



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

EFECTO DE AGENTES TENSOACTIVOS EN LAS PROPIEDADES
MECANICAS DE TABLEROS A BASE DE FIBRAS DE HENEQUEN
Y U. F.

T E S I S

MIGUEL ANGEL MEJIA HERNANDEZ

INGENIERO QUIMICO

México, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROFRA. MA. AMELIA CRUZ ESCARCEGA
VOCAL: PROFRA. NATALIA DE LA TORRE ACEVES
SECRETARIO: PROFRA. JUDITH MA. DEL LOURDES CARDOSO MARTINEZ
1er. SUPLENTE: PROF. ARTURO MORALES COYANTES
2do. SUPLENTE: PROF. JORGE LUIS AGUILAR GONZALEZ

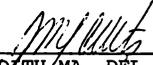
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE POLIMEROS
INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO

SUSTENTANTE:


MIGUEL ANGEZ MEJIA HERNANDEZ

ASESOR DEL TEMA:


M. en C. JUDITH MA. DEL LOURDES CARDOSO MARTINEZ

SUPERVISOR:


M. en C. AMANDO PADILLA RAMIREZ

A MIS PADRES POR SU APOYO Y PERSEVERANCIA

A MIS HERMANOS POR LA AYUDA BRINDADA

A MIS FAMILIARES

A MIS AMIGOS

MI RECONOCIMIENTO A LA M.C. JUDITH CARDOSO POR SU APOYO Y
DIRECCION EN ESTE TRABAJO

AL M.C. AMANDO PADILLA POR ATINADA SUPERVISION EN EL DESA
RROLLO DE ESTA TESIS

A TODAS LAS PERSONAS QUE DE UNA U OTRA FORMA INTERVINIERON
EN ESTE TRABAJO

	Pag.
INDICE	3
1.0 INTRODUCCION Y OBJETIVOS.	6
2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS.	11
2.1 Introducci3n	11
2.2 Efecto de la viscosidad en el proceso de adhesi3n	12
2.3 Interfases	14
2.4 Energ3a libre de superficie y tensi3n superficial	19
2.5 Trabajo de adhesi3n, de cohesi3n y mojado	23
2.6 Agentes tensoactivos	29
2.7 Resina Urea-formaldehido	33
3.0 PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 Descripci3n de la parte experimental	38
3.2 Materiales empleados	39
3.3 T3cnicas experimentales y preparaci3n de muestras	40
3.3.1 Preparaci3n de los tableros para su evaluaci3n mec3nica.	40
3.3.2 Caracterizaci3n mec3nica.	40

	Pag.
3.4 Determinación de la viscosidad de la resina	43
3.4.1 Viscosímetro de Ostwald	43
3.4.2 Determinación de la densidad	46
3.4.3 Viscosímetro de Brookfield	47
3.4.4 Efecto de las propiedades de superficie	51
3.5 Métodos empleados en la determinación de la tensión superficial	52
3.5.1 Método de Nuöy	52
3.5.2 Método Gota Sentada	63
4.0 RESULTADOS Y DISCUSION	68
4.1 Efecto de la viscosidad en el mojado	68
4.2 Efecto de los agentes tensoactivos en las propiedades de superficie de la resina urea-formaldehido	77
4.2.1 Efecto del agente tensoactivo en la tensión superficial de la resina urea-formaldehido	86
4.3 Efecto de las propiedades de superficie por los agentes tensoactivos en la resina, determinadas por el método de Gota Sentada	90
4.4 Efecto de agentes tensoactivos en las propiedades mecánicas de los tableros	98

	Pag.
5.0 CONCLUSIONES	105
6.0 BIBLIOGRAFIA	103
7.0 APENDICES	111

1.0 · INTRODUCCION Y OBJETIVOS

En los últimos años se han venido aprovechando los productos de desperdicios industriales en el desarrollo de nuevos productos en diversos campos. Así por ejemplo, se han desarrollado materiales aglomerados para la industria mueblera y similares a base de desperdicios (aserrín y astillas o chips de madera), los cuales han tenido aceptación en el mercado, quizá no por su calidad, sino por su precio y por la gran demanda que existe actualmente.] /

En la U.N.A.M., específicamente en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM), se han desarrollado programas de investigación aplicada de esta índole^[1], dentro de los cuales se puede citar el proyecto de elaboración de tableros aglomerados a partir de desechos y fibras cortas obtenidas de ágaves como henequén, lechuguilla, tequilero y maguey, sumamente abundantes en el país y que actualmente carecen de mercado.

En particular se ha iniciado el trabajo con fibras de henequén debido a que desafortunadamente esta fibra ha sufrido una caída en el mercado de los cordeles desde la aparición de las fibras sintéticas. Razón adicional para desarrollar nuevos productos de mayor demanda que permitan el consumo masivo de estas fibras.]

Este proyecto plantea desarrollar un material (aglomerado) que sea competitivo técnica y económicamente con los aglomerados comerciales de madera, para lo cual se requiere la optimización de los materiales involucrados en el tablero: resina termofija (urea-formaldehído) y fibras de henequén.

Con respecto a las fibras de henequén los resultados obtenidos en trabajos anteriores [1] han sido muy prometedores ya que se han logrado tableros de henequén con propiedades mecánicas de tensión y de flexión superiores en aproximadamente un 11% a la de los materiales aglomerados comerciales. Así mismo este tablero es potencialmente atractivo desde el punto de vista económico, ya que el costo total estimado es aproximadamente \$ 98.00 por metro cuadrado de 16 mm de espesor, es decir, aproximadamente 40% más económico comparado con los tableros comerciales, mismos que tienen un costo de \$ 160.00 por metro cuadrado, estos últimos datos corresponden a junio de 1980. Por esto se me hizo interesante realizar este trabajo.

Actualmente se estima que se ha duplicado el costo de ellos¹⁰, pero la relación de costos entre ambos materiales es similar a la ya^{cu} mencionada.^{pe}
di

En base a estos resultados se planteo la opción de poder mejorar las características mecánicas de tableros sin incrementar sensiblemente sus costos.)

Para lograr esto, se recurrió al estudio más detallado de los materiales involucrados y en particular a la interacción o adhesión entre ambos que permita el incremento de las propiedades mecánicas del tablero.

La forma seleccionada para lograr este fin, fue modificar las propiedades de superficie de la resina (adhesivo) mediante la aplicación de agentes surfactantes y la viscosidad de ésta.

OBJETIVOS

Como se ha señalado, el objetivo global de esta investigación fue el buscar métodos y/o agentes que permitieran una mayor adhesión entre la resina y las fibras de henequén con lo cual se incrementan las propiedades mecánicas de dichos tableros, sin que aumenten sensiblemente los costos del tablero. Por lo anterior, se plantearon como objetivos particulares los siguientes:

- A) Analizar el efecto de la modificación de la viscosidad en la adhesión y propiedades mecánicas del tablero mediante la adición de agua.

- B) Analizar el efecto de la modificación de la tensión superficial de la resina en la adición y propiedades mecánicas del tablero mediante la adición de agentes tensoactivos.

Para el logro de estos objetivos, el trabajo se realizó en diferentes etapas.

- 1) Instrumentación de métodos para la determinación de la viscosidad de la resina y análisis comparativo de ellos.
En esta etapa se emplearon dos métodos:
 - a) Método basado en la caída libre, viscosidad de Ostwald.
 - b) Método basado en la determinación del torque necesario para vencer la resistencia al movimiento. Viscosímetro de Brookfield.
- 2) Instrumentación de diversas técnicas para determinar las propiedades de superficie de la resina Urea-formaldehído (U.F.)*, y el efecto sobre la resina con diferentes agentes tensoactivos. En esta etapa se utilizó el método de anillo de Nuöy para determinación de la tensión super-

* Para facilitar la identificación de la resina Urea-formaldehído, se abreviará mediante las siglas U.F.

ficial de la resina y el método de la Gota Sentada para determinar el ángulo de contacto de la resina sobre superficies sólidas como medida indirecta de la tensión superficial.

- 3.- Elaboración de tableros y estudio mecánico de los mismos, analizando exclusivamente la resistencia a la flexión ya que esta propiedad es la más importante para los tableros aglomerados desde el punto de vista técnico-comercial.

2.0 FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 INTRODUCCION

La optimización de las propiedades mecánicas en materiales compuestos, como es el caso de tableros aglomerados, requiere de la formación de una interfase continua entre la matriz y el refuerzo de tal forma que se permita la máxima transferencia posible de esfuerzos de la matriz hacia el refuerzo y se disminuya al mínimo los centros de concentración de esfuerzos (núcleos de fractura) que favorezcan una falla catastrófica. [2]

Para lograr la formación de la interfase continua, es necesario lograr un buen mojado lo cual se puede obtener mediante la aplicación de presiones externas^[3,4], o bien mediante la disminución de la viscosidad del adhesivo^[5]. El objetivo particular de este trabajo, es, la optimización del mojado del adhesivo sobre adherentes mediante la modificación de las propiedades de superficie del primero.

En este caso particular en que el agente adherente (el

refuerzo) lo forman las fibras cortas de enequén y el agente adhesivo (la matriz)"solución de resina urea-formaldehido, se pretende disminuir la tensión superficial de la resina mediante la adición de diversos agentes. |

Es por este motivo que se discutirá el estudio de las propiedades de superficie debido a los efectos de agentes tensoactivos y los efectos de la viscosidad sobre el mojado.

2.2 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN EL PROCESO DE ADHESION.

La promoción de mojado está determinada primordialmente por la viscosidad del adhesivo, la cuál depende de la temperatura y otros factores, en este caso, depende de la cantidad de sólidos contenidos en la resina que al incrementarse aumentan la viscosidad de la solución. Por otro lado, la topografía de la interfase juega también un papel importante debido a

su influencia en la resistencia al flujo, siendo éste, un factor tan importante como la viscosidad, ya que el logro de la adhesión, en general, depende fuertemente de qué tan homogénea sea la superficie de la fibra a escala microscópica, con lo cual la rapidez de flujo o de mojado de los mismos intersticios interfaciales depende tanto de las dimensiones de los mismos, como de la viscosidad del adhesivo } como señala la ecuación de rapidez de mojado de Poiseville:

$$V_m = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} \quad \dots (1)$$

Donde: V_m , es la rapidez del mojado promedio, (mol/seg)

η , es la viscosidad del adhesivo,

P , es la presión externa,

r y l , son el radio y la profundidad del poro o intersticio respectivamente.

De aquí la importancia de poder controlar el proceso de mojado mediante la variación de la viscosidad de la resina.

2.3 INTERFASES.

En primer lugar se requiere tener claro el concepto de interfase y como se forma ésta, para obtener buen mojado y una mayor adherencia en función de las propiedades de superficie de las fases involucradas.

Ahora bien, cuando se tiene dos fases en contacto, las superficies de éstas, originan la formación de una nueva fase que es llamada interfase. Una "Interfase" es el límite que separa dos fases. Si una de las fases es un gas, normalmente aire, la interfase se designa también interfase. Los tipos de interfasas que se pueden presentar están en función del estado físico de las fases (líquido, sólido o gaseoso)., así, los tipos de interfasas posibles son: gas/líquido, gas/sólido, líquido/líquido, líquido/sólido y sólido/gas.

✓ Un requisito para que exista una interfase entre dos fases es que la energía libre de formación de la interfase sea negativa. Para conocer esto se necesita determinar las propiedades de superficie de las fases involucradas. Experimentalmente éstas propiedades se miden como la energía libre de superficie o la tensión superficial de las fases.

✓ En un sistema líquido/líquido, la tensión superficial es una propiedad común a todas las interacciones entre los líquidos, la cual es la fuerza perpendicular a la fuerza del líquido dirigida hacia el seno de éste. Esta fuerza, tiende a hacer que el líquido asuma el estado de energía mínimo. Este fenómeno se debe a las fuerzas de atracción intermoleculares en el seno del líquido, como se puede observar en la Figura 1.

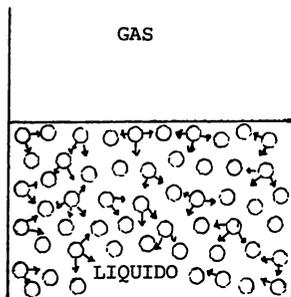


Fig. 1 Fuerzas de atracción en el líquido.

Como consecuencia del efecto de estas fuerzas de atracción, resulta una fuerza neta perpendicular a la superficie y dirigida hacia el seno del líquido, Ahora bien, para lograr un aumento en la superficie han de moverse moléculas desde el seno del líquido hasta la superficie, contra las fuerzas de atracción intermoleculares. Por consiguiente para lograr un aumento de área en la superficie, se necesita realizar trabajo o suministrar energía.)

Para demostrar esto analizaremos: un marco rectangular (Figura 2), que tiene una película líquida. Así, para mantener el área (A) es preciso ejercer una fuerza (F) sobre el lado móvil del marco. Esta fuerza es paralela a la superficie y perpendicular al borde de la superficie en contacto con la barra móvil.

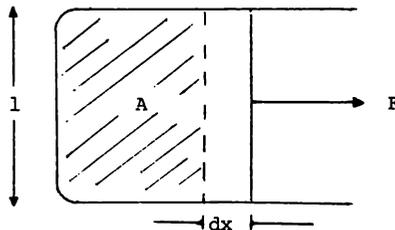


Fig. 2 Desplazamiento de la capa del líquido.
sobre un marco.

Si suponemos que al alambre móvil se le aplica una fuerza F , este se desplazará una distancia dx con el correspondiente incremento en el área de la película dA . Este incremento es igual a $2l dx$, en donde l es el ancho del marco y el factor 2, es debido a que se ven afectadas las dos superficies de la película (superior e inferior).

El trabajo realizado sobre esta película es entonces $F dx$ y es proporcional al incremento del área, es decir:

$$W = F dx = K dA \quad \dots (2)$$

En donde K es la constante de proporcionalidad y que en este caso es igual a la tensión superficial (γ). Por lo tanto, la ecuación ... (2) se puede escribir de la siguiente manera:

$$W = \gamma dA \quad \dots (3)$$

Substituyendo $dA = 2l dx$ en la ecuación ... (3) obtenemos que:

$$W = \gamma 2l dx \quad \dots (4)$$

Ahora bien, si suponemos que $l = 1\text{cm.}$ y x está dada en cm. podemos definir la tensión superficial como la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre toda una línea de 1 cm. de longitud en la superficie. Las unidades en que se expresa son dinas/cm.

La relación que existe entre las propiedades termodinámicas y la tensión superficial, se obtiene a partir de la ecuación de energía libre de superficie para un sistema líquido, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \mu dn \quad \dots (5)$$

En donde: G = Energía libre de Gibbs

S = Entropía P = Presión

T = Temperatura V = Volumen

n = No. de moles A = Area

γ = Tensión superficial μ = Potencial químico

Cuando en un sistema líquido/líquido, la temperatura y la presión son constantes y para un número de moles fijos, la ecuación ... (5) se reduce a:

$$dG = \delta \, dA, \quad \text{es decir:}$$

$$\delta = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{\text{T.P.n.}} \quad \dots (6)$$

Pero si el sistema está constituido por un solo componente líquido como en el caso de la Figura 1 , G depende de la cantidad de moléculas en la superficie y no del área. En ese caso a T.P. y n. constantes, la tensión superficial es igual a la energía libre de Gibbs por unidad de superficie, esta condición queda expresada como:

$$G^S = \gamma \quad \dots (7)$$

2.4 ENERGIA LIBRE DE SUPERFICIE Y TENSION SUPERFICIAL

En base a lo anterior, es lógico suponer que la energía libre y la tensión superficial son propiedades que dependen

del caracter microscopico de las fases como son: volumen molecular, fuerzas de interacción, tipo de enlaces, etc.)

Actualmente existen teorías que pretenden relacionar las propiedades de superficie con las características microscópicas del sistema; a continuación se mencionan brevemente algunas de ellas.

Teoría de Frenkel^[6], la hipótesis que plantea es considerar que las interacciones entre las moléculas más próximas y las fuerzas de cohesión entre ellas disminuyen con la distancia. Basándose en esta hipótesis, sean Z el número de moléculas próximas a una dada, en el seno del líquido, Z^1 el número de moléculas próximas a una dada en la superficie; ν , es el número de moléculas por unidad de volumen y U_1 la fuerza de cohesión mutua entre dos moléculas vecinas. La energía libre en exceso por unidad de área queda entonces representada por la siguiente ecuación:

$$G^S = U_1 (Z - Z^1) \nu^{2/3} \quad \dots (8)$$

Ahora bien para evaluar U_1 , se parte de la consideración de que la entalpía de vaporización es proporcional a U_1 , este

factor de proporcionalidad depende del volumen molar, número de moléculas en el volumen y del número de enlaces que se requiere romper para llevar una molécula del seno del líquido a la superficie y de ahí al estado gaseoso. Por lo que U_1 se relaciona con ΔH_v , mediante la ecuación siguiente:

$$\Delta H_v = 1/2 Z \nu U_1 \quad \dots (9)$$

El valor de un medio se obtiene al considerar que al romper los enlaces de cada una de las moléculas en la superficie se forman nuevamente la mitad de estos con las moléculas restantes, por lo que al despejar U_1 de la ecuación ... (9) y substituyendo en la ecuación ... (8), se obtiene la ecuación .. (10), por lo que:

$$G^s = \frac{2 \Delta H_v}{\nu} \frac{(Z - Z^1)}{Z} \nu^{-1/3} \quad \dots (10)$$

[Esta teoría aporta únicamente aproximaciones del 50%^[6] con respecto a los valores observados, por lo que no es muy aplicable en la práctica.)

Otra teoría que se puede usar y que relaciona las propiedades de superficie es la teoría de Langmuir. Esta teoría

supone que cada molécula individual tiene una superficie esférica con una tensión superficial (γ) correspondiente, la cual se puede correlacionar también con el ΔH_v molar, de la siguiente manera:

$$G^S = \frac{\Delta H_v}{V \text{ mol}} * \frac{V \text{ molar}}{a \cdot N} \quad \dots (11)$$

o sea que:

$$G^S = \gamma * \frac{N_0}{a} \quad \dots (12)$$

En donde: a es el area/mol

γ es la tensión superficial/molécula

N_0 es el número de Avogadro

Como se puede observar, para determinar la energía de superficie o tensión superficial (γ) en un sistema líquido, se necesita conocer las fuerzas de interacción de las moléculas adyacentes en la superficie, al seno del líquido.)

Sin embargo las teorías anteriores, sólo han sido aplicables a sistemas de un solo componente, por lo que para sistemas de multicomponentes no son válidas.)

✗ Por esto, han sido teorías de poca aplicación y que para el caso particular de la solución U.F. formada por urea, formol, agua y otros componentes no es posible usar estas teorías para determinar las propiedades de superficie. Esto obliga a determinar estas propiedades única y exclusivamente por métodos experimentales ya conocidos. [7] ✗

2.5 TRABAJO DE ADHESION, DE COHESION Y MOJADO

Para poder evaluar las interacciones entre dos fases distintas, analicemos el caso del sistema en equilibrio sólido/líquido.

Cuando se deposita una gota sobre una superficie plana de un sólido, puede ocurrir que el líquido se expanda totalmente como en la Figura 3a, o bien que se forme una pequeña esfera como en la Figura 3b.

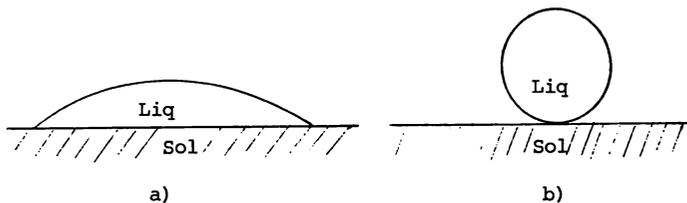


Fig. 3 Diferentes formas que puede adoptar una gota sobre un sólido. a) el líquido moja, b) el líquido no moja.

(Estos fenómenos se deben a las diferentes tensiones superficiales de ambas fases. Si se analiza un sistema en equilibrio como el mostrado en la Figura 4, las fuerzas o tensiones superficiales en contacto, están relacionadas por la ecuación de Young-Dupre [8],)... (13).

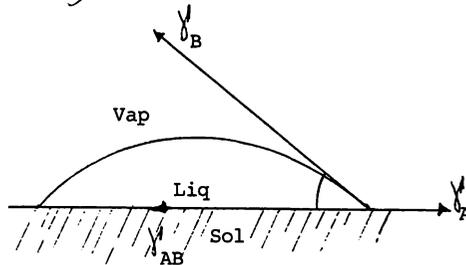


Fig. 4 Equilibrio de energías de superficie en sistemas líquido/sólido.

$$G_A = G_{AB} + G_B \cos \theta \quad \dots (13)$$

En donde: G_A = energía de superficie del sólido/vapor
 G_B = energía de superficie del líquido/vapor
 G_{AB} = energía de superficie del líquido/sólido
 θ = el ángulo formado por líquido/sólido en equilibrio.

Para poder comprender este equilibrio, es necesario analizar los diferentes tipos de trabajo que se presentan en este sistema. Para esto, recurrimos al estudio del trabajo de cohesión y adhesión.

El trabajo de cohesión^[9,10] se define como el trabajo invertido en crear dos nuevas superficies (véase Figura 5a), por ejemplo al dividir una columna de líquido de 1 cm^2 de sección, el trabajo de cohesión queda representado por la ecuación ... (14)

$$W_{\text{coh}} = 2 G_B \quad \dots (14)$$

En donde: W_{coh} = trabajo de cohesión

G_B = energía libre de líquido/vapor

Ahora bien, para el sistema líquido/sólido, el trabajo de adhesión^[7,11] está definido como la energía necesaria para separar ambas fases y generar nuevas superficies de 1 cm^2 de área. El trabajo de adhesión se representa por la siguiente expresión;

$$W_{adh} = G_A + G_B - G_{AB} \quad \dots (15)$$

En donde: W_{adh} = trabajo de adhesión
 G_A = energía libre del sólido/vapor
 G_B = energía libre del líquido/vapor
 G_{AB} = energía libre interfasial líquido/sólido

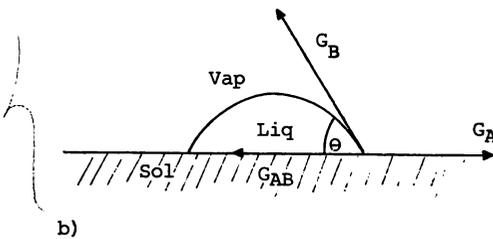
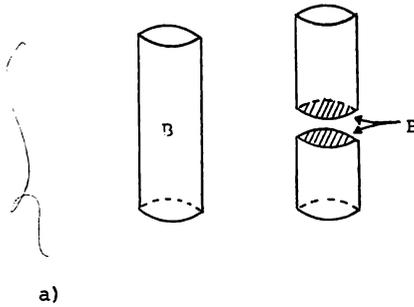


Fig. 5- Representación esquemática de los diferentes trabajos: a) trabajo de cohesión, b) trabajo de adhesión.

HUMECTACION O MOJADO

Una vez definido los diferentes tipos de trabajos, se puede analizar el equilibrio de humectación que se presenta en el sistema sólido/líquido) en función de estos. (Por analogía con la extensión de un líquido sobre otro [6], podemos escribir que el coeficiente de extensión o mojado (S) de un líquido sobre el sólido se puede expresar de la siguiente manera:)

$$S = W_{adh} - W_{coh} \quad \dots (16)$$

Substituyendo en ... (16) la ecuación ... (14) y la ecuación ... (15) resulta:

$$S = G_A - (G_B + G_{AB}) \quad \dots (17)$$

Si el sistema está en equilibrio la energía libre es igual a la tensión superficial, por lo que la ecuación) anterior se puede escribir como:

$$S = \gamma_A - (\gamma_B + \gamma_{AB}) \quad \dots (18)$$

La ecuación ... (18) se puede combinar con la ecuación ... (13) de Young Dupre, resultando:

$$S = \gamma_B - (\cos \theta - 1) \quad \dots (19)$$

Que es válida para $\theta > 0$

Por lo que el coeficiente de mojado (S) queda definido en términos de la tensión superficial del líquido y el ángulo de contacto. Se puede observar que si el mojado es espontáneo, implica que $S = 0$, es decir cuando:

$$\gamma_A > \gamma_B + \gamma_{AB} \quad \dots (20).$$

En sistemas de tipo orgánico, γ_{AB} es despreciable comparado con γ_A y γ_B [12], por lo que la expresión ... (20) se reduce a:

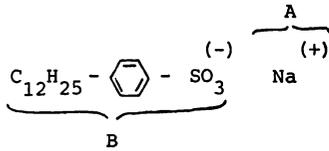
$$\gamma_A > \gamma_B \quad \dots (21)$$

Esta última ecuación, indica, como se había señalado, que el mojado se favorece al disminuir la energía libre o la tensión

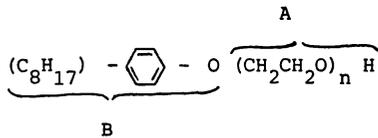
superficial del adhesivo (resina), de aquí la idea de emplear agente tensoactivos que abatan la tensión superficial de la resina urea-formaldehído.

2.6 AGENTES TENSOACTIVOS (A.T.)

Con objeto de dar una breve explicación de cómo actúan los agentes tensoactivos, es conveniente indicar en primer término, que un tensoactivo es una molécula que está formada por un grupo hidrófilo (grupo polar) y una parte hidrófoba (formado por grupos no polares)^[10]. Como ejemplos se presentan en la Figura 6, las moléculas de dos agentes tensoactivos alquilbencensulfonato de sodio que es un agente tensoactivo aniónico y el octifenol etoxilado que es un agente no iónico.



a)



b)

Fig. 6 Fórmulas condensadas de dos agentes tensoactivos en donde: A es el grupo hidrofílico y B es el grupo hidrófobo; a) Alquilbencensulfonato de sodio (A.T. aniónico), b) Octifenol etoxilado (A.T. no iónico).

Como se puede observar en la Figura 6 la parte A es el grupo hidrofílico, en tanto que la parte B es el grupo hidrófobo, de tal manera que un agente tensoactivo presenta una dualidad en su estructura que le permite tener una orientación definida cuando es agregada a un determinado sistema líquido. Por ejemplo, al adicionar un agente tensoacti-

vo en un medio acuoso, sus moléculas se orientan en la interfase aire-líquido, de tal forma que la parte hidrófoba queda en contacto con la parte gaseosa y la hidrófila en contacto con la líquida. (véase Figura 7)

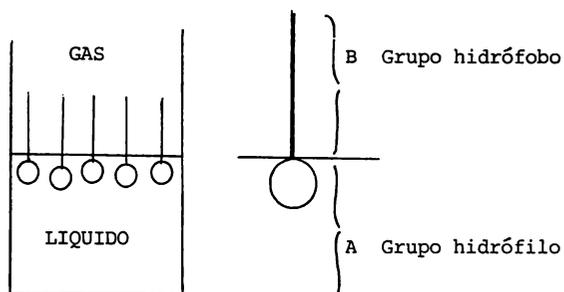


Fig. 7 Orientación de los grupos de los agentes tensoactivos en un sistema acuoso.

Si ahora se introduce el agente tensoactivo en una fase oleosa, por ejemplo hexano, la parte hidrófoba o lipófila se orienta hacia la fase del hidrocarburo oleoso. (véase Figura 8)

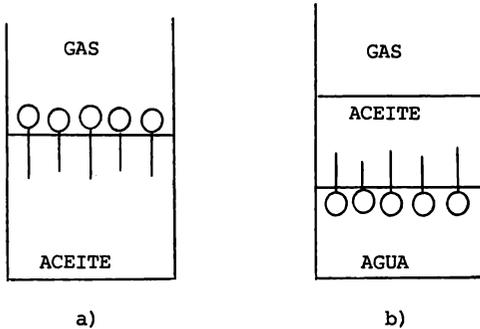


Fig.8 Orientación de las moléculas de agentes tensoactivos en diferentes medios; a) en una fase oleosa, b) en una fase oleosa y en otra acuosa.

[6]
 Mc Bain explicó este comportamiento anormal por la formación de micelas, agregados de los iones del surfactante, con las cadenas de hidrocarburo hacia dentro y los grupos hidrofílicos hacia fuera, en contacto con el medio acuoso como se observa en la figura anterior (8).

La micelización es otro mecanismo, distinto al de la adsorción por el cual podría disminuir la tensión superficial; la agitación térmica y la repulsión eléctrica entre las cabezas,

se opone a este tipo de agregación, por consiguiente una baja concentración micelar crítica (C.M.C.) estaría favorecida por los siguientes factores.

- 1.- Aumento de la longitud de la cola de las moléculas del surfactante.
- 2.- Descenso de la temperatura
- 3.- Adición de sales simples (KCl), que reducen la repulsión por efecto de pantalla)

2.7 RESINA UREA-FORMALDEHIDO

En esta sección se pretende dar una información general de la resina urea-formaldehido, empleada en este trabajo, la cual pertenece a los adhesivos orgánicos sintéticos.

Los adhesivos orgánicos sintéticos se dividen o clasifican en función de sus propiedades térmicas en tres grupos: el primero, los llamados adhesivos termofijos; el segundo, termostáticos y un tercer grupo que comprende los sistemas adhesivos que contienen un componente termo fijo y otro termo estable.

Una resina sintética termofija es la que por curado experimenta una transformación física y química irreversible para hacerse substancialmente infusible e insoluble. El término termofijo se aplica a la resina antes y después del curado.

Dentro de los adhesivos termofijos se encuentran los adhesivos de urea-formaldehído, de melamina-formaldehído, de fenol-formaldehído y de resorcina, cuya polimerización es por condensación.

En esta ocasión nos enfocaremos principalmente en el estudio y aplicación específico de los adhesivos de resinas termofijas como es el caso de la resina urea-formaldehído [1]

Aunque un buen número de aminas se condensan con formaldehído para producir sustancias resinosas, solamente dos productos de reacción tienen importancia como adhesivos industriales: los de urea y los de melamina.

En el caso de la urea-formaldehído, los factores que modifican la velocidad de reacción y el tipo de polímero formado

son: la relación molecular de urea-formaldehído, el pH, la temperatura, la concentración, el tiempo de curado y los agentes de curado. Como consecuencia la resina de urea-formaldehído no es un compuesto simple de composición química fija, es decir, su composición puede ser variable; por ejemplo, para aplicaciones generales se puede preparar una gran variedad de resinas urea-formaldehído. En materiales contrachapados, la relación molar urea-formaldehído es generalmente del orden de 1 U : 1.75 - 1.9 F y en algunas ocasiones superior a 1 U : 2 F. { Para la fabricación de tableros aglomerados como en este caso, se usa a menudo una relación algo más baja 1 U : 1.65 F aproximadamente, con el fin de reducir al mínimo el olor del formaldehído. }

{ Los agentes de curado también llamados catalizadores y que son añadidos a la resina U.F. tienen una cosa en común: son sustancias ácidas por sí mismas y son capaces de liberar ácido cuando se mezclan con la resina. } Esta última clase comprende las sales amoniacales de ácidos fuertes. Las sales amoniacales son más usadas que los ácidos, debido a que son más baratas y de más fácil manejo dando una vida útil mayor, cuando el material es sometido al ciclo de curado.

Los endurecedores empleados a temperaturas normales y elevadas son: las sales amoniacales de ácidos fuertes que son muy recomendables en muchos aspectos; éstas actúan como endurecedores reaccionando con el formaldehído libre de la resina y/o con el formaldehído puesto en libertad en las condiciones de curado para dar el correspondiente, hexametileno (hexamina) y agua. }

En este caso particular la reacción de polimerización se efectuó en una catálisis amoniacal, empleándose como catalizador una solución concentrada de amoniaco (NH_4OH) y como acelerador, sulfato de amonio (NH_4)₂SO₄ .

Los reactivos para la reacción son urea $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$ y solución química acuosa de formaldehído $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{OH}$, conocida también como formol. En la Figura 9 se representa esquemáticamente la polimerización de la resina U.F.

POLIMERIZACION DE LA RESINA UREA-FORMALDEHIDO

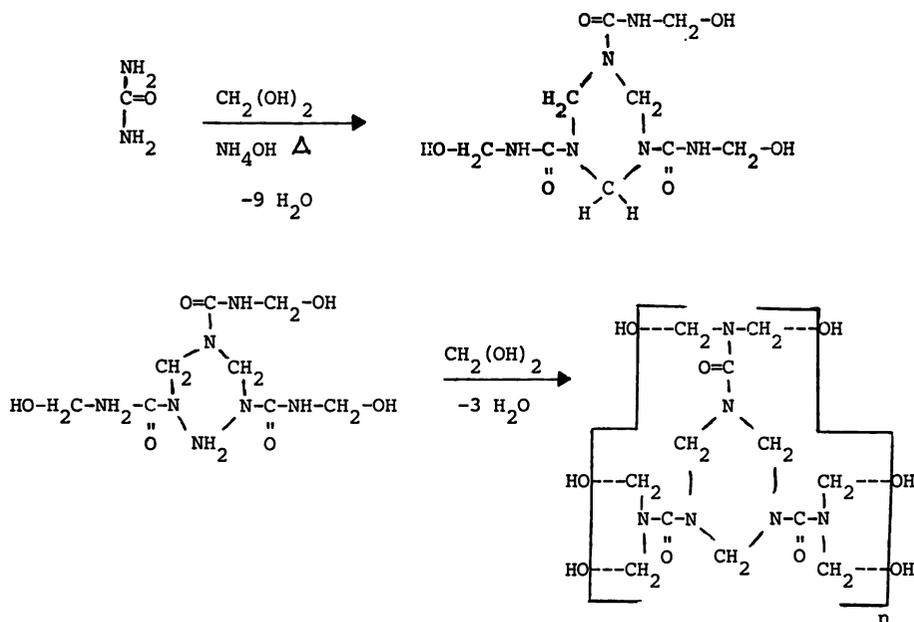


Fig. 9 Polimerización de la resina U.F. cuando $n = 1$, se llama ciclo trimetil 2,4,6, hexameriol triurea 1,3,5, ; la polimerización (el incremento de la cadena) es siempre por condensación y se elimina el agua de la reacción.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPCION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

En la primera etapa se procedió a modificar la viscosidad de la resina (mediante la adición de agua) y la determinación de ésta, obteniéndose su optimización a fin de definir el contenido de agua adecuado a emplear en las formulaciones de la resina.

En la segunda etapa se procedió a la formulación de la resina urea-formaldehído con diferentes concentraciones de agentes tensoactivos a fin de preparar los tableros aglomerados y proceder a su evaluación mecánica.)

En la tercera etapa se determinaron los efectos de las tensiones superficiales de la resina causada por los agentes tensoactivos. En esta etapa hubo necesidad de utilizar los métodos para la determinación de las propiedades de superficie,

que permitiera obtener datos confiables.

Finalmente se procedió a la correlación de los resultados obtenidos en cada una de las etapas anteriores.

3.2 MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales empleados en la elaboración de los tableros aglomerados fueron: fibras cortas de henequén proporcionadas por CORDEMEX, S.A. y el Banco de Crédito Peninsular, de una longitud media de 3 a 6 cms.

Agentes tensoactivos proporcionados por diferentes compañías y que son identificados en este trabajo con las letras:K, L, M y N mismos que a continuación se enlistan:

K. Copolímero de Silicón Glicol (no iónico)

L. Derivado de Polioxietilenados (no iónico)

M. Derivado de Polioxietilenados (no iónico)

N. A base de Alquilsulfonatos (aniónico)

Glicerol (grado analítico) identificado en este trabajo con la letra Q. J

Resina Urea-formaldehido de tipo comercial y técnicamente nombrada " Resina Casco WW-17" de Industrias FORMEX.

3.3 TECNICAS EXPERIMENTALES Y PREPARACION DE MUESTRAS

3.3.1 PREPARACION DE LOS TABLEROS PARA SU EVALUACION MECANICA.

La preparación de las diferentes muestras se efectúa de la siguiente manera. Se prepara la formulación de la resina con el agente modificante (agente tensoactivo), que después es aplicado por aspersion sobre las fibras cortas de henequén distribuidas al azar.)

Después de aplicar la resina, se forma un "sandwich" por medio de un molde, el cual es sometido al ciclo de moldeo con las siguientes características de operación: temperatura de 190 °C, tiempo de moldeo 7 minutos y presión de moldeo igual a 100 Kg/cm². El tablero así obtenido tiene una densidad de 0.56 g/cm³ y un espesor de 16mm.

3.3.2 CARACTERIZACION MECANICA

La caracterización mecánica del tablero aglomerado

se empleó como medida indirecta del grado de adhesión logrado entre las fibras y las diversas formulaciones de resina con agentes tensoactivos. [13] Específicamente se determinó la resistensia a la flexión mediante la siguiente fórmula:

$$R = \frac{3 PL}{2 bd^2} \quad \dots (21)$$

En donde: P = carga máxima (Kg)

L = longitud del claro (cm)

b = ancho de la muestra (cm)

d = espesor de la muestra (cm)

Esta determinación se representa fotográficamente en la Figura (10).

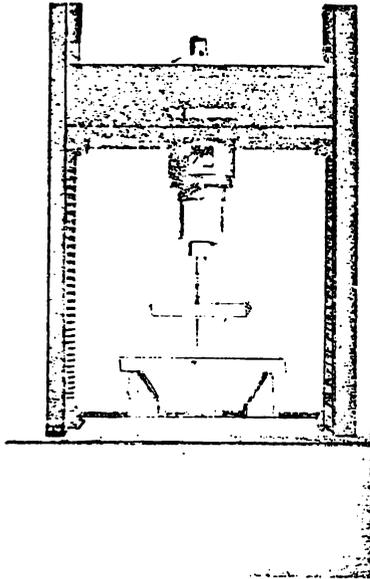


Fig. 10 Tablero sometido a la prueba de flexión. En esta fotografía se observa claramente el mecanismo que es utilizado en la prueba de flexión y el momento de la aplicación de la carga.

3.4 DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD DE LA RESINA

La viscosidad de la resina y el efecto que tiene en ella el contenido de agua en la formulación, fue determinada por los métodos y equipos que se describen a continuación.

3.4.1 VISCOSIMETRO DE OSTWALD

Este aparato se utiliza para determinar el tiempo que tarda un volumen conocido de un líquido en fluir lentamente y de una manera uniforme (flujo laminar) por un tubo capilar de radio y longitud conocidos y en el que la presión es la hidrostática debida a una diferencia de nivel (H) de líquido en el deposito inicial y final tal y como se muestra en la Figura 11.

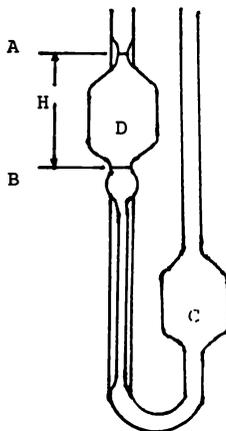


Fig. 11 Viscosímetro de Ostwald.

Este instrumento se basa en la siguiente relación:

$$\eta/\rho = (R^4 \text{ Hg}/8 \text{ VL}) t \quad \dots (22)$$

Donde: η/ρ = es la viscosidad cinemática []

H, L y R = es constante para cada instrumento

g = es la aceleración de la gravedad

V = volumen del depósito superior

t = tiempo en que tarda en fluir del punto A al punto B.

↳ Así, la medición del tiempo de vaciado de este depósito (entre las dos marcas) da la velocidad cinemática, siempre que se conozca el término entre paréntesis de la ecuación ... (22). Este término puede comprobarse para cada instrumento midiendo el tiempo de vaciado del depósito con agua u otro líquido de viscosidad conocida.

La elección del capilar del viscosímetro está determinada por el tiempo de flujo del disolvente. Dicho tiempo deberá ser siempre cercano a cien segundos, a fin de asegurar un flujo laminar. La expresión entre paréntesis de la ecuación anterior

como se ha mencionado es constante para cada instrumento, por lo que con obtener el tiempo que tarda en fluir el líquido de A a B, obtenemos η / ρ que es la viscosidad cinemática, y para el cálculo de la viscosidad, es necesario de terminar la densidad del líquido (ρ). Sin embargo los tiem pos medidos deberán ser corregidos por el efecto de Hagenbach el cuál considera las perturbaciones que sufre una corriente entre el fluído a la salida del capilar, ya que no es infinito.

El tiempo de flujo corregido (T corr) se calcula según la siguiente ecuación:

$$T \text{ corr} = t - \frac{0.12}{K_e \cdot t} \quad \dots(23)$$

Donde: T corr, es el tiempo corregido (real)

t , tiempo obtenido en cada prueba

K_e , es la constante del viscosímetro

Según la ley de Hagen-Poiseville, los tiempos son proporcionales a la viscosidad y por lo tanto es válido utilizar directamente los tiempos corregidos para el cálculo del pa--

rámetro de viscosidad, siempre y cuando la densidad del disolvente y la solución no cambien apreciablemente.

3.4.2 ✓ DETERMINACION DE LA DENSIDAD

(La determinación de la densidad es calculada por medio de un picnómetro (ver Figura 12) cuyo volumen es de 20 ml. y un termómetro que está integrado al tapón del picnómetro.)

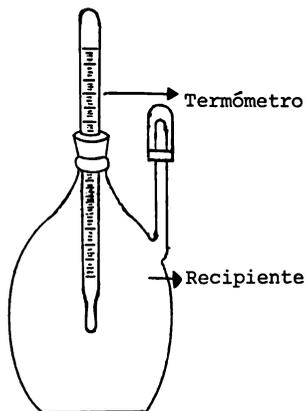


Fig. 12 Picnómetro

El cálculo se realiza de la siguiente forma:

Se saca una muestra del líquido de 20 ml. a la temperatura de prueba de la viscosidad y se llena el picnómetro previamente tarado en seco y vacío, después se pesa nuevamente y la diferencia entre el peso final e inicial del picnómetro, equivale al peso de la muestra. Así los datos obtenidos son: el peso del líquido y su volumen a la temperatura de prueba, por lo que la densidad se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \dots (24)$$

Donde: ρ = densidad de la muestra

m = peso de la muestra (diferencia de pesos)

V = volumen de la muestra (vol. del picnómetro)

3.4.3 VISCOSIMETRO DE BROOKFIELD

El viscosímetro de Brookfield está basado en la determinación del torque necesario para vencer la resistencia de la velocidad al movimiento inducido, al hacer girar un cilindro o aguja dentro de un fluido (ver Figura

Esto es logrado mediante un elemento llamado "spindle" o aguja el cual es sumergido dentro del fluido, esta aguja está construida de un material de berilio-cobre acoplado a un resorte.

En el grado en que el resorte sea oprimido por la aguja debido a la resistencia a la fricción, éste será indicado por medio de una aguja móvil en la carátula superior del instrumento, y así la lectura obtenida será proporcional a la viscosidad del fluido para cualquier velocidad y aguja seleccionada.

El valor obtenido en el disco, es corregido por un factor que depende de las revoluciones por minuto a las que se haga girar la aguja o cilindro.

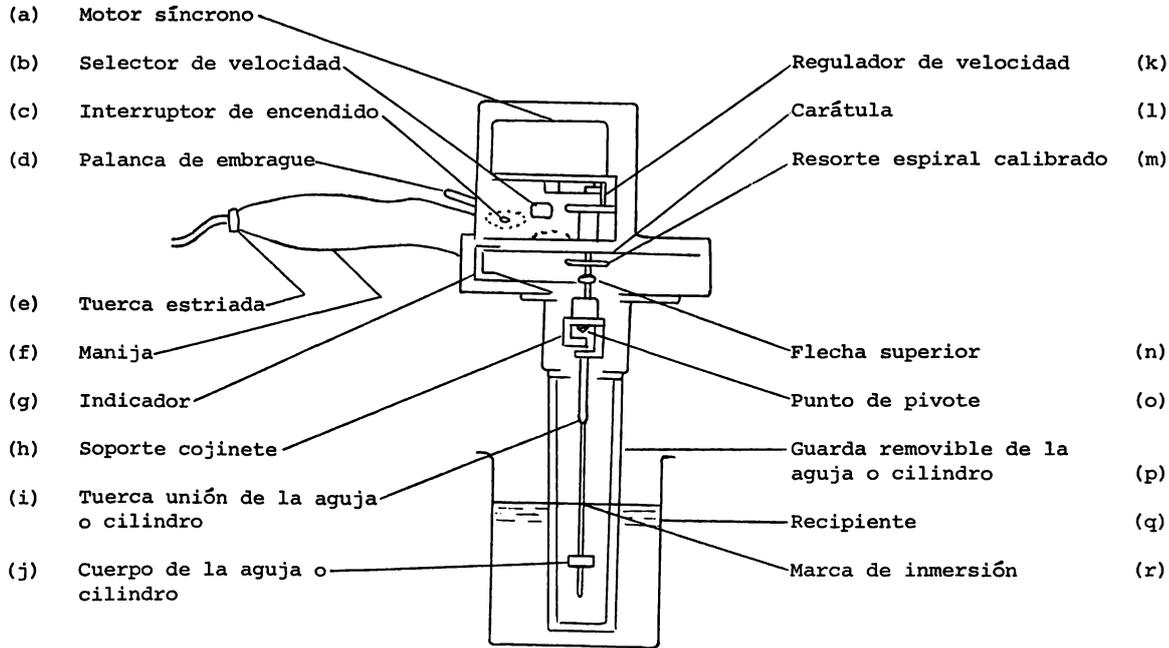


Fig. 13 Dibujo esquemático del viscosímetro sincro - eléctrico Brookfield.

El viscosímetro es apto para medir viscosidades a diferentes intervalos de velocidades que están dadas por la deflexión del resorte. La viscosidad real es proporcional a la velocidad de la aguja y está en función del tamaño y/o diámetro de la misma.

Para la viscosidad de un material dado, la inmersión de la aguja deberá ser adecuada al tamaño (diámetro) y/o el incremento de la velocidad rotacional. Las viscosidades mayores son medidas con el empleo de la aguja de mayor diámetro a la velocidad más alta. Consecuentemente para medir viscosidades muy pequeñas se usa la aguja de menor diámetro a la menor velocidad.

Las mediciones hechas usando la misma aguja a diferentes velocidades se utilizan para detectar y evaluar las propiedades reológicas del material en prueba.

El viscosímetro Brookfield (Figura 13) consta de un motor síncrono (a), el cual se puede regular a diferentes velocidades mediante una perilla (b), una aguja o cilindro (j); con la velocidad seleccionada y la aguja sumergida

en el interior de la muestra, se acciona el motor y después de transcurrido un minuto, en el que se obtiene una velocidad constante se presiona la palanca (d), la cual detiene el disco giratorio en la parte superior del viscosímetro que proporciona la lectura (l). Esta lectura es corregida por un factor que depende del tamaño de la aguja y de la velocidad seleccionada.

La viscosidad es obtenida en centipoises (c.p.s.) por medio de la siguiente fórmula:

$$\eta_{\# \text{ aguja}} = \text{Valor de la lectura (c.p.s.)} \times \text{Factor} \\ \text{(adimensional)} \quad \dots (25)$$

3.4.4 EFECTO DE LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIE

En la tercera etapa se contempla el análisis del efecto en las propiedades de superficie de la resina por la adición de los agentes tensoactivos.

Para esto se analizó en primera instancia la variación de la tensión superficial de la resina por el método

do de Noüy y posteriormente por el método de Gotà Sentada que se describen a continuación.)

3.5 METODOS EMPLEADOS EN LA DETERMINACION DE LA TENSION SUPERFICIAL

3.5.1 METODO DE NOÜY (ANILLO)

Este método consiste en determinar la fuerza necesaria para levantar un volumen determinado de muestra por medio de un anillo de platino-iridio sumergido en el seno del líquido, esta fuerza es registrada y/o medida normalmente por un tensiómetro, obteniéndose así la máxima fuerza para romper la superficie del líquido por desplazamiento vertical ascendente del anillo sobre el líquido, véase Figura 14.

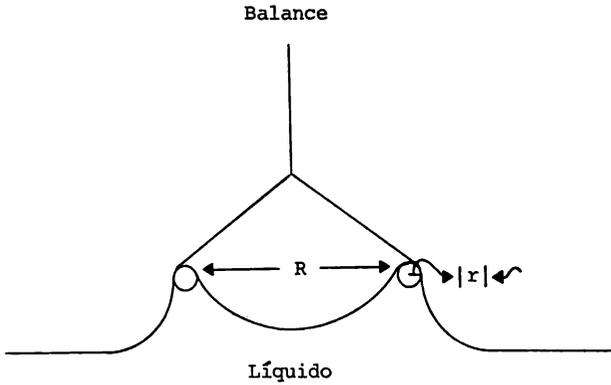


Fig.14 Método de Noüy para determinar la tensión superficial de líquidos.

Este método pertenece a la familia de los métodos de separación y que su primera suposición es que la fuerza necesaria para separar una superficie, está dado por la tensión superficial multiplicada por el perímetro de la superficie separada. Así, para el anillo mostrado en la Figura 14 , la fuerza para fracturar la superficie del líquido está dada por:

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{anillo}} + 4 \pi R \gamma \quad \dots (26)$$

Donde: W_{tot} = peso total necesario para fracturar la
superficie del líquido. (gramos)

W_{anillo} = peso del anillo. (gramos)

R = radio del anillo

↳ Sin embargo, Harkins y Jordan^[14] encontraron que esta ecuación tiene un error considerable y que al ser utilizada, ésta, debería ser corregida por un factor; de aquí que hay que añadir una variable adicional para el factor de corrección que depende de dos relaciones adimensionales, así;

$$f = (\gamma/P) = f(R^3/V, R/r) \quad \dots (27)$$

En donde P es la tensión superficial "ideal" determinada por la ecuación ... (27). Los valores obtenidos por Harkins y Jordan están resumidos en forma gráfica en la Figura 15 y es visto que el empleo de una sola ecuación puede tener un error de aproximadamente 25 %, teóricamente este método es más complicado, pero se han hecho trabajos sobre él separadamente por Freud y Freud^[7], en donde el cálculo de valores del factor (f), están de acuerdo

con los obtenidos experimentalmente con un error aproximado de 0.25 %.

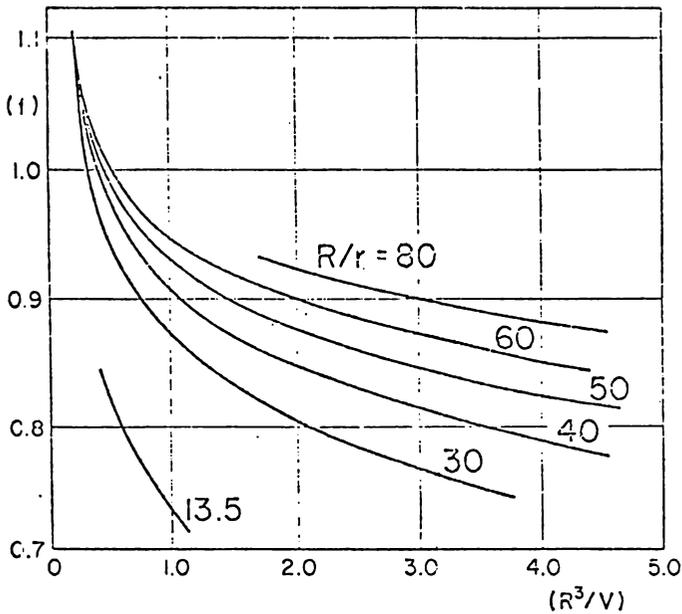


Fig. 15 Factores de corrección para el método del anillo (Noüy) [7]

En las determinaciones efectuadas aplicando este método, se utilizó la máquina Instron Mod. 1125 de la que dispone el Instituto de Investigaciones en Materiales (I.I.M.) de la U.N.A.M. el cual registra en una gráfica y

con precisión el peso o fuerza necesaria para fracturar la superficie del líquido y que permite además eliminar el término W_{anillo} (peso del anillo), por compensación de su peso en la celda registradora de la máquina Instron.

Este método puede considerarse absoluto, pues no depende de ninguna interacción exterior con superficies sólidas de material. La única condición es que el líquido moje completamente el anillo y que el aparato utilizado sea preciso.

Las determinaciones se efectuaron con la mencionada máquina, aplicando la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R} \times f \quad \dots (28)$$

En donde: γ = la tensión superficial del líquido

F = fuerza máxima (tensión máxima) para romper la superficie del líquido

$F = m \cdot g$ m = masa (Kg)

g = aceleración de la gravedad (9.8 m/seg²)

$4\pi R$ = es constante del anillo en función de
 sus características
 f = factor de corrección en función de las
 características del anillo.

Al emplear este método se debe tener cuidado en usar
 los recipientes y anillo de Noüy perfectamente limpios,
 ya que cualquier impureza afectaría considerablemente el
 valor de la tensión superficial, así mismo el de mantener
 la temperatura y el volúmen de la muestra constantes.

Las condiciones de prueba empleadas en el presente
 trabajo fueron:

Vol. empleado de la resina	--	100 ml.
Altura del líquido	--	2.0 cm.
Temperatura	--	19 °C
Velocidad del cabezal (Instron)	--	10 mm/min
R radio del anillo	--	1.907 cm
r radio del alambre del anillo	--	0.0178 cm

CALIBRACION DEL INSTRUMENTO

Para poder determinar la tensión superficial de la resina de una manera confiable, se procedió primero a la calibración del instrumento (máquina Instron) mediante la determinación de la tensión superficial de líquidos puros de tensión superficial conocida como el agua, el metanol y el benceno.)

Para esto, se ensayó con diferentes volúmenes de líquido en el cual se sumergió el anillo (previamente limpio); se inicia el levantamiento a una velocidad de 10 mm/min. La fuerza ejercida para desprender el anillo del líquido es registrada en una gráfica como la mostrada en la Figura 16 en donde se presenta la gráfica de fuerza contra deformación. >

En esta Figura, el valor máximo corresponde a la fuerza de fractura de la superficie del líquido. Obsérvese la confiabilidad de las pruebas con este equipo en los diferentes ensayos realizados.

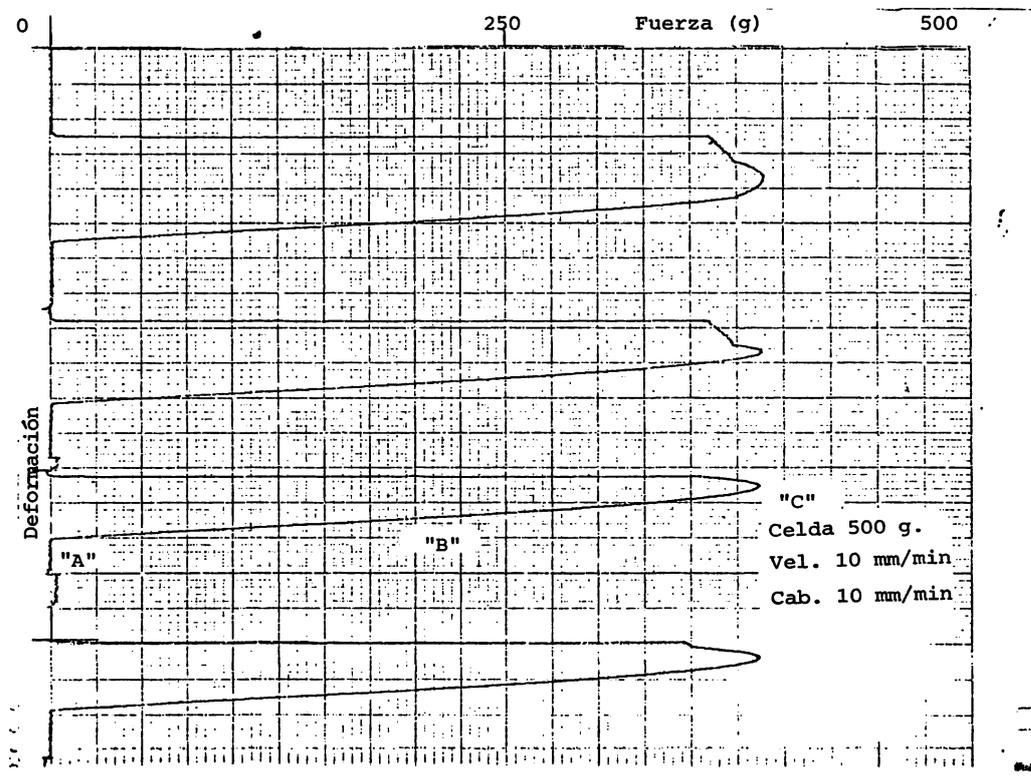
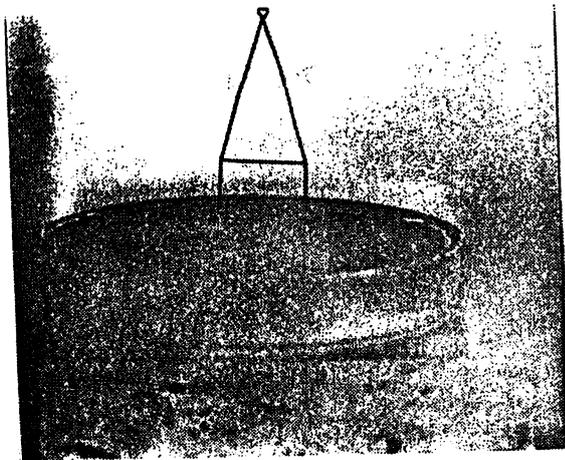
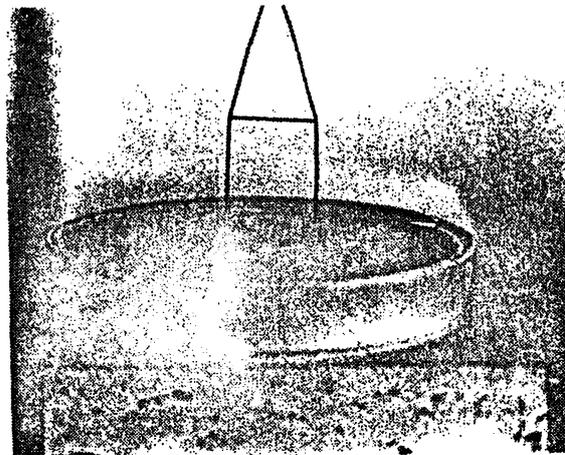


Figura 16 En esta Figura se muestra cada una de las etapas que se presenta al determinar la tensión superficial, así: "A" se inicia el levantamiento, "B" tensión de fractura media y "C" fuerza máxima de fractura.



a. Anillo sumergido en la solución de resina urea-formaldehído.



b. Fuerza máxima de fractura de la resina urea-formaldehído.

Figura 17 Fotografías que muestran diferentes momentos de la prueba, en especial la Figura b. en la que se puede apreciar la deformación del líquido al ir levantando el anillo.

El siguiente ensayo corresponde al agente tensoactivo "L" en diferentes concentraciones.

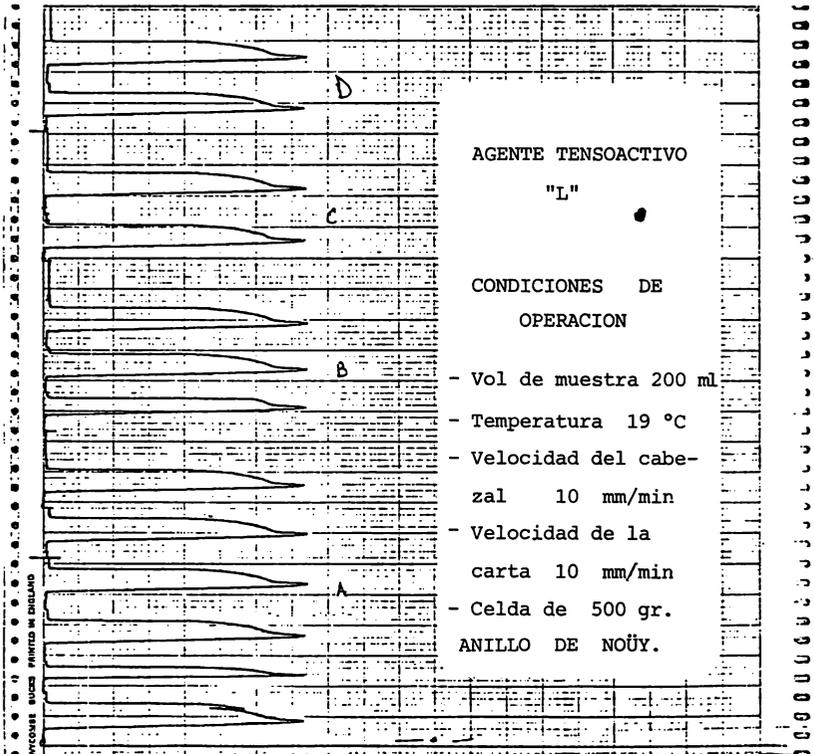


Fig.18 Pruebas efectuadas con la máquina Instron en la determinación de tensión superficial mediante el método de Noüy. Agente Tensoactivo "L" (no iónico)

Las tensiones superficiales (determinadas de acuerdo a la ecuación ... (28)) obtenidas al ensayar el método con diferentes volúmenes de líquido fueron sumamente homogéneas.

En la tabla I, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de tensión superficial (γ en dinas/cm) realizadas con agua, benceno y metanol.

TABLA I Tensión superficial (dinas/cm) de diferentes líquidos obtenidas por el método de Noüy.

LIQUIDO	VOLUMEN DE LA MUESTRA (ml) a 19 °C				VALORES [7] REPORTADOS @ 20 °C
	50	100	150	200	
Agua	73.18	72.80	73.20	73.18	72.75
Benceno	28.44	28.42	28.42	28.43	28.88
Metanol	24.01	23.18	23.30	23.60	23.60

Como se puede observar los valores obtenidos de tensión superficial (γ) mediante este método (Noüy) y la máquina Instron, se aproximan en un 98% de los valores reportados en la literatura [7]. Por lo tanto,

se considera que el método y la técnica son aceptables para determinar la tensión superficial de la resina.)

3.5.2 METODO GOTA SENTADA

El otro método de análisis de las propiedades de superficie es el resultado de la llamada Gota Sentada (Sesil Drop), en el cual el ángulo de contacto de las gotas de la resina sobre una superficie plana^[15,16], es una medida indirecta de la tensión superficial de la resina. (Véase Figura 4, del Capítulo 2, inciso 2.5)

La determinación está basada en el hecho de que las fuerzas de equilibrio según Young Dupre^[8,11], relaciona la tensión superficial del líquido con la del sólido] como se ha mencionado en el capítulo anterior.

Esto es, que si se conoce la tensión superficial del sólido y el ángulo de contacto, es posible determinar γ_B .

?

↳ Sin embargo esta suposición no ha sido demostrada experimentalmente por lo que en este trabajo el ángulo de contacto (θ) de la resina sobre una superficie sólida expresa tan sólo una medida indirecta de la tensión superficial de la resina. Esto es, a menor ángulo de contacto menor será la tensión superficial de la resina y viceversa.)

? En este trabajo se trató de medir primero el ángulo de contacto sobre una superficie celulósica (madera) por tener una constitución química similar a la de las fibras. Sin embargo, debido a la porosidad y rugosidad de la superficie, las mediciones del ángulo de mojado mostraban gradualmente grandes variaciones, no siendo confiables los resultados. Posteriormente se ensayó sobre una superficie de vidrio en la cual el ángulo de contacto de la resina fue demasiado pequeño para ser medido con cierta confiabilidad. Esto es debido a la alta tensión superficial del vidrio. ? ,

Por lo anterior se decidió emplear una superficie de menor tensión superficial seleccionando el teflón, sobre el cual se lograron hacer mediciones confiables.

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron en el equipo diseñado para este fin^[4,16], el cual se muestra esquemáticamente en la Figura 19, y cuyo funcionamiento está basado en la amplificación del sistema (gota sobre la superficie del sólido) mediante un sistema óptico de proyección similar al de los proyectores de transparencias.

Las partes que intervienen en este sistema, están montadas sobre un riel óptico y son: fuente emisora de rayo luminoso (F), los rayos son pasados através de un filtro (FL) que selecciona y deja pasar determinadas longitudes de onda para evitar la aberración cromática; el haz de luz proveniente del filtro, pasa por un sistema de lentes condensadores (LC) para obtener un solo haz de luz que es regulado por medio de un diafragma (D); una vez regulada la cantidad de luz, ésta pasa por un dispositivo en donde se deposita la gota de solución o resina

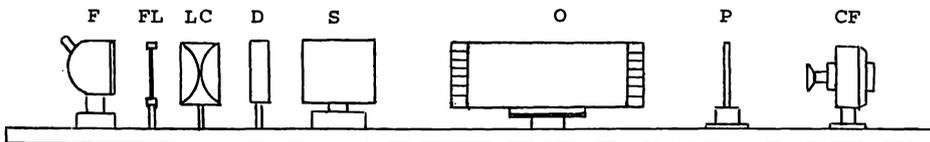


Fig.19 Esquema del aparato empleado, montado sobre un riel óptico.

- | | | | |
|----|----------------------|---|---|
| F | Fuente luminosa | S | Dispositivo para la colocación de la gota sobre el sólido |
| FL | Filtro de luz | O | Sistema óptico de proyección |
| LC | Lentes condensadores | P | Pantalla proyectora translúcida provista de goniómetro |
| CF | Cámara fotográfica | | |

sobre el sólido, proyectando su silueta através del sistema óptico de proyección y finalmente esta silueta se proyecta en una pantalla translúcida (P) donde se obtiene la fotografía de la gota utilizando una cámara fotográfica (CF).

La calibración se efectúa mediante la determinación de la relación de las dimensiones de un objeto conocido y las dimensiones de su proyección en la pantalla.^[4]

4.0 RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN EL MOJADO

Por lo general las soluciones de urea-formaldehido pueden admitir hasta un 90% de agua a la temperatura ambiente antes de que se presente el fenómeno de gelación. Al incrementar el contenido de agua a la formulación, se disminuye gradualmente su viscosidad, la concentración de sólidos y se promueve la rapidez de mojado.

Esto es de gran importancia ya que la viscosidad determina en buena parte la adhesión entre la resina y fibras de he-nequén. La razón de esto es que el ángulo de contacto en equilibrio depende de la viscosidad de manera directa, es decir, el ángulo de contacto en equilibrio se alcanza en un tiempo menor, mientras menor sea la viscosidad de la resina.

Además en el caso de una superficie real, es decir una superficie rugosa y porosa, la viscosidad puede ser un factor determinante para lograr una buena adhesión. Esto es, se requiere que la resina llene los poros o cavidades de la super-

ficie sólida (adherente) tal y como se muestra en la Figura 20 , lo cual se puede lograr si la viscosidad de la resina es pequeña, Figura 21 .

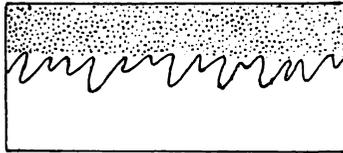


Fig. 20 La viscosidad de la resina es grande y por lo tanto no llena los poros del sólido.

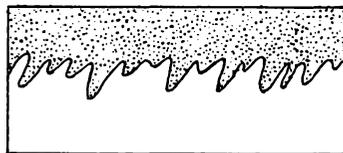


Fig. 21 Al abatir la viscosidad de la resina, ésta puede llenar los poros del material.

En el caso del henequén en el cual su superficie es su-

mamente rugosa, resulta importante el abatir la viscosidad de la resina a fin de promover la formación de una interfase continua, con lo cual se incrementa la adhesión y como consecuencia las propiedades mecánicas del tablero. }

El decremento de la viscosidad de la resina al aumentar el contenido de agua en su formulación se muestra en la Figura 22 en la que se muestra en forma gráfica la viscosidad contra el contenido de agua de la resina, teniendo un comportamiento logarítmico tendiendo la viscosidad a hacerse asintótica cuando se llega a un contenido de aproximadamente 40%. Este resultado (Figura 22) se obtuvo mediante el método del viscosímetro de Ostwald.

Resultados similares se obtienen por el método de Brookfield a diferentes revoluciones por minuto (30 y 60 r.p.m.) Esto resultados se representan en las Figuras 23 y 24 en las que se ha realizado una gráfica de viscosidad en c.p.s. contra el contenido de agua en la resina; en ambas gráficas las curvas tienden a hacerse asintóticas cuando el contenido de agua es de 40%.

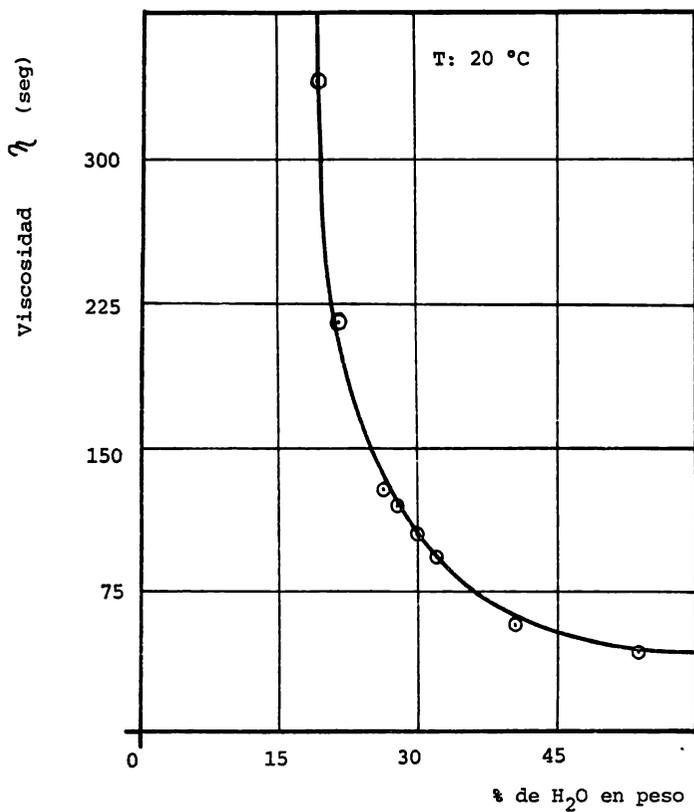


Fig. 22 Determinación de la viscosidad por el método de Ostwald. Efecto en la viscosidad de la resina por la adición de por ciento en peso de agua a la resina urea-formaldehído.

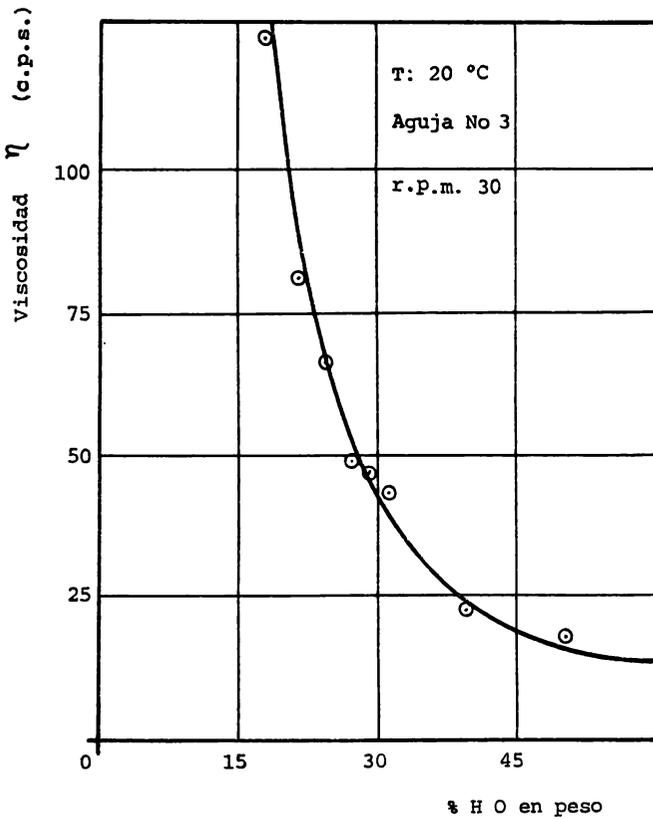


Fig. 23 Método de Brookfield. Abatimiento de la viscosidad por la adición de los porcentos de agua.

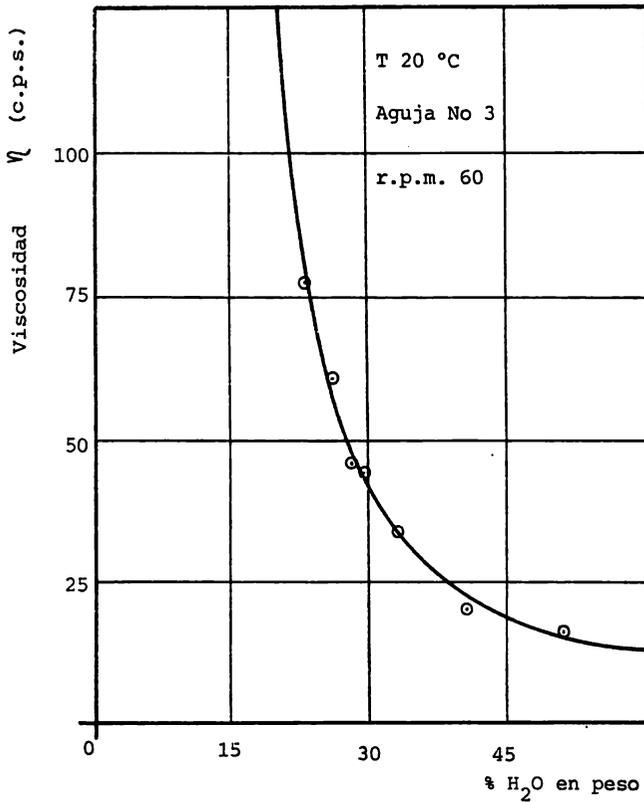


Fig. 24 Método Brookfield Abatimiento de la viscosidad por la adición de los porcentajes de agua en la resina.

El abatimiento de la viscosidad, implica teóricamente mayor mojado, lo cual debe de percutir en las propiedades mecánicas del tablero. Esto se comprueba experimentalmente al ensayar mecánicamente los tableros preparados con soluciones de urea-formaldehído a diferentes cantidades de agua, tal y como se muestran en la figura 25.

En ésta figura, en la que se muestra la gráfica de resistencia mecánica a la flexión contra el contenido de agua y la resina expresado en porciento en peso de agua, se observa un incremento gradual en la resistencia mecánica a la flexión a la medida que se incrementa el porcentaje de agua, tendiendo a alcanzar un valor determinado (35 Kg/cm^2) para las condiciones de moldeo empleadas. Este valor corresponde aproximadamente a un contenido de agua del 40 % lo cual es concordante con los resultados obtenidos en la determinación de la viscosidad de la resina.

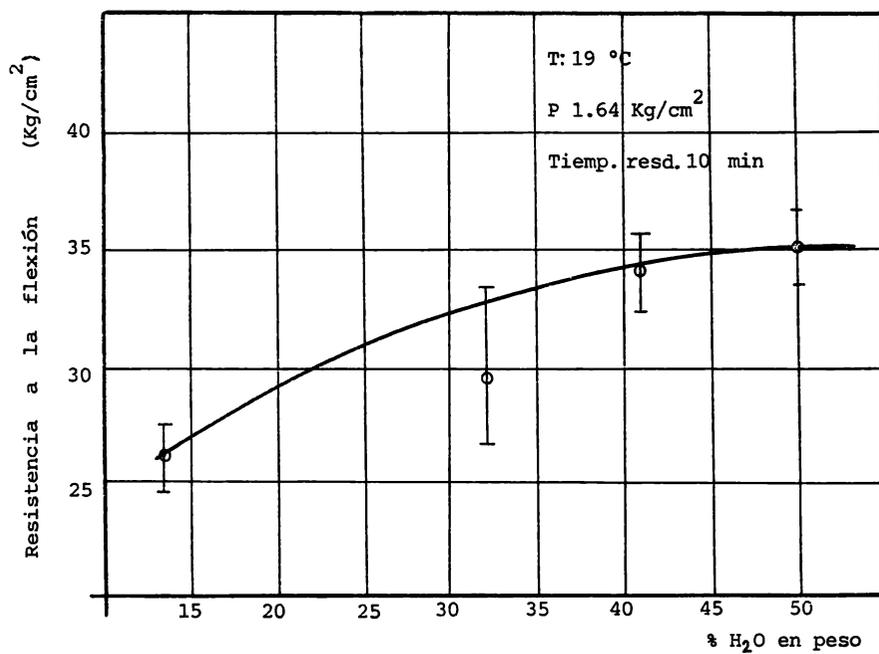
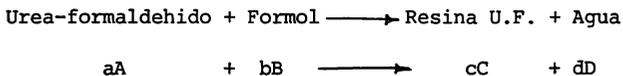


Fig. 25 Gráfica de la resistencia a la flexión contra el porcentaje en peso de agua contenido en la solución de urea-formaldehído.

Este resultado es importante en el sentido de que un exceso de agua superior al 40% , que en principio promueva el abatimiento de la viscosidad y por lo tanto el incremento de la adhesión y propiedades mecánicas, correspondería a un retardamiento del proceso de polimerización de la resina que afecta las propiedades mecánicas de la misma y con ésto las propiedades mecánicas del tablero. Esto es debido a que el agua es uno de los subproductos de la reacción de polimerización y por lo tanto de acuerdo a la ley de masas, la reacción que se esquematiza en la siguiente expresión tendería a desplazarse hacia el lado derecho de la reacción, esto es, promover la formación de reactivos.



$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

En donde K_p es la constante de equilibrio y $[A]^a$, $[B]^b$, $[C]^c$ y $[D]^d$ son las concentraciones de los reactivos y de los productos respectivamente.

4.2 EFECTO DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE LA RESINA UREA-FORMALDEHIDO

El efecto de agentes tensoactivos (agentes surfactantes) en la tensión superficial de la resina por medio del método de Noüy.

Primeramente se determinó el efecto del agente tensoactivo en la tensión superficial de ésta en el agua, a fin de establecer la cantidad de producto necesario para abatir al mínimo la tensión superficial. Esta cantidad de agente tensoactivo será teóricamente la necesaria para la formación de una monocapa en la superficie del líquido, es decir la cantidad conocida como la concentración micelar crítica (C.M.C) que será aplicada a las formulaciones de U.F.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 26, 27, 28, 29 y 30, en las que se muestra en forma gráfica la tensión superficial del agua (dinas/cm) contra el porcentaje de agente tensoactivo; los resultados también son mostrados en la siguiente tabla: (II)

TABLA II

Datos obtenidos en la determinación de tensión superficial del agua conteniendo diferentes agentes tensoactivos a diferentes concentraciones en peso.

La Tensión Superficial		γ (dinas/cm) @ 19 °C						
Concentración % en peso Agente Tensoactivo	0.01	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0
"K"	29.00	29.00	29.00	29.00	29.17	27.90	27.40	28.39
"L"	27.50	26.92	26.92	26.92	26.53	26.53	26.53	26.40
"M"	26.42	29.62	29.62	29.63	30.28	30.28	30.28	30.10
"N"	34.73	24.90	24.60	25.78	28.12	28.12	28.12	27.80
"O"	56.13	56.39	51.92	58.53	64.10	65.62	62.28	59.10

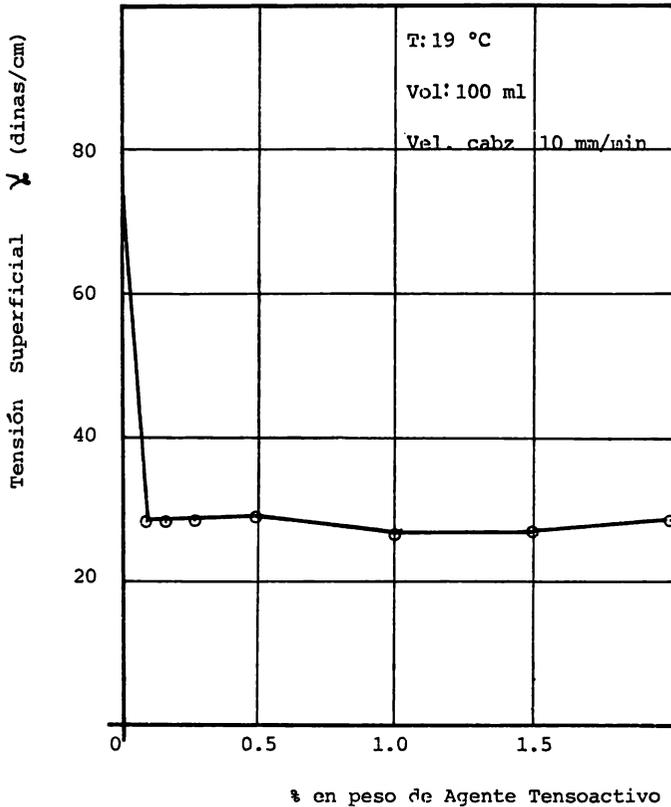
**FACULTAD DE
QUIMICA**

Fig. 26 Gráfica de tensión superficial contra el contenido de agente tensoactivo "K" en por ciento en peso.

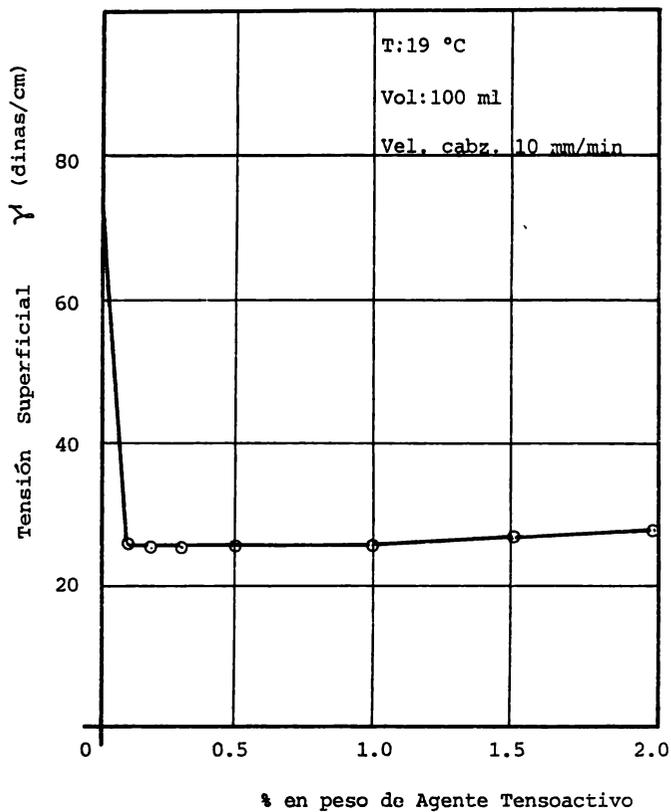


Fig. 27 Gráfica de tensión superficial contra el contenido de agente tensoactivo "L" en por ciento en peso.

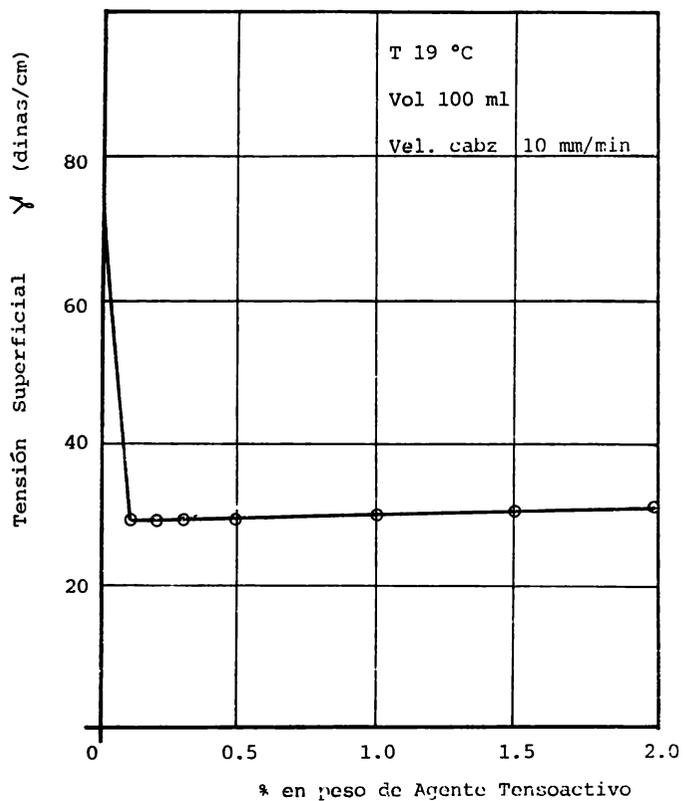


Fig. 28 Gráfica de tensión superficial contra el contenido de agente tensoactivo "M" en porcentaje en peso.

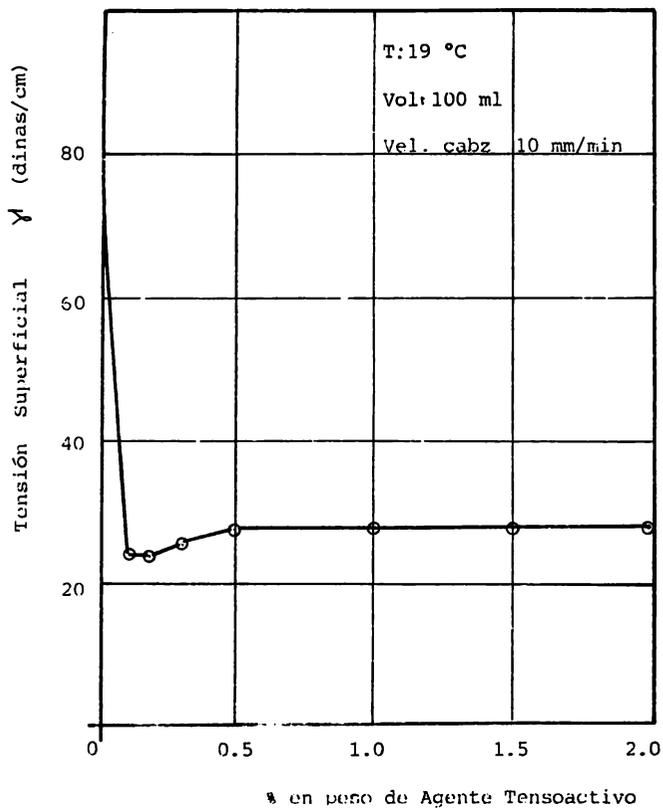


Fig. 29 Gráfica de tensión superficial contra el contenido de agente tensoactivo "N" en porcentaje en peso.

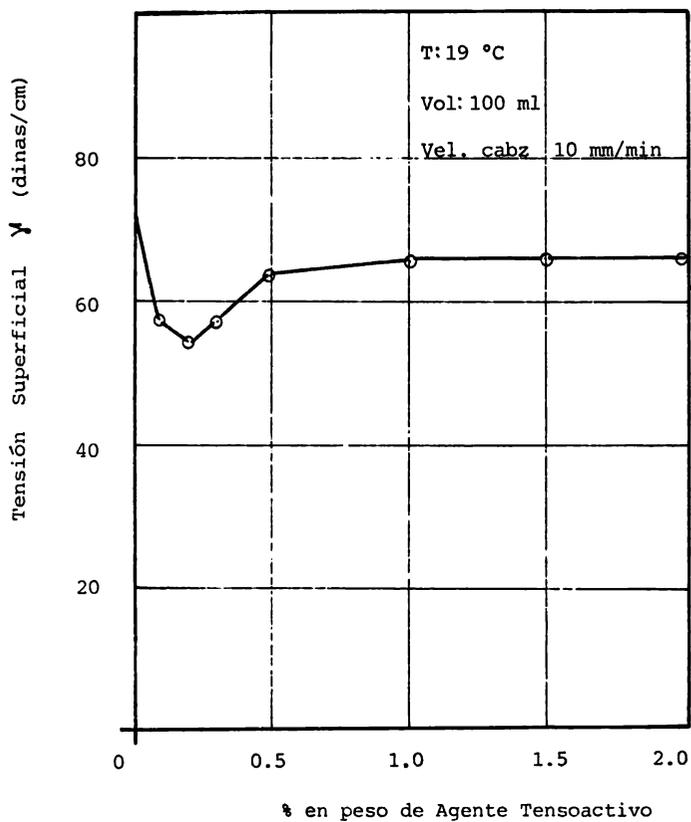


Fig. 30 Gráfica de tensión superficial contra el contenido de agente "Q" en por ciento en peso.

Como se observa en estas figuras, el abatimiento máximo logrado es con un porcentaje de 0.1% con los agentes tensoactivos "K", "L", "M" y "N".

Además el agente tensoactivo "N" disminuye más la tensión superficial del agua hasta un valor de 27 dinas/cm siendo el mejor de ellos. En tanto que con el agente "Q" (glicerina) el abatimiento máximo logrado fue solamente de 21 dinas/cm, es decir la tensión superficial del agua tratada es reducida a un valor de 51 dinas/cm.

Por lo tanto se puede establecer un orden de efectividad en el abatimiento de la tensión superficial de estos agentes:

$$N > L > M > K > Q$$

En donde: N es un agente aniónico

L es un agente no iónico

M es un agente no iónico

K es un agente no iónico

Q es glicol

En la tabla III, que a continuación se muestra, observamos la efectividad lograda con cada agente tensoactivo.

TABLA III

Efectividad de agentes tensoactivos en agua.

Líquido	γ dinas/cm	(ξ) Efectividad de abatimiento en % con respecto al γ H ₂ O (1)
agua	72.75	—
agua + "Q" (0.2%)	51.00	30
agua + "K" (0.1%)	29.00	60
agua + "M" (0.01%)	26.00	64
agua + "L" (0.2%)	25.00	66
agua + "N" (0.1%)	24	67

(1) Porcentaje calculado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\xi \%_{ef} = \frac{\gamma_{H_2O} - \gamma_{H_2O} + A.T.}{\gamma_{H_2O}} \times 100$$

4.2.1 EFECTO DEL AGENTE TENSOACTIVO EN LA TENSION SUPERFICIAL DE LA RESINA UREA-FORMALDEHIDO.

El efecto del agente tensoactivo en la tensión superficial de la resina urea-formaldehido al agregar los diferentes agentes tensoactivos, es en términos generales similar al experimentado en el agua, a excepción del efecto que presenta el agente tensoactivo "N" y el agente "Q" (glicerol).

El primero de éstos, como se observa en la Figura 31 incrementa la tensión superficial de la resina, esto puede ser causado por su caracter aniónico de tal manera que al formar la monocapa, la cadena más larga (hidrófoba) queda orientada hacia la fase gaseosa provocando tal vez un entrelazamiento entre ellas mismas que cause mayor resistencia a la fractura de la superficie del líquido como se observa en los resultados de esta figura.

Efecto similar presenta "Q" pero mucho más intenso que "N" ya que el primero está constituido por grupos hidroxilo que causan una alta tensión superficial.

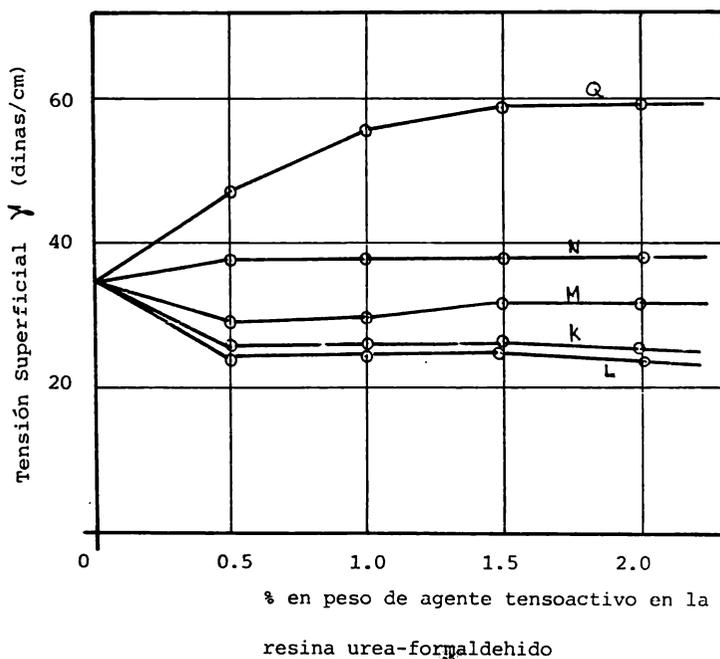


Fig. 31 Gráfica de tensión superficial de la resina urea-formaldehido contra contenido de agentes tensoactivos en por ciento en peso.

El efecto del incremento en la tensión superficial de la resina por el agente "Q", es explicable en el sentido de que la tensión superficial de la resina es 34.5 dinas/cm, mientras que el de la glicerina es de 60 dinas/cm, por lo cual y de acuerdo a las reglas de las mezclas, la tensión superficial de la solución resina (U.F.) - glicerina debe estar en un valor intermedio entre 34.5 y 60 dinas/cm.

Por lo que respecta a los agentes tensoactivos "M", "K" y "L", en la resina, se observa un abatimiento de la tensión superficial que tiende a hacerse asintótica a porcentajes aproximados de 0.5% de agente tensoactivo en la formulación tal y como se observa en la Figura

Estos agentes tensoactivos en contraste al agente tensoactivo "N" son del tipo no iónico.

En la tabla IV se dan los valores numéricos correspondientes a los puntos de máximo abatimiento de la tensión superficial de la resina.)

TABLA IV

Abatimiento de tensión superficial en la resina urea-formaldehido al adicionar los diferentes agentes tensoactivos.

Solución	% en peso de A. T.	γ U.F.-A.T.	% de abatimiento (1)
R. U.F.	---	34.5	----
R. U.F.-A.T. "L"	0.5	26.70	23 %
R. U.F.-A.T. "K"	0.5	27.30	21 %
R. U.F.-A.T. "M"	0.5	28.63	17 %
R. U.F.-A.T. "N"	0.5	38.40	-11 % *
R. U.F.-A.T. "Q"	0.5	65.20	-63 % *

(1) Calculado de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \xi = \frac{\gamma R. U.F. - \gamma U.F.-A.T.}{\gamma R. U.F.} \times 100\% \quad \dots (.$$

* El signo negativo que aparece en los valores de los agentes "N" y "Q" representa un incremento en la tensión superficial de la resina.

4.3 EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIE POR LOS AGENTES TENSOACTIVOS EN LA RESINA, DETERMINADAS POR EL METODO DE "GOTA SENTADA".

Debido a que el método de Noüy para determinar la tensión superficial se considera dinámico, se ensayó el método de "Gota Sentada" a fin de obtener una mayor información sobre el efecto de los agentes tensoactivos en la tensión superficial de la resina. En este método se mide el ángulo de contacto que forma la resina al ser depositada sobre una placa plana de teflón, y se considera como una medida indirecta de la tensión superficial de la resina.

Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 32 en la que se hizo una gráfica del ángulo de contacto de avances de la resina sobre dicha placa, contra el contenido de agente tensoactivo en la resina.

Como se puede observar en esta figura a excepción de la curva de la glicerina (agente "Q") las curvas restantes tienen una pendiente negativa, esto es, disminuye el ángulo de contacto con el incremento del agente tensoactivo en la for-

mulación , observándose una ligera tendencia a ser asintótica en un 2% de agente tensoactivo.

Por lo que respecta a la curva de la resina y agente "Q", el ángulo de contacto se inicia a ser asintótico en 1.5% de este último, lo mismo sucede en las otras curvas de los agentes tensoactivos, en el que al llegar a 1.5 % de agente tensoactivo su tendencia es asintótica.

Estos resultados son concordantes cualitativamente con los obtenidos por medio del método de Noüy, como se puede observar en la tabla V.

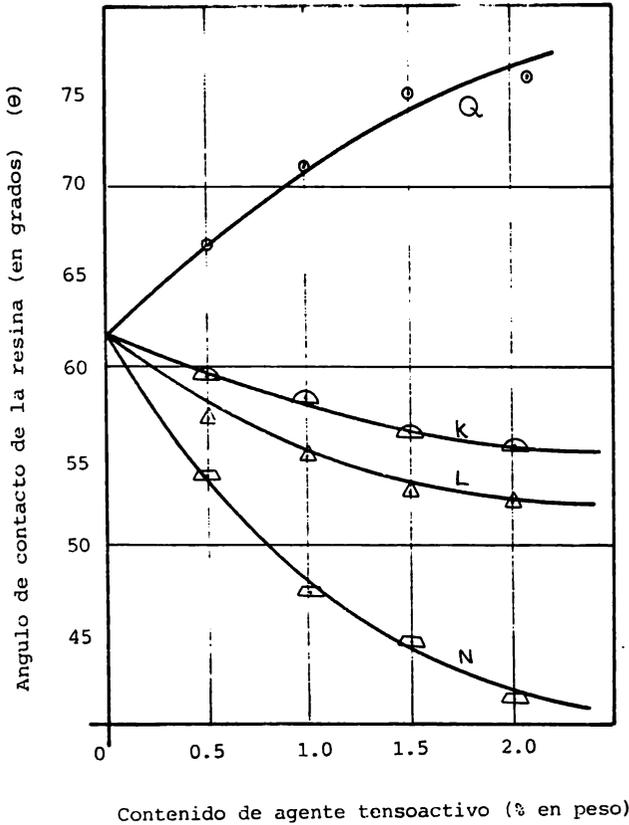


Fig.32 Gráfica de la variación del ángulo de contacto contra el contenido de agentes tensoactivos en porción en peso.

TABLA V

Valores de tensión superficial obtenidos mediante el método de Noüy y el método de Gota Sentada "Sesil Drop"

Solución	% A.T.	γ (1)	% δ (2)	θ (3)	% ξ θ (4)
Resina	---	34.5	--	62.5	--
R + A.T. "L"	1.5	26.70	23	44.5	29
R + A.T. "K"	1.5	27.30	21	54.6	12
R + A.T. "M"	1.5	32.80	7	57.5	8
R + A.T. "Q"	1.5	60.12	- 74 *	77.0	- 46 *

(1) tensión superficial calculada por el método de Noüy

(2) porcentaje de abatimiento por el método de Noüy

(3) ángulo de contacto entre resina y superficie plana mediante el método de Gota Sentada.

(4) porcentaje de abatimiento mediante el método del ángulo de contacto. (Gota Sentada).

(2) y (4) determinadas por:

$$\xi(\theta) = \frac{\delta(\theta) \text{ R. U.F.} - \delta(\theta) \text{ R. U.F.-A.T.}}{\delta(\theta) \text{ R. U.F.}} \times 100 \%$$

* El signo negativo indica un incremento en la tensión superficial y el ángulo de contacto respectivamente.

A continuación se muestran algunas de las fotografías tomadas en las determinaciones del ángulo de contacto (θ) por el método anteriormente citado.

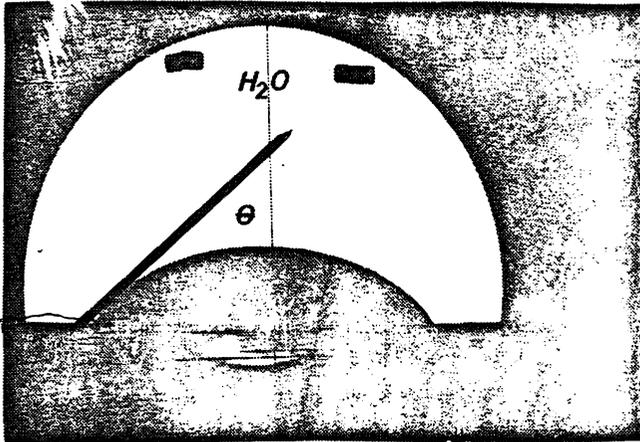


Fig. 33 Fotografía de una gota de agua depositada sobre una cubierta de teflón para determinar el ángulo de contacto entre líquido - sólido.

En las figuras 34, 35 y 36 se muestran fotografías obtenidas en las determinaciones del ángulo de contacto mediante el método de la Gota Sentada.

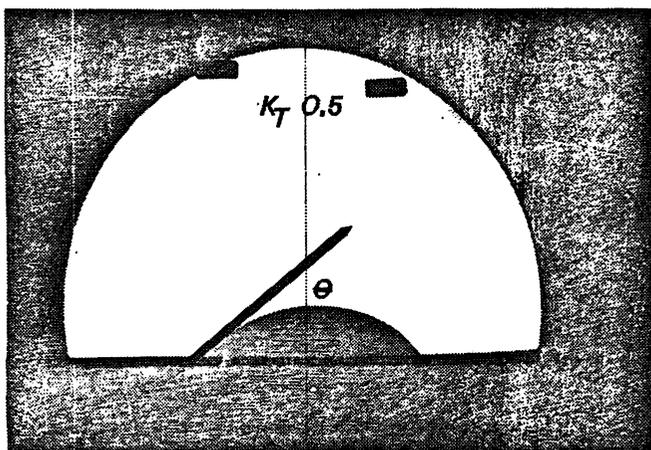


Fig. 34 Fotografía obtenida para la determinación del ángulo de contacto (θ) de la resina (U.F.-A.T.) sobre superficie sólida cubierta por una capa de teflón, a una concentración de 0.5% de agente tensoactivo "K".

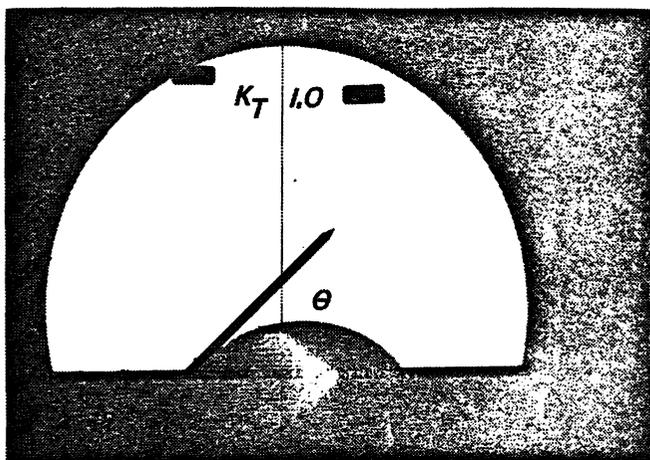


Fig. 35 Fotografía obtenida para determinar el ángulo de contacto (θ) entre la resina (U.F.-A.T.) y la superficie sólida cubierta de teflón, a una concentración de 1% de agente tensoactivo "K".

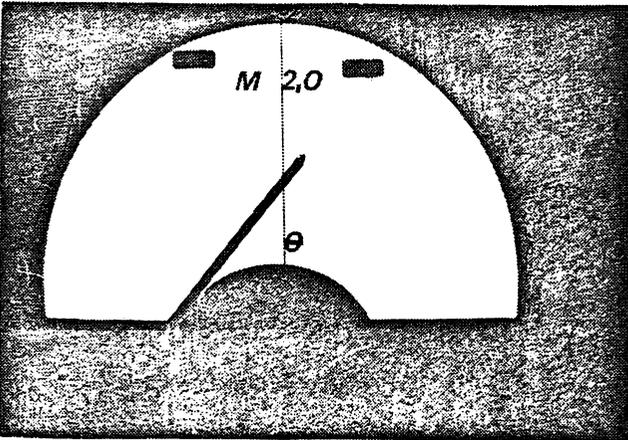
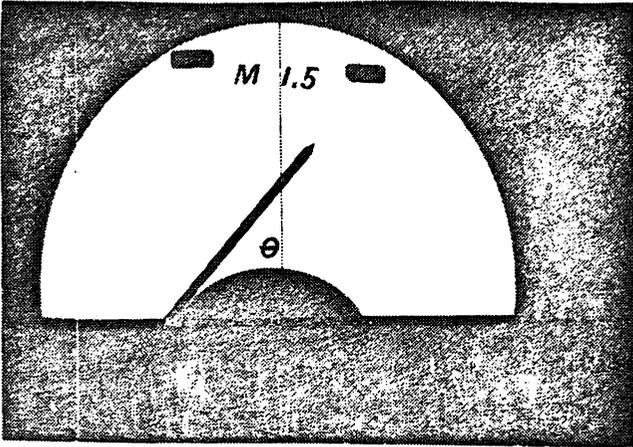


Fig. 36 Fotografías obtenidas durante los procesos de medición de ángulo de contacto de la resina modificada con diversos agente tensoactivos, sobre una placa plana de teflón.

4.4 EFFECTO DE AGENTES TENSOACTIVOS EN LAS PROPIEDADES MECANICAS
DE LOS TABLEROS.

Los tableros aglomerados a base de henequén, fueron preparados para fines de este trabajo con resina urea-formaldehído "pura" y modificada con los diferentes agentes tensoactivos "K", "L", "M" y el agente "Q" (glicerina), en porcentajes - que variaron de 0 % a 2% en peso.

Estos tableros fueron ensayados mecánicamente para determinar la resistencia a la flexión como una medida indirecta de la adhesión lograda entre las fibras y la resina^[13]

Los resultados obtenidos que se representan en la Figura 37, muestra que existe un fuerte efecto de los agentes tensoactivos en la propiedad mecánica a la flexión del tablero. En todas las curvas (resina con diferentes agentes tensoactivos), existe un incremento gradual de esta resistencia con el incremento de agente tensoactivo en la formulación de la resina, hasta alcanzar un valor máximo y posteriormente empieza a caer.

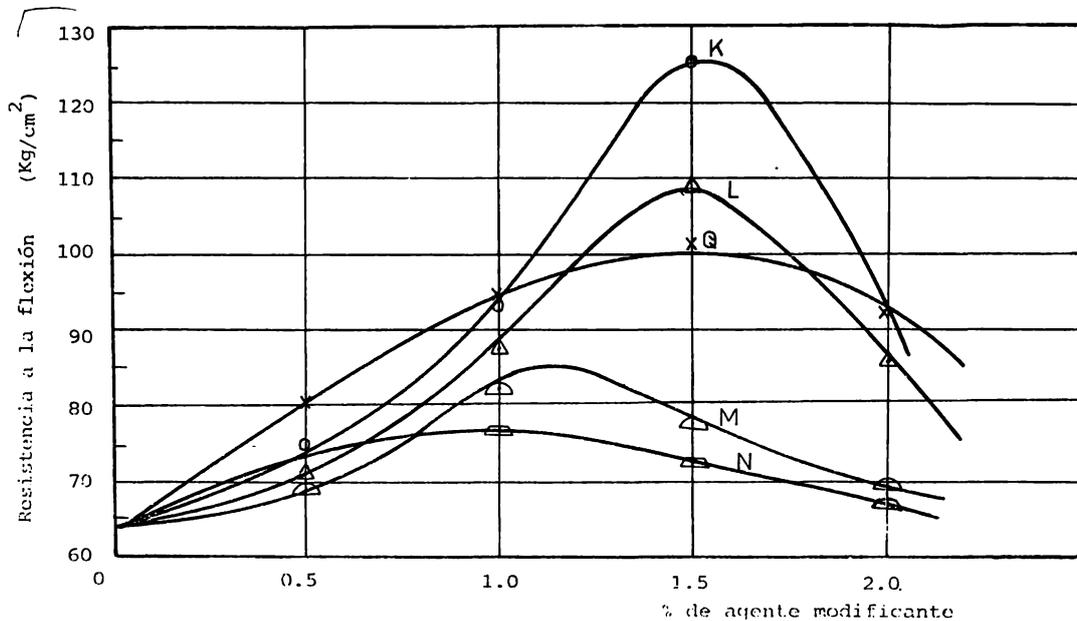


Fig. 37 Gráfica de la variación de la propiedad mecánica (resistencia a la flexión) para los diferentes agentes tensioactivos.

Los resultados logrados con los agentes tensoactivos "K", "L" y "Q" son concordantes en principio con las predicciones planteadas en el sentido de que a menor tensión superficial mayor adhesión e implica mayor resistencia mecánica. Sin embargo cuando se incrementa el porcentaje de estos agentes, en la formulación (ver Figura 38), existe un abatimiento de las propiedades en lugar de alcanzar un valor asintótico como se podría esperar.)

En esta Figura se señala el comportamiento experimental obtenido (línea continua) y el comportamiento esperado (línea punteada).

Por lo que respecta al efecto observado del agente "Q" en las propiedades mecánicas del tablero, ésta va en contra al cumplimiento de la hipótesis en que la resistencia mecánica se incrementará al disminuir la tensión superficial y ángulo de contacto,) tal y como se observa en la Figura 39 .

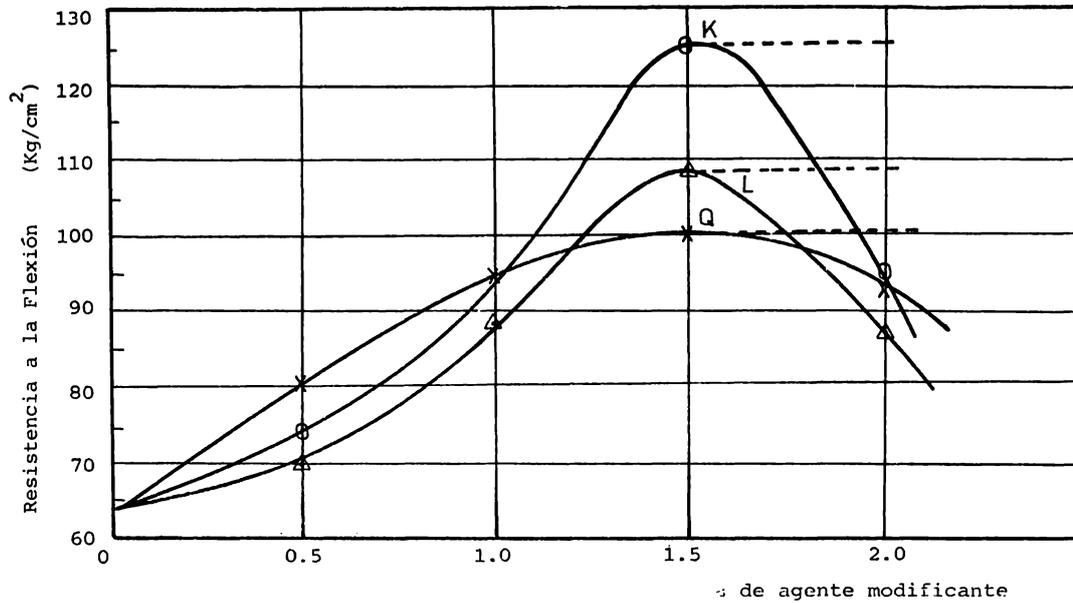


Fig. 38 Gráfica en la que se ilustra el comportamiento esperado de la propiedad mecánica (resistencia a la flexión) para los agentes "K", "L" y "Q".

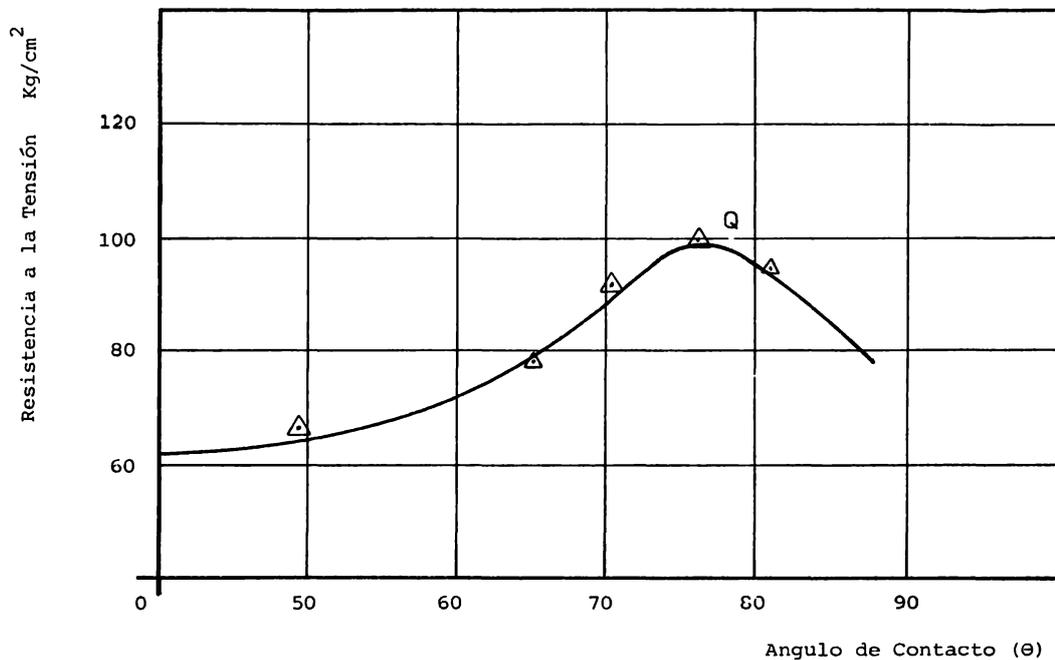


Fig. 39 Gráfica de la resistencia a la flexión del agente tensoactivo "Q" (glicol), mediante el método de la Gota Sesil.

Este comportamiento puede explicarse en el sentido de que este agente intervenga químicamente en la reacción de condensación debido a la presencia de los grupos^o hidroxilo, que pueden reaccionar con los grupos amino terminales de la resina urea-formaldehído.

Finalmente el hecho de observar un máximo en todas las curvas se podrá explicar en base a que de alguna manera empieza a tener una interacción química entre el agente tensoactivo y la resina como en el caso del agente "Q".

En este último caso, quizá un exceso de grupos OH funcionarían a manera de "plastificante" en la resina, es decir, que no se logre un total entre cruzamiento de la resina, con lo cual disminuye su resistencia mecánica y consecuentemente la del tablero.

Actualmente se realizan estudios [*] de análisis por medio de infra-rojo (I-R), de la resina modificada con diferentes glicoles a fin de determinar si existe un cambio en su estructura o de composición de ésta al compararla con el espectro de la resina testigo.

* Información personal proporcionada por el M.C. A. Padilla.

De igual forma se puede explicar que un exceso de agente tensoactivo cause efecto en la estructura de la resina y con esto la modificación de sus propiedades, ya que el agente tensoactivo "K" por su poder humectante y composición a base de copolímeros de silicón-glicol promoviera la adhesión entre las fibras y la resina, incrementando la resistencia mecánica. Es por esto que se presenta una interacción química entre la reacción del agente en la resina durante el tiempo de curado del tablero.

Comportamiento similar puede considerarse con los agentes tensoactivos "L" y "M" (de tipo iónico) ya que la composición de estos es a base de enlaces éteres de moléculas de óxidos de etileno que pueden modificar la estructura de la resina incrementando la humectación y adhesión en el tablero así como sus propiedades mecánicas.

5.0 CONCLUSIONES

El empleo de la resina urea-formaldehído en trabajos anteriores, ha permitido comprobar su utilidad y aplicación en la elaboración de tableros aglomerados a base de fibras cortas de henequén y la resina urea-formaldehído^[1], por lo que las aportaciones de dichos trabajos sirvieron de base para el desarrollo del presente, y cuyos resultados se pueden resumir en los siguientes puntos:

1.- El abatimiento de la viscosidad de la resina al adicionar el agua, ayuda a promover el flujo de ésta y aumentar la adhesión entre las fibras y la resina urea-formaldehído mediante el llenado de los poros del henequén, dando mayor resistencia y compactación al tablero aglomerado. La ~~cantidad de agua~~ necesaria para lograr esto fue del 42% en peso de la formulación.

2.- El empleo de agentes tensoactivos permite abatir la tensión superficial de la resina urea-formaldehído en un 25% con los agentes tensoactivos "K", copolímero de silicón glicol (no iónico), "L" y "M" derivados polioxietilenados (no iónicos).

- 3.- En tanto que los agentes "Q" (glicerol) y "N" incrementan la tensión superficial de la resina urea-formaldehido en 63% y 11% respectivamente.
- 4.- Sin embargo, las propiedades mecánicas del tablero al emplear tanto los agentes "K", "L" y "Q", se incrementaron en 65 % a la resistencia a la flexión, la cual nos indica que no solo existe un efecto de abatimiento de tensión superficial por parte de los agentes tensoactivos, sino que existe una interacción química.
- 5.- Resulta interesante observar que las propiedades mecánicas del tablero se logra alrededor de 1.5 % para todos los agentes tensoactivos, lo cual fortalece aún más la idea de que exista interacción química entre el agente tensoactivo y la resina urea-formaldehido.
- 6.- Como se puede observar la cantidad de agente tensoactivo empleada es ínfima comparada con el peso de la formulación por lo que es muy prometedor el uso de agentes tensoactivos en la elaboración de este tipo de tableros.

Cabe hacer notar que los resultados obtenidos están de acuerdo con los

objetivos propuestos para este trabajo, lo que implica que las técnicas y los métodos empleados son adecuados.

Aun cuando el fenómeno de interacciones de agentes tensoactivos con la resina no está esclarecido, los logros obtenidos resultan sumamente interesantes desde el punto de vista tecnológico, ya que se demuestra que éste puede incrementar fuertemente las propiedades mecánicas del tablero sin aumentar sensiblemente sus costos. ↵

6.0 BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. Sánchez Solís. Desarrollo de Tableros Aglomerados a Base de Fibras de Henequén. Tesis (Lic) Facultad de Química. U.N.A.M. (1981).
- 2.- A. W. Zisman. Ind. Chem. Prod. Res. Develop, 8, 97 (1969).
- 3.- R. Vera, E. Baer y T. Fort, J. Adhesion 6, 357 (1974).
- 4.- R. Vera y A. Padilla. Interacción entre Polietileno-Fibra de Vidrio, Efecto de las Condiciones de Moldeo. Memorias 5^º Congreso ANIAC Morelia, Mich. (1979).
- 5.- A. Padilla, D. Alarcón y R. Vera. Efecto de los Parámetros: Temperatura y Tiempo de Contacto Interfacial entre el Polietileno y la Fibra de Vidrio. 21^º Congreso Mexicano de Física en Puebla, Puebla. (1978).
- 6.- M. T. Toral Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos. Ediciones Urno, 1^ª Edición, 18 - 70 (1973).

- 7.- A. W. Adamson. Physical Chemistry of Surfaces. 2nd. ed. Interscience Publisher, New York. (1962).
- 8.- A. Padilla R. Estudio Físicoquímico de Interfases. Optimización de las propiedades del Polietileno Reforzado con Fibra de Vidrio. Tesis (Maestría). Facultad de Ciencias, U.N.A.M. (1979).
- 9.- W. D. Harkins. "The Physical Chemistry of Surface Films" Reinhold, New York (1952).
- 10.- F. Garfias, Tensoactivos y su Aplicación en la Industria. Sociedad Química de México A.C. Mayo (1978).
- 11.- R. Houwink & G. Salomon. Enciclopedia de la Química Ind. en "Adhesivos Orgánicos y Sintéticos" 3, 20 - 72 (1973); 4, 220 - 245 (1973).
- 12.- W. A. Zisman, Ind. Chem. 10, 19 (1963).
- 13.- Norma D 1037-72a. Evaluating the Properties of Wood Base Fiber and Particle Panel Materials. Annual Book of ASTM, 1972 (Patre 22).

- 14.- W. D. Harkings and H.F. Jordan. J. Am. Chem. Soc. 52, 1951 (1930).
- 15.- F. Garfias. I., T. Toral. Métodos de Determinación de Tensiones Superficial e Interfacial y su Clasificación por Simetría de Intercara. Soc. Química de México, Jul, (1978).
- 16.- P. Ekwall Kjell Groth, V. Runnstrom-Reio. Proceedings of the Second Scandinavian Symposium on Surface Activity, Stockholm, Nov. 18-19, 1964. Academic Press, (1965).

APENDICE "A"

CLASIFICACION Y DESCRIPCION DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS

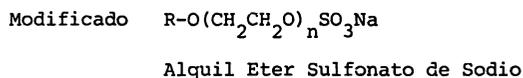
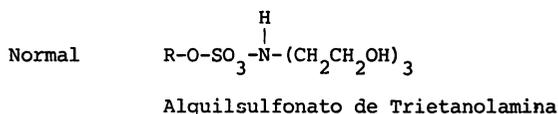
La división de los agentes tensoactivos según su composición está basada precisamente en este comportamiento. Así, si al ionizarse, el ión que contiene el grupo hidrófobo resulta cargado negativamente, constituyendo por lo tanto a el anión, éste se clasifica dentro del grupo de agentes tensoactivos aniónicos. En el presente caso, el catión será ión metálico como Na^+ o K^+ ; si por el contrario, el fragmento hidrófobo resulta cargado positivamente, el producto se clasifica dentro del grupo de los agentes tensoactivos catiónicos; en tal caso el anión correspondiente será por lo general un ión Br^- o Cl^- ; los productos que no se ionizan en solución son el grupo de los agentes tensoactivos no iónicos.

Existe además un último grupo de agentes tensoactivos, que se denominan grupo Anfotérico, y es aquel en el que sus integrantes están formados por productos con estructuras híbrido-iónicas y su comportamiento es diferente según el medio de disolución sea ácido o alcalino. En base a esto se tiene la siguiente división y/o clasificación:

Agentes Tensoactivos Aniónicos (A.T.A.)

Estos se dividen según su construcción en: alifáticos y aromáticos. Entre los primeros, los de mayor importancia tanto técnica como por su campo de aplicación, costo y disponibilidad son:

- A) Alquilsulfonatos primarios, que pueden ser normales y modificados como por ejemplo:

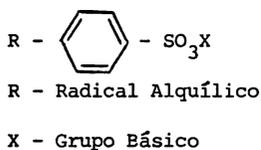


La principal y más importante diferencia entre los alquilsulfonatos normales y los modificados es la excelente estabilidad de estos últimos frente a los iones que provocan la dureza del agua (calcio y magnesio), su excelente poder dispersante y mejor tolerancia cutánea. Los alquilsulfonatos representan el grupo más importante de los agentes tensoacti-

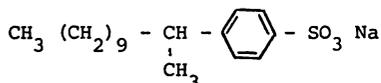
vos aniónicos, ya que presentan un alto porcentaje del mercado total de productos aniónicos, además las características de detergencia, poder espumante, poder humectante y dispersante resultan ser muy buenas.

B) Agentes tensoactivos aniónicos aromáticos:

Dentro de este grupo tenemos en primer lugar los alquil-aril sulfonatos, que fueron los primeros agentes tensoactivos sintéticos, y que actualmente son de mayor consumo, ejemplo:



En nuestro país, el producto representativo de este grupo de agentes tensoactivos es el Dodecil Bencen Sulfonato de Sodio.



Agentes Tensoactivos No Iónicos (A.T.N.I.)

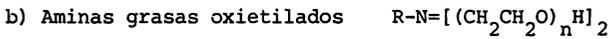
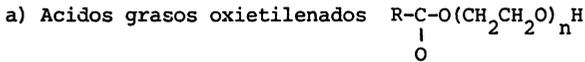
Estos agentes tensoactivos no iónicos, se refieren principal-

mente a los derivados polioxietilenados y polioxipropilenados, también se incluye en este grupo los derivados de anhídridos del sorbitán y alcolamidas grasas. La ventaja de estos agentes tensoactivos es que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo, al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatibles con otros agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados positiva y negativamente.

Este tipo de agentes tensoactivos se clasifican en base a su constitución química en Esteres y Eteres. En contraposición con los agentes tensoactivos aniónicos y catiónicos, la parte hidrófila de los agentes tensoactivos no iónicos, tienen tres características que los hacen diferentes y que son: A) llevan poca o ninguna carga eléctrica; B) la posición hidrófila es más grande que en los agentes tensoactivos aniónicos; C) se comportan como agentes tensoactivos aniónicos o catiónicos dependiendo del medio en que se encuentren.

Dependiendo de los grupos que contenga la molécula del agente tensoactivo no iónico, estos se clasifican o dividen en: alifáticos y aromáticos.

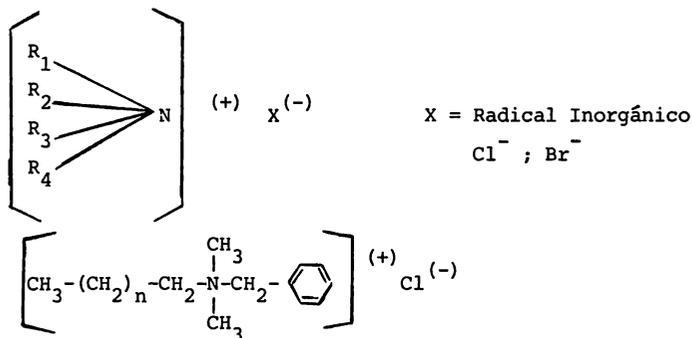
A continuación se enlistan algunos grupos importantes de estos agentes tensoactivos, así:



Agentes Tensoactivos Catiónicos (A.T.C.)

Estos surfactantes se refieren a compuestos que contienen por lo menos una cadena hidrofóbica larga, usualmente derivada de un ácido graso o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente.

La mayoría de los agentes catiónicos están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternarios o sales de alquilaminas. La cadena larga la constituye el grupo hidrofóbico en tanto que el hidrófilo, pequeña y altamente ionizado, lo constituye, el Nitrógeno tetravalente en forma de sales de amonio cuaternario. Su fórmula general es:

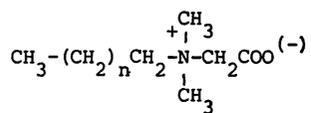


Cloruro de Alquildimetilbencil Amonio

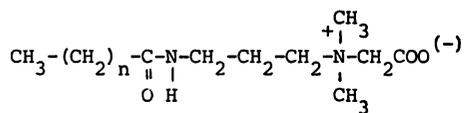
Agentes Tensoactivos Anfotéricos (A.T.AN.)

El comportamiento iónico que presentan estos agentes tensoactivos depende del pH, de la solución en la cual se encuentren disociados y así vemos como en medio ácido, su comportamiento es similar a los de los agentes tensoactivos catiónicos; y en pH alcalino, se comportan como aniónicos, por presentar en su molécula grupos aniónicos y catiónicos. Por lo tanto, éstos son miscibles con cualquier clase de agente tensoactivo sin importar su carácter iónico.

Como ejemplo se mencionan algunos de estos:



Alquil Dimetil Betainas



Alquil Amida Propil Dimetil Betainas

APENDICE "B"

METODOS DE DETERMINACION DE TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL Y SU CLASIFICACION

De los métodos empleados para la determinación de la tensión superficial en la resina urea-formaldehído, los usados en este trabajo fueron:

- A) Método del anillo de Nuöy
- B) Perfil de gota Sesil

Estos métodos se han descrito previamente en la parte experimental de este trabajo por lo que se hará una breve descripción de los demás métodos que se utilizan para la determinación de tensión superficial.

Los métodos en la determinación de tensiones superficiales e interfaciales se han agrupado de una manera arbitraria. Esto es, se encuentran clasificados dentro de los siguientes grupos:

- A) Ascenso capilar y presión máxima de burbuja

- B) Anillo de Nuõy y placa de Widhelmy.
- C) Perfil de la gota Sesil, de gota pendiente y su variante perfil de burbuja.
- D) Peso o volúmen de gota
- E) Desaparición de burbuja
- F) Chorro ascendente
- G) Ondas estacionarias

También se han clasificado en "estáticos" y "dinámicos"

Las clasificaciones anteriores presentan incertidumbre y una de las causas es el uso impreciso de la palabra "dinámico" para describir por igual las tensiones superficiales en "no equilibrio", y las determinadas en superficies en movimiento.

Por lo tanto consideraremos, por ello, las siguientes definiciones:

Una "interfase" es el límite que separa dos fases. Si una de las fases es un gas, normalmente aire, la interfase se designa también "superficie".

Por su simetría, las interfases pueden clasificarse de la siguiente forma:

- A) Interfase con simetría esférica
- B) Interfase con simetría axial
- C) Interfase con simetrías en dos planos
- D) Interfase con simetrías en un plano
- E) Interfases asimétricas

Interfases en equilibrio y no equilibrio.

Una interfase está en "equilibrio" cuando la cantidad de moléculas presentes en la superficie y su estructura se mantienen invariables con el tiempo, de otro modo, la interfase está en estado de "no equilibrio".

Sistemas en reposo y sistemas en movimiento.

Un sistema aislado, constituido por una interfase y dos fases (Liq/Gas, Liq/Liq) saturadas mutuamente, puede estar en estado de reposo o en estado de movimiento interno. El movimiento puede estar localizado en las dos fases o en la interfase.

El movimiento en las fases podría deberse a corrientes de convección a causa de diferencias de temperatura o de no homogeneidad de las fases o de flujo, el movimiento en la interfase puede deberse a su expansión o a su contracción.

Serán sistemas estacionarios los sistemas sin movimiento, en los cuales la interfase en reposo ha de estar necesariamente en contacto con las fases también en reposo. Si el sistema está en movimiento interno, será no estacionario y entonces la interfase podría estar en reposo y en contacto con fases en movimiento o experimentar desplazamiento en contacto con fases en reposo y con fases móviles.

Diferentes formas de simetría en la interfase.

- A) Simetría esférica. Formas simétricas o casi simétricas respecto a un punto (movimiento).

El punto anterior corresponde a sistemas no estacionarios que no se describen aquí, ya que en la parte experimental de este trabajo se usaron sistemas estacionarios.

- B) ~~Simetría axial~~. Laplace demostró que "la suma de las

recíprocas de los radios de curvatura de dos secciones perpendiculares entre sí es constante", esta constante es igual a la razón entre la diferencia de presiones en el lado cóncavo y en el lado convexo de la superficie, así:

$$(1/R_1 + 1/R_2) = K = \frac{P_1 - P_2}{\gamma} \quad (\text{Ecuación general de Laplace})$$

En donde: P_1 es la presión en el lado cóncavo

P_2 es la presión en el lado convexo

En donde: ($P_1 > P_2$)

La ecuación de Laplace para una superficie curva bajo la acción de la tensión superficial y la gravedad es:

$$\gamma (1/R_1 + 1/R_2) = C + gZ (D_1 - D_2)$$

En donde: γ = tensión superficial

R_1 y R_2 = radios de curvatura de la superficie

C = $P_1 - P_2$; que es la ΔP la diferencia de presión entre el lado cóncavo y el

lado convexo de la superficie del ápice.

g = aceleración de la gravedad

Z = altura vertical de un punto fijo

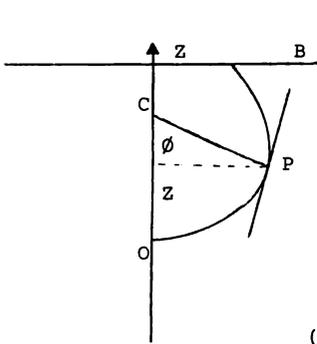
D_1 y D_2 = densidad respectivas de las dos fases
en contacto.

La altura Z será de valor positivo cuando se mida hacia el lado cóncavo de la curvatura y negativo cuando se mida hacia el lado convexo.

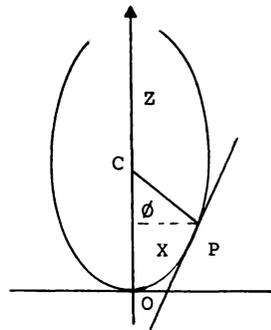
Se pueden obtener formas distintas según la posición relativa de las dos fases. Si la fase más densa está por encima del ápice, la interfase curva adoptará la forma de la gota pendiente, correspondiente, por ejemplo, a la de una gota pendiente de una boquilla en la interfase aire/líquido.

Si la fase más ligera está por encima del ápice, corresponderá a la de una gota descansando sobre una placa, en la interfase aire/líquido.

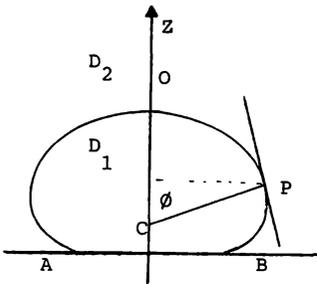
Estas formas diferentes dan origen a las siguientes figuras:



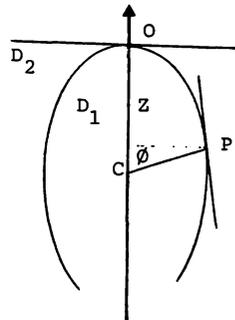
(a)



(b)



(c)



(d)

Figuras en las que se muestran los diferentes casos de Simetría Axial.

En el primer caso (a) se presenta la forma ordinaria del menisco en los métodos de ascensión del capilar y de presión máxima de burbuja, la superficie es convexa hacia abajo y la fase más densa está debajo; en el caso (b) la forma que corresponde a una gota pendiente, la superficie es convexa hacia abajo y la fase más densa está encima; en el caso (c), correspondientes a gotas sésiles o sentadas, la superficie es cóncava hacia abajo y la fase más densa está abajo, por último en el caso (d) que corresponde a una burbuja sentada que al desprenderse ascendería en el líquido, la superficie es cóncava hacia abajo y la fase más densa está encima. Las figuras muestran secciones de la superficie a través del eje de revolución; Z, $\bar{O}\bar{C}$.

De los diferentes casos expuestos anteriormente, a continuación se describen algunos de ellos:

1) Método de ascenso del capilar.

Un líquido asciende por un capilar si moja las paredes del tubo y se forma una superficie cóncava, pues la presión es menor en esta superficie en virtud de la diferencia de presión en las superficies de líquido curvas. (Véase figura)

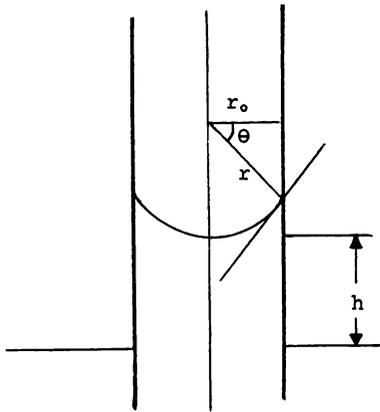


Fig. Angulo de contacto entre el líquido y el tubo (capilar.).

En la figura anterior se observa el ángulo formado entre el líquido al desplazarse sobre la pared interna del tubo capilar, actuando sobre el sistema únicamente la presión atmosférica.

La tensión superficial del líquido se calcula de la siguiente forma:

$$\cos \Theta = \frac{r_0}{r}$$

y $\Delta P = 2 \gamma / r$ (ecuación de superficies curvas)

$$\Delta P = 2 \gamma \frac{\cos \Theta}{r_0}$$

$$\text{y como } P_{\text{hidros}} = \frac{\pi r_0^2 \rho_{\text{hg}}}{\pi r_0^2}$$

$$\Delta P = P_{\text{hidros}} ; \quad \rho_{\text{hg}} = 2 \gamma \frac{\cos \Theta}{r_0}$$

$$\gamma = 1/2 \frac{\rho_{\text{hg}} r_0}{\cos \Theta}$$

2) Método de presión máxima.

La ecuación de Laplace es la base del método de la presión máxima de burbuja para cálculo de la tensión superficial.

Cuando empieza a formarse una burbuja en la punta de un tubo de radio (r), su radio de curvatura es grande al principio

y disminuye al aumentar la adición de gas. Se necesita mayor presión para reducir este aumento de volumen.

La presión necesaria para desprender una gota cuando ésta tiene la forma esférica, está dada por: $P_{\max} = P + gh$

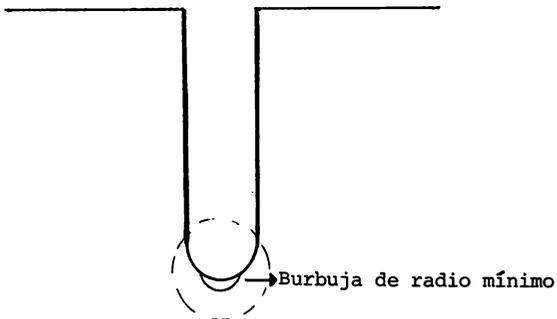
$$P_{\max} = 2 \ell / r + gh$$

En donde: g = aceleración de la gravedad

h = altura

ℓ = densidad del líquido

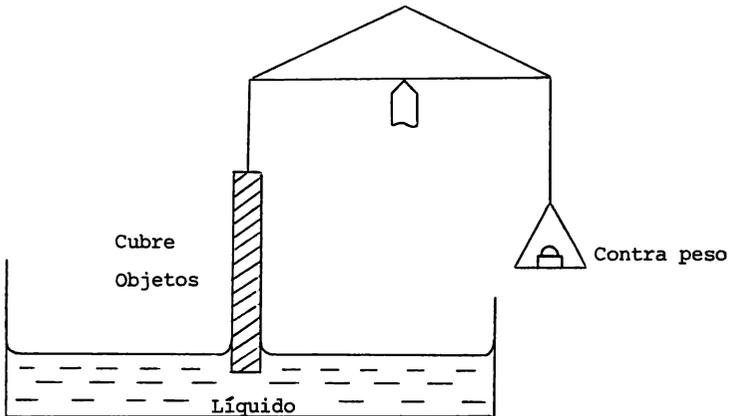
r = radio del tubo



Burbuja de gas soplada en un líquido

3) Método de placa de Wilhelmy (método de separación).

Otro de los métodos que no implica la medición del ángulo o presión del sistema es éste. El cual consiste en un cubreobjetos que se introduce en la superficie del líquido; la placa cuelga de una celda que registra la fuerza para romper la energía de superficie del líquido; este método es similar al del anillo de Nuóy; la tensión superficial así obtenida es calculada mediante la fuerza registrada por el tensiómetro, misma que es multiplicada por 2 (ya que se consideran las 2 caras del cubreobjetos o placa).



Método de la placa de Wilhelmy para determinación de la tensión superficial de un líquido.