

ADHESIVOS PARA LA EDIFICACION

RICARDO MONJE

En este segundo artículo sobre los adhesivos modernos y su aplicación en la edificación se pretende hacer un esbozo de los diferentes factores que actúan en el acto de unir dos elementos directamente o a través de un tercero y la forma de trabajo del conjunto. Aún más, este esbozo no será otra cosa que una descripción genérica de estos fenómenos, interpretando los trabajos de los principales teóricos en esta materia cuya bibliografía aparece al final.

Se habrá cumplido con la finalidad de este trabajo si se logra proporcionar un criterio de análisis y comprensión en estas materias, al profesional actual, haciendo desaparecer de su mente conceptos ya superados e iniciarlo en este nuevo mundo de la naturaleza de las materias y en especial de las sintéticas.

Dentro del programa a desarrollarse podríamos definir los siguientes capítulos:

- 1) Teoría de la Adhesión;
- 2) Estática de las unidades con Adhesivos;
- 3) Tipos de Adhesivos.

Aunque los adhesivos propiamente tales datan de muy antiguo, (los primeros hallazgos son de 10.000 años antes de Cristo, en la edad Paleolítica) en que los primitivos empleaban la cola de huesos como agente de pega de sus pinturas, recién a mitad del siglo XIX los químicos y físicos comienzan a preocuparse por los problemas de la adhesión y es aún ahora en el siglo XX que, gracias a la teoría de los "quantum" y otros aportes que al campo teórico se ha esclarecido en su mayor parte, aunque aún queda mucho por investigar para poder determinar estrictamente la naturaleza del fenómeno y su metodología.

La adhesión es esencialmente una expresión de intercambios energéticos entre dos superficies independiente de cualquier trabajo mecánico. Este intercambio energético requiere de ciertas condiciones generales que de acuerdo con su naturaleza se analizan mediante los principios de la termodinámica. Básicamente se tendría que dar:

- a) Las condiciones termodinámicas necesarias para producir el contacto en las interfases, llamada la acción de Mojado. (In-

terfase es la zona energética comprendida o formada por dos superficies juntas).

- b) Las condiciones termodinámicas necesarias para separar este contacto; la adhesión propiamente tal que se controla por la fuerza de la unión.

Estas condiciones se dan en cualquier sistema, es decir, son el camino que recorre. Expresado de otra manera tendríamos como proceso que el primer paso es lograr un mojado adecuado para que el contacto entre las superficies (adhesivos adherentes) sea adecuada y luego la adhesión que sólo se puede controlar en forma negativa, es decir, por la resistencia que opone al separar el contacto logrado con el mojado y que se traduce en resistencia al solidificarse el adhesivo.

CONDICIONES PARA EL MOJADO.

Para obtener un mojado apropiado entre dos elementos uno de ellos deberá encontrarse en estado líquido o plástico. Sólo en ocasiones muy especiales podrá aplicarse en estado altamente elástico. Es debido a esta razón que la forma de aplicación de los adhesivos está determinada, debiendo recurrirse a soluciones (solventes) suspensiones acuosas (emulsiones), etc. o fundiéndolos en el momento de su aplicación.

Tenemos en suma entonces, un sólido y un líquido, y queremos producir el mojado del líquido contra el sólido que es en el fondo un intercambio energético. Consideremos entonces que es la energía interna de todos los cuerpos que se expresa en su superficie y que al restarle el factor entrópico (temperatura por diferencial de entropía) se traduce en energía libre y es esta forma de energía la que producirá el fenómeno. Expresándolo de otra manera, la diferencia de energía libre (sin variación) es igual a la diferencia de energía interna menos el factor entrópico.

¿Y qué es en sí la energía libre?

La podríamos definir como la capacidad que tiene una superficie de efectuar un trabajo:

En el líquido no podríamos hablar de energía superficial porque al derramarse sobre el

sólido entra a trabajar casi en forma total. Es más bien entonces su energía interna la que está almacenada y que se expandirá cuando encuentre ciertas condiciones. Se trata más bien de un cambio de energía potencial.

Si las moléculas del sólido atraen a las del líquido, y la energía del sólido es mayor que la del líquido, se producirá el mojado en forma óptima con desprendimiento de calor por la considerable variación de energía libre.

Si las moléculas del sólido no atraen a las del líquido sólo en algunos casos el mojado se producirá previa aplicación de calor.

Si las moléculas del sólido repelen a las del líquido no se producirá el mojado de ninguna manera. Este es el caso, por ejemplo, del agua sobre la grasa o una superficie engrasada.

La acción de mojar podemos afirmar significa al final del proceso la desaparición de la superficie energética del sólido y la aparición de las interfaces soportando un equilibrio energético. Este equilibrio se puede expresar agregando el concepto de "energía de mojar" que sería igual a la suma de las energías del sólido (superficial) y del líquido menos la energía de las interfaces. Existe entonces energía de mojado cuando esta suma es distinta de 0.

CONDICIONES PARA LA ADHESION.

En el mojado están actuando un sólido y un líquido que definen una primera fase. En la adhesión, como segunda fase, debemos referirnos a dos sólidos por cuanto el líquido o adhesivo ha debido solidificarse para cumplir su función, es decir, para que nazca la energía de adhesión.

Esta energía comienza a actuar, o mejor dicho cambia, de acuerdo con la forma de solidificación del adhesivo desde el mismo instante en que este es aplicado. Se pueden definir tres procesos.

1. Solidificación del adhesivo fundido, debido al proceso de enfriamiento.

2. Por evaporación del solvente.

3. Por una reacción química (adhesivos de fragüe).

En el primer caso la energía de adhesión adquiere un incremento definido de acuerdo con la temperatura que pierde el adhesivo. Los termoplásticos en esta clase de aplicaciones tienen un enfriamiento del orden de 75° c. promedio.

En el caso segundo, uno de los determinantes es el tipo de solvente. Este factor puede en algunos casos disminuir la energía de las interfaces por actuación de sustancias extrañas. Este punto lo trataremos en el capítulo en que se describen los tipos de adhesivos.

Si el adhesivo se ha solidificado por una reacción química, la energía interfacial dependerá de la energía de la unión química formada. Si en una resina de fenolformaldehído todas las ligaduras fueran formadas en la reacción de endurecimiento se requerirían 200 calorías por mol para desgarrarlas mecánicamente. Mol es el peso molecular de una sustancia en gramos a 0° y 1 atmósfera de presión.

TOPOGRAFIA DE ADSORCION.

Es un factor adicional que actúa en los fenómenos descritos y se refiere a la irregularidad de las superficies energéticas. Debido a la distinta conformación de los cristales que forman una superficie, se pueden localizar distintas capacidades de adsorción, ya sea que aparezcan aristas, esquinas, etc.

Adhorción es la capacidad de retener vapores, gases o sustancias disueltas en las superficies de los cuerpos sólidos. La importancia de este fenómeno radica en la variación de las características de las superficies en cuanto a las condiciones del mojado. Puede suceder que los gases retenidos actúen a favor o en contra del contacto energético.

BIBLIOGRAFIA I

1. G. Gee.
2. F. Mosser. ASTM BULL. Octubre 1950. Pág. 62.
3. W. P. Harkins y G. Jura en J. ALEXANDER COLLOID CHEMISTRY. Vol. VI Nueva York 1946. Pág. 1.

4. I. Stansky: 2 Física Química (1928) 259. ADHERENCIAS Y ADHESIVOS.
5. A. J. Straverman — ADHESIVE AND ADHETION R. Horwink. J. Polimer Sci. (1949) 763.

FENOMENOS MOLECULARES.

Hasta este momento hemos visto las condiciones generales necesarias para que se produzca el fenómeno de unir dos elementos. Nos tocará abordar ahora las características de este fenómeno a través, en primer lugar, de un análisis molecular de la cohesión y la adhesión. Luego interpretaremos los resultados del análisis, a través de ciertos puntos que llamaremos constantes moleculares. También a través de las fuerzas moleculares, para terminar con una reseña de la estructura molecular propiamente tal y su comportamiento fenomenológico.

En cualquier ejemplo nos encontramos con dos expresiones de relaciones moleculares: la cohesión, que se refiere a una fase homogénea, el adherente o el adhesivo. La adhesión, en cambio, contempla la relación entre adhesivo y adherente, es decir, dos fases de distinta estructura molecular.

La cohesión es la resultante del trabajo de las moléculas de un cuerpo, conformándolo. Este trabajo puede ser controlado por la destrucción de su efecto mediante tres métodos o procesos:

1. Por volatilización o punto de ebullición.
2. Solubilización o miscibilidad.
3. Resistencia a la tracción o ruptura por desgarramiento.

La volatilización o evaporación es la ruptura o la anulación de la energía cohesiva mediante la incorporación de calor al sistema. Este calor debe ser el necesario para lograr una constante que es llamada la energía libre de evaporación más el factor entrópico, factor limitativo de todo sistema en forma inevitable. Expresado de otra manera, tendremos que la energía libre de evaporación es igual al calor necesario para la evaporación menos el factor entrópico. De esto deducimos lógicamente que, si el calor necesario es un

valor positivo grande y la volatilidad lenta, el punto de ebullición será alto.

El calor necesario y el factor entrópico se pueden considerar por cm^3 , por gramo o por mol de la sustancia en cuestión. Otra manera de expresar el calor necesario es haciéndolo función de la energía de cohesión por molécula de un líquido, es decir la energía necesaria para separar una molécula de líquido lanzándola al vacío, más la presión por el volumen. Es decir, la energía libre de evaporación es igual a la energía de disociación molecular más la presión por el volumen. (Todos estos valores están expresados diferencialmente). Es evidente que, si a una sustancia se le aplica calor, aumentará el movimiento de sus moléculas ya que el calor actúa como disociador. Tanto este factor como el aumento de presión por el incremento del volumen, dependen de la naturaleza de la sustancia y significan un incremento de la energía libre de evaporación.

2. Otro camino para la constatación de la fuerza de cohesión es la solubilidad o miscibilidad, es decir, la anulación de la fuerza cohesiva por la incorporación de otra sustancia disociadora.

Difiere de la evaporación en que ésta es expresión de energía de cohesión en estado puro y en cambio la solubilidad o miscibilidad es como su nombre lo dice, expresión de la energía de cohesión en estado de solución.

Su expresión fenomenológica es similar a la de la evaporación con la diferencia que la energía que se controla debe ser la necesaria para separar una molécula de otra dejándola en suspensión. Tiene dos expresiones: la que se refiere a un líquido y a un sólido llamada disolución de sólidos y la mezcla de dos líquidos.

3. La resistencia a la ruptura por tracción es la forma más conocida de expresión de la energía de cohesión. Se podría definir como la energía necesaria para producir dos superficies en un material. Tanto la energía de evaporación como la de solubilidad se computan por cm^3 . La de ruptura por tracción, en cambio, por cm^2 dado que se refiere a superficies.

Esta energía es por definición dos veces la tensión superficial del material en números absolutos. En la práctica existe una gran diferencia debido a que el trabajo no es homogéneo produciéndose concentración de tensiones en zonas que a la postre asumen el papel del conjunto. Esto se tratará más extensamente en el capítulo de estática de las uniones con adhesivos.

LA ADHESION.

Como acabamos de ver en el caso de la cohesión, las fuerzas en juego dependían de las energías internas de los cuerpos. En cambio adhesión se refiere a la energía libre superficial porque como lo dijimos en el principio de este capítulo la adhesión tiene necesariamente lugar entre dos cuerpos.

Los fenómenos que comprende la adhesión entonces, dependen fundamentalmente de la energía libre de dos superficies. Estos fenómenos son la capilaridad o repulsión y el mojado. Ellos son determinantes del comportamiento de los adhesivos. Veamos entonces como actúan. Por un lado tenemos un líquido que tiene una determinada cohesión molecular y cuya expresión exterior llamamos tensión superficial del líquido. Por otro, el sólido que también tiene una determinada tensión superficial. Cuando se ponen en contacto el sólido y el líquido se produce un intercambio energético que se controla por el ángulo de mojado. Ángulo de mojado es, como se deduce de lo recién expuesto, una relación de la cohesión molecular del líquido, su tensión superficial y la del sólido. Se forma por la superficie del sólido y la tangente a la curva de una gota de líquido sobre él, en un punto de la línea de contacto.

Sobre los métodos de medición de estas cantidades existen varias teorías largas de explicar en este artículo. Pero, gráficamente, estas nociones nos dan una idea de método analítico. En la práctica podemos hacer la siguiente constatación. Si recubrimos una superficie de madera, por ejemplo, con grasa u otro elemento similar, y luego dejamos caer agua, ésta no se esparce sino que forma gotitas de gran altura, que si las vemos aumentadas, descubriremos en algunos casos que el radio de contacto con la superficie no es el

mayor precisamente, porque el ángulo de mojado es mayor de 90° . ¿Qué significado tiene todo esto? Para medir la tensión superficial de un líquido que, por definición, es la energía libre por cm^2 de líquido, es decir, la fuerza de contracción por cm^2 de superficie, se emplea la elevación capilar. Pero en la elevación capilar tenemos actuando tanto las tensiones del líquido como las del sólido. El punto de apoyo es entonces el ángulo de mojado. Conociendo el ángulo de mojado y la elevación capilar se procede a calcular la tensión superficial a través de una fórmula.

En la actualidad la medición del ángulo de mojado es dificultosa. El polvo y las impurezas de los elementos así como las variaciones de horizontabilidad de la superficie del sólido, producen un apreciable margen de error.

El ángulo de mojado encierra además la energía adhesiva y la energía interfacial. Estos valores se consiguen apoyándose también en la ruptura por tracción cuando el adhesivo se solidifique en el supuesto que las condiciones superficiales del sólido no sufren variación. Como última expresión energética se llega a "la energía de adhesión" propiamente tal que se define como la energía ganada si dos superficies libres de 1 cm^2 de un sólido y un líquido se juntan formando una interface de 1 cm^2 .

CORROSION.

Uno de los caminos que está tomando mayor importancia en estos últimos tiempos para analizar las relaciones entre fuerza cohesiva y adhesiva es la corrosión. La podríamos definir como aquel fenómeno causado por un desequilibrio entre las fuerzas cohesivas y adhesivas de un sistema que al sufrir el efecto de flujo o paso de energía de un material a otro arrastra consigo partículas de los materiales en cuestión.

La adhesión perfecta se producirá cuando las fuerzas cohesivas y adhesivas estén en equilibrio. Es decir, no exista paso de energía.

La forma más conocida de corrosión es la electrolítica y es a través de ella que se han logrado grandes avances en estas materias.

CONSTANTES MOLECULARES.

Hemos visto las características fenomenológicas de la cohesión y adhesión que son manifestaciones de las propiedades de las moléculas constitutivas de cada sustancia. Son estas propiedades las que se han dado en llamar constantes moleculares. Veamos en qué consisten y como se podrían definir.

Este aspecto del problema es quizás el más complejo y el que deja mayores incógnitas. Existe discrepancia entre los teóricos modernos en muchos aspectos de estos problemas.

En líneas generales se puede hacer una división entre sustancias polares y no polares. Las sustancias polares se atraen entre sí y las no polares también; pero las polares y no polares se repelen. La precisión de esta clasificación es discutible debido a que existe una nebulosa en la manera de medir tanto cualitativa como cuantitativamente la polaridad. Una de las principales dificultades es la convertibilidad polar de muchas sustancias, y la actitud aparentemente inerte de otras.

Los métodos más empleados en este campo son la aplicación de la teoría del momento del dipolo y el análisis de la conformación de la molécula en relación a sus tensiones eléctricas. Estos métodos son complicados y propios únicamente de laboratorios altamente especializados.

Para los especialistas, el método más práctico sería la construcción de una escala de polaridad según datos de solubilidad o hinchamiento que por ser determinantes en cierto grado de la polaridad en forma cuantitativa, darían un criterio de aplicación.

Según LAGMUIR las propiedades moleculares de interés son:

- a) La superficie molecular total.
- b) La energía de contacto entre superficies polares.
- c) La energía de contacto entre superficies no polares.
- d) La energía de contacto entre superficies polares y no polares.

Además de las fuerzas eléctricas que actúan en la conformación y comportamiento molecular, existen otros tipos de fuerzas que cada vez toman mayor importancia. Se llaman fuerzas moleculares.

FUERZAS MOLECULARES.

Se dividen en tres clases:

- a) Las fuerzas de LONDON.
- b) Las fuerzas de DEBYE.
- c) Las fuerzas de KEESOM.

A) FUERZAS DE LONDON O DE DISPERSION.

Son las fuerzas immanentes no polares que actúan entre los átomos, ya sea estén cargados eléctricamente o no. En todas las sustancias orgánicas corrientes, a excepción del agua y amoníaco por ejemplo, estas fuerzas abarcan desde un 60 a un 100% de las fuerzas de cohesión. Este fué uno de los últimos descubrimientos que tuvo lugar después del desarrollo de la teoría de los "quantum" de la estructura atómica.

B) FUERZAS DE DEBYE O DE INDUCCION.

Numéricamente son las menos importantes.

Se pueden definir como la "energía ganada cuando una molécula, con una distribución asimétrica de carga, está sumergida en un medio polarizable. Es decir, es la energía que proporciona la molécula al medio polarizable. Esta energía es la mínima necesaria en toda la sustancia. En sí, son fuerzas polares en calidad de deshechos.

C) FUERZAS DE KEESOM O DE INTERACCION ELECTROSTATICA.

Se dan entre moléculas eléctricamente neutras. Su origen es la actividad que desarrollan lugares positivos o negativos en la superficie de estas moléculas. Se gana energía cuando se tocan lugares positivos y negativos en la superficie de ellas.

ESTRUCTURA MOLECULAR Y COMPORTAMIENTO FENOMENOLOGICO.

Veamos ahora cuales son los factores que determinan el comportamiento de la estructura molecular en los fenómenos que analizamos, esto es, cohesión y adhesión.

En general son:

- a) Tamaño de la molécula.
- b) Su polaridad.

A) TAMAÑO DE MOLECULA.

Como principio básico se considera que, a mayor tamaño molecular, mayor cantidad de energía necesaria para separar una molécula y lanzarla al vacío. Como podemos ver comparando con lo expresado al principio de este artículo, los fenómenos como punto de vaporización, solubilidad, miscibilidad, etc., dependen del tamaño de la molécula en forma directa.

Por otro lado la tensión superficial y la energía de cohesión, siendo medidas por cm^2 no dependerán mucho del tamaño molecular puesto que con el aumento de estas aumenta la cantidad de contacto por molécula, pero permanece inalterable por cm^2 .

Esto es importante en la práctica sobre todo en los adhesivos de reacción, ya que la forma más común de aumento de tamaño molecular se produce por medio de la polimerización.

B) POLARIDAD.

Según su polaridad las moléculas pueden ser:

- a) Completamente no polares (clase OO).
- b) Contener solamente polaridad positiva activa (clase PO).
- c) Contener solamente polaridad negativa activa (clase ON).
- d) Contener ambas polaridades en forma activa (clase PN).

Ejemplos de sustancias no polares son los hidrocarburos: tetracloruro de carbono, desulfuro de carbono, etc.

Los átomos como el N y el O y los alógenos (Fl. Cl.Br y Y) cargados en forma negativa, pertenecen a la clase ON y constituyen centros positivos muy activos.

Los alcoholes, aminas y ácidos pertenecen a la clase N.N. poseyendo a la vez extremos positivos y negativos.

Los ésteres, éteres, quetonas y derivados de la piridina pertenecen a la clase ON cuando su carga positiva no está bastante concentrada para ser activa, lo que es frecuente.

Los átomos metales actúan como centros positivos en compuestos tales como el cloruro de aluminio, cloruro de silicio. Pertenecen a la clase PO. Pero en general se puede establecer que los metales son no polares en sí mismos pero extremadamente polarizables. Si una carga eléctrica se aproxima a una superficie metálica, esta se polariza de tal manera que el campo eléctrico puede ser descrito como resultante desde la carga aproximante y otra carga de signo opuesto situado al otro lado en la superficie del metal (teoría de la imagen especular). Así, si una molécula con un centro positivo se aproxima al metal, en éste se induce una molécula con un centro negativo activo de lo cual resulta una atracción muy fuerte. Por lo tanto, las superficies polares se unirán bien a las superficies metálicas. En algunos sistemas de adhesión se puede aplicar al metal una substancia reguladora de polaridad permitiendo el empleo de adhesivos no polares con excelente resultado.

Lo que comúnmente se llama sustancias polares son compuestos de la clase PN tales como alcoholes, aminas y similares. Está claro que, según hemos visto, como las moléculas de estas sustancias se atraen electrofóticamente entre sí, no necesariamente deben encontrar una afinidad electrostática entre los compuestos no polares de la clase OO. Es natural que no se adhieran ni se mezclen con este tipo de sustancias. Pero no hay fuerzas repulsivas que actúen entre las moléculas de las clases OO y PN respectivamente. Por el contrario, la atracción de LONDON entre las moléculas de clases iguales o disímiles es aproximadamente igual. Pero la atracción

mutua muy fuerte entre sustancias polares es tan poderosa que sólo se pegan unas a otras de tal manera que desplazan las moléculas no polares. Por esta razón las sustancias de la clase OO y NP se mezclarán muy mal y si lo llegan a hacer absorberán una gran cantidad de calor.

Las sustancias de las clases PO y ON se mezclarán muy rápidamente con desarrollo de calor. Se mezclarán medianamente bien en cualquiera de las otras clases absorbiendo calor en el proceso.

Con todo lo tratado el lector tendrá una visión general de las materias en cuestión que se complementan adquiriendo su forma práctica en las aplicaciones que tienen como órgano rector al comportamiento estático, materia que será tema de otro artículo.

BIBLIOGRAFIA II

- A. F. Scott. J. CHEM PHYS. (1941), 726; 16 (1948) 495.
P. S. Vincent PROC. PHYS. SOC., 53 (1941) 126).
M. Magat. J. CHIM. PHYS. 46 (1949).
A. J. Stauvrman: BULL CHIM. BELG., 57 (1948), 421.
J. H. Hildebrand. SOLUBILITY. N. Y. 1936.
I. Langmuir. CHOLLOID SYMPOSIUM; Monograph. 3 (1925), 48.
F. London & Z. PHYS. CHEM. B. (1930), 222.
P. Debye: PHYSIK. Z. 25 (1920), 178; 22 (1925) 302.
W. H. Keesom: PHYSIK. Z. 22 (1921), 129.
A. J. Staverman: PHYSICA, 4 (1937) 1141.
UIA de Bruyne Rec. TROV CHIM. 60 (1941) 640-827.
Flight, 51 (1939).
A. D. Mc Laren: PAPER TRADE J. 126, 22 (1948), 139.
A. D. Mc Laren: J. POLYMER SCI 3 (1948), 652.
K. Thinins: KUNSTSTOFFE, 37 (1947) 36.