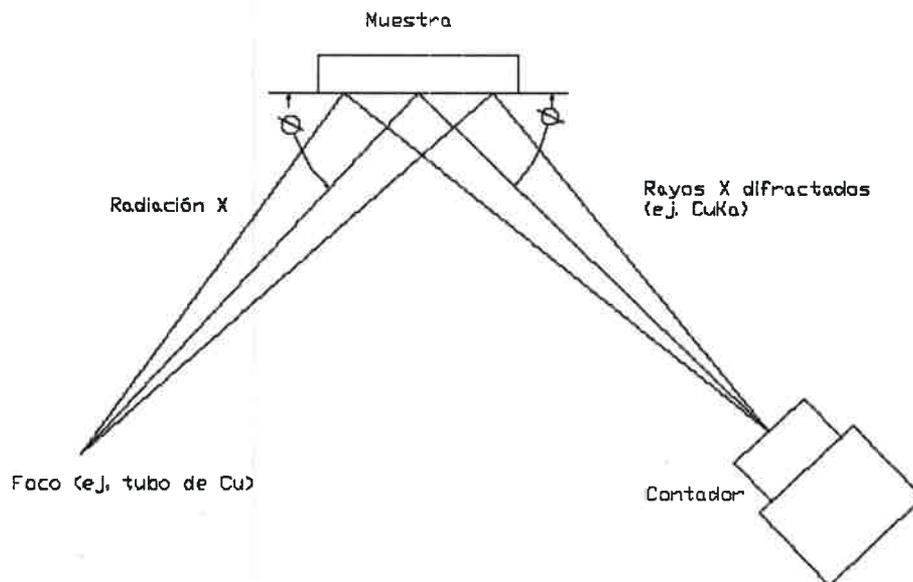


Figura 2-11: Principio de Difractometría de Rayos X

Si la muestra es un cuerpo policristalino que tiene un agregado de pequeños cristales, y es irradiada con Rayos X de una longitud de onda específica (por ejemplo rayos de $\text{Cu K}\alpha$). Entonces, cambiando el ángulo de incidencia de los Rayos X con respecto a la muestra, Rayos X difractados serán detectados secuencialmente y aquellos ángulos

donde cada plano compacto de la red satisfacen la condición de Bragg (ver figura 2-11):

$$2d \sin \theta = \lambda_0 \quad (2.2)$$

donde:

d : Espacio interplanar del cristal (de la muestra)

θ : Angulo de incidencia de los Rayos X (ángulo de Bragg)

λ_0 : Longitud de onda característica de los Rayos X, debida al tubo de Rayos X

De esta manera, la distancia interplanar d puede ser calculada midiendo el ángulo de Bragg θ . Haciendo referencia al patrón de espacios interplanares de red, o datos estándar tales como los datos de ICDD (International Center for Diffraction Data), es posible identificar estos pequeños cristales. Este es el principio básico de la difracción de Rayos X.

Difracción de Rayos X es probablemente la técnica más utilizada para determinar el grado de cristalinidad de un polímero [48], puesto que las porciones cristalinas de un polímero producen picos agudos de difracción, mientras que las regiones amorfas dan picos anchos.



Figura 2-12: Equipo de XRD utilizado

En el presente trabajo, la Difracción de rayos X fue utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en muestras de material a ser soldado puro, y en muestras de la zona de soldadura. Fueron cortadas secciones delgadas de especímenes, a fin de ubicarlas sobre un plato de muestra. Los patrones de difracción se hicieron mediante el método de polvo (PDRXP) en un equipo Rigaku modelo Mini-Flex con geometría Bragg-Brentano (figura 2-12). Dicho equipo opera a 30 kV y 15 mA, con radiación Cu $K\alpha$ y filtro de Ni. El patrón de difracción fue tomado entre 5 y 50° 2 θ con un paso de 0,02 2 θ y un tiempo de conteo de 10 seg. por paso. El equipo pertenece a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

Las celdas fueron refinadas usando técnicas de ajuste del patrón completo con el método de Le Bail [49] y el programa FullProf [50]. Los errores informados han sido multiplicados por el SCOR proporcionado por el mismo FullProf, un factor que corrige la correlación serial entre los puntos del diagrama, evitando de esa forma valores irrealmente pequeños [51].

Para el análisis de los datos de Rayos X, se utilizó el método propuesto por H. M. Rietveld [52], que realiza un procesamiento de datos obtenidos mediante un barrido por pasos (step-scan). Dicho método se basa en la minimización de la diferencia (mediante la aplicación de cuadrados mínimos) entre un difractograma experimental y otro calculado por el programa basándose en la introducción de datos de simetría de la fase y parámetros de red, junto con las coordenadas de los átomos dentro de la celda unitaria. Mediante la modificación de estas variables, sumadas a otras que afectan la forma, altura y ancho de los picos y background, se va reduciendo la diferencia entre el difractograma experimental y el teórico hasta un límite dictado por imprecisiones en los modelos empleados y las características constructivas del difractómetro.

Los programas para refinamiento Rietveld emplean un factor de escala para ajustar las intensidades relativas de cada fase; esto permite cuantificar las fases presentes en una muestra sin necesidad de calibraciones, lo cual ha sido aplicado con éxito a usos petrologógicos por varios investigadores [53] [54] [55] [56] [57]. En el presente trabajo se utilizó el citado método además para determinar los parámetros de red de las estructuras cristalinas existentes en diferentes zonas, tarea muy difícil de realizar usando otros procedimientos.

2.2.5 Microscopía Electrónica

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones de alta velocidad para iluminar un objeto, puesto que ellos en ciertas circunstancias se comportan como luz. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 Angstroms (1 Angstrom = 10^{-10} m.), mientras que la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 Angstroms.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen.

2.2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electro-

nes por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

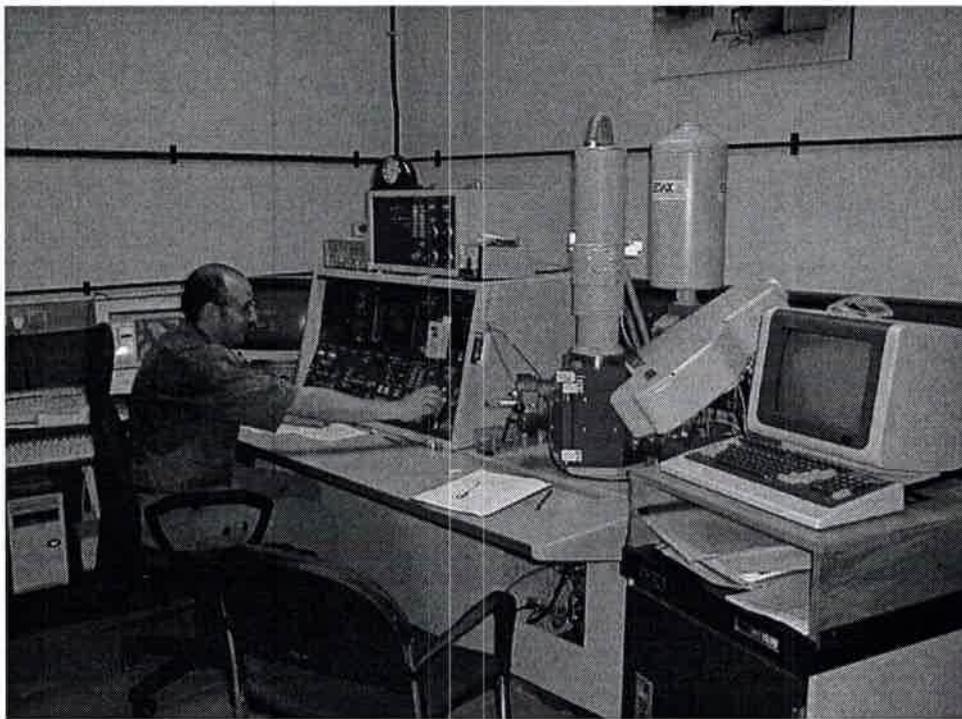


Figura 2-13: Microscopio Electrónico de Barrido utilizado

El equipo SEM que fue utilizado para este trabajo es un Philips 515 (figura 2-13), pertenece al Departamento Tecnología de Materiales y Dispositivos del Centro Atómico Bariloche, y está equipado con espectrómetros EDAX 9900 y Microspex WDX para análisis dispersivos en energía (EDS), lo que le permite también obtener información sobre la composición química del material.

A fin de poder inspeccionar las muestras en un Microscopio Electrónico de Barrido, se debieron preparar las mismas en forma adecuada. Para ello se procedió a metalizar una delgada capa de oro sobre las superficies a examinar, mediante un equipo que funciona con la técnica de sputtering.

2.2.6 Resistividad y Conductividad Eléctrica

La Resistividad Eléctrica es una magnitud característica que mide la capacidad de un material para oponerse al flujo de una corriente eléctrica. También recibe el nombre de resistencia específica. La resistividad se representa por ρ y se mide en Ohm metro (Ω m). En algunos cálculos eléctricos se emplea el inverso de la resistividad, que se denomina conductividad eléctrica, σ , cuya magnitud se mide en $(\Omega$ m) $^{-1}$, o lo que es lo mismo siemens/m (S/m).

La resistividad eléctrica de un material viene dada por la expresión:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (2.3)$$

donde:

R : Resistencia eléctrica del material

l : longitud

S : Sección transversal del material

La experiencia demuestra que la resistividad de un buen conductor metálico es del orden de 10^{-8} Ω m.

En general, la resistividad y por ende la conductividad de cualquier material depende de la temperatura.

Para nuestro caso particular, la energía que puede absorber la polianilina bajo una radiación de microondas depende fuertemente del valor de su resistividad eléctrica. Como este parámetro depende de la temperatura [58], se efectuaron ensayos de medición de la resistividad eléctrica de una pastilla de polianilina dopada con ácido toluensulfónico, a los efectos de poder evaluar la estabilidad térmica de la misma. Para las determinaciones se utilizó el método de cuatro puntas, o método de Van der Pauw [59] [60].

2.2.6.1 Método de Van der Pauw

Existen diversos métodos para la determinación de la resistividad eléctrica de materiales

no metálicos. El método de Van der Pauw es muy utilizado para la determinación de tal propiedad en muestras muy delgadas, debido a que las dimensiones de la muestra y el espacio entre los contactos eléctricos de las puntas de prueba, no son importantes. Dicho método utiliza valores constantes de corriente aplicada. Se basa en el empleo de cuatro contactos aislados entre sí, sobre el borde de la muestra plana y de forma arbitraria. Debe realizarse un total de ocho mediciones alrededor de la muestra, como se ilustra en la figura 2-14.

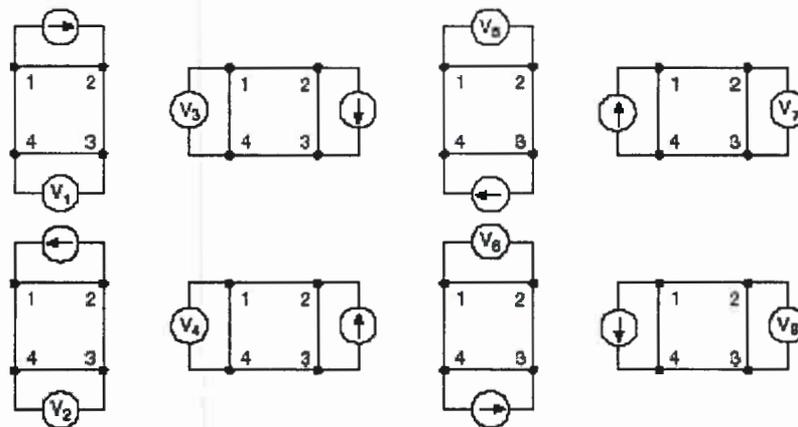


Figura 2-14: Formas de interconexión para la determinación de resistividad por el método de Van der Pauw

Son calculados dos valores de resistividad, ρ_A y ρ_B , con las siguientes ecuaciones:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t_s \frac{V_2 + V_4 - V_1 - V_3}{4I} \quad (2.4)$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t_s \frac{V_6 + V_8 - V_5 - V_7}{4I} \quad (2.5)$$

donde:

ρ_A y ρ_B son resistividades en $\Omega \text{ cm}$

t_s es el espesor de la muestra, en cm

V_1 - V_8 representan las tensiones eléctricas medidas por el voltímetro

I es la corriente a través de la muestra, en amperes

f_A y f_B son factores geométricos basados en la simetría de la muestra y están relacionados con dos relaciones de resistencia Q_A y Q_B , como se muestra en las ecuaciones siguientes ($f_A = f_B = 1$ para simetría perfecta).

Q_A y Q_B pueden calcularse utilizando las tensiones medidas, como sigue:

$$Q_A = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3} \quad (2.6)$$

$$Q_B = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7} \quad (2.7)$$

Además, Q y f se relacionan como sigue:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0,693} \operatorname{arc} \cosh \left(\frac{e^{0,693/f}}{2} \right) \quad (2.8)$$

La curva de esta función se ve en la figura 2-15. El valor de f puede calcularse de este gráfico, cuando se haya calculado el valor de Q .

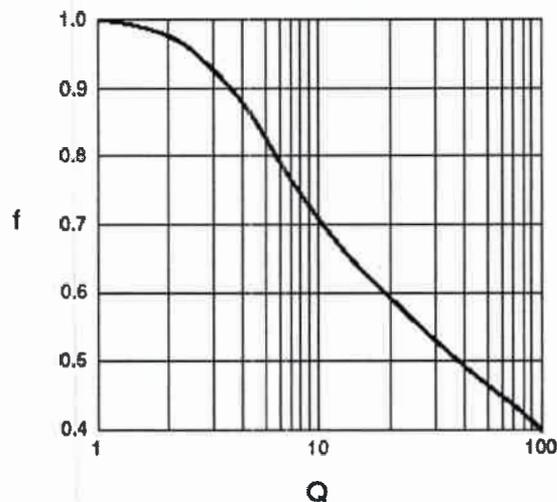


Figura 2-15: Curva de f en función de Q para las determinaciones de Resistividad

Si ρ_A y ρ_B difieren en valor en más de un 10 % una de la otra, la muestra no es lo suficientemente uniforme para determinar la resistividad con precisión.

Cuando se hayan determinado ρ_A y ρ_B , la resistividad promedio del material puede determinarse con la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (2.9)$$

Resumiendo, para determinar resistividad sobre polianilina, se debe preparar al material compactado en forma de una pequeña pastilla, sobre la cual se aplican cuatro puntas de contacto. En dos de dichas puntas se aplica una corriente eléctrica, aportada por una fuente de corriente constante, y se mide la tensión con un voltímetro sobre las otras dos puntas de contacto. Se repite el proceso ocho veces, para luego aplicar las ecuaciones precedentemente relacionadas.

CAPITULO III:

SOLDADURA DE TERMOPLÁSTICOS POR MICROONDAS

3.1 Disposición experimental

3.1.1 Preparación de polímeros a ser soldados

Fueron preparadas para ser soldadas barras cilíndricas de 10 mm. de diámetro de Polietileno de Alta Densidad (PEAD), y de Polipropileno (PP). Cada una de las muestras para ensayar fueron elaboradas de la siguiente manera: dos tramos de barra de los polímeros citados fueron aproximados interponiendo una junta que contiene polianilina conductora. Ambas piezas de material termoplástico a unir fueron entonces aprisionadas con un sujetador construido de material polimérico no conductor, de manera de tener una presión inicial en la zona a unir, que permita la soldadura luego de que se produzca la fusión de la zona del material próximo a la junta. Dicho dispositivo se diseñó de manera tal de permitir una presión prácticamente constante durante los períodos de calentamiento y de fusión. En la figura 3-1 se observa un esquema del montaje mecánico de las partes a unir conjuntamente con la junta.

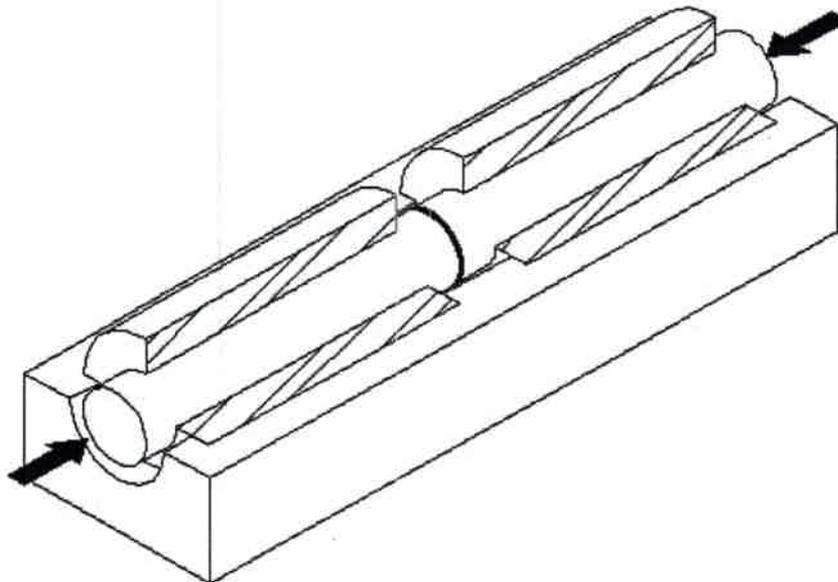


Figura 3-1: Montaje mecánico de las partes a unir.

3.1.2 Procedimiento de soldadura

Las soldaduras fueron realizadas colocando el sujetador polimérico que contiene las dos piezas con la juntura, dentro de un horno de microondas de 2.45 GHz (Marshall MTI-17M de 700 watt, figura 3-2). La presión mecánica en la zona de la juntura fue provista por el sujetador, que posee una regulación para variar dicha presión inicial, que se mantiene prácticamente constante durante el período de calentamiento, disminuyendo ligeramente durante el período de fusión.

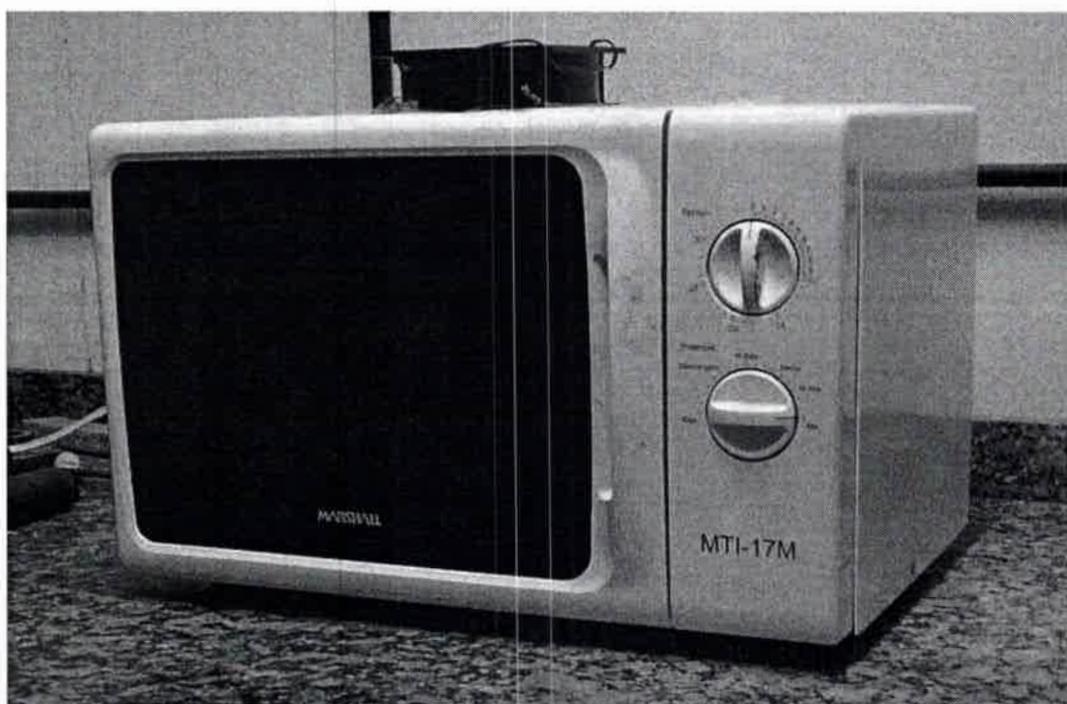


Figura 3-2: Equipo de microondas utilizado

Se realizaron ensayos con distintas cantidades de polianilina, con diferentes formas de aplicación de la misma, y a la vez con distintos tiempos de exposición a las microondas; utilizando polianilinas dopadas con las dos técnicas relacionadas, respectivamente utilizando ácido toluensulfónico y ácido clorhídrico; realizando uniones soldadas de polietileno de alta densidad (PEAD) y polipropileno (PP).

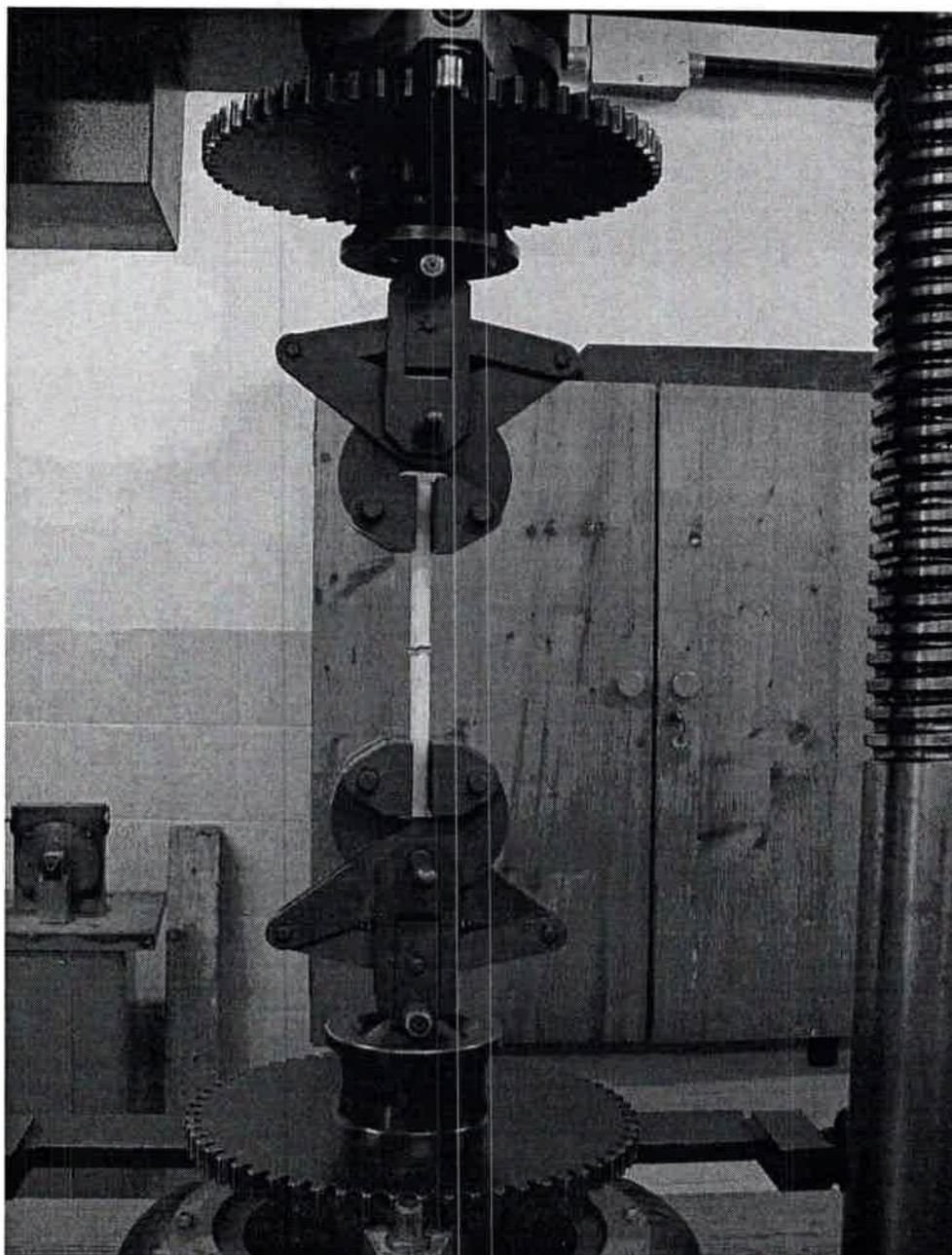


Figura 3-3: Montaje de las piezas soldadas en la máquina para ensayos de tracción

Las barras soldadas se ensayaron a la tracción empleando la citada máquina servohidráulica Amsler 6PZD 1406, utilizando control de longitud, con una velocidad de ensayo de 7×10^{-5} m/seg. de separación de mordazas. En la figura 3-3 puede apreciarse el montaje de las piezas soldadas, en la máquina de ensayo, y previo a la realización del mismo. Se obtuvieron curvas tensión/deformación como la mostrada en la figura 3-4.

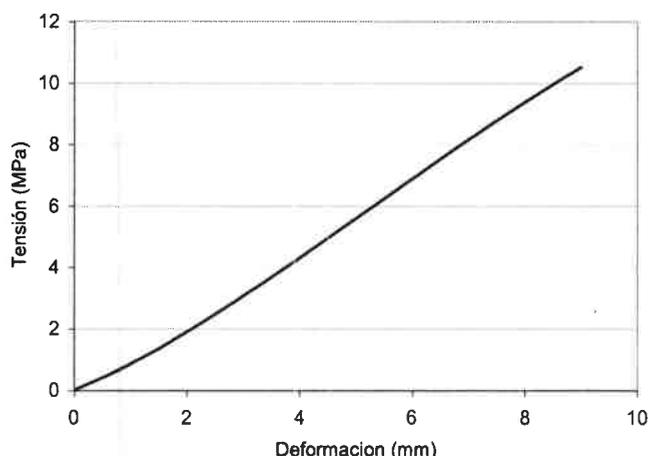


Figura 3-4: Ensayo de tracción de una muestra soldada de Polietileno de alta densidad (barras de 10 mm. de diámetro).

3.2 Métodos de aplicación de la Polianilina en la zona de la soldadura.

3.2.1 Aplicación de Polianilina en polvo

La polianilina elaborada y modificada según lo expresado en el ítem 2.1 queda en forma de polvo. Dicho material dopado con Acido Toluensulfónico y secado al vacío durante 24 hs. fué introducido en la juntura entre dos trozos de polietileno de alta densidad, procediéndose a la soldadura de los mismos mediante la inserción en el sujetador, y realizando en todos los casos una exposición a microondas durante 90 segundos. La variación de la resistencia mecánica a la tracción en función de la cantidad de Polianilina en la juntura se ve en la figura 3-5.

Como se puede apreciar en la figura 3-5, inicialmente aumenta la resistencia a la tracción de la soldadura con la incorporación de mayor cantidad de polianilina conductora en la juntura; lo que se debe a que aumenta la energía absorbida en la zona de la juntura, incrementándose en consecuencia la temperatura y fundiendo mayor cantidad de Polietileno situado en la zona próxima a la unión. Se observa además, que una mayor incorporación de polianilina a la juntura, por sobre 0,08 gr., produce una disminución en la resistencia de la soldadura; a pesar de haber un calentamiento mayor; ello se debe a que dicha mayor cantidad de polianilina queda incorporada en la juntura soldada, y al ser un elemento de baja cohesión, produce una disminución en la resistencia de la unión.

Se realizaron numerosas pruebas, observándose una resistencia mecánica de la unión soldada entre un 40 y 50 % de aquella intrínseca del Polietileno de alta densidad ($\sigma_{ET\ PEAD} = 21\text{ MPa}$).

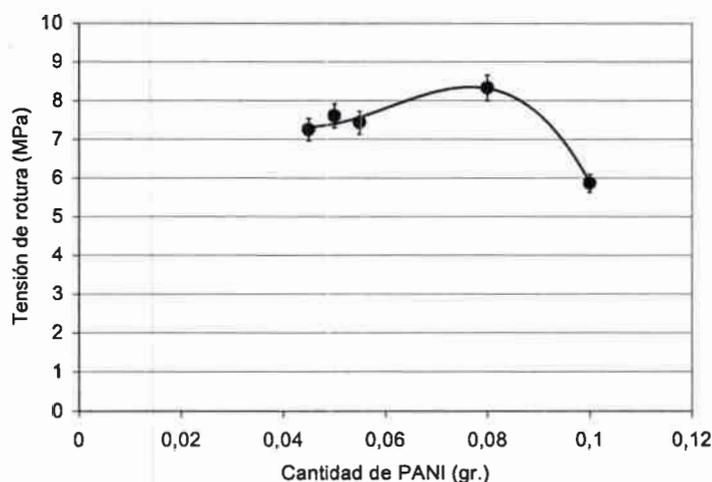


Figura 3-5: Resistencia mecánica de muestras soldadas en función de la cantidad de polianilina en la juntura.

En algunos casos excepcionales se consiguió una resistencia mecánica del 75 % del valor intrínseco, la que se obtuvo con una fuerte presión inicial entre las barras a ser soldadas. En éste último caso se consigue una importante rebarda de la unión soldada a la cual se arrastra buena parte de la polianilina, razón por la cuál ésta deja de formar parte de la unión, mejorando por consiguiente la resistencia mecánica debido a la falta de sustancias extrañas que debilitan al polietileno.

3.2.1.1 Polianilina en polvo: Observaciones microscópicas de las soldaduras

En la figura 3-6 se observa una fotografía microscópica de la zona de la soldadura, correspondiente a la fractura luego del ensayo de tracción. Se pueden apreciar zonas oscuras en la superficie, que corresponde a la presencia de polianilina. Como ya se ha expresado, se ha conseguido una mayor resistencia mecánica en aquellas probetas que presentaron una determinada cantidad de polianilina en la zona de la soldadura, lo que pudo determinarse con observaciones realizadas con el microscopio. Cabe destacar que el

resto de la polianilina situada originariamente en la interfase, luego del proceso quedó fuera de la soldadura, para formar parte de la rebarba que luego se retiró para preparar la probeta a fin de efectuar el correspondiente ensayo.

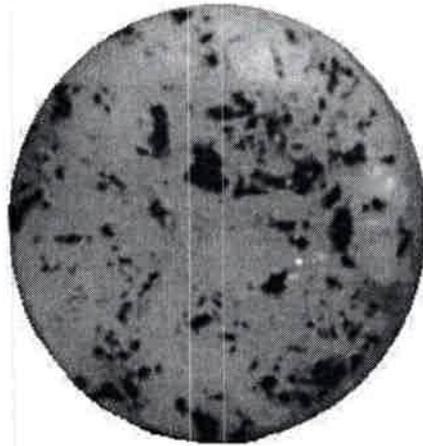


Figura 3-6: Microscopía de la soldadura fracturada de una barra de PE de 10 mm. de diámetro.

En la figura 3-7 se pueden apreciar trozos de polietileno de alta densidad con juntas soldadas por inserción de Polianilina en polvo, en la imagen de la izquierda con la rebarba producida durante la soldadura, y en la de la derecha, sin la misma.

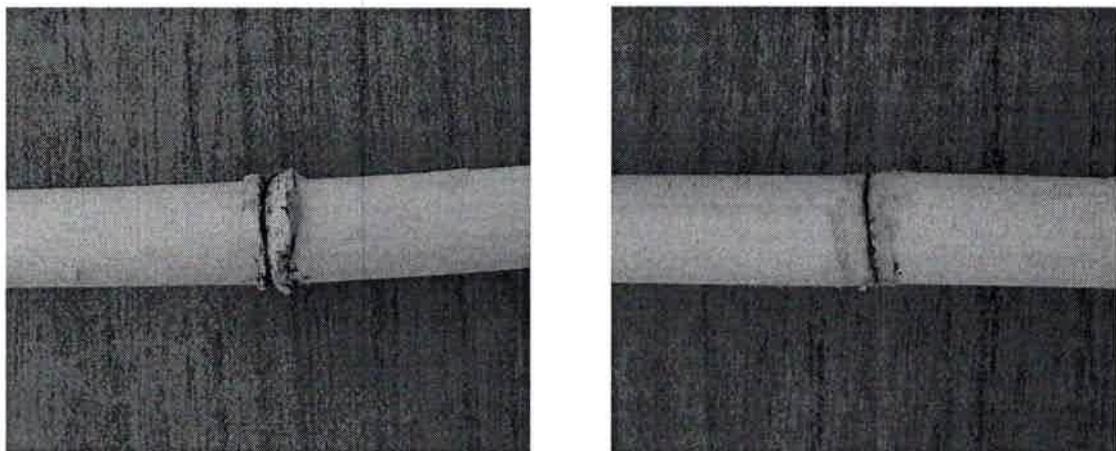


Figura 3-7: Barras soldadas de Polietileno de alta densidad

3.2.1.2 Polianilina en polvo: Efecto del tiempo de exposición a microondas sobre la resistencia mecánica de la soldadura

Se realizaron experiencias con juntas preparadas con cantidades iguales de Polianilina dopada con ácido clorhídrico y con ácido toluensulfónico, variando el tiempo de exposición a la energía de microondas. Se observó que con juntas de polianilina dopadas con ácido clorhídrico se obtiene una resistencia máxima para un tiempo de 90 segundos, a partir del cual ya no hay variaciones importantes en la resistencia de la unión. Para el caso de juntas de polianilina dopadas con ácido toluensulfónico, se consigue una soldadura razonablemente buena con un tiempo de exposición de 60 segundos; e incrementando dicho tiempo hasta 90 segundos, se mejoran las propiedades mecánicas sólo ligeramente.

3.2.1.3 Polianilina en polvo: Efecto del tipo de dopante utilizado en la polianilina sobre la resistencia mecánica de la soldadura

Como ya se ha mencionado en el punto anterior, con juntas elaboradas con Polianilina dopada con ácido toluensulfónico se alcanza una soldadura razonablemente buena con un tiempo menor de exposición a microondas. Ello se debe a dos factores: i) dopando la polianilina con ácido toluensulfónico se obtiene una conductividad mayor, y por consiguiente se alcanza la energía térmica necesaria en un tiempo menor; ii) la descomposición de la Polianilina es menor por lo cual la conductividad de la junta decae más lentamente en el tiempo.

3.2.2 Soldaduras realizadas con polianilina en suspensión con cera

Fue preparado un material de junta mezclando polvo de polianilina dopada con ácido clorhídrico, con cera parafina fundida a 62 °C. Dicho material fue elaborado en forma de pequeñas pastillas del mismo diámetro de las barras a unir y unos 5 mm. de espesor, en varias series de distintas proporciones polianilina/cera, empleando en todos los casos una masa total de junta de 0,35 gr., procediéndose a realizar las soldaduras de polietileno de alta densidad con un tiempo de exposición a microondas de 90 seg. Luego de realizados los ensayos, se comprobó que la unión que contenía 35 % de polianilina y 65 % de cera, fué la de mejor performance, lográndose una muy satisfactoria resistencia

mecánica promedio del 75 % de aquella intrínseca del polietileno de alta densidad, y una máxima del 95 % de dicho valor.

3.2.3 Soldaduras realizadas con polianilina en suspensión con vaselina

En este caso se elaboró un material de juntura en pasta, realizando para ello una mezcla de polianilina dopada con ácido clorhídrico, con vaselina. Los ensayos se realizaron en polietileno de alta densidad con una juntura de 0,25 gr. de pasta que contenía 29 % de polianilina y 71 % de vaselina, con un tiempo de exposición a microondas de 90 seg. Se logró una resistencia mecánica promedio de la juntura soldada del 20 % de aquella intrínseca del polietileno de alta densidad, con un valor máximo del 26 %.

3.2.4 Soldaduras realizadas depositando películas por pintado con soluciones de polianilina

Una manera simple de depositar películas de polímeros conductores en cualquier estructura consiste en el pintado con soluciones o suspensiones del polímero. Para este fin fueron utilizadas polianilinas modificadas, desarrolladas en el grupo de trabajo [61], que son solubles en solventes orgánicos o soluciones acuosas. Para mejorar la adherencia de las películas a los termoplásticos fueron usadas imprimaciones comerciales.

En consecuencia, fueron preparadas las superficies a unir de polietileno de alta densidad, pintándolas con polianilina modificada formando la sal de diazonio, y disuelta en amoníaco o agua, y además, adecuadamente protonada para obtener luego del secado, una deposición eléctricamente conductora. Se realizaron varias capas de deposición sobre cada superficie de juntura. Los ensayos se efectuaron con un tiempo de exposición a microondas de 90 seg. Solamente se consiguieron juntas muy débiles desde el punto de vista mecánico.

3.2.5 Soldaduras realizadas con polímero sintetizado in-situ en ambas superficies a unir

La polimerización química de muchos polímeros conductores (polianilina, polipirrol, politiofeno) es promovida por las superficies. Esto es, ocurre deposición preferencial de polímeros sobre las superficies presentes en el medio de reacción. Por ello es posible

depositar películas de polímeros conductores sobre piezas por inmersión de éstas en la solución de polimerización. La polianilina presenta esta interesante propiedad, es decir que puede ser polimerizada in-situ sobre una superficie adecuadamente tratada, quedando adherida a la misma [62]. Precisamente se aprovechó tal posibilidad para realizar la preparación de las superficies a unir de polietileno de alta densidad. Debido a que los polímeros termoplásticos presentan baja tensión superficial, previo a la polimerización de polianilina in-situ, fue necesario la realización de un tratamiento oxidativo (mezcla sulfocrómica en caliente) para oxidar la superficie donde se debía efectuar la deposición, y así aumentar su hidrofiliidad y la adhesión de la polianilina.

Fueron preparadas dos series de muestras: la primera de ellas utilizando superficies de junta de polietileno totalmente lisas; y otra serie, donde se les dió una mayor rugosidad a las superficies de junta, mediante el tallado de ranuras por desprendimiento de viruta, para que aumentara la superficie y por lo tanto, aumentara también la cantidad másica de polímero conductor sintetizado in-situ. En la figura 3-8 puede apreciarse una barra de PEAD en la cual se polimerizó Polianilina in-situ sobre una superficie rugosa.

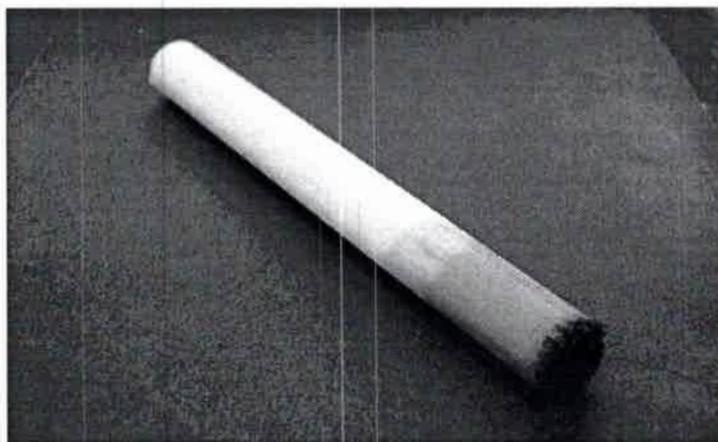


Figura 3-8: Barra de PEAD con Polianilina sintetizada in-situ

Luego de preparar así las juntas, se procedió a su exposición a microondas durante 90 seg. Fueron logradas las siguientes resistencias mecánicas promedio: para las barras con juntas de superficie lisa: 5,5 %; y para las barras con juntas de superficie rugosa: 44 %; ambas resistencias respecto de aquella intrínseca del polietileno de alta densidad.

3.2.6 Soldaduras realizadas utilizando nanotubos de carbono

3.2.6.1 Preparación de nanotubos de carbono solubles

Desde su descubrimiento en 1991 [63], los nanotubos (NT) de carbono han sido un área primordial de investigación, debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas. Un nanotubo de carbono de pared simple (SWNT) puede ser imaginado como una hoja rectangular enrollada de una monocapa de grafito (carbono sp^2). Debido que los diámetros de los NT son muy pequeños (menores a 0,7nm) son prototipos de cables cuánticos cilíndricos huecos. Los nanotubos de carbono fueron preparados mediante un proceso de arco de carbón (típicamente 50-100 A de corriente continua y 20-25 V), donde un ramo de nanotubos se forman en el electrodo negativo mientras que el electrodo positivo se consume. En nuestro caso, los nanotubos fueron preparados de esta manera por la empresa Sun Nanotech (Shangai, China). Dichos nanotubos fueron modificados por reacción con sales de arildiazonio, que es una forma de modificación con la cual es posible la incorporación de diversos grupos funcionales, para hacerlos solubles de manera de poder aplicarlos. Tal modificación se realizó diazotando una anilina desactivada para sustituciones aromáticas electrofílicas tal como nitroanilina con la cantidad de nitrito de sodio estequiométrica en solución ácida acuosa y a bajas temperaturas ($T < 5\text{ }^\circ\text{C}$), luego se agregan los nanotubos y se calienta la solución para generar el catión bencílico con liberación de N_2 , que es el responsable de modificar los nanotubos. La reacción se realiza calentando debido a la baja reactividad de los nanotubos. De esta manera los nanotubos modificados se vuelven solubles en solventes comunes (por ejemplo agua).

3.2.6.2 Pruebas de soldadura con nanotubos de carbono

En este caso, las juntas para soldar fueron preparadas pintando las superficies a unir con una solución que contenía nanotubos de carbono modificados. Las soluciones para pintado se realizaron a partir del nanotubo modificado disuelto en agua. Las juntas preparadas con dicha pintura fueron expuestas a microondas durante 90 seg., y presentaron una resistencia mecánica del 27 % de aquella intrínseca del polietileno de alta densidad.

La Tabla III-1 muestra un resumen de los resultados obtenidos en las experiencias reali-

zadas soldando polietileno de alta densidad.

Tabla III-1: Resultados obtenidos de soldaduras de Polietileno de alta densidad.

Tipo de Juntura	Resistencia mecánica (con relación a la intrínseca del material)	
	Promedio	Máximo
PANI en polvo	45 %	75 %
PANI con cera	75 %	95 %
PANI con vaselina	20 %	26 %
películas pintadas (PANI soluble)	< 5 %	< 5 %
PANI in-situ - superficie lisa	5,5 %	6 %
PANI in-situ - superficie rugosa	44 %	56 %
Nanotubos de carbono	27 %	27 %

3.2.7 Soldadura de Polipropileno

Procediendo de manera similar a la expuesta en 3.2.1, es decir con juntas con polianilina en polvo, pero esta vez realizando la soldadura de barras de 10 mm. de diámetro de polipropileno, fueron observadas resistencias mecánicas que en valor absoluto eran similares a aquellas obtenidas ensayando soldaduras de Polietileno de alta densidad. Sin embargo, el polipropileno utilizado tiene una resistencia mecánica mayor que el polietileno de alta densidad ensayado ($\sigma_{ET\ PP} = 39\text{ MPa}$), en definitiva, la unión soldada de polipropileno tiene una resistencia mecánica que varía entre un 15 y un 20 % con respecto a la resistencia intrínseca del Polipropileno utilizado, obteniéndose en algunos casos excepcionales una resistencia mecánica del 37 % del valor intrínseco.

3.3 Discusión

Analizando los resultados obtenidos (Tabla III-1 para polietileno, más los datos de soldadura de polipropileno), se puede afirmar lo siguiente:

1. Con películas por pintado de PANI, con vaselina, con deposición in-situ sobre superficie lisa, y con nanotubos de carbono, se logran uniones débiles.
2. Con películas depositadas in-situ sobre superficie rugosa, y con PANI en polvo, se consiguen uniones de resistencia moderada.
3. Con PANI disuelta en cera se consiguen uniones de resistencia mecánica muy satisfactoria.
4. Solamente se consiguen uniones débiles al soldar Polipropileno.

3.4 Conclusiones

Se ha estudiado la factibilidad de utilización de polímeros conductores: polianilina (PANI) y nanotubos de carbono, para la soldadura de polímeros termoplásticos, empleando energía de microondas para el calentamiento localizado de la soldadura.

Ha sido analizado cómo afectan a la resistencia mecánica de la soldadura, diversas variantes del método, específicamente: cantidad de polianilina en la juntura, tiempo de exposición a las microondas, y tipo de dopante utilizado, y muy especialmente en lo referente a distintas formas de introducir el polímero conductor en la juntura: en polvo, con material en suspensión con cera, con material en suspensión con vaselina, con material soluble pintado y con polímero sintetizado in-situ en ambas superficies a unir; estableciéndose algunos valores de dichas variables que contribuyen a optimizar el procedimiento.

El presente trabajo demuestra que el método de soldadura planteado puede emplearse en técnicas de fabricación de componentes poliméricos que requieran uniones débiles, moderadas o fuertes desde el punto de vista mecánico. En efecto, con la incorporación de una pequeña cantidad de polianilina, y en un tiempo muy reducido, se puede obtener una soldadura que puede ser satisfactoria, sin alterar al resto de la pieza y sin requerir contacto entre el equipo de soldadura y el material permitiendo operar en ambiente estéril.

CAPITULO IV:

CARACTERIZACION DE POLIANILINAS Y SOLDADURAS

4.1 Caracterización mecánica: Ensayo de tracción

El ensayo de tracción ha sido ampliamente utilizado para la caracterización mecánica de las soldaduras obtenidas, según se ha expuesto detalladamente en los apartados 3.1 y 3.2 anteriores.

4.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)

Las polianilinas se sintetizaron y modificaron de acuerdo con lo expuesto en el apartado 2.1, y fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja (apartado 2.2.2) por transmisión de muestras dispersas en pastillas de KBr. La figura 4-1 muestra un espectro obtenido de polianilina.

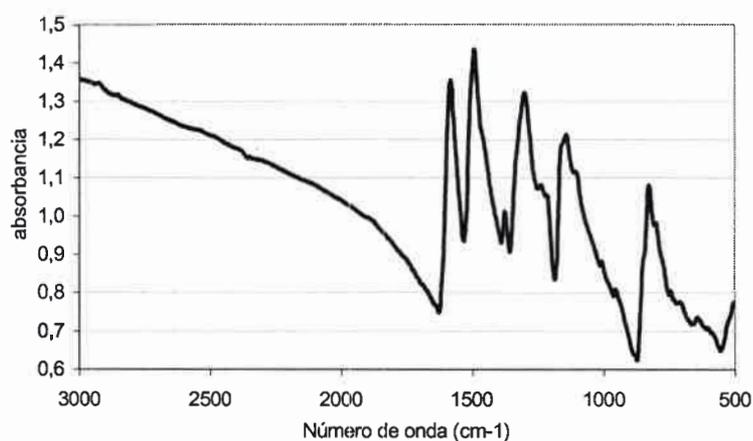


Figura 4-1: Espectro infrarrojo de Polianilina esmeraldina base

Todas las Polianilinas sintetizadas fueron analizadas mediante esta técnica, a los efectos de asegurar que en todos los casos el polímero obtenido reunía las mismas características.

4.3 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)

Para este ensayo se utilizó el equipo marca TA Instruments 2090 citado en el apartado 2.2.3. Las muestras fueron preparadas cortando los materiales de modo de obtener espesores muy delgados, a fin de aprisionarlas entre los vidrios del equipo. Fueron ensayados especímenes de Polietileno de alta densidad puro, y especímenes obtenidos de la zona de la soldadura. En la figura 4-2 puede apreciarse las curvas de flujo de calor por unidad de masa en función de la temperatura para ambos tipos de muestra. Es evidente del análisis de dicha figura, que por efecto de la polianilina y de la soldadura, no se ha efectuado una modificación estructural, o cambio de cristalinidad, del material base (polietileno de alta densidad), por cuanto ambas curvas son prácticamente coincidentes.

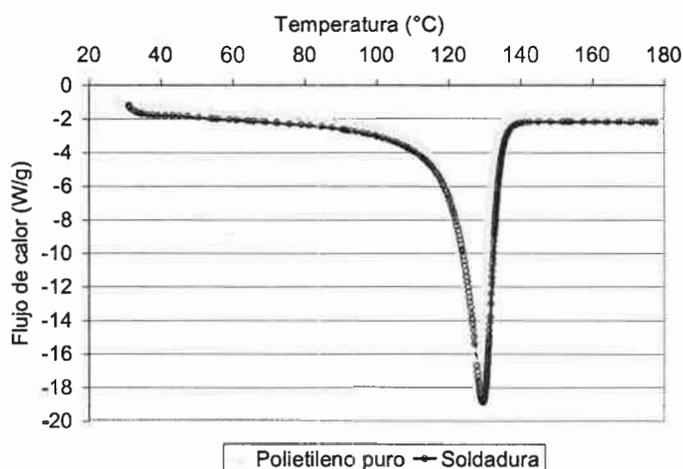


Figura 4-2: Curvas DSC de Polietileno de alta densidad masivo, y del extraído de la zona de soldadura.

4.4 Difracción de rayos X (XRD)

Difracción de rayos X (XRD) fue utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en tres muestras de polietileno de alta densidad puro, y en tres muestras de la zona de soldadura. Fueron cortadas secciones delgadas de especímenes, a fin de ubicarlas sobre un plato de muestra. Los patrones de difracción se hicieron mediante el método de polvo (PDRXP) en un equipo Rigaku modelo Mini-Flex con geometría Bragg-Brentano (apartado 2.2.4). El patrón de difracción fue tomado entre 5 y 50° 2 θ con un paso de

0,02 2θ y un tiempo de conteo de 10 seg. por paso. Las celdas fueron refinadas usando técnicas de ajuste del patrón completo con el método Le Bail y el programa FullProf. Los errores informados han sido multiplicados por el SCOR proporcionado por el mismo FullProf, un factor que corrige la correlación serial entre los puntos del diagrama, evitando de esa forma valores irrealmente pequeños.

Los análisis demostraron que todos los PDRXP presentan picos anchos pero bien definidos (Figura 4-3). La posición e intensidad de las reflexiones más fuertes del PDRXP tienen una muy buena concordancia con las del polietileno de alta densidad informado en la ficha PDF 53-1859 (Powder Diffraction Files - JCPDS 2003). No se observan reflexiones adicionales, por lo que no se detecta la presencia de otro material cristalino en cantidades suficientes en ninguna de las muestras.

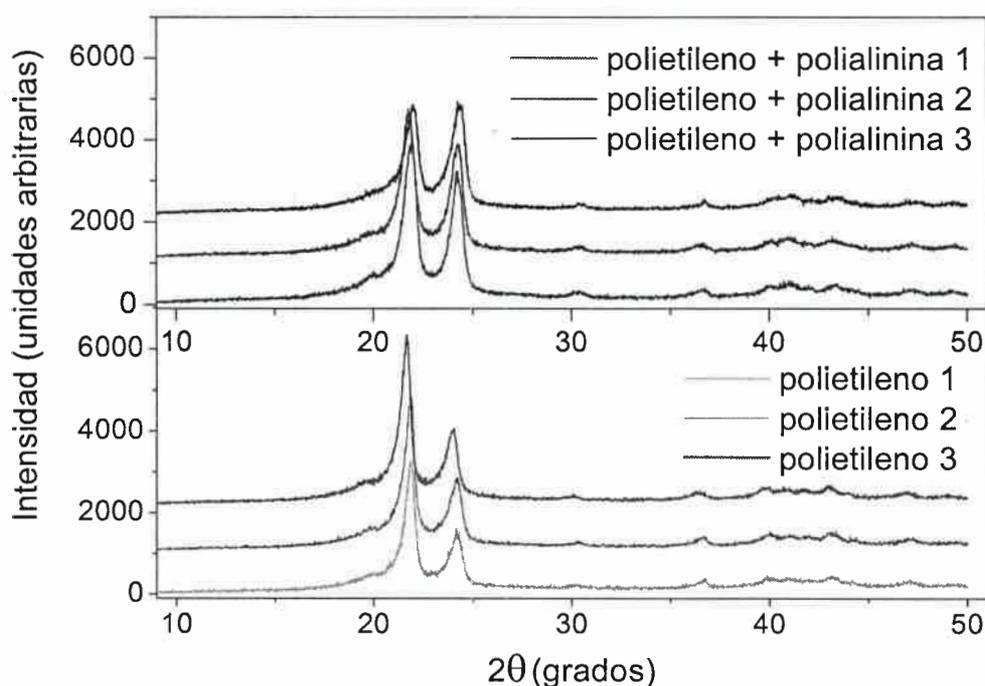


Figura 4-3: PDRXP de las muestras de polietileno de alta densidad y de las de polietileno con polianilina.

En la Tabla IV-1 se presentan los valores de celda obtenidos del refinamiento del PDRXP en el grupo espacial *Pmmm* para todas las muestras comparadas con los valores de la celda dadas en la base de datos PDF.

Tabla IV-1: Comparación de los parámetros de celda obtenidos para las distintas muestras de polietileno con lo informado en la base de datos PDF.

Muestra	Celda (Ortorrónica Pmmm)		
	a	b	c
Polietileno PDF 53-1859	7.40	4.93	2.54
Polietileno 1	7.44(2)	4.95(1)	2.56(2)
Polietileno 2	7.44(2)	4.95(1)	2.55(2)
Polietileno 3	7.47(3)	4.94(1)	2.55(2)
zona soldadura 1	7.47(3)	4.97(2)	2.54(1)
zona soldadura 2	7.45(2)	4.95(2)	2.55(1)
zona soldadura 3	7.43(2)	4.96(2)	2.54(1)

No se destacan diferencias entre los patrones de difracción de las muestras de polietileno puro y aquellas que tienen polianilina, esto indica que no hay cambios estructurales inducidos por las soldaduras, al menos en la fracción cristalina. La pequeña disminución en la intensidad de ciertas reflexiones, ocurrente en las muestras que poseen polianilina, se puede adjudicar a una disminución leve de la cristalinidad en la zona, dado a que fueron sometidas a tratamiento térmico.

4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se efectuaron exámenes microestructurales de secciones del sector de soldadura correspondiente a la zona de fractura luego de un ensayo de tracción; utilizando para ello microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy (SEM), apartado 2.2.5.1). La figura 4-4 muestra una imagen obtenida de dicha zona de fractura. Allí se evidencia cómo la polianilina disminuye la plasticidad del polietileno, por cuanto se ven zonas planares que acreditan una fractura frágil; lo que es debido a que la polianilina es un material de menor cohesión, y en consecuencia la fractura no presenta alta deformación plástica, lo que es habitual en polietileno de alta densidad. No es arriesgado suponer que la disminución de resistencia mecánica en la zona de la soldadura esté debida justamente a la restricción que le ofrece las partículas de polianilina al polietileno para deformarse plásticamente.

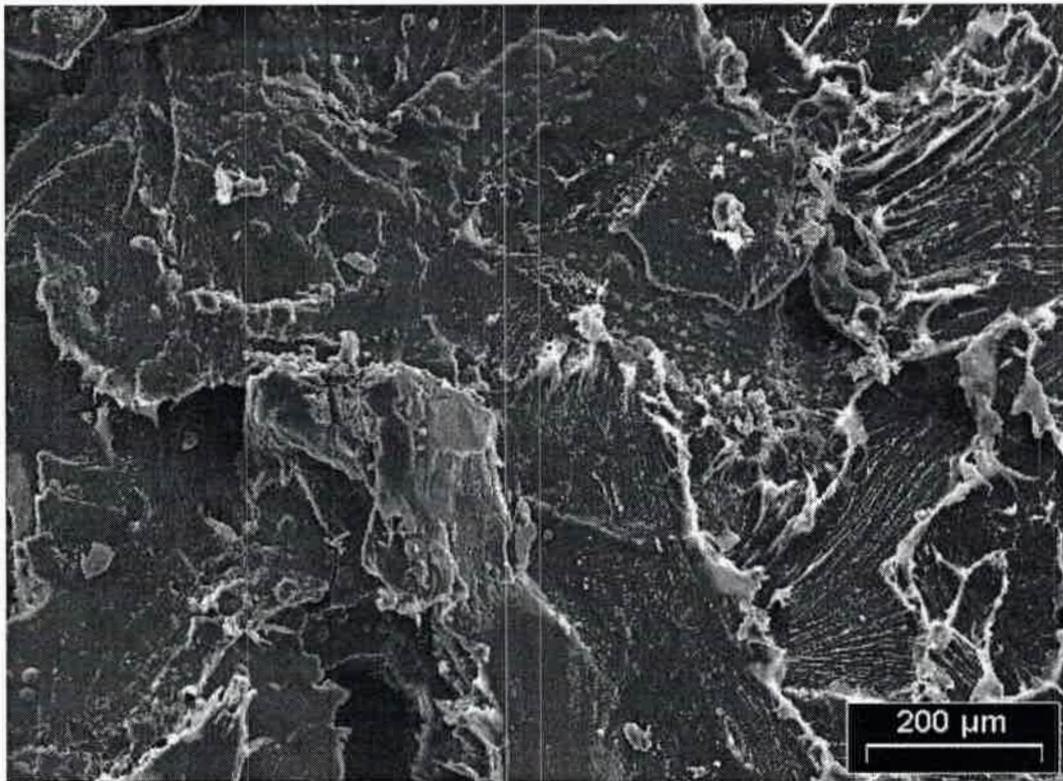


Figura 4-4: Imagen SEM de la zona de soldadura

4.6 Resistividad Eléctrica

4.6.1 Estabilidad térmica de la polianilina

La energía que puede absorber la polianilina bajo una radiación de microondas depende fuertemente del valor de su resistividad eléctrica. Como este parámetro depende de la temperatura, se efectuaron ensayos de medición de la resistividad eléctrica de una pastilla de polianilina dopada con ácido toluensulfónico, a los efectos de poder evaluar la estabilidad térmica de la misma. Para las determinaciones se utilizó el método de Van der Pauw (ver ítem 2.2.6.1). En la figura 4-5 se representa la variación de la resistividad de una pastilla de polianilina en función de la temperatura, para el rango de 20 a 160 °C. Puede observarse que el valor mínimo de resistividad conseguido ($0,01 \Omega \text{ cm}$), lo cual implica una conductividad de 10^2 S/cm , se corresponde con el valor aportado por la literatura (ver apartado 1.2.1). También puede observarse que a temperaturas más ele-

vadas la resistividad aumenta, lo que sumado al hecho observado de que con exposiciones a microondas de más de 90 segundos no hay variaciones importantes en la resistencia de la unión, hace suponer de que con exposiciones a temperatura, la Polianilina sufre modificaciones químicas que disminuyen la conductividad de la misma. Este último hecho puede utilizarse con provecho, ya que físicamente se limita el calor generado ante una exposición prolongada a microondas, es decir el sistema se autoprotege.

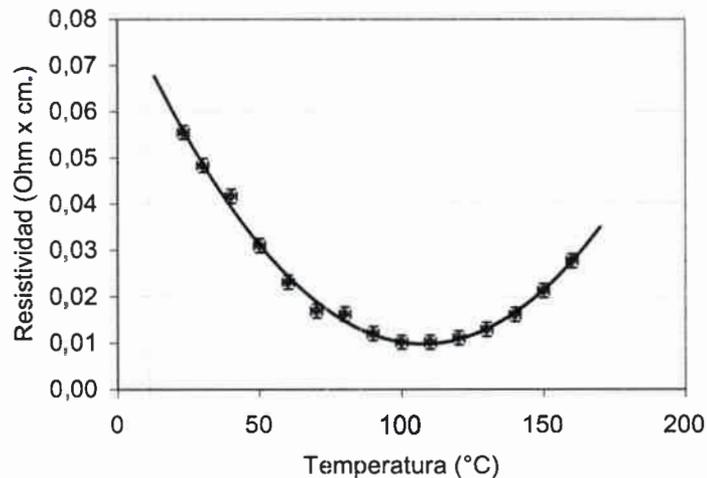


Figura 4-5: Variación de la resistividad eléctrica de una pastilla de polianilina en función de la temperatura.

4.7 Conclusiones

Se ha realizado la caracterización de la zona de juntura de dos piezas de polímero termoplástico que fueran soldadas con polianilina y microondas, utilizando para ello Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (XRD).

El análisis de los resultados obtenidos demuestra que la polianilina en la zona de soldadura no produce un cambio estructural apreciable en el material base (polietileno), ni en las propiedades térmicas del mismo, induciendo solamente una pérdida de resistencia mecánica, que puede ser debida a las restricciones que impone a la deformación plástica del material base.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, y que la polianilina es un material que no

presenta riesgos para la salud de las personas, es de esperar que con una mejora en la forma de incorporación de la polianilina en la junta, puedan obtenerse mejores resistencias mecánicas, por la disminución de los efectos adversos que provoca la polianilina en la deformación plástica del polietileno; todo lo cual redundará en el perfeccionamiento de la tecnología de soldadura relacionada.

CAPITULO V:

CURADO DE EPOXI POR MICROONDAS

5.1 Resina Epoxi utilizada

Para este trabajo fué utilizada la resina epóxica marca Prodyser modelo PL-301, y el endurecedor de la misma marca modelo EL-201/1. Es una resina de propósito general, la que fue preparada de acuerdo con las instrucciones del fabricante, mezclando en proporción 5:1 en masa entre resina y endurecedor, utilizando un agitador de vidrio.

5.2 Preparación de Polianilinas

La polianilina elaborada y modificada según lo expresado en el ítem 2.1 queda en forma de polvo. Para completar la preparación material fue dopado con Acido Toluensulfónico y secado al vacío durante 24 hs.

5.3 Procesos de curado de resina epóxica

Se procedió a la evaluación de diferentes formas de curado de las resinas: al aire, en horno común de convección, con microondas sin aceptor, y con microondas con aceptor (polianilina).

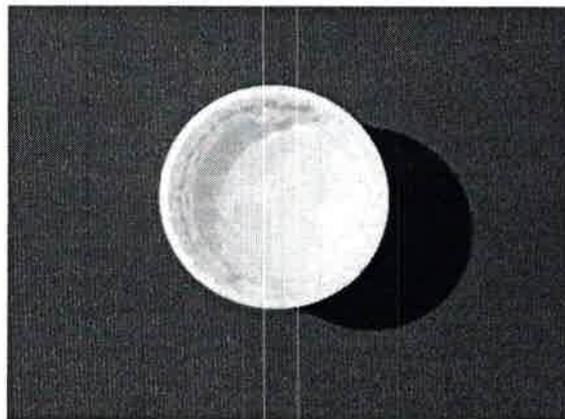


Figura 5-1: Probeta utilizada para la determinación de dureza

El horno común de convección utilizado fue uno de resistencia eléctrica con sistema control de temperatura. El horno de microondas empleado en esta experiencia fué uno de 2.45 GHz (Marshall MTI-17M de 700 watt, figura 3-2).

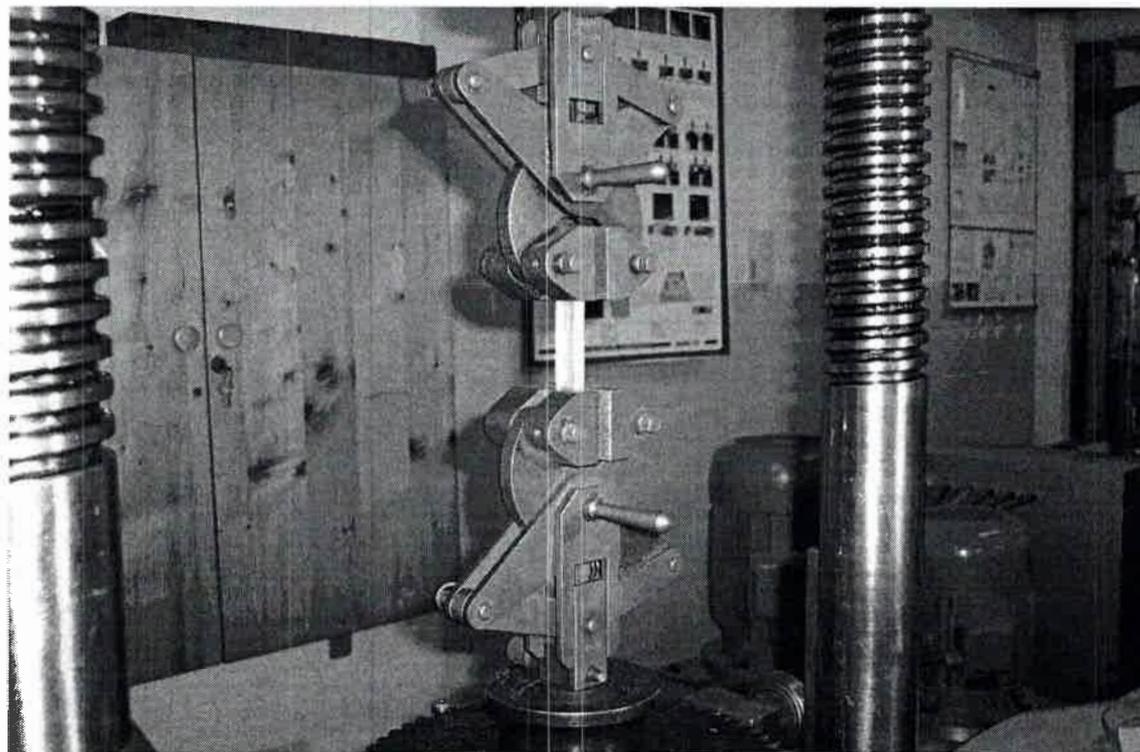


Figura 5-2: Probeta de tracción de resina epoxi durante el ensayo

Fueron preparadas dos formas de muestras: una de sección circular y de baja altura (28 mm. de diámetro y 12 mm. de altura, figura 5-1), para la determinación de dureza, cuyos valores se obtuvieron con un durómetro Tipo D (marca REX modelo 1600, figura 2-6). La otra forma de muestra de sección rectangular y de mayor longitud (16 x 6,5 x 140 mm., figuras 5-2 y 5-3), fue utilizada para la determinación de resistencia a la tracción, cuyos ensayos se realizaron con una máquina servohidráulica Amsler 6PZD 1406 (figura 2-5), empleando control de longitud, con una velocidad de ensayo de 7×10^{-5} m/seg. de separación de mordazas, obteniéndose curvas tensión/deformación como la mostrada en la figura 5-4.

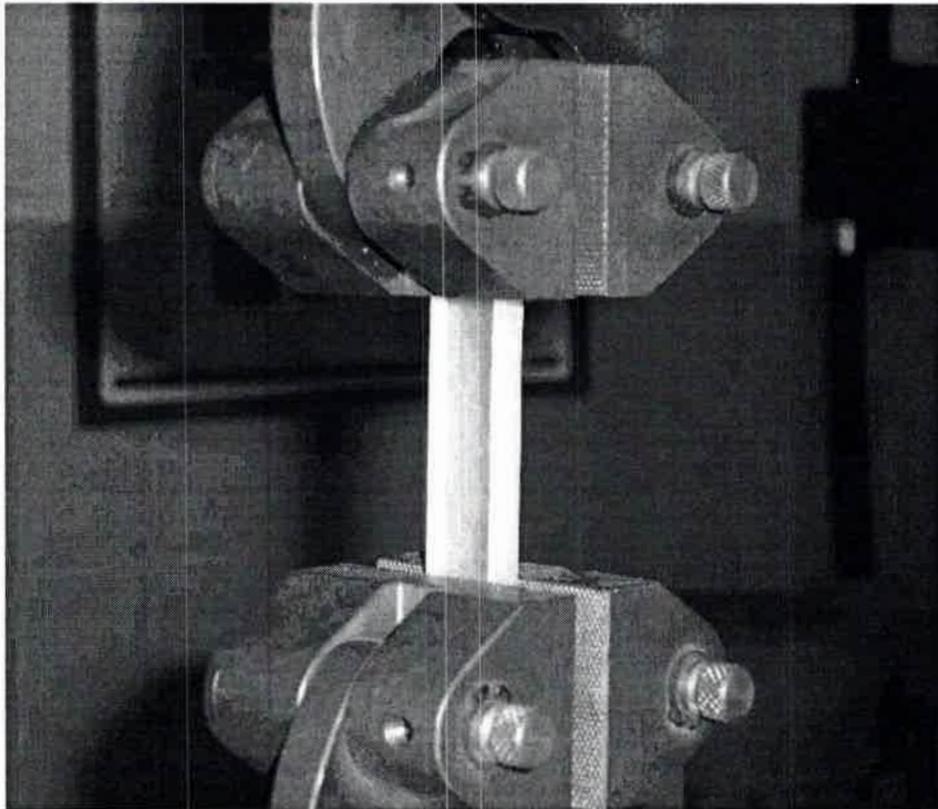


Figura 5-3: Detalle del montaje de la probeta de resina epoxi para el ensayo de tracción



Figura 5-4: Ensayo de tracción de una muestra de resina epoxi curada.

En la figura 5-5 se observa una probeta fracturada luego de un ensayo de tracción. En la misma pueden apreciarse diferentes cosas: En primer lugar las marcas de las mordazas de la máquina de ensayo sobre los extremos de la probeta. Además se observa que la probeta antes del ensayo era transparente, y que luego de la prueba la misma dejó de serlo, sobre todo en la zona próxima a la rotura. Esto último se debe al proceso de deformación plástica del material y a la formación de pequeños huecos que cambian el índice de refracción de dicha zona de la muestra, y en consecuencia, las interfases entre ambas zonas hacen que la probeta deje de ser transparente.

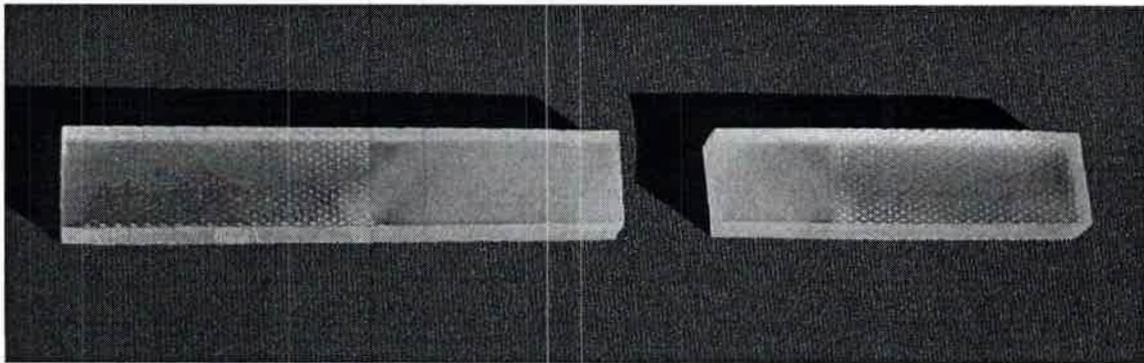


Figura 5-5: Probeta epóxica ensayada a la tracción

5.3.1 Curado al aire

En este caso los tiempos necesarios para el curado total, entendiéndose por tal cuando superado el mismo ya no hay diferencia en los valores de dureza, fueron de 3900 minutos (65 horas). La dureza media alcanzada fue de 79 (escala D), y la resistencia a la tracción fue de 47,9 MPa. La figura 5-6 muestra la variación de la dureza en función del tiempo para este tipo de curado.

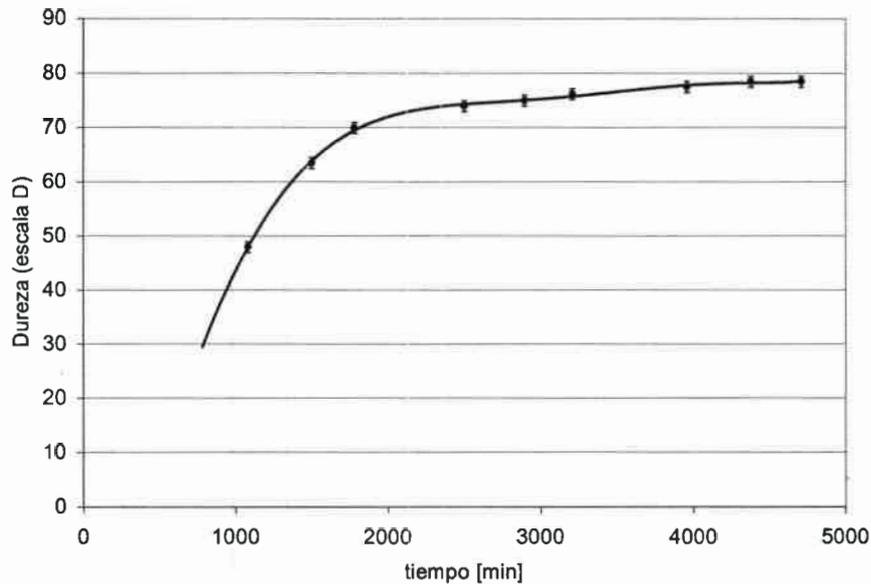


Figura 5-6: Evolución de la Dureza en el curado de resina epoxi al aire

5.3.2 Curado en horno de convección

Utilizando horno de convección a una temperatura de 70 °C, los tiempos necesarios para el curado total fueron de 100 minutos. La dureza media alcanzada fue de 84 (escala D), y la resistencia a la tracción fue de 50 MPa.

5.3.3 Curado con microondas

5.3.3.1 Sin elemento aceptor

Sin la utilización de elementos aceptores, y con una exposición a energía de microondas durante 10 segundos y luego al aire tranquilo, los tiempos necesarios para el curado total fueron de 80 minutos. La dureza media alcanzada fue de 83 (escala D), y la resistencia a la tracción fue de 45,6 MPa. La figura 5-7 muestra la variación de la dureza en función del tiempo para este tipo de curado; puede observarse en la misma la diferencia en la escala de tiempos con relación al gráfico del curado en aire tranquilo.

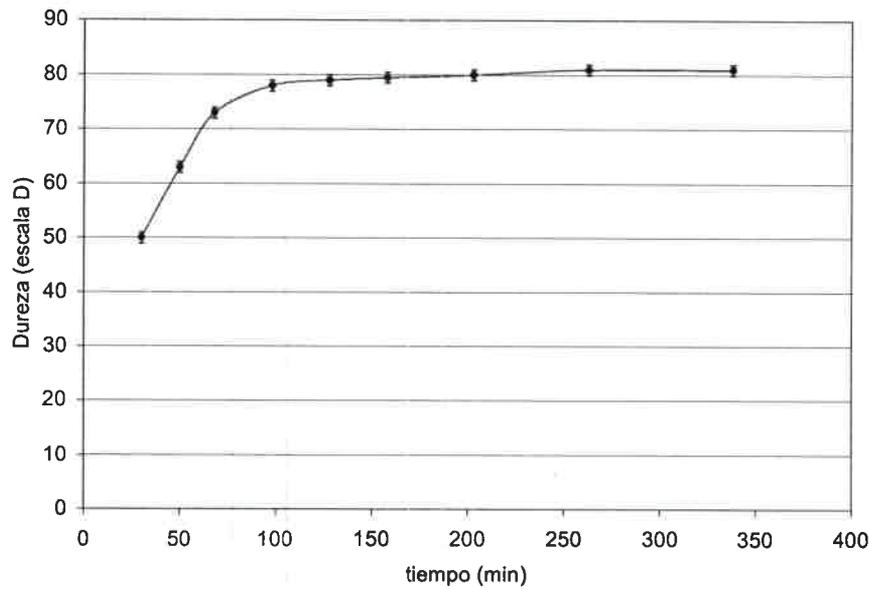


Figura 5-7: Evolución de la Dureza en el curado de resina epoxi con 10 seg. de exposición a microondas

5.3.3.2 Con polianilina como aceptor

Utilizando polianilina como elemento aceptor, en muy pequeñas concentraciones, se comprobó que con tiempos de exposición de unos pocos segundos, se formaba un producto espumado de muy baja densidad (figura 5-8). Desde el punto de vista de la resistencia mecánica el producto obtenido es más débil que los anteriores. Sin embargo podemos estar ante un método alternativo de producción de espumas. El método es muy rápido por cuanto la espuma se produce por el rápido calentamiento debido a la absorción de microondas por la polianilina, lo que conjuntamente con la exposición a microondas de la resina y el consecuente calentamiento, dan un producto que se elabora en muy pocos segundos. Al cabo de dicho tiempo se obtiene una robustez suficiente de la espuma que le permite autosostenerse, aunque alcanza la máxima resistencia luego de un curado en aire tranquilo durante 80 minutos. Es aparente que el componente aminico de la resina epoxi se evapora a las temperaturas de curado, actuando como agente espumante interno de la resina.

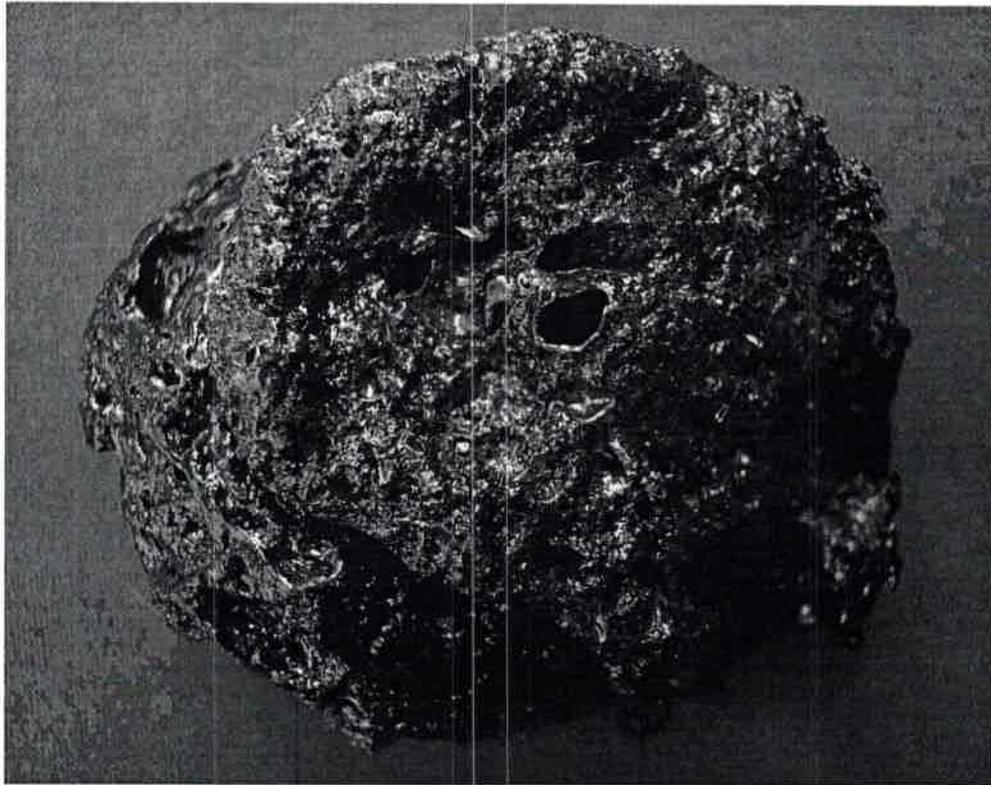


Figura 5-8: Espuma epóxica obtenida

La densidad de la resina utilizada es de 1135 Kg/m^3 , y la de la espuma obtenida es de 117 Kg/m^3 , lo que da la siguiente relación de densidades:

Relación densidad macizo / espuma = $9,6 : 1$

razón por la cual se puede afirmar que se consigue un producto de muy baja densidad.

En la Tabla V-1 se aprecia un resumen de los resultados obtenidos.

5.4 Discusión

Analizando los resultados obtenidos (Tabla V-1), y lo observado con el agregado de polianilina como aceptor (punto 5.3.3.2), se puede afirmar lo siguiente:

1. Con curado al aire se requieren tiempos excesivamente prolongados para obtener las resistencias y durezas definitivas.

2. Con horno de convección se alcanzan las mayores resistencias mecánicas y durezas de todos los métodos de curado evaluados, pero con tiempos de exposición relativamente prolongados.
3. Empleando energía de microondas en tiempos muy reducidos de exposición (10 segundos), más 80 min. en aire tranquilo se consiguieron durezas y resistencias apenas por debajo de los valores obtenidos con el método anterior. Hay que tener en cuenta que la rapidez del curado haría que los costos de este método estén por debajo de los correspondientes al método de horno de convección.
4. Con el agregado de polianilina como aceptor se consigue obtener un producto espumado en un tiempo muy reducido de solamente unos pocos segundos.

Tabla V-1: Resumen de los resultados obtenidos, en el curado de resina epóxica.

Tipo de curado	Tiempo de curado	Dureza Escala D	Resistencia mecánica
Al aire	65 hs.	79	47,9 MPa
En horno de convección	100 min.	84	50 MPa
En microondas sin aceptor	10 seg. + 80 min. al aire tranquilo	83	45,6 MPa

5.5 Conclusiones

Han sido evaluados diversos métodos para el curado de un tipo de resina epóxica para uso industrial disponible en el mercado Argentino.

Las propiedades analizadas han sido: tiempo de curado, dureza escala D, y resistencia mecánica, concluyéndose la conveniencia de la utilización de microondas por cuanto disminuye los tiempos de curado sin afectar sustancialmente las propiedades mecánicas del producto final obtenido, a la vez que ofrece una alternativa más económica que el curado convencional en horno de convección.

Adicionalmente, la producción de espuma utilizando polianilina como elemento aceptor de resinas epoxi, puede conducir en un nuevo método de elaboración de este tipo de materiales, que presenta la ventaja de ser económico.

CAPITULO VI:

ADHESION DE MATERIALES POLIMERICOS

6.1 Adhesivos

Los Adhesivos o pegamentos son sustancias que se utilizan para unir dos o más superficies. La mayoría de los pegamentos forman una unión al rellenar los huecos y fisuras diminutos que existen normalmente en cualquier superficie, aunque sea muy lisa. Los pegamentos son económicos, resisten a la humedad y a la corrosión y eliminan la necesidad de remaches y tornillos. Su eficacia depende de varios factores, como la resistencia al encogimiento y desprendimiento, la maleabilidad, la fuerza adhesiva y la tensión superficial, que determinan el grado de penetración del pegamento en las minúsculas depresiones de las superficies a unir. Los pegamentos varían según el propósito con el que se vayan a utilizar. En la actualidad, estos objetivos incluyen el uso creciente de pegamentos en cirugía [64].

Los pegamentos naturales han sido sustituidos en muchas aplicaciones por los sintéticos, pero aún se siguen utilizando en grandes cantidades almidones, gomas, celulosa, betunes y cementos de goma naturales.

6.1.1 Ventajas del uso de adhesivos

Comparando con otros tipos de unión, tales como remaches o tornillos, las uniones adheridas presentan la ventaja de que la unión es continua, y cuando la unión está cargada mecánicamente, hay una distribución más uniforme de las tensiones sobre el área pegada. En consecuencia, se suprimen las concentraciones de tensiones presentes en lugares soldados o en amarres mecánicos. Consecuentemente, las estructuras pegadas pueden ofrecer una larga vida bajo carga, puesto que las concentraciones de tensiones son habitualmente el origen de la falla de una estructura unida por efectos de fatiga, lo cual redundaría en que las estructuras pegadas sean seguras. Además, las fisuras originadas por fatiga se propagan más lentamente en uniones pegadas, puesto que las líneas de unión actúan dándoles fin a las mismas.

Las uniones pegadas dan una apariencia lisa a los diseños, puesto que no hay protube-

rancias tales como tornillos o remaches, ni marcas de soldadura. Las uniones pegadas además no requieren altas temperaturas, lo cual las hace idóneas para juntar materiales sensibles al calor, propensos a distorsión, o a un cambio de propiedades debido al calor de la soldadura. Ensamblajes complejos tampoco pueden ser unidos de otra manera que con adhesivos, siendo los materiales compuestos un ejemplo típico. Los adhesivos pueden unir materiales conjuntamente con otros que pueden diferir en composición, módulo, coeficientes de expansión, o espesor.

La adhesión continua forma un sello, en consecuencia la juntura es a prueba de pérdidas y menos propensa a corrosión. Por otra parte, el adhesivo puede proveer una barrera de aislación eléctrica entre las superficies.

Todas estas ventajas se traducen también en ventajas económicas: diseños mejorados, ensamblaje más fácil, menor peso (y por lo tanto menores problemas de inercia), y larga vida en servicio.

6.1.2 Limitaciones del uso de adhesivos

Adhesivos son arrastrados de la clase de materiales que el común de la gente conoce como “polímeros”, “plásticos”, o “resinas sintéticas”, y tienen las limitaciones que posee cada clase. Ellos no son tan fuertes como los metales (la diferencia se compensa por el incremento en el área de contacto proporcionada por las uniones pegadas). Cuando se incrementa la temperatura, disminuye la resistencia de la zona adherida, y las propiedades de deformación del adhesivo se mueve desde lo elástico a lo plástico. Esta transición está usualmente en el rango de temperatura de 70 a 180 °C, dependiendo del adhesivo en particular.

La resistencia de la unión en servicio depende de las propiedades del polímero del cual está hecho el adhesivo. Posible exposición de la estructura pegada a agentes oxidantes, solventes, etc., deben ser tenidas en cuenta cuando se selecciona el tipo de adhesivo para utilizar. Con la mayoría de los adhesivos, la resistencia máxima no se produce instantáneamente como ocurre en amarres mecánicos o con soldadura. La unión ensamblada debe ser soportada durante un tiempo breve, durante el cual se establece la resistencia de la unión.

6.2 Adhesivos sintéticos

Los pegamentos sintéticos, ya se utilicen solos o como modificantes de los pegamentos naturales, tienen mejor rendimiento y una gama de aplicación más amplia que los productos naturales. La mayoría de ellos están formulados en base a polímeros que forman cadenas y redes fuertes enlazando las superficies en una unión firme.

6.2.1 Adhesivos termoplásticos y elastoméricos

Las resinas termoplásticas, que pueden ablandarse con el calor, se usan para pegar madera, vidrio, caucho o hule, metal y productos de papel. Los pegamentos elastoméricos, como los cementos de goma naturales o sintéticos, se utilizan para pegar materiales flexibles a materiales rígidos.

6.2.2 Adhesivos termoestables

Los pegamentos termoestables o termoformados, que se transforman en sólidos duros y resistentes al calor por la adición de un catalizador o la aplicación de calor, se usan para pegar piezas metálicas de aviones y vehículos espaciales.

En el caso de utilizar adhesivos basados en resinas termoformadas (no termoplásticas), es posible realizar la adhesión promoviendo la polimerización (o entrecruzamiento) de la resina a través del calentamiento por absorción de radiación de microondas [65].

En el presente trabajo fueron ensayadas diferentes maneras de promover la adhesión cuando los materiales a unir eran dos trozos de un mismo polímero termoplástico, y cuando los materiales a unir eran dos trozos de un mismo polímero termoformado.

6.3 Resina epoxi utilizada como adhesivo

Para esta parte del trabajo fué utilizada la resina epóxica marca Prodyser modelo PL-301, y el endurecedor de la misma marca modelo EL-201/1, citados ambos en el punto 5.1. Es una resina de propósito general, la que fue preparada de acuerdo con las instrucciones del fabricante, mezclando en proporción 5:1 en masa entre resina y endurecedor, utilizando un agitador de vidrio.

6.4 Técnicas de unión y ensayo

Se procedió a realizar la unión de dos trozos de un mismo polímero, utilizando como adhesivo la resina anteriormente mencionada, y procediendo al curado de las uniones mediante tres técnicas diferentes:

- a) al aire tranquilo
- b) en horno común de convección durante 60 minutos a 70 °C
- c) con un breve tiempo de exposición a microondas (15 seg.) y luego al aire tranquilo.

Para ello, fueron preparadas las piezas a ser unidas en forma de tiras delgadas de espesor “e” y de ancho “a”. Entonces dos tiras del mismo material fueron solapadas a lo largo de una distancia “s” (lo cual hizo un área de adhesión que se calcula como el producto de “a” por “s”), situándose entre ellas el adhesivo mencionado, tal como lo muestra la figura 6-1. Dicha técnica de adhesión se conoce como “juntura de falda simple”.

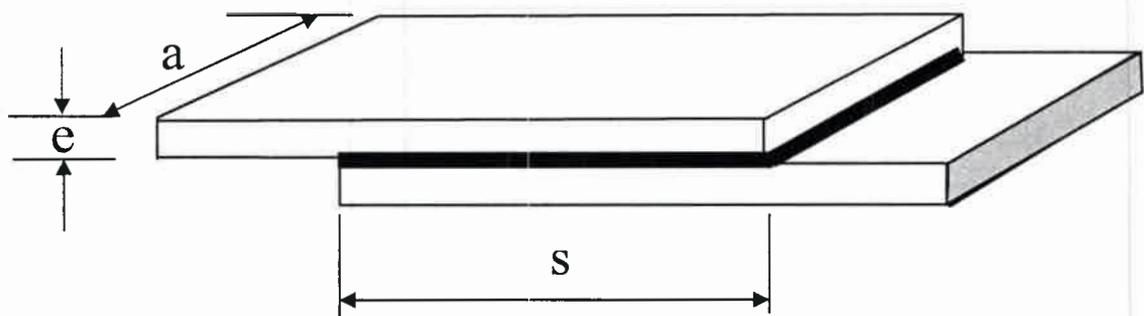


Figura 6-1: Esquema de juntura de falda simple.

Posteriormente a la aplicación del adhesivo y del curado del mismo, se procedió a realizar el ensayo de tracción sobre las tiras unidas, a los efectos de verificar la resistencia de la misma. El esfuerzo ejercido sobre la zona de adhesión es de corte, cuya tensión “ τ ” se calcula de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{\text{Esfuerzo de rotura del adhesivo}}{\text{Área de aplicación del adhesivo}} = \frac{F}{s * a} \quad (6.1)$$

La figura 6-2 representa la deformación a la que se somete a la zona adherida durante el ensayo de tracción.

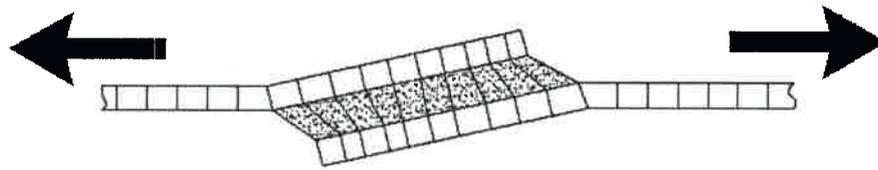


Figura 6-2: Junta sometida a un ensayo

6.5 Unión de termoplásticos

Se procedió a realizar la unión de dos trozos de un polímero termoplástico, el Policarbonato, por ser polar, y por lo tanto interactuará con el adhesivo. Fué utilizado en ambos casos como adhesivo la resina anteriormente mencionada, y se procedió al curado de las uniones mediante las tres técnicas relacionadas anteriormente.

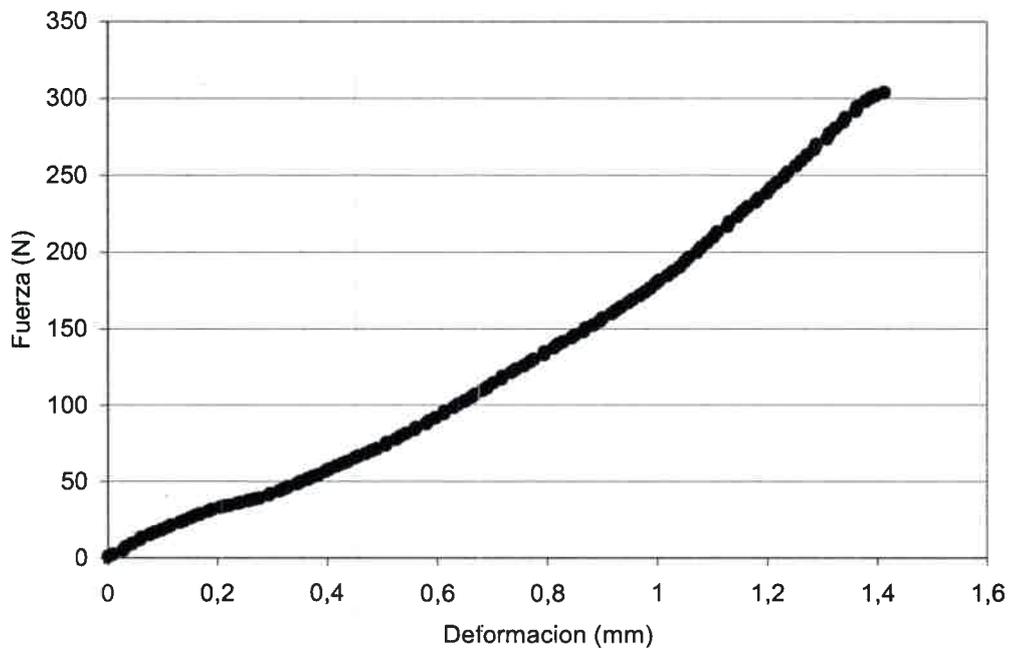


Figura 6-3: Ensayo de tracción sobre dos piezas de Policarbonato adheridas

Las dimensiones generales promedio de las piezas de Policarbonato utilizadas fueron:

$$a = 22 \text{ mm.}$$

$$e = 4,2 \text{ mm.}$$

$$s = 33,6 \text{ mm.}$$

Lo cual arrojó un área de adhesión promedio de 740 mm^2 .

La tabla VI-1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla VI-1: Resistencias de unión obtenidas sobre muestras adheridas de Policarbonato

Tipo de curado de la unión	τ (MPa)
al aire tranquilo	0,10
en horno de convección	0,42
con breve exposición a microondas	0,29

6.6 Unión de termoformados

De manera similar a lo expuesto anteriormente, se procedió a realizar la unión de dos trozos de un polímero termoestable, un Poliéster, utilizando también como adhesivo la resina anteriormente mencionada, y procediendo al curado de las uniones mediante tres técnicas relacionadas anteriormente.

Las dimensiones generales promedio de las piezas de Poliéster utilizadas fueron:

$$a = 30 \text{ mm.}$$

$$e = 1 \text{ mm.}$$

$$s = 30 \text{ mm.}$$

Lo cual arrojó un área de adhesión promedio de 900 mm^2 .

En la figura 6-4 puede observarse el gráfico obtenido en el ensayo de tracción de una unión de este tipo.

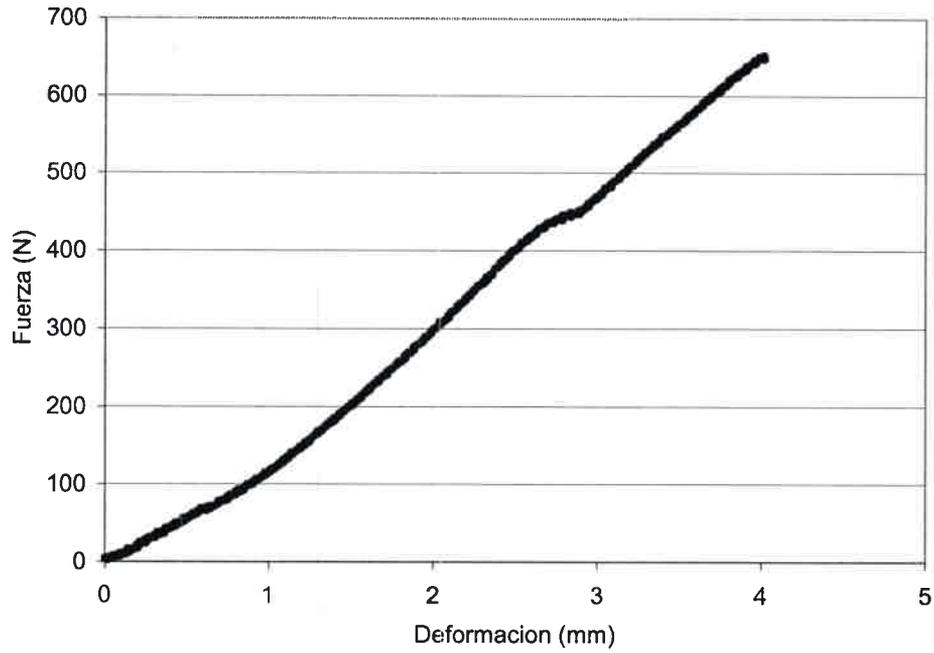


Figura 6-4: Ensayo de tracción sobre dos piezas de Poliéster adheridas

La tabla VI-2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla VI-2: Resistencias de unión obtenidas sobre muestras adheridas de Poliéster

Tipo de curado de la unión	τ (MPa)
al aire tranquilo	0,40
en horno de convección	0,67
con breve exposición a microondas	0,74

En la figura 6-5 se pueden apreciar todos los resultados en forma gráfica.

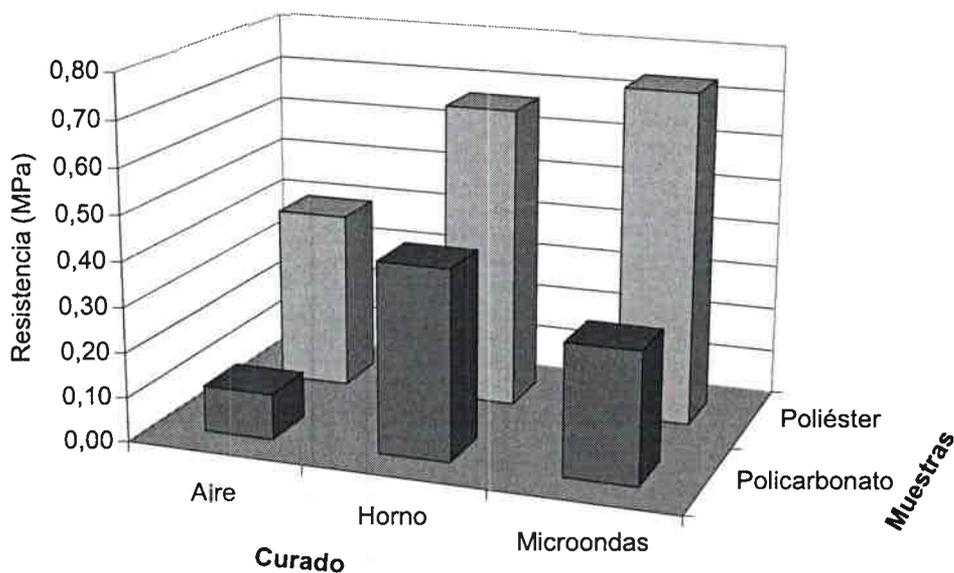


Figura 6-5: Visualización gráfica de los resultados de resistencia de adhesión

6.7 Discusión

Analizando los resultados obtenidos (Tablas VI-1 y VI-2), se puede afirmar lo siguiente:

1. Las uniones realizadas curando al aire tranquilo fueron las más débiles, tanto en Poliéster como en Policarbonato.
2. Las uniones de Policarbonato de mayor resistencia fueron aquellas cuyo adhesivo fué curado en horno de convección, aunque con microondas se consiguió una resistencia 185 % más elevada que al aire tranquilo, y solamente un 30 % más baja que en horno de convección.
3. En cuanto a las uniones de Poliéster, aquellas realizadas con una exposición a microondas de 15 segundos y luego al aire tranquilo, fueron las de mayor resistencia, aún por sobre las curadas en horno común de convección.
4. En todos los casos, la utilización de temperaturas más elevadas en la zona a unir (horno de convección y microondas) mejoró notablemente los resultados de la adhesión. Ello puede deberse a una mejora de la difusión del adhesivo en el seno de los materiales a ser unidos.

6.8 Conclusiones

Han sido evaluados diversos métodos para el curado de resinas epóxicas utilizadas como adhesivo.

La propiedad analizada ha sido la resistencia mecánica de la unión pegada, la cual arrojó valores mayores con curados en microondas o con horno de convección, que cuando se cura al aire tranquilo.

Se demuestra la conveniencia de la utilización de microondas para el curado de uniones de Poliéster, y eventualmente de Policarbonato, por cuanto mejora las propiedades mecánicas del producto final obtenido comparando con curados al aire, a la vez que ofrece una alternativa que puede ser más económica que el curado en horno de convección.

Además, dado el menor tiempo de exposición, es razonable pensar que se minimizan los posibles efectos térmicos (deformación, cristalización) en la pieza masiva.

CAPITULO VII:

CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo que es del tipo de desarrollo tecnológico, trata sobre la utilización de microondas y polímeros conductores, básicamente para producir la unión de distinto tipo de materiales poliméricos. Existen dos partes bien diferenciadas, la más importante de la cuales trata sobre la soldadura de materiales poliméricos termoplásticos, y la otra sobre procesos de curado rápido de resinas y adhesivos epoxi.

En líneas generales puede afirmarse que se han logrado alcanzar los objetivos básicos propuestos, esto es:

- A. Se lograron soldaduras en polímeros termoplásticos, de calidades mecánicas razonables, y utilizando una técnica novedosa y propuesta por el presente trabajo.
- B. Se logró reducir considerablemente los tiempos de curado de resinas epoxi, y en el caso de particular de su utilización como adhesivo, se logró mejorar sustancialmente las propiedades mecánicas de las uniones pegadas.

A juicio del autor lo citado en primer término constituye lo más importante, puesto que la novedosa técnica desarrollada permite lograr una buena soldadura, solamente con la incorporación de una pequeña cantidad de polianilina, y en un tiempo muy reducido, sin alterar al resto de la pieza y sin requerir contacto entre el equipo de soldadura y el material.

Entre las aplicaciones del método propuesto podría mencionarse: Soldadura remota, soldadura de materiales operando en ambiente estéril, soldadura de caños para la conducción de fluidos, y la soldadura de piezas iguales sobre un mismo cuerpo principal, lo que disminuye considerablemente los costos de elaboración de matricería para inyección de las piezas plásticas.

La soldadura de caños ha sido probada con éxito por éste método, lográndose uniones resistentes y estancas. Sin embargo, habría que desarrollar equipos portátiles de microondas más apropiados para la soldadura de caños, que sean de apertura y cierre rápidos, y que envuelvan a las zonas de unión, debiendo además equiparse con accesorios que permitan la aplicación de microondas sobre los elementos de unión más utilizados en cañerías: codos, curvas, derivaciones, etc.

Merece también especial atención lo expuesto en último término, es decir la soldadura de piezas iguales sobre un mismo cuerpo principal. Un ejemplo de aplicación práctica

del mismo es en la fabricación de una microturbina hidráulica económica. Desde hace varios años, la Facultad de Ingeniería de la U.N.R.C. está trabajando en el diseño, construcción y puesta a punto de una microturbina hidráulica destinada a llevar energía eléctrica a zonas rurales marginales de la sierras de Córdoba. Uno de los inconvenientes del mencionado desarrollo es el elevado costo de la matricería para la construcción del rodete y del estator de la turbina. Dichas piezas consisten en varias paletas iguales unidas al cuerpo principal. Como cada una de los componentes de la turbina (rodete y estator) son de geometría compleja, una alternativa propuesta es la elaboración de una matriz para la elaboración de las paletas y otra para la elaboración del cuerpo principal de cada uno de los componentes relacionados; para posteriormente producir la unión mediante soldadura utilizando la técnica desarrollada en el presente trabajo. Ello redundará en un ahorro significativo en el costo de fabricación del herramental para la elaboración de dicha turbina, de amplia significancia para las zonas serranas marginales.

Lo relacionado últimamente son solamente algunos de los posibles ejemplos de aplicación del método desarrollado.

En el caso del curado de las resinas epoxi, si bien es cierto que se logró una disminución de los tiempos de curado y mejoras en las propiedades mecánicas de las uniones pegadas, lo que se podría destacar es el descubrimiento de una técnica para la fabricación de espumas epóxicas, lo que fue absolutamente inesperado para el autor del presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Smith William F., "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", McGraw-Hill, Madrid, (1998).
- [2] Shackelford James F., "Ciencia de Materiales para Ingenieros", Prentice Hall Hispanoamericana S.A., Mexico, (1995).
- [3] MacDiarmid Alan G., "Nobel Lecture: Synthetic metals: A novel role for organic polymers", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 73, pp. 701 - 712, (July 2001).
- [4] De Paoli Marco-A., Gazotti Wilson A., "Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic Devices: A Combination with a Future", *Journal of Brazilian Chemical Society*, Vol. 13, N° 4, pp. 410 - 424, (2002).
- [5] Javadi H. H. S., Chakraborty A., Li C., Theophilou N., Swanson D. B., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "Highly conducting polyacetylene: Three-dimensional delocalization", *Physical Review B*, Vol. 43, N° 3, pp. 2183 - 2186, (January 1991).
- [6] Pinho M. S., Dezotti M., Gorelova M., Nunes R. C. R., Soares B. G., "Compósitos condutores de polianilina e policloropreno", *Simpósio Matéria 2000*, 23 a 27 de outubro de 2000, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [7] Kohlman R. S., Zibold A., Tanner D. B., Ihas G. G., Ishiguro T., Min Y. G., MacDiarmid A. G., and Epstein A. J., "Limits for Metallic Conductivity in Conducting Polymers", *Physical Review Letters*, Vol. 78, N° 20, pp. 3915 - 3918, (May. 1997).
- [8] Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "ac conductivity of emeraldine polymer", *Physical Review B*, Vol. 39, N° 6, pp. 3570 - 3578, (February 1989).
- [9] Letheby H., "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", *Journal of the Chemical Society*, Vol. 15, pp. 161 - 163, (1862).
- [10] Martínez Cantú R. y Cuéllar M., "Bitácora", *Ciencia UANL*, Vol. IV, N° 3, pp. 352, (Julio-Setiembre 2001).
- [11] Sitaram S. P., Stoffer J. O., O'Keefe T. J., "Application of conducting polymers in corrosion protection" *Journal of Coatings Technology*, Vol. 69, pp. 66, (march 1997).
- [12] Paul E. W., Ricco A. J. and Wrighton M. S., "Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices", *J. Phys. Chem.*, Vol. 89, N° 8, pp. 1441 - 1447, (1985).
- [13] Joo J., Oblakowski Z., Du G., Pouget J. P., Oh E. J., Wiesinger J. M., Min Y., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "Microwave Dielectric response of mesoscopic metallic regions and the intrinsic metallic state of polyaniline", *Physical Review B*, Vol. 49, N° 4, pp. 2977 - 2980, (January 1994).
- [14] K. R. Cromack, M. E. Józefowicz, J. M. Ginder, A. J. Epstein, R. P. McCall, G. Du, J. M. Leng, K. Kim, C. Li, Z. H. Wane, M. A. Druy, P. J. Glatkowski, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, "Thermal Process for Orientation of Polyaniline Films", *Macromolecules*, Vol. 24, N° 14, pp. 4157 - 4161, (1991).

- [15] Bhavana A. Deore, Sarah Hachey, and Michael S. Freund, "Electroactivity of Electrochemically Synthesized Poly(Aniline Boronic Acid) as a Function of pH: Role of Self-Doping", *Chem. Mater.*, Vol. 16, N° 8, pp. 1427 - 1432, (2004).
- [16] Epstein Arthur J., Yue Jiang, "Process for forming fibers of sulfonated polyaniline compositions and uses thereof", United States Patent N° 5135696, (August 4, 1992).
- [17] Xinyu Zhang, Roch Chan-Yu-King, Anil Jose, Sanjeev K. Manohara, "Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization", *Synthetic Metals*, Vol. 145, pp. 23 - 29, (2004).
- [18] Joo J., Prigodin V. N., Min Y. G., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "Phonon induced nonmetal-metal transition of a doped polyaniline", *Physical Review B*, Vol. 50, N° 16, pp. 12226 - 12229, (October 1994).
- [19] Joo J., Long S. M., Pouget J. P., Oh E. J., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines", Vol. 57, N° 16, pp. 9567 - 9580, (April 1998).
- [20] Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system", *Physical Review B*, Vol. 36, N° 6, pp. 3475 - 3478, (August 1987).
- [21] McCall R. P., Scherr E. M., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "Anisotropic Optical properties of an oriented-emeraldine-base polymer and an emeraldine-hydrochloride-salt polymer", *Physical Review B*, Vol. 50, N° 8, pp. 5094 - 5100, (August 1994).
- [22] Stafström S., Brédas J. L., Epstein A. J., Woo H. S., Tanner D. B., Huang W. S., MacDiarmid A. G., "Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline: Theoretical and Optical Studies", *Physical Review Letters*, Vol. 59, N° 13, pp. 1464 - 1467, (September 1987).
- [23] Kuzmany H., Sariciftci N. S., Neugebauer H., Neckel A., "Evidence for two separate doping mechanisms in the polyaniline system", *Physical Review Letters*, Vol. 60, N° 3, pp. 212 - 215, (January 1988).
- [24] Epstein Arthur J., Roe Mitchell G., Ginder John M., Hajiseyedjavadi Hamid, Joo Jinsoo, "Electromagnetic radiation absorbers and modulators comprising polyaniline", United States Patent N° 5563182, (October 8, 1996).
- [25] Barbero C., Morales G. M., Grumelli D., Planes G., Salavagione H., Marengo C. R. and Miras M. C., "New methods of polyaniline functionalization"; *Synthetic Metals*, Vol. 101, pp. 694 - 695, (1999).
- [26] Salavagione H., Morales G. M., Miras M. C., Barbero C., "Synthesis of a self-doped polyaniline by nucleophilic addition", *Acta Polymerica*, Vol. 50, pp. 40, (1999).
- [27] Barbero C., Planes G. A., Morales G. M. and Miras M. C., "A soluble and electroactive polyaniline obtained by coupling of 4-sulfobenzediazonium ion and poly(N-methylaniline)"; *Synthetic Metals*, Vol. 97, pp. 223 - 227, (1998).
- [28] Morales G. M., Miras M. C. and Barbero C., "Covalent chlorine incorporation during aniline polymerisation", *Synthetic Metals*, Vol. 101, pp. 687, (1999).

- [29] Epstein A. J., Joo J., Wu C. Y., Benatar, Faisst C. F., Zegarski J., MacDiarmid A. G., "Polyanilines: Recent Advances in Processing and Applications to Welding of Plastics", *Intrinsically Conducting Polymers: An Emerging Technology*, M. Aldissi, Kluwer Academic Publishers, pp. 165 - 178, (1993).
- [30] Mark James E., "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, New York, (1999).
- [31] Lause Herbert J., Parks Kristen L., Tanis Larry D., Leon David D., "Method of welding thermoplastic substrates with microwave frequencies", United States Patent N° 5338611, (Agosto 16, 1994).
- [32] Taipalus R., Harmia T., Zhang M. Q. and Friedrich K., "The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modelling", *Composites Science and Technology*, Volume 61, Issue 6, pp. 801 - 814, (May 2001).
- [33] Astigarraga Urquiza y Astigarraga Aguirre, "Hornos de Alta Frecuencia y Microondas", Ed. McGraw-Hill, Madrid, Cap. 1 y 6, (1995).
- [34] Bur Anthony J., "Dielectric properties of polymers at microwave frequencies: a review", *Polymer*, Vol. 26, pp. 963 - 977, (July 1985).
- [35] "Microwave Processing of Materials", Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology - National Materials Advisory Board - Commission On Engineering And Technical Systems - National Research Council - Publication NMAB-473 - National Academy Press - Washington, D.C., (1994), <http://www.nap.edu/books/0309050278/html/index.html>
- [36] Poopathy Kathirgamanathan, "Microwave welding of thermoplastics using inherently conducting polymers", *Polymer*, Vol. 34, Issue 14, pp. 3105 - 3106, (1993).
- [37] Chung-Yuan Wu y Avraham Benatar; "Microwave Welding of High Density Polyethylene Using Intrinsically Conductive Polyaniline"; *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, N° 4, pp. 738 - 743, (1997).
- [38] Narula C. K.; Allison J. E.; Bauer D. R.; Gandhi H. S.; "Materials Chemistry Issues Related to Advanced Materials Applications in the Automotive Industry"; *Chem. Mater.*, Vol. 8, N° 5, pp. 984 - 1003, (1996).
- [39] G. G. Wicks, R. L. Schulz, D. E. Clark, "Hybrid Microwave Technology", U.S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, (march 2001), available at <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2001131/ms2001131.html>
- [40] Whittaker G., "Microwave Heating Applied to Polymers", *Microwave Chemistry*, The University of Edinburgh, <http://homepages.ed.ac.uk/ah05/ch1/c1polym.htm> (1994 & 1997).
- [41] Soesatyo B., Blicblau A. S., Siores E., "Effects of microwave curing carbon doped epoxy adhesive-polycarbonate joints", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol, 20, pp. 489-495, (2000).
- [42] R. Tchoudakov, O. Breuer, M. Narkis, A. Siegmann, "Conductive Polymer Blends With Low Carbon Black Loading: High Impact Polystyrene/Thermoplastic Elastomer (Styrene-Isoprene-Styrene)", *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, pp. 1928, (1997).

- [43] Binner J. G., Hassine N. A., Cross T. E., "The Possible Role of the Preexponential Factor in Explaining the Increased Reaction-Rates Observed During the Microwave Synthesis of Titanium Carbide", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, N° 21, pp. 5389 - 5393 (1995).
- [44] Berlan J., Giboreau P., Lefeuvre S. and Marchand C., "Synthese organique sous champ microondes : premier exemple d'activation spécifique en phase homogène", *Tetrahedron Letters*, Vol. 32, N° 21, pp. 2363-2366 (1991).
- [45] Carraher C.E., "Polymer Chemistry", 4th Ed, Marcel Dekker, New York, (1996).
- [46] Hemminger W., Flammersheim H.-J., Hohne G. W. H., "Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners", Springer Verlag, (1996).
- [47] Paul C. Hiemenz, Marcel Dekker, Polymer Chemistry, New York, (1984).
- [48] Walton David and Lorimer Phillip, *Polymers*, Oxford Science Publications, (2000).
- [49] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. "Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction", *Materials Research Bulletin*, Vol. 23, pp. 447 - 452, (1988).
- [50] Rodríguez-Carvajal J., "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography, p. 127, Toulouse, Francia (1990).
- [51] Bézar J.-F., Lelann P., "E.S.D.'s and Estimated Probable Error Obtained in Rietveld Refinements with Local Correlations", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 24, pp. 1 - 5, (1991).
- [52] Rietveld H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 2, pp. 65 - 71, (1969).
- [53] Bish D. L. and Howard S. A., "Quantitative phase analysis using the Rietveld method", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 21, p. 86 - 91, (1988).
- [54] Hill R. J., "Calculated X-ray powder diffraction data for phases encountered in lead/acid battery plates", *Journal of Power Sources*, Vol. 9, pp. 55 - 71 (1983).
- [55] Mumme W. G., Tsambourakis G., Madsen I. C., Hill R. J., "Improved petrological modal analyses from X-ray powder diffraction data by use of the Rietveld method. II: Selected sedimentary rocks", *Journal of Sedimentary Research*, Vol. 66, pp. 132 - 138, (1996).
- [56] Raudsepp M., Pani E. y Dipple G. M., "Measuring mineral abundances in skarn. I. The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data", *The Canadian Mineralogist*, Vol. 37, pp. 1 - 15 (1999).
- [57] Monecke T., Köhler S., Kleeberg R. y Herzig P. M., "Quantitative phase-analysis by the Rietveld method using X-ray powder-diffraction data: application to the study of alteration halos associated with volcanic-rock-hosted massive sulfide deposits", *The Canadian Mineralogist*, Vol. 39, pp. 1617 - 1633 (2001).
- [58] Wang Z. H., Li C., Scherr E. M., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., "Three Dimensional of 'Metallic' Stages in Conducting Polymers: Polyaniline", *Physical Review Letters*, Vol. 66, N° 13, pp. 1745 - 1748, (April 1991).

- [59] Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J., "Handbook of Conducting Polymers", 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, ISBN: 0824700503, (1998).
- [60] Keithley Instruments, Inc., "Four-Probe Resistivity and Hall Voltage Measurements with the Model 4200-SCS", Application Note Series, N° 2475, (2004), www.keithley.com
- [61] Barbero C. A., "Synthesis, properties and applications of functionalized conductive polymers", Conferencia N° 12, Jornadas Sam / Conamet / Simposio Materia 2003, Bariloche, Argentina (17 – 21 de Noviembre de 2003).
- [62] Leyva M. E.; Barra G. M. O.; Soares B. G., "Obtenção in situ de misturas condutoras da eletricidade a base de polianilina", Revista Matéria, Vol. 6, N° 2, ISSN 1517-7076, (2002), <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10062/>
- [63] Ijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, pp. 56 - 58, (November 1991).
- [64] Maartense S., Bemelman W. A., Dunker M. S., de Lint C., Pierik E. G. J. M., Busch O. R. C., Gouma D. J., "Randomized study of the effectiveness of closing laparoscopic trocar wounds with octylcyanoacrylate, adhesive papertape or poliglecaprone", British Journal of Surgery, Vol. 89, N° 11, pp. 1370 – 1375 (November 2002).
- [65] Soesatyo B., Blicblau A., Siores E., "Effect of rapid curing doped epoxy adhesive between two polycarbonate substrates on the bond tensile strength", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 89-90, pp. 451-456, (1999).

ANEXOS

ANEXO A:

UTILIZACIÓN DE RADIOFRECUENCIA PARA LA SOLDADURA DE POLÍMEROS

De la misma manera que el desarrollo realizado con microondas, se intentó la utilización de radiofrecuencia para la soldadura de polímeros termoplásticos. Para ello se utilizó el horno de inducción que se puede observar en la figura A-1, que habitualmente se utiliza para la fusión de metales, cuyo equipo pertenece a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto.



Figura A-1: Horno de inducción utilizado

Fueron ubicadas dentro de la bobina del horno de inducción una mezcla de polianilina con polietileno de alta densidad. Con el horno a plena potencia solamente se logró el calentamiento a bajas temperaturas de la polianilina, lo que no indujo la fusión del polietileno. Dicho efecto no mejoraba con tiempos más prolongados, puesto que luego de

unos pocos minutos de aplicación de la energía, la polianilina ya dejaba de calentarse probablemente porque habría comenzado un proceso de descomposición de la misma. En consecuencia la prueba arrojó resultados negativos, los que se debieron posiblemente a que hace falta una energía radiante de frecuencia más elevada (microondas) para que la polianilina genere la cantidad de calor necesaria para la fusión del polietileno.

ANEXO B:

SOLDADURA UTILIZANDO JUNTA ("GASKET") COMPUESTA PEAD / PANI

Como se ha relacionado en el apartado 1.3.2., existe en la literatura referencias de trabajos acerca de soldaduras por microondas de piezas de polietileno de alta densidad (PEAD) usando juntas de polianilina mezclada con polietileno. En dichos trabajos los autores utilizaron una junta ("gasket") como material de interfase. Dichas juntas fueron elaboradas moldeando por compresión en una prensa caliente, una mezcla de polianilina y polietileno.

En el presente trabajo de tesis se intentó reproducir tales experiencias utilizando los mismos materiales, y las mismas condiciones de elaboración de las juntas, es decir las mismas presiones, temperaturas de trabajo, y tamaño de las juntas ("gasket").

Sin embargo con la exposición a microondas de tales elementos no se consiguió efectuar las soldaduras, ni fundir las juntas, sino solamente calentar un poco las mismas. El motivo de fracaso de tales experiencias podría haber consistido en que quizás los autores de dichos trabajos utilizaron hornos de microondas de mayor potencia.

Si bien las experiencias relacionadas fracasaron, arrojaron un saldo positivo: incentivaron al desarrollo de las técnicas que se exponen en este trabajo de tesis, que presentan las siguientes ventajas: se necesita de una menor cantidad de polianilina (0,08 gr. contra 0,2 gr.); no es necesaria la fabricación de las juntas ("gasket"), lo que implicaría la utilización de prensas durante un determinado tiempo y a una determinada temperatura, sino que se fabrican pastas o juntas de cera en forma mucho más sencilla; y la forma de aplicación de la presión en las piezas a ser soldadas es bastante más simple.

ANEXO C:

CURADO DE RESINAS POLIÉSTER UTILIZANDO MICROONDAS

De la misma manera en que se procedió al curado de las resinas epoxi, tal lo demostrado en los capítulos V y VI del presente trabajo de tesis, se intentaron ver los efectos de la aplicación de microondas y polímeros conductores para el curado de resinas poliéster.

Sin embargo, los resultados obtenidos con las resinas poliéster utilizadas, fueron negativos, por cuanto con la aplicación de microondas la resina se volvía aún menos viscosa, se elevaba mucho su temperatura, y no se consiguieron mejoras apreciables en el curado de la misma, tanto en los tiempos como en las durezas máximas obtenidas.



ANEXO D:

PRESENTACIONES EN CONGRESOS REALIZADAS POR EL AUTOR, DERIVADAS DE ESTE TRABAJO DE TESIS

- Trabajo titulado: “DESARROLLO DE MÉTODOS DE SOLDADURA DE PLÁSTICOS, POR ABSORCIÓN DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA, USANDO POLÍMEROS CONDUCTORES”, Varela, Pablo Gerardo – Barbero, César Alfredo. Evento: Seminario Académico Científico 2003. Universidad Nacional de Río Cuarto, 20 y 21 de agosto de 2003.
- Trabajo titulado: “SOLDADURA DE POLIMEROS TERMOPLASTICOS UTILIZANDO MICROONDAS”. Autores: Varela P. G., Kunusch Micone M. A., Miras M. C., Barbero C. A.- Evento: JORNADAS SAM – CONGRESO CONAMET – Simposio Materia 2003, Bariloche, 17 al 21 de Noviembre de 2003.
- Trabajo titulado: “CARACTERIZACION DE SOLDADURAS DE POLIMEROS TERMOPLASTICOS EFECTUADAS CON MICROONDAS”. Autores: Varela P. G., Kunusch Micone M. A., Pannunzio Miner E. V., Echevarria R., y Barbero C. A.- Evento: Jornadas CONAMET/SAM 2004, La Serena, Chile, 3 al 5 de Noviembre de 2004.- Pág. 731 – 735.-
- Trabajo titulado: “UTILIZACION DE MICROONDAS Y POLIMEROS CONDUCTORES PARA EL CURADO RAPIDO DE RESINAS EPOXI”. Autores: Varela P. G., Kunusch Micone M. A., Miras M. C., y Barbero C. A.- Evento: Jornadas CONAMET/SAM 2004, La Serena, Chile, 3 al 5 de Noviembre de 2004.- Pág. 737 – 740.-
- Trabajo titulado: “UTILIZACION DE POLIMEROS CONDUCTORES PARA LA SOLDADURA DE MATERIALES TERMOPLASTICOS”. Autores: Varela P. G., Kunusch Micone M. A., Miras M. C., Riccetti M., Acevedo D. F. y Barbero C. A.- Evento: Jornadas CONAMET/SAM 2004, La Serena, Chile, 3 al 5 de Noviembre de 2004.- Pág. 725 – 730.-
- Trabajo titulado: “SOLDADURA DE MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS UTILIZANDO MATERIALES CONDUCTORES Y MICROON-

DAS". Autores: Varela Pablo G., Kunusch Micone Martín A., Acevedo Diego F., Miras María C., Barbero César A.- Evento: COBEF Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Joinville - SC – Brasil, 12 a 15 de Abril de 2005 (Trabajo aceptado para su presentación en el Congreso).

U.N.R.C.
Biblioteca Central



61058

61058

