

ALGUNOS ENSAYOS PARA EVALUACION Y CONTROL DE ADHESIVOS EPOXI PARA HORMIGON

* HELENE, Paulo R. do Lago

679-9

* Ingeniero investigador del Instituto de «Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT». Profesor asistente del Departamento de Construcción de la «Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP». Primer Secretario del «Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregados» de la «Associação Brasileira de Normas Técnicas CB-18 da ABNT». Asistió al curso CEMCO-76 del IETcc.

Este texto tiene el objetivo de proponer una metodología sistemática para el control de adhesivos epoxi empleados en la construcción, particularmente en elementos estructurales de hormigón.

Reconoce las dificultades inherentes al tema, presentando algunos ensayos que ya fueron objeto de estudios experimentales en el Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, e indica una serie de otros posibles de efectuarse.

Propone la distinción entre ensayos empleados para control de aceptación, ensayos para caracterización de la formulación y ensayos de acompañamiento, estableciendo reglas generales para los ensayos de comportamiento (performance) que deben ser perfeccionados para cada uso específico que se haga del adhesivo.

Con eso se da una breve visión de las actividades de control relacionadas con el empleo de adhesivos a base de productos orgánicos sintéticos en la construcción.

INTRODUCCION

Cuando las resinas sintéticas se hicieron realidad a partir de 1935, con propiedades adhesivas mejores y más fáciles de reproducir que las hasta entonces disponibles, se encontraron nuevas aplicaciones en prácticamente todas las industrias.

En la industria de la construcción estos productos han sido cada vez más empleados y más solicitados para desempeñar funciones de mayor responsabilidad.

En el mismo período se produjo, por un lado, una evolución tecnológica de los procesos constructivos y de los métodos de cálculo, por otro, debido a que la tecnología de los materiales es más compleja y por naturaleza más dependiente de fenómenos experimentales que envuelven un sinnúmero de variables aleatorias; todavía no se ha conseguido responder satisfactoriamente y con la rapidez y precisión que la técnica actual exige a algunas cuestiones relacionadas al comportamiento químico, físico y mecánico de los materiales disponibles.

Mientras que para la gran mayoría de los materiales tradicionales ya existe un conjunto de normas, reglas, recomendaciones y procedimientos consagrados ampliamente difundidos en el medio técnico para los nuevos materiales, eso no ocurre aún.

Es la situación que se presenta para los productos orgánicos, en su mayoría derivados del petróleo, que además de nuevos son ofrecidos en larga escala de opciones. Para agravar esta situación, si se considera la formación adquirida por los ingenieros y arquitectos, la estructura de los productos es compleja. Hay que considerar también que la composición química de esos materiales, sintetizados bajo procesos en la mayoría de las veces mantenidos como secretos industriales, es permanentemente modificada o alterada para la obtención de nuevos productos.

Entre todos los nuevos productos disponibles en el mercado, los que son a base de epoxi, se han mostrado más eficaces bajo todos los puntos de vista, según opinión de Dannenberg y May [1], como se puede observar en la tabla siguiente. A esta opinión se añade el hecho de la comprobación experimental de que los adhesivos comerciales disponibles en São Paulo, destinados a la aplicación en la construcción, son todos de naturaleza epoxidica.

Este texto tiene, pues, el objetivo de ofrecer alguna ayuda para el control de adhesivos a base de epoxi para uso en la construcción.

Resina adhesiva	Adherencia a					Resistencia a				Coste relativo
	Papel	Madera	Metal	Cerámica	Goma elástica	Agua	Disolventes	Alcalis	Ácidos	
Acido alcohólico.....	6	7	5	6	7	7	2	2	5	3
Nitrato de celulosa	5	3	1	5	5	3	2	2	4	5
Resina epoxídica ...	10	10	8	8	8	8	9	9	8	7
Resina furánica	8	7	1	8	7	7	10	10	8	5
Resina melamínica.	10	10	2	2	2	7	9	5	5	5
Resina fenólica	9	8	2	6	7	8	10	7	8	4
Poliéster, insaturable	6	8	2	5	7	7	6	1	6	4
Poli (etil acrilato).	3	4	3	5	6	8	2	5	7	5
Poli (vinil acetato).	8	7	7	7	3	3	3	4	6	3
Poli (vinil cloruro).	5	7	6	7	6	8	6	10	9	4
Copolímero de polivinil	4	7	6	7	7	8	7	8	9	4
Silicona	4	6	7	7	8	10	7	6	0	6
Uretana	8	10	10	9	10	7	8	4	4	9

1 = deficiente; 10 = excelente.

Comportamiento de adhesivos según Dannenberg y May [1]

Es un primer intento de establecer una metodología en el uso de la aceptación, caracterización, comprobación y comportamiento de adhesivos estructurales.

CONCEPCION Y SIGNIFICADO DE LOS ENSAYOS

Desgraciadamente la bibliografía consultada parece indicar que los ensayos y exigencias efectuadas para resinas epoxi han sido hechas, en su mayoría, por ingenieros químicos preocupados con el control de calidad de los productos en sí buscando más el control de la producción industrial.

La especificación MMM-G-650 B de febrero de 1973 de la Federal Specification - USA es una de las directrices disponibles para el control de adhesivos para construcción [2]. La ASTM D 1763-76 Epoxy Resins también especifica y clasifica las resinas de modo general, pero sin embargo tanto la clasificación como la especificación no se dirigen a la construcción, que siempre exige consideraciones especiales.

En el caso de adhesivos para hormigón, la especificación más completa parece ser la ASTM C 881-78 Epoxy Resins - Base Bonding Systems for Concrete. Para todos los productos a base de

epoxi, consideramos que el texto del pliego de prescripciones ACI-503 Use of Epoxy Compounds with Concrete, publicado por el Journal of American Concrete Institute en 09/1973, parece ser el que abarca desde los materiales hasta la aplicación.

Estas recomendaciones, sin embargo, se aplican a productos comerciales disponibles en el mercado americano, productos éstos ya fabricados según la clasificación (tipo, clase y graduación) presente en las especificaciones citadas. No es esa la situación que se encuentra actualmente en Brasil y en los países del tercer mundo, donde no hay especificaciones nacionales y, cada fabricante, con origen en distintos países desarrollados, produce sus materiales según las correspondientes exigencias nacionales.

Este panorama y la constante evolución de los productos nos llevó a establecer una metodología también de carácter general que puede, sin embargo, adaptarse a cada caso particular.

El primer paso que debe ser dado es la realización de los ensayos de comportamiento de los productos disponibles para los fines a los cuales se destinan.

El segundo son los ensayos de caracterización de los componentes de los adhesivos, o sea, la resina, el endurecedor y eventualmente la carga. Los índices obtenidos de las características principales del o de los adhesivos anteriormente aprobados en el primer paso, en los ensayos de comportamiento, serán utilizados para fines de control de aceptación del producto en obra. Son ensayos rápidos (se puede obtener la respuesta en 24 horas) y económicos, porque no utilizan mano de obra en la preparación de probetas especiales, ni la espera del endurecimiento del adhesivo una vez que estos ensayos son realizados en sus componentes individualmente. Los resultados obtenidos a corto plazo permitirán la aceptación inmediata de los lotes para su empleo.

Una vez aprobado un lote de material se debe proceder a los ensayos de comprobación que proporcionarán los datos indispensables para una buena aplicación del producto en obra. Se trata de ensayos que se realizan a pie de obra bajo las mismas condiciones termohigrométricas del local de aplicación.

Además de esos se pueden también realizar los ensayos de caracterización de los adhesivos en sí, o sea, de la mezcla de los componentes que

constituyen una formulación adhesiva. Creemos que estos ensayos tienen más interés académico, teniendo utilidad práctica solamente las propiedades que puedan ser correlacionadas con el desempeño efectivo en obra. Pueden servir también como una primera información de las características del adhesivo para fines de decisión sobre cuál será más adecuado para el servicio.

Con respecto al muestreo, la especificación ASTM D 1763-76 y ASTM C 881-78 recomienda que se tome por lo menos 5% del volumen del material homogéneo y perteneciente a un mismo lote. Consideramos este valor útil solamente como referencia, siendo más prudente el establecimiento de un plan de muestreo y control adecuado para cada caso teniéndose en consideración, por lo menos, las siguientes variables:

- a) volumen de material que será empleado;
- b) responsabilidad técnica del servicio;
- c) plazo;
- d) costo total y parcial de los servicios.

ENSAYOS DE COMPORTAMIENTO

Se llaman ensayos de comportamiento de una formulación epoxi —mezcla conveniente de una resina, su endurecedor y eventualmente cargas— a los ensayos realizados no en la resina, endurecedor o carga en sí, ni tampoco en la combinación fresca o endurecida de estos componentes. Se trata pues de realizar ensayos en probetas moldeadas con los propios materiales que serán unidos.

El comportamiento de la adherencia proporcionada por el adhesivo será entonces representado por la relación entre los resultados de probetas de hormigón unidas con el adhesivo, comparados con resultados obtenidos de probetas de hormigón íntegro (probetas de control o de referencia), sometidas a las mismas condiciones. Por lo tanto, estos estudios experimentales estarán influenciados no solamente por la geometría de las probetas sino también por la textura y forma de las superficies que serán unidas: la naturaleza físico-química de los materiales, el comportamiento viscoelástico de los materiales, las condiciones termohigrométricas ambientales, el espesor de la unión, la edad, la forma de cargar la probeta, etc.

Evidentemente, los ensayos de comportamiento no se resumen solamente a ensayos comparati-

vos con probetas íntegras. Esto sólo ocurre cuando imaginamos una pieza que deberá ser unida por un adhesivo y ambos sometidos igual y simultáneamente a condiciones adversas de las convencionales. Sin embargo pueden darse situaciones en las que una formulación epoxi venga a desempeñar una función protectora de un elemento constructivo, estando, no obstante, adherida a él.

En estos casos la comparación se realiza con el resultado obtenido, en las condiciones normales de empleo, con la aplicación del revestimiento protector y no con el elemento sin revestimiento alguno.

Puede ocurrir aún que la elección de un adhesivo se realice en base a las propiedades intrínsecas de los adhesivos en sí, comparándose entonces los resultados y eligiendo aquel producto disponible en el mercado que actúe mejor ante una situación específica dada, el cual, evidentemente, debe ser la preponderante en obra.

Cabe apuntar que los ensayos comparativos de comportamiento que proponen, tanto para evaluar un adhesivo como para comparar diferentes adhesivos entre sí, no excluyen la necesidad de los ensayos de comprobación que serán realizados a pie de obra ni los de ensayos de comportamiento de mayor envergadura en la propia obra, cuando el proceso es repetitivo y justifica económica y técnicamente el hecho.

Absorción de agua

Es sabido que la resistencia a ataques químicos de un material es inversamente proporcional a su capacidad de absorción del líquido en contacto. De la misma forma las propiedades mecánicas y eléctricas varían con la porosidad y absorción de un material.

Este ensayo puede servir a dos propósitos: primero, una buena guía del comportamiento del material ante las variaciones higrométricas del ambiente y bajo inmersión total, si el caso; y segundo, podría ser empleado como un elemento más en el control de aceptación.

Una gran absorción de agua puede indicar también variación en la adherencia seco/saturado, aunque lo mejor sería tener esa comprobación efectuada directamente con los materiales que serán pegados, o sea, en ensayos de comportamiento del empalme.

El ensayo puede realizarse según la descripción del método ASTM D 570-77 Water Absorption of Plastics, siendo el resultado presentado en porcentaje de agua absorbida en comparación con la masa de la probeta seca a 110 °C. El ensayo se efectúa en la formulación endurecida (en general después de 7 días del moldeo).

Resistencia a la tracción por flexión

Este ensayo puede ser realizado en prismas de hormigón de 125 × 125 × 565 mm³. Se trata de una adaptación del método ASTM C 78-75 Flexural Strength of Concrete - Using simple beam with third point loading en el que el prisma citado se ensaya a flexión.

Se emplea en general un conjunto de prismas para cada evaluación de unión; o sea: hormigón endurecido/hormigón endurecido u hormigón endurecido/hormigón fresco. Estos prismas son moldeados en laboratorio con un hormigón previamente caracterizado y, si es posible, semejante a los que serán unidos en obra. Después de compactados enérgicamente y curados en cámara húmeda, hasta la edad que se considere suficiente para el ensayo, son retirados de la cámara húmeda y cortados en el medio con disco de carborundo, dejándose secar 48 horas por lo menos hasta alcanzar el equilibrio con las condiciones termohigrométricas del ambiente del laboratorio.

Siempre que se trate de la unión hormigón endurecido/hormigón endurecido, basta limpiar adecuadamente las superficies cortadas —se puede emplear acetona para este fin, pues es un excelente disolvente y seca rápidamente—, aplicar el adhesivo con el espesor recomendado por el fabricante y unir nuevamente las mitades, con el auxilio de «gatos». La presión ejercida en ese caso es sólo la que se debe al peso propio de la mitad superior. Después de 24 horas, estas probetas podrán volver a la cámara húmeda y esperarán, junto con las probetas de control, hechas de hormigón íntegro, el endurecimiento completo de la formulación, que normalmente es de 7 días.

Esta metodología está en desacuerdo con la empleada y citada en la literatura donde el prisma es primeramente roto a flexión, empleándose apenas un cuchillo central y después pegado en esa sección para ser sometido nuevamente a flexión después del endurecimiento de la formulación.

Creemos que de esa manera estaremos solicitando las secciones de hormigón próximas a la sección rota a tensiones muy elevadas y consecuentemente pre-debilitando el hormigón, lo que no es objetivo del estudio. De ahí la preferencia por el corte con disco de carborundo o diamante.

Cuando se trata de unión de hormigón endurecido/hormigón fresco, las dos mitades, después de cortadas y secas, son reconducidas a los moldes, aplicado el adhesivo y rehormigonadas las mitades que faltan. Como normalmente no interesa tener dos hormigones con características mecánicas muy distintas, es necesario estudiar las dosificaciones de los dos hormigones en función de la edad en la que se pretende romper las probetas. Naturalmente es necesario aquí también moldear probetas de referencia —hormigón íntegro— con el hormigón fresco nuevo. Después del curado adecuado del hormigón en cámara húmeda y del endurecimiento total del adhesivo, se procede al ensayo.

Adoptamos la carga en los tercios medios, dos cuchillos, pues así se garantiza toda una región central bajo la misma sollicitación de momento flector (con esfuerzo cortante nulo) y se ofrecen iguales probabilidades de rotura a varias secciones, conforme aparece en la figura 1.

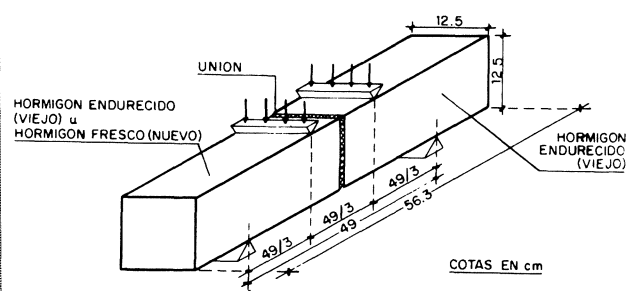


Figura 1. Esquema de la probeta de flexión

La tensión de tracción por flexión puede ser calculada según la fórmula:

$$f_t = \frac{P \cdot l}{b \cdot h^2}$$

donde:

- f_t = resistencia a la tracción por flexión en MPa;
- b = ancho del prisma en mm;
- l = distancia mayor entre los cuchillos de apoyo en mm;
- h = canto del prisma en mm; y
- P = carga total leída en la prensa en N.

El comportamiento del adhesivo es evaluado a través de la observación del local donde ha ocurrido la rotura —fuera o en la unión— y de la comparación de la resistencia a tracción por flexión obtenida de los prismas unidos, con las correspondientes obtenidas de los prismas de referencia.

Según nuestra opinión este ensayo no evalúa toda la capacidad resistente del adhesivo con función estructural. Lo mínimo que cabe esperar de una formulación epoxi es que tenga resistencia a la tracción superior a la que tiene el hormigón, ya que ésta es su propiedad mecánica de menor importancia.

Resistencia al cizallamiento

La resistencia al cizallamiento puro es siempre muy difícil de medir. Por muy bueno que sea el montaje siempre existe el riesgo de que aparezcan pequeñas excentricidades que dan origen a momentos y tracciones que perjudican la evaluación correcta del cizallamiento y la reproductibilidad de los ensayos.

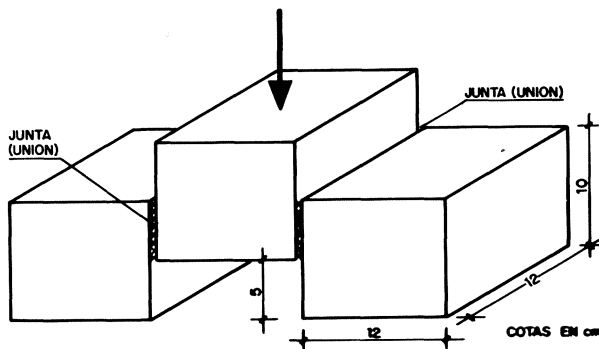


Figura 2. Esquema del ensayo de cizallamiento

Se consiguen resultados satisfactorios adaptando el método recomendado por el Corps of Engineers - U.S. Army, CRD C 590 (1974), que consta básicamente de un ensayo de compresión realizado en una «estructura» compuesta de tres prismas. (Fig. 2.)

Para comparar y conocer las características del hormigón es conveniente moldear probetas $15 (\varnothing) \times 30 \text{ cm}^3$ como referencia.

Esta determinación sólo puede ser realizada fácilmente en la verificación de la unión hormigón endurecido/hormigón endurecido.

La resistencia al cizallamiento se mide por el siguiente cálculo:

$$f_b = \frac{\text{Carga}}{\text{Area de las superficies de las uniones}} \text{ (MPa)}$$

Puede ocurrir que la rotura se dé en una sola de las uniones, lo que indica existe excentricidad. En estos casos lo mejor es despreciar los resultados y repetir los ensayos, lo cual ocurre frecuentemente.

El comportamiento, en este caso, se obtiene por la comparación de los resultados de diferentes adhesivos entre sí disponibles en el mercado, o el resultado con las resistencias necesarias y teóricas exigidas en el proyecto estructural.

Reconstitución del cilindro

Considerando que la resistencia del hormigón para fines de proyecto estructural puede ser evaluada a través de la tensión de rotura axial medida en probetas cilíndricas* de $15 (\varnothing) \times 30 \text{ cm}^3$, dos investigadores americanos, Kriegh y Nordby [3], han propuesto un ensayo donde es posible verificar, de manera global, el comportamiento del adhesivo. Se trata pues de ensayar una probeta cilíndrica de $15 (\varnothing) \times 30 \text{ cm}^3$, previamente cortada con disco de carborundo en dos mitades a través de una superficie formando un ángulo de 30° con la generatriz del cilindro, de acuerdo con la figura 3.

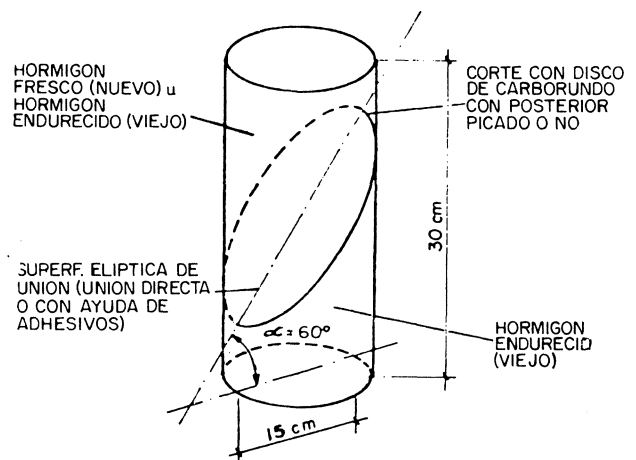


Figura 3. Probeta para ensayo de comprobación: reconstitución del cilindro

* En Brasil y en USA se utiliza el cilindro y no el cubo para evaluación de la resistencia a compresión del hormigón.

Después de cortado y seco, la probeta es nuevamente unida, pudiéndose así evaluar el comportamiento de uniones hormigón endurecido/hormigón endurecido y hormigón endurecido/hormigón fresco.

Las probetas nuevamente recompuestas estarán sujetas a tensiones de compresión, cizallamiento y tracción como en su origen.

El comportamiento es fácilmente calculado a partir de la verificación de la capacidad del adhesivo en reconstituir, en toda su plenitud, las características de la probeta original confeccionada con hormigón íntegro. En esta evaluación es interesante medir la tensión de rotura axial y observar o fotografiar la forma de rotura de la probeta en el sentido de evaluar la capacidad de reconstitución de la formulación ensayada.

Nuestra experiencia ha demostrado que éste es el mejor ensayo de comportamiento para adhesivos estructurales, al mismo tiempo que es el más fácil, económico y reproducible, pues utiliza técnicas ya consagradas y usuales de tecnología del hormigón.

En 1978, la ASTM C 882-78 Bond Strength of Epoxy-Resin Systems Used with Concrete normalizó un método de ensayo semejante a éste, realizado sin embargo en probetas de mortero. Además de este cambio, el cálculo de la tensión de rotura se realiza por la relación entre la carga máxima leída en la prensa dividida por el área de la superficie elíptica originada por el corte de la probeta.

Creemos que el método tal cual se presenta en la ASTM C 882 ofrece menos informaciones que aquél realizado directamente con un hormigón semejante, en todos los aspectos, al que será unido en obra.

Además de eso, por la ASTM C 882 la resistencia del mortero es fija, o mejor dicho, debe atender a un mínimo de 19,3 MPa a 7 días de edad. En verdad parece mejor proceder al ensayo con resistencia igual a la del hormigón de la obra o con la resistencia de proyecto; además porque por encima de eso, teóricamente el hormigón ya no soportará más esfuerzos aunque el adhesivo los soporte.

Otros ensayos

A continuación se relacionan, a título de información, algunos ensayos de comprobación ya nor-

malizados por el American Society of Testing and Materials - ASTM, que pueden ser interesantes para casos específicos:

- 1) **ASTM G 26-70 Operating Light and Water Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.**—Que consiste básicamente de un aparato de in-temperismo simulador de las condiciones atmosféricas, sol, lluvia, sequedad, etc., que de modo acelerado permite estimar y comparar productos que estarán sometidos a esas condiciones.
- 2) **ASTM B 117-73 Salt Spray (Fog) Testing.**—Que describe el ensayo de evaluación del comportamiento del adhesivo bajo la acción de la niebla salina.
- 3) **ASTM D 648-72 Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load.**—Que corresponde a la verificación de la temperatura en la que bajo una tensión prefijada (la de servicio, por ejemplo) el material flexa hasta un valor especificado.
- 4) **ASTM C 833-78 Effective Shrinkage of Epoxy - Resin Systems Used with Concrete.**—Que describe el modo de evaluar la variación dimensional del material bajo variaciones de temperaturas. Naturalmente, con una pequeña adaptación del método, se puede medir esta variación dimensional con una temperatura cualquiera.
- 5) **ASTM D 896-72 Resistance of Adhesive Bonds to Chemical Reagents.**—Que corresponde a la verificación del comportamiento de los adhesivos frente a agentes agresivos.
- 6) **ASTM D 1151-72 Effect of Moisture and Temperature on Adhesive Bonds.**—Que define las condiciones para determinación del comportamiento del adhesivo bajo situaciones particulares de temperatura y humedad.
- 7) **ASTM D 3166-73 Fatigue Properties of Adhesive in Shear by Tension Loading.**—Que describe el modo de evaluarse el comportamiento del adhesivo bajo tensiones cíclicas de cizallamiento.

ENSAYOS PARA CONTROL DE ACEPTACION

En las resinas

Desde el punto de vista químico, las resinas epoxi son clasificadas como materiales orgánicos artificiales, o sea, constituidas esencialmente por la combinación bajo presión y temperatura controladas de átomos de Carbono (C, peso atómico = 12) e Hidrógeno (H, peso atómico = 1). A esos elementos pueden estar asociados también el Oxígeno (O, peso atómico = 16), el Nitrógeno (N, peso atómico = 14), el Cloro (Cl, peso atómico = 35), etc.

Desde el punto de vista físico, la formulación endurecida, o sea, la resina mezclada con el endurecedor, puede ser clasificada como termofija o termoestable rígida, es decir, no ablanda cuando calentada, a pesar de que por encima de 70 °C ya hay alteración de sus propiedades iniciales y con temperatura de cerca de 300 °C carboniza, perdiendo definitivamente las características obtenidas con la temperatura ambiente [4].

Las resinas encontradas comercialmente pueden ser puras o combinadas con cargas a fin de conferir propiedades especiales al material original. Normalmente sólo las resinas destinadas a la inyección de fisuras con aberturas del orden de 3 mm están libres de la adición de cargas minerales. Los ensayos de control, que se citan más adelante, se refieren a resinas de un modo general, o sea, tanto las resinas combinadas como resinas puras, a pesar de que está implícito que el laboratorio de ensayos deberá tomar las debidas precauciones en cada caso, a fin de ofrecer resultados que sean comparables entre sí.

Contenido de epoxi

En un sentido amplio, el término epoxi se refiere al grupo químico constituido de un átomo de oxígeno unido espacialmente a dos átomos sucesivos de carbono dispuestos en cadenas. El grupo epoxi más simple es el óxido de etileno, existiendo también el óxido de ciclohexano, grupo glicidil, etc. Comercialmente el producto más común es el resultante de la reacción de la epíclorhidrina con el difenol-propano, conocido por bisfenol A [5].

El contenido de epoxi o equivalente epoxi de una resina puede ser determinado a través del método descrito en la ASTM D 1652-73 Epoxi Content

of Epoxy Resins que consta, básicamente, de la determinación del consumo de ácido bromídico (HBr) disuelto en el ácido acético necesario para reaccionar estequiométricamente con los grupos epoxi presentes.

El resultado obtenido en «equivalente gramos de grupos epoxi/100 g de resina» tiene la utilidad de indicar cuantitativamente la presencia de grupos epoxi en la resina.

Como referencia inicial para el planeamiento de un control de aceptación, tenemos:

contenido de epoxi obtenido para una misma resina:

a) promedio = $\bar{x} = 0,528$

b) desviación típica = $s = 0,005$

c) coeficiente de variación = $v = \frac{s}{\bar{x}} = 1\%$

Para resinas semejantes a ésta —una resina destinada a formulaciones epoxi para morteros—, es usual aceptar lotes cuyos resultados estén entre 0,51 y 0,56, sin que eso necesariamente indique un cambio significativo en el desempeño final del material, una vez mantenidas constantes las demás variables.

Contenido de carga mineral

La cantidad de carga mineral o filler adicionado a la resina puede ser determinada por una adaptación del método descrito en la ASTM D 482-79 Ash from Petroleum Products.

En ese método el contenido de carga mineral expresado en porcentaje es medido a través de la relación entre el peso de material residual presente en un crisol de porcelana, después de haber sido sometido a temperaturas de hasta 550 °C, en relación a la cantidad total de resina sometida al ensayo.

La naturaleza fisicoquímica y la granulometría de la carga es también de fundamental importancia en las propiedades finales de la resina combinada, siendo sin embargo dos características de difícil determinación a posteriori. Se considera suficiente la determinación del contenido de carga, en los casos corrientes.

Cuando se trata de resina combinada (formulación) cuya finalidad es producir una masa adhe-

siva al mezclarse con el endurecedor, esta carga mineral puede estar alrededor de 50 %. La variabilidad del contenido de carga de una resina debe, en general, ser muy pequeña, no alcanzando el 2 %.

Contenido de volátiles

La gran mayoría, si no la totalidad de los disolventes orgánicos, es material volátil que añadido a la resina cambian sus propiedades reológicas, especialmente la viscosidad.

Este componente de una resina puede ser necesario en algunos casos de revestimiento y, sin embargo, jamás deseable en formulaciones con función estructural de tipo adhesivo, pues estos productos deben de endurecer en locales confinados siendo difícil la evaporación del disolvente que incluso suele ser tóxico. Se debe tener presente también que el disolvente no contribuye a mejorar las características mecánicas del adhesivo, sino por el contrario, las perjudica.

Para la determinación del contenido de volátiles, o sea, materiales que no participarán del proceso de endurecimiento, se puede utilizar el procedimiento descrito en el método ASTM D 1259-74 *Nonvolatile Content of Resin Solutions* que somete una cierta masa conocida de la resina a temperaturas de 105 °C en estufa con circulación forzada de aire, por un plazo de dos horas.

El contenido de volátiles, en porcentaje, es la diferencia entre el peso antes de ser sometido al ensayo y el peso obtenido después del ensayo en relación al peso inicial. En realidad se trata del complemento a 100% del valor obtenido por el procedimiento descrito en el método citado. La ASTM C 881-78 fija en 3 % el contenido máximo de volátiles permitido para una formulación, es decir, contenido de volátiles de la resina más contenido de volátiles presentes en el endurecedor.

Viscosidad

La viscosidad de una resina epoxi ofrece de modo indirecto una indicación de la estructura química del grupo funcional orgánico presente en el material. Fijada una presión y temperatura, a cada índice de viscosidad corresponde una única resina epoxi pura. Comercialmente, para fines de Marca Registrada, esta propiedad junto con el contenido de epoxi son las más utilizadas.

Sin embargo, para la aplicación y utilización de una resina, esta propiedad, medida en la resina independiente de su endurecedor, no sirve mucho. La utilidad de esta determinación atiende exclusivamente al control de aceptación.

Esta determinación puede ser realizada en el viscosímetro del tipo Brookfield u otro semejante.

La viscosidad dinámica, medida en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ (Pascal \times segundo) es una propiedad obtenida en Laboratorio y de extrema utilidad en el control de aceptación de resinas en obra. Creemos, sin embargo, que puede ser desarrollado un aparato más simple del tipo embudo donde se pueda medir el tiempo de salida de un determinado volumen a través de una abertura fija y conocida. Esa determinación, si se comprueba que es reproducible, sería fácilmente ejecutada en obra, reduciendo la necesidad de Laboratorio Especializado al mismo tiempo que reduciría el plazo de aceptación de lotes.

Como referencia inicial para la planificación de un control de aceptación, se tiene que la viscosidad de una determinada resina empleada en formulaciones epoxi para morteros puede variar de 8 a 12 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ sin que haya alteración sustancial en el comportamiento de la mezcla final.

Espectrofotometría infrarroja

Mientras el contenido de epoxi ofrece cuantitativamente la masa de grupos epoxi presentes en la resina, el espectro obtenido por radiación infrarroja ofrecerá cualitativamente la estructura del grupo funcional orgánico presente.

Esta información no siempre puede ser obtenida a partir del ensayo de viscosidad porque la mayoría de las veces, comercialmente, la resina se encuentra combinada con distintas cargas lo que impide la asociación directa, pura y simple, de la viscosidad con la estructura del grupo epoxi presente.

El espectro se obtiene según principios descritos en el método ASTM D 297-79 *Rubber Products - Chemical Analysis* a través de un aparato de espectrofotometría infrarroja.

Este instrumento, el espectrofotómetro infrarrojo, mide la absorción de la radiación infrarroja como una función de la longitud de onda absorbida por cada grupo funcional. Esta absorción o transmisión del material es dependiente del mo-

delo molecular de sus átomos lo que permite identificar de modo inequívoco la homogeneidad y la constancia de la estructura molecular de una resina, aunque no sea posible identificar con seguridad los grupos funcionales orgánicos presentes.

La figura 4 presenta un espectro de absorción infrarroja típico de una resina epoxi.

Masa específica

Mientras los cuatro ensayos anteriores son esenciales para la verificación de la manutención de las propiedades de la resina que está siendo llevada a la obra y sometida al control de aceptación, la determinación de la densidad y la verificación visual del aspecto sirven apenas para una cualificación inicial del material, como auxiliar en los criterios de muestreo y sin que pueda considerarse nunca como factor de rechazo.

La densidad puede ser determinada por los criterios sugeridos en el método ASTM D 1475-74 Density of Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products, que consta básicamente de la determinación, en una dada temperatura, de la masa por unidad de volumen expresada en kg/dm^3 y que puede ser fácilmente realizado a pie de obra.

Como referencia inicial para una planificación del control de aceptación, se tiene que la masa específica obtenida para una resina dada puede estar, por ejemplo, entre $1,80$ y $1,84 \text{ kg}/\text{dm}^3$ ó

$1,17$ y $1,19 \text{ kg}/\text{dm}^3$, según el contenido mayor o menor de carga.

Aspecto visual

Verificar sistemáticamente el aspecto de una resina es de fundamental importancia en la obra. Variaciones de color, de textura, de homogeneidad y de viscosidad, encontradas, aunque sean apenas perceptibles, pueden indicar cambios significativos en el comportamiento del material.

Aunque todo material sea ensayado rigurosamente esta observación es siempre necesaria. Una buena práctica es poner un poco del material en un recipiente transparente y herméticamente cerrado, de modo que los operadores puedan conocer mejor el producto que van a utilizar. Para alguna eventualidad se podrá dejar a la disposición de quien controla algunos frascos de vidrio y del mismo tipo que el anterior, para que sirvan de comparación un poco más exacta siempre que haya dudas.

El color puede ser determinado más detalladamente a través del método descrito en la ASTM D 1544-68 Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale), mientras que las demás propiedades prácticamente sólo con observación visual.

Los colores de resinas puras están, en general, debajo del índice 3, mientras las resinas combinadas, debido a la naturaleza fisicoquímica de las

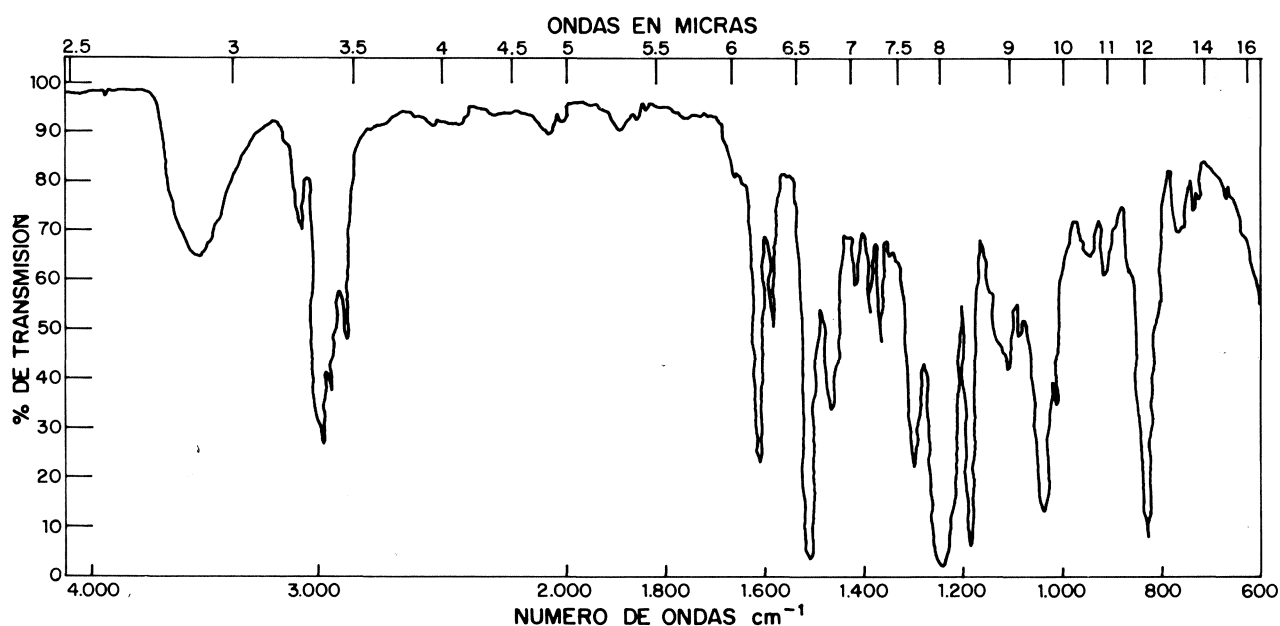


Figura 4. Espectro de absorción infrarroja típico de una resina epoxi.

cargas, puede llegar incluso a índices superiores a 15, porque son opacas. En estos casos no permiten la aplicación del método citado, siendo necesario emplear otra metodología semejante y comparable.

En los endurecedores

Las resinas por sí solas no tienen, en general, aplicación práctica; sin embargo, debido a las propiedades químicas de los grupos epoxi, éstos son capaces de reaccionar como los hidrógenos activos de determinadas sustancias orgánicas dando lugar a reacciones de polimerización.

Debido a su bajo costo y facilidad en la obtención, en general son empleados como agentes endurecedores las aminas y sus derivados tales como poliamidas y los ácidos y anhídridos orgánicos [4].

Pueden ser encontrados en estado natural, sin adiciones o más frecuentemente encontrados con cargas, agentes tixotrópicos, agentes diluyentes, flexibilizadores, etc.

Contenido de amina total

En un sentido amplio, desde el punto de vista químico, las aminas pueden ser clasificadas como compuestos orgánicos derivados del amoníaco por la sustitución de uno o más de uno de sus hidrógenos por radicales de hidro-carbonado. En presencia de agua se da preferencia a amidas sobre las aminas.

El contenido de amina (o amida) puede ser determinado a través del método descrito en la ASTM D 2073-76 Total, Primary, Secondary and Tertiary Amine Values of Fatty Amines, Amidoamines and Diamines by Referee Potentiometric Method donde hay básicamente la titulación del endurecedor con ácido clorhídrico (HCl).

El resultado obtenido en mg de hidróxido de potasio (KOH) equivalente a la alcalinidad encontrada en 1 gr del endurecedor, tiene la utilidad de indicar cuantitativamente la presencia de amina total en el endurecedor.

Como referencia inicial para el planeamiento de un control de aceptación, se tiene que el contenido de amina total obtenido para un mismo endurecedor puede estar entre 100 y 140 para

endurecedores empleados en formulaciones epoxi destinadas a morteros.

Contenido de carga mineral

La carga en el endurecedor puede ser determinada del mismo modo que en el caso de resinas.

Contenido de volátiles

Del mismo modo que en el caso de las resinas el contenido de volátiles, que representa indirectamente los disolventes empleados, puede ser determinado por el método ASTM D 1259-74 ya citado anteriormente.

Espectrofotometría infrarroja

Mientras el ensayo anterior ofrece el contenido de amina total, la estructura química del módulo molecular en el endurecedor sólo será determinada a través del espectro de absorción de radiación infrarroja, medida en un aparato de espectrofotometría infrarrojo de modo semejante al de la resina (figura 5).

La combinación de estos cuatro ensayos, contenido de amina, contenido de carga, contenido de volátiles y espectrofotometría define sin equívoco un agente endurecedor.

Masa específica

De la misma manera que en el caso de las resinas, esta determinación es auxiliar, lo que la excluye de los criterios de aceptación y rechazo, situándola en un puesto mejor entre los ensayos de precualificación, fácilmente realizados a pie de obra.

La masa específica de un endurecedor puede ser de 1,11 kg/dm³ a 1,9 kg/dm³ según tenga más o menos carga.

Aspecto visual

Así como para las resinas, verificar el aspecto visual que incluye color, homogeneidad, textura, etcétera, es de extrema importancia en la comprobación inicial de la uniformidad del producto que está siendo llevado a la obra.

Los endurecedores son normalmente más oscuros que las resinas, presentando índices superiores a 15 en la escala Gardner de colores (ASTM D 1544).

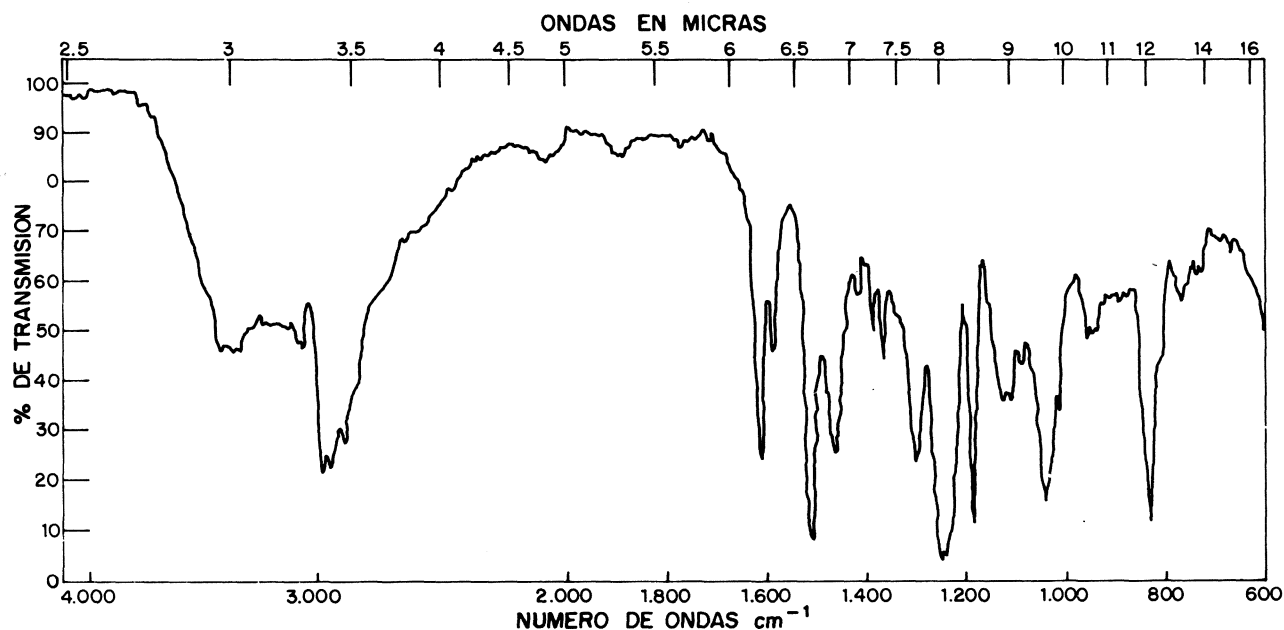


Figura 5. Espectro de absorción infrarroja típico de un endurecedor a base de amina.

En las cargas

Siempre que se trate de un mortero polimérico donde el árido, llamado en este caso también como carga, viene en recipiente separado, o sea, no previamente mezclado a la resina y endurecedor, se aconseja verificar la constancia de algunas de sus propiedades.

Se sabe que la naturaleza mineralógica, la granulometría y el pH del agua de contacto son determinantes del comportamiento de la formulación epoxi resultante. Sin embargo, la propiedad más simple para ser verificada es el peso unitario (densidad) que puede ser realizada rápidamente en obra. Otra característica que también debe de ser observada es el color y la homogeneidad de la carga.

La determinación de la naturaleza mineralógica del árido, su textura y forma de los gránulos, así como su granulometría, suele ser más compleja y exige soluciones específicas para cada caso pues el material puede ser muy fino y exigir metodología especial.

ENSAYOS DE COMPROBACION

Son llamados ensayos de comprobación los que se realizan a pie de obra, bajo las mismas condiciones termohigrométricas del sitio de aplicación.

Estos ensayos pueden ser tanto los descritos en la parte referente a ensayos de caracterización de la formulación como los llamados ensayos de comportamiento o una mezcla de ambos.

Se trata simplemente de obtener una correlación entre el comportamiento de la formulación en la obra con el comportamiento de la mezcla en uno de los ensayos ya citados, u otro cualquiera que se crea más interesante.

Por ejemplo, la liberación del encofrado y el esfuerzo de compresión entre dovelas de un puente en voladizos sucesivos, sólo pueden ser realizados en el momento en que 5 probetas prismáticas de $20 \times 20 \times 80 \text{ mm}^3$ alcancen resistencia media a la tracción por flexión de 20 MPa. El ensayo debe ser realizado en un lugar próximo al local del empalme de las dovelas. En este caso, hubo una comprobación experimental de que siempre que la formulación alcance esa resistencia en el ensayo, la pieza ya está suficientemente pegada a la anterior, soportando los esfuerzos del peso propio.

Esta comprobación debe ser realizada siempre que se presente una variación significativa de las condiciones termohigrométricas. Se sabe, por ejemplo, que con temperaturas de cerca de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ el tiempo de uso es bastante grande y por debajo de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ la formulación puede no endurecer. De la misma forma acompañar el cambio del tiempo

de uso (pot-life) y del tiempo de unión (open-time) en temperaturas por encima de 25 °C es esencial, pues con más o menos 35 °C —valor fácilmente encontrado en superficies de hormigón bajo acción de rayos solares— estos plazos pueden reducirse a la mitad, perjudicando demasiado el comportamiento del producto caso no se adopten medidas preventivas.

ENSAYOS PARA CARACTERIZACION DE LA FORMULACION

En general, cada resina requiere un endurecedor específico para una determinada aplicación.

El conjunto de una resina, su endurecedor y eventualmente carga se llama formulación epoxi. Una formulación epoxi, o sea, la mezcla de los componentes es efectivamente lo más importante y no la resina o el endurecedor en sí. Siendo así se debe exigir de los fabricantes que encuentren las proporciones óptimas de resinas y de endurecedor de forma tal que los productos resultantes de la reacción tengan la mayor gama posible de aplicaciones prácticas, posibilitando al ingeniero el empleo de productos adecuados para cada finalidad.

Como el endurecimiento de una formulación epoxi resulta de una reacción química entre la resina y el endurecedor, o mejor dicho, entre cada grupo epoxi y cada hidrógeno activo, estos productos entran en la reacción en cantidades fijas [4].

Cualquier exceso o falta en estas proporciones puede debilitar el producto final. Se aconseja separar e identificar las muestras para ensayos en obra, observando rigurosamente las proporciones recomendadas por el fabricante pues mientras en los ensayos de aceptación de los productos individualmente este hecho no es determinante aquí, por el contrario, lo es.

Como en toda reacción química, la temperatura actúa como catalizadora, acelerando el proceso de endurecimiento de la formulación. En laboratorio los ensayos en la mezcla, pueden y deben ser hechos bajo una temperatura constante —de preferencia entre 20 y 25 °C— para fines de identificación de sus propiedades básicas. Actuando de esta forma se impide que alteraciones ajenas a la composición intrínseca del material vengán a interferir en el juicio de las propiedades del producto final.

Tiempo de utilización y tiempo de unión

A partir del instante en que los componentes, resina y endurecedor, se mezclan comienza la reacción de polimerización.

La velocidad de endurecimiento de la formulación es, sin duda, dependiente de la naturaleza de sus componentes. Normalmente en los casos de empleo en construcción se puede disponer de plazos desde 5 min como mínimo hasta 10 horas como máximo, a temperaturas ambientes (20 a 25 °C). A partir de este plazo, llamado tiempo de uso, de empleo, o utilización (pot-life), las interacciones moleculares ya intensas aumentan la viscosidad hasta casi impedir su perfecta extensión en las superficies a que serán adheridas.

Para formulaciones con baja viscosidad, normalmente inyección de fisuras, el tiempo de uso puede ser medido a través de la observación del aumento de viscosidad medida en el viscosímetro de Brookfield.

En ese caso se puede decir que el tiempo de uso se acaba cuando la mezcla alcanza 5 Pa·s a temperatura de 25 °C. En verdad esa determinación es más interesante cuando está obtenida directamente a pie de obra bajo las condiciones termohigrométricas del local de aplicación. Las informaciones de los fabricantes ofrecidas por catálogo se refieren a condiciones de laboratorio que muchas veces llegan a distanciarse de las de la obra.

Además del tiempo de uso es necesario conocer el tiempo de unión (open-time) que corresponde al máximo plazo que la formulación todavía es capaz de adherir a otros elementos.

Ese plazo suele oscilar entre media y dos horas por encima del tiempo de uso cuando se trata de formulaciones comerciales. Su determinación puede ser realizada a través de un ensayo de comportamiento que simule las condiciones y los plazos disponibles a pie de obra permitiendo una combinación adecuada de resinas y endurecedores.

Finalmente se recuerda que el tiempo de uso se ve afectado por la cantidad de material que se pone en las superficies de unión o en el mismo recipiente de ensayo, pues las reacciones de endurecimiento son exotérmicas y, por lo tanto, se autoaceleran.

Resistencia a la compresión

Se utiliza este ensayo para conocer las propiedades mecánicas a compresión de la mezcla totalmente endurecida y bajo condiciones de Laboratorio. Se puede emplear, sin embargo, esta metodología para evaluar las características mecánicas de la formulación parcialmente endurecida y bajo condiciones termohigrométricas especiales, semejantes a las del lugar de utilización en obra.

Las dimensiones de las probetas son función de las características de la formulación. Siendo las reacciones intensas y exotérmicas, pueden generar tensiones internas que modifiquen el comportamiento del material. Esto hace que las probetas representativas de formulaciones más puras sean de dimensiones menores que las probetas representativas de formulaciones combinadas, pues éstas tienen contenido de carga inerte y, consecuentemente, menor desprendimiento de calor con menor riesgo de degradación de la probeta.

Se puede utilizar la metodología descrita en la ASTM D 695-77 Compressive Properties of Rigid Plastics que mide la resistencia a compresión, el módulo de deformación longitudinal (ex-módulo de elasticidad o de Young), el acortamiento máximo y el diagrama compresión \times deformación específica de la mezcla.

Se utilizan 5 probetas cilíndricas de $12,7 (\varnothing) \times 25,4 \text{ mm}^3$ para resistencia a la compresión o $12,7 (\varnothing) \times 50,8 \text{ mm}^3$ para módulo de deformación longitudinal y diagrama tensión \times deformación específica. Cuando se trata de morteros polímeros donde el árido posee dimensiones de 0,3 a 0,7 mm o más, se aconseja emplear probetas mayores, de $25,4 (\varnothing) \times 50,8 \text{ mm}^3$ o de $50 (\varnothing) \times 100 \text{ mm}^3$ que es el molde de las probetas de mortero empleadas para ensayos de cemento en Brasil (en Europa se emplea más el prisma RILEN-CEMBUREAU $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$).

El mayor problema que suele aparecer es el relativo al acabado de las caras de las probetas. Desde que se ha impedido la oclusión de aire en la probeta, por buena compactación de la formulación en el molde, el acabado de las caras se hace perfectamente con un tornillo de planta mecánica.

Resistencia a la tracción

Las propiedades mecánicas a tracción de la mezcla endurecida se pueden obtener por el método ASTM D 638-77 Tensile Properties of Plastics que mide la resistencia a la tracción, el módulo

de deformación longitudinal a tracción, el alargamiento máximo de tracción y el diagrama tensión de tracción \times deformación específica.

Las probetas tienen la forma de una corbata tipo mariposa, como se muestra en la figura 6, con dimensiones variables según el espesor, que a su vez es función de la composición de la mezcla y del contenido y naturaleza de la carga.

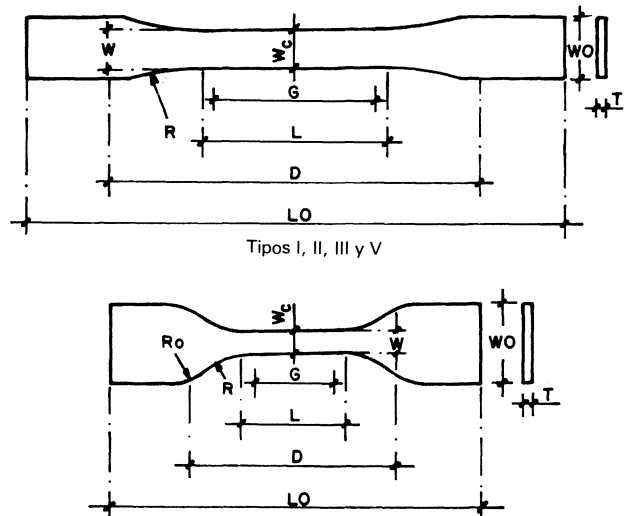


Figura 6. Forma de las probetas para determinación de las propiedades mecánicas a tracción de formulaciones epoxi (ASTM D 638).

En general para formulaciones puras se puede adoptar espesor de 3 a 4 mm y para formulaciones combinadas del tipo de morteros poliméricos, 10 a 14 mm. Hacen falta por lo menos 5 probetas y el cálculo de su media a temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ y humedad relativa de 50% a 80%.

El resultado, en MPa (Mega Pascal) no siempre traduce la resistencia a la tracción del material en obra pues esta adherencia va a depender de al menos, los siguientes hechos:

- 1.º Procedimiento de preparación de las superficies antes de la aplicación del adhesivo; grado de limpieza, secado y eventual tratamiento especial con chorro de arena.
- 2.º Rigor durante las operaciones de mezcla de la resina con el endurecedor y eventual carga.
- 3.º Condiciones de aplicación: espesor de la capa, aplicación en una o las dos superficies, etc.
- 4.º Condiciones del ambiente y tiempo de uso combinado con tiempo de empalme de la operación.
- 5.º Condiciones de curado.

Resistencia a tracción por flexión

Las propiedades mecánicas a flexión de las formulaciones pueden ser obtenidas según la ASTM D 790-78 Flexural Properties of Plastics and Electrical Insulating Materials.

Para formulaciones puras las probetas suelen tener $12,7 \times 12,7 \times 6,4 \text{ mm}^3$ y para morteros polímeros $160 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$. Es mejor emplear la carga en dos puntos de aplicación en el tercio medio de forma que se disponga de toda una región con un mismo esfuerzo máximo.

Resistencia al cizallamiento

La resistencia al cizallamiento de una formulación epoxi rígida puede ser obtenida por el método ASTM D 1002-78 Strength Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading.

En este ensayo se evalúa la resistencia al cizallamiento a través de la tracción de dos chapas de acero pegadas con el adhesivo como en la figura 7.

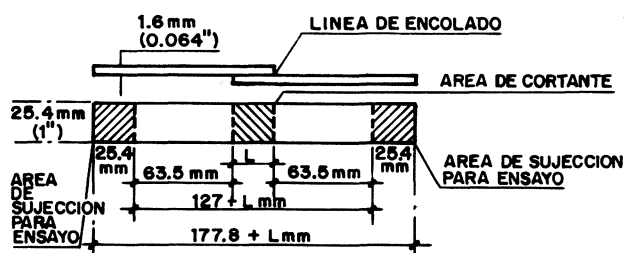


Figura 7. Forma y dimensiones de la probeta para cizallamiento de adhesivos (ASTM D 1002-78)

CONSIDERACIONES FINALES

La metodología presentada viene siendo utilizada con éxito en la selección, juicio y elección de productos comerciales, así como en el control de aceptación y acompañamiento de servicios en construcción.

Siempre se deben seguir rigurosamente las instrucciones del fabricante y si es posible solicitar su presencia en las operaciones de unión.

Finalmente se debe observar la vida de los componentes de una formulación, pues a pesar de que no siempre está indicado, se sabe que están garantizados por un período limitado de un año.

Por encima de ese plazo puede darse la degradación de los compuestos orgánicos presentes. No se trata de degradación de la formulación endurecida —pues ésta parece ser muy duradera— pero sí individualmente de los componentes, ya que muchas veces son almacenados en condiciones precarias.

Estamos seguros de que la observación de las reglas aquí enunciadas reducirá los fallos de construcción, donde una pequeña cantidad de material, no buena o no bien aplicada, puede comprometer toda una estructura, con inevitables perjuicios económicos, estéticos y técnicos. Ha habido casos en los que la aplicación de un adhesivo no bueno, ha disminuido la resistencia de la unión en 30% respecto a la unión directa (sin adhesivo) hormigón endurecido/hormigón fresco.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] DANNENBERG, Hans & MAY, Clayton A. Epoxide adhesives. In: **Treatise on adhesion and adhesives. Theory v. 1 and Materials v. 2.** Ed. Robert L. Patrick. New York, Marcel Dekker Incorporation, 1966.
- [2] TEZUKA, Yasuko. **Concretos Polímeros.** São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, Publicação Especial n.º 5, 1979.
- [3] KRIEGH, J. D. & NORDBY, G. M. Methods of evaluation of epoxy compounds used for bonding concrete. In: **Epoxies with Concrete - ACI Publication SP-21.** Detroit, American Concrete Institute, paper SP21-11, 1968.
- [4] FERNANDEZ CANOVAS, Manuel. **Las resinas epoxi en la Construcción.** Madrid, Instituto Eduardo Torroja, 1974.
- [5] LEE, Henry & NEVILLE, Kris. **Handbook of Epoxi Resins.** New York, McGraw-Hill Book Company, 1967.