



**COMILLAS**  
UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS  
INDUSTRIALES  
ESPECIALIDAD MECÁNICA

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS DE ADHESIVOS DE  
CIANOACRILATO MEDIANTE LA ADICIÓN DE  
NANOMATERIALES BASE CARBONO

Autora: Aurora López Aguilera

Directores: Dr. Juan Carlos del Real Romero

Dra. María Yolanda Ballesteros Iglesias

Madrid

Junio 2022

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ADHESIVOS DE  
CIANOACRILATO MEDIANTE LA ADICIÓN DE NANOMATERIALES BASE  
CARBONO**

en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el  
curso académico 2021-2022 es de mi autoría, original e inédito y  
no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos. El Proyecto no es  
plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido tomada  
de otros documentos está debidamente referenciada.

Fdo.: Aurora López Aguilera

Fecha: 30/ 06/ 22



Autorizada la entrega del proyecto

Directores DEL PROYECTO

Fdo.: Juan Carlos del Real Romero Fecha: 30/ 06/ 22



Fdo.: María Yolanda Ballesteros Iglesias Fecha: 30/ 06/ 22







**COMILLAS**  
UNIVERSIDAD PONTIFICIA

ICAI

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS  
INDUSTRIALES  
ESPECIALIDAD MECÁNICA

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS DE ADHESIVOS DE  
CIANOACRILATO MEDIANTE LA ADICIÓN DE  
NANOMATERIALES BASE CARBONO

Autor: Aurora López Aguilera

Directores: Dr. Juan Carlos del Real Romero

Dra. María Yolanda Ballesteros Iglesias

Madrid

Junio 2022

# **Agradecimientos**

Me gustaría agradecer en primer lugar todo el apoyo recibido durante este año en el laboratorio por parte del Departamento de Química y Materiales. En especial a Fernando, Susana y Sara, por estar siempre ahí para ayudar en lo que necesitara.

A Juan Carlos y Yolanda, por haberme guiado en este proyecto a lo largo del curso. Gracias por enseñarme cómo funciona todo en el laboratorio y mostrarme lo que es el trabajo experimental.

Por último, a mi familia y, en especial, a mi madre cuyo apoyo incondicional me ha acompañado estos cuatro años y sin ella nada de esto habría sido posible.



# **ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE ADHESIVOS DE CIANOACRILATO MEDIANTE LA ADICIÓN DE NANOMATERIALES BASE CARBONO.**

**Autor: López Aguilera, Aurora.**

Director: del Real Romero, Juan Carlos. Ballesteros Iglesias, María Yolanda

Entidad Colaboradora: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

## **RESUMEN DEL PROYECTO**

En este proyecto se investiga las propiedades mecánicas del adhesivo cianoacrilato modificado con nanopartículas base carbono como grafeno de 1-2 capas y con nanoplaquetas de grafeno mediante diferentes métodos de dispersión. También se ha tratado de mejorar las propiedades eléctricas. Se han conseguido mejorar las propiedades del material frente al impacto.

**Palabras clave:** Cianoacrilato, grafeno, nanoplaquetas, dispersión, propiedades mecánicas, ensayo tracción, DCB, cizalla por tracción, tracción pura, ácido Tolueno, cafeína.

## **1. Introducción**

El presente documento responde a la realización del trabajo de fin de grado en el Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales (GITI) de la Universidad Pontificia de Comillas, ICAI. El objetivo principal de este proyecto es determinar el efecto que tienen los nanomateriales base carbono sobre el adhesivo cianoacrilato y precisar como alteran sus propiedades mecánicas.

En la actualidad, los adhesivos son usados en diferentes industrias y tienen grandes ventajas por lo que la investigación para el desarrollo de nuevos y mejores adhesivos estructurales no deja de avanzar, se avecina una nueva generación de adhesivos con mejores propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas.

El grafeno es un material compuesto por átomos de carbono que tiene buenas propiedades como alta conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia, alta dureza y, además, muy ligero.

Como se ha mencionado previamente, en este trabajo se estudiarán las propiedades mecánicas y eléctricas de un adhesivo cianoacrilato modificado con nanomateriales base carbono en diferentes proporciones. Se han realizado diferentes

ensayos para poder estudiar las diferentes propiedades mecánicas. Los ensayos realizados han sido: ensayo de cizalla por tracción (SLS), ensayo de impacto, ensayo Double Cantilever Beam (DCB) (ensayo de viga doble en voladizo) y ensayo de tracción pura. También se ha tratado de realizar ensayos para medir la conductividad eléctrica del material.

## 2. Materiales y Metodología

El material con el que se ha trabajado durante este proyecto ha sido el adhesivo cianoacrilato (CDR-7000). Las nanopartículas usadas han sido grafeno monocapa (una o dos capas) y nanoplaquetas de grafeno (NIT\_GOx\_a\_300\_17,2) a concentraciones de 0.25%, 0.5%, 1.0%, 2.0% y 5.0% (wt%). En las últimas mezclas realizadas se ha añadido también ácido p-toluenosulfónico y cafeína para intentar controlar la etapa de curado.

Por un lado, se han llevado a cabo los ensayos de las propiedades mecánicas y por otro, los ensayos de las propiedades eléctricas. Sin embargo, ambos tipos de procedimientos han seguido una metodología similar.

Primero la fabricación de las muestras, luego los ensayos de las probetas y, por último, el estudio de los resultados.

Dependiendo del ensayo unas probetas u otras fueron fabricadas. Para el ensayo de cizalla por tracción (SLS), siguiendo la norma UNE-EN 1465, se usaron probetas de aluminio de 25x100x1,6 mm [1]. Para realizar el ensayo de impacto se utilizó un péndulo de impacto Charpy, las probetas fueron fabricadas con forma de prisma rectangular de dimensiones 20x45x25 mm la parte inferior y 10x25x25 mm la parte superior, según la norma UNE-EN ISO 9653 [2]. Las probetas para el ensayo DCB se utilizaron probetas de acuerdo con la norma ISO 25217 [3] de dimensiones 200x25x8 mm. Para el ensayo de tracción pura se han usado probetas cilíndricas de 15 mm de diámetro, estas también han sido usadas para alguna medida eléctrica.

A lo largo del desarrollo del proyecto hubo ciertos cambios a la hora de preparar las probetas debido a los resultados que fueron obteniéndose. Sin embargo, un paso común en el procedimiento de la preparación de todas las muestras es la dispersión de la nanocarga. Se dispersa la carga en acetona durante 15 minutos, usando como método de dispersión el sonicador.

El proceso de fabricación de las probetas fue el siguiente:

1. **Preparación del adhesivo.** El primer paso siempre ha sido medir la cantidad de cada componente usado en la mezcla. Como se ha mencionado previamente la nanocarga se dispersa en acetona durante 15 minutos en el sonicador. Luego la acetona con la nanocarga es introducida en una estufa a 60°C hasta que se evapore la acetona (24 horas). Estos han sido los únicos pasos comunes en la elaboración de todas las muestras.

A continuación, la nanocarga se añade al cianoacrilato que se ha medido previamente y dependiendo del método de dispersión se usaba el agitador mecánico o el Dispermat mientras que se trataba de refrigerar la mezcla. Tras la dispersión, la mezcla es sometida a un baño de ultrasonidos para desgasificar (15 minutos). Lógicamente, varios pasos han ido cambiando a lo largo del desarrollo del proyecto. Para las últimas mezclas se usó un inhibidor (ácido Tolueno) para evitar que curase durante el período de dispersión y su consecuente neutralizador (cafeína).

2. **Preparación de los sustratos.** Las probetas han sido sometidas a tratamientos superficiales para mejorar la adhesión. Todas las probetas (salvo 3 en un caso particular) han sido sometidas a un proceso de desengrasado y chorreado.
3. **Preparación de las probetas.** Una vez que se tenían tanto los sustratos como las mezclas del adhesivo preparadas se pegaban las probetas buscando espesor nulo y se dejaban curar una semana.
4. **Ensayos.** Pasada una semana se ensayaban las probetas. También se ha hecho un análisis de la dispersión mediante un microscopio óptico. Por último, también se ha realizado un estudio de curado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

### 3. Resultados

Este apartado recoge los resultados obtenidos a lo largo de todo el proyecto.

Para cada ensayo y para cada muestra se ha realizado un lote de probetas. La cantidad de probetas por lote varía en función del ensayo. Los ensayos de cizalla por tracción y los

ensayos de tracción pura contaban con 5 probetas, mientras que los ensayos de impacto en péndulo Charpy y DCB son 3 probetas por lote.

En las tablas siguientes se resume los resultados obtenidos de los ensayos de impacto y cizalla por tracción con el porcentaje de error obtenido para todos los lotes ensayados respecto del ensayo blanco (control). En las tablas siguientes (Tabla 1 y Tabla 2) se designan los métodos de dispersión según la letra que aparece a continuación de la concentración, M para el agitador mecánico y D para el Dispermat.

Tabla 1: % Mejora CNA + Grafeno (1-2 capas)

		Grafeno 1-2 capas						
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25% D	0.5% D	2.0% D
SLS (N)	Media	3893	3796	3457	2932	4498	1148*	2847*
	% Mejora		-2,51	-11,19	-24,68	15,54	-70,53	-26,87
Impacto (J)	Media	2,80	3,52	1,64	3,45	3,43	0,91*	1,09*
	% mejora		25,60	-41,53	23,33	22,50	-67,52	-61,07

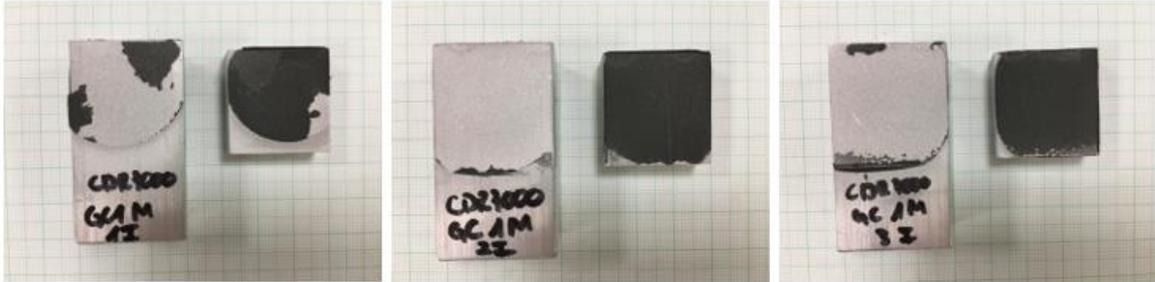
Tabla 2: % Mejora CNA + Grafeno (1-2 capas)

		Nanoplaquetas de Grafeno						
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25%D	0.5%D	1.0%D
SLS (N)	Media	3893	2292	2644	1885	3185	2977	2553
	% Mejora		-41,13	-32,08	-51,58	-18,19	-23,52	-34,42
Impacto (J)	Media	2,80	2,32	2,61	3,13	2,98	3,56	3,14
	% mejora		-17,14	-6,67	11,65	6,43	27,20	12,09

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra un resumen de los resultados que ha dado el grafeno de 1-2 capas. El ensayo de cizalla por tracción no ofrece buenos resultados, salvo en el caso de 0.25% de concentración usando como método de dispersión el Dispermat, aun así, la mejor no es muy significativa, por lo que no se considera algo relevante. Sin embargo, en el ensayo de impacto se han obtenido mejores resultados.

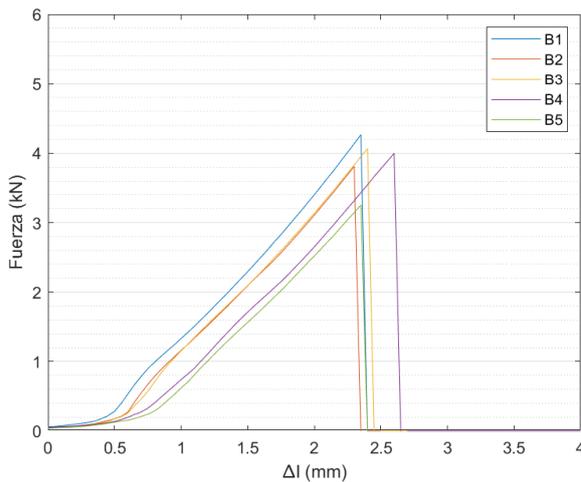
Respecto al grafeno de 1-2 capas se han obtenido tres mezclas que presentan mejoras y otras tres que no. De las tres que se han obtenido buenos resultados, la mejora supone en todas más de un 20%. De las mezclas que se han obtenido malos resultados se sacan varias conclusiones, empezando por la el 1.0% M. El adhesivo no estaba bien distribuido por el área de pegado lo que supone que el área real de pegado es menor de lo esperado y, como resulta lógico, soporta menos esfuerzo (Img. 1). Otro defecto también

es que el fallo ha sido adhesivo, cuando debería de ser cohesivo. Es bastante probable que el ensayo tuviese peor resultado debido a estos dos fallos y no debido a la mezcla realizada en sí, ya que con las de 0.5%M y 2%M no hubo problema.

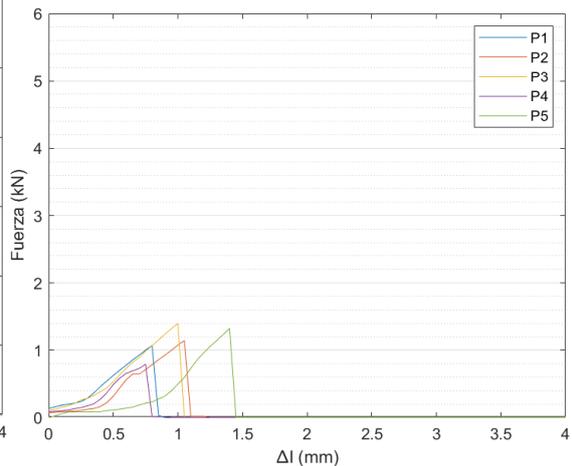


Img. 1: Probetas Charpy G\_1.0%M

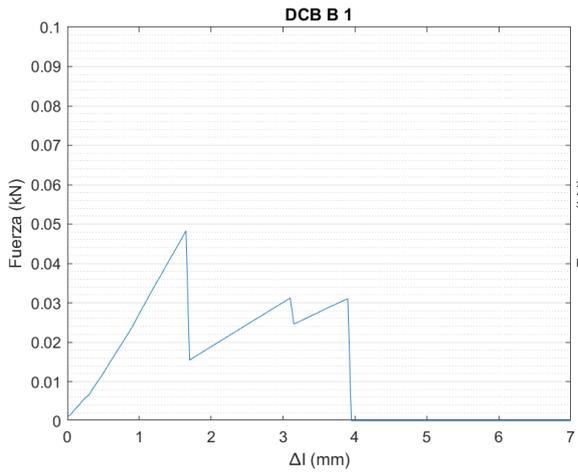
Respecto a las mezclas de 0.5%D y 2.0%D se aprecia un empeoramiento muy significativo de la resistencia al impacto. La diferencia entre estas dos mezclas y las otras cuatro (Tabla 2) es que están fueron realizadas añadiendo el ácido y la cafeína para neutralizar dicho ácido. Esto se hizo para poder controlar mejor el periodo de curado en altas concentraciones de la carga. Sin embargo, todas las mezclas realizadas con estos añadidos han tenidos malos resultados. Se decidió hacer otro lote de probetas de cianoacrilato blanco, pero añadiendo el ácido y la cafeína para intentar aislar el problema. Al añadir ambos compuestos a la mezcla las propiedades mecánicas del adhesivo presentaban un empeoramiento significativo en todos los tipos de ensayos.



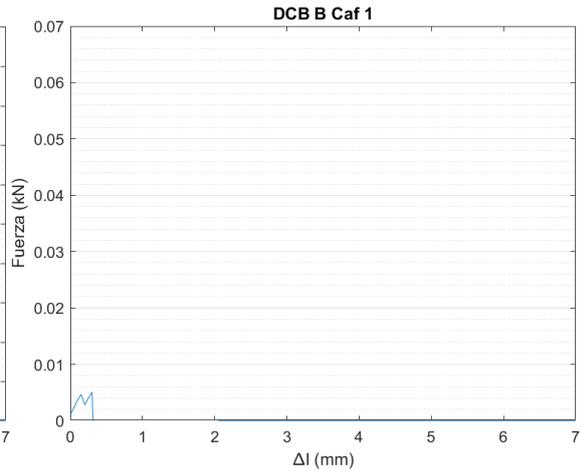
Gráfica 1: SLS sin carga



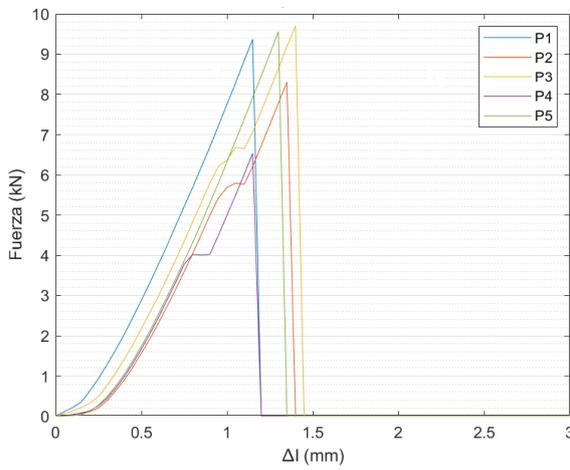
Gráfica 2: SLS sin carga y con Caf.



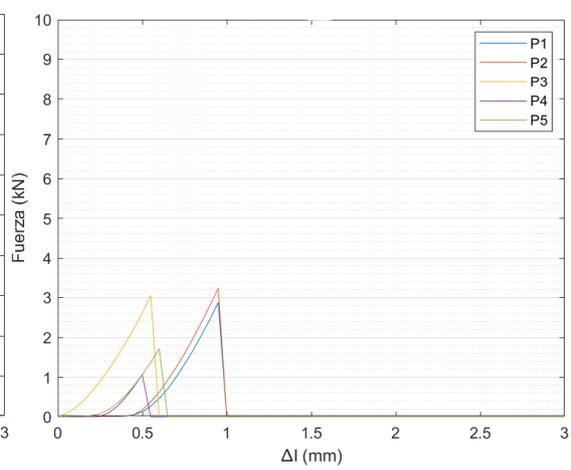
Gráfica 3: DCB sin carga 1



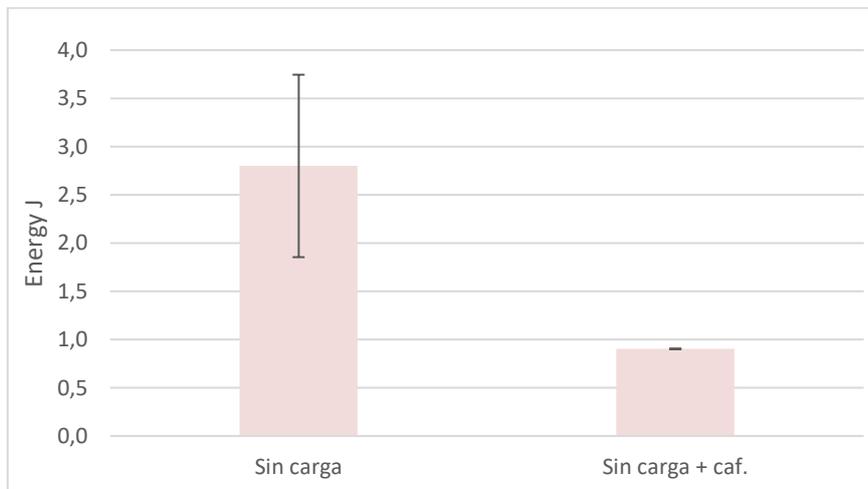
Gráfica 4: DCB sin carga y con Caf.1



Gráfica 5: TP sin carga

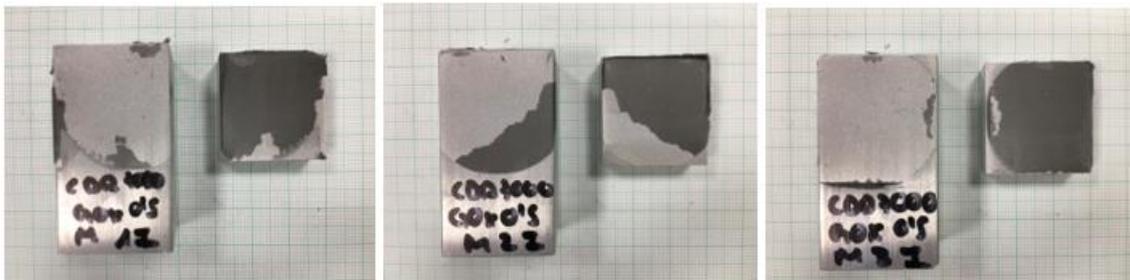


Gráfica 6: TP sin carga y con Caf

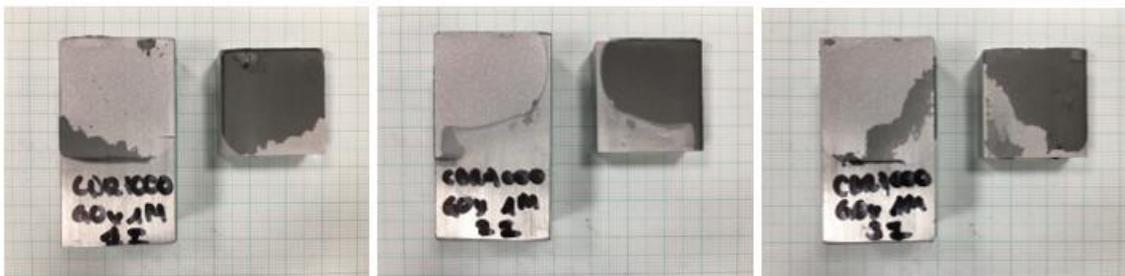


Gráfica 7: Energía absorbida (J) probetas pegadas con cianoacrilato sin carga

En ninguna de las mezclas realizadas con nanoplaquetas se añadieron ni el ácido ni la cafeína. Fueron las mezclas a bajas concentraciones y con el agitador mecánico de las que se obtuvieron peores resultados. Empezando por los resultados no satisfactorios. En las seis probetas que corresponden a sendos lotes: 0.5%M y 1.0%M no se ha cubierto por completo el área de pegado (Img. 2 y Img. 3), mismo problema que mostraba la de 1.0% M de grafeno 1-2 capas. Puede suponerse que se han obtenido peores resultados en estos lotes ya que el área de pegado es menor.



Img. 2: Probetas Charpy GNPOx 0.5%M



Img. 3: Probetas Charpy GNPOx 1.0%M

Las otras mezclas de nanoplaquetas en ensayos de impacto han presentado mejoras siendo la mezcla de 0.5%D la que mejores resultados ofrece con más de un 27%.

Siguiendo con los ensayos mecánicos, también se han realizado ensayos de DCB y tracción pura que no vienen recogidos en las tablas anteriores (Tabla 1 y Tabla 2) ya que no se han realizado para todas las mezclas. Para las mezclas que se han realizado han sido para todas las que contenían el ácido y la cafeína por lo que los resultados obtenidos no han sido satisfactorios. Lógicamente, para estos ensayos también se ha realizado una comparativa entre el cianoacrilato control (blanco) y el cianoacrilato control con ácido y cafeína y los resultados son los esperables (se puede ver en las Gráfica 3, Gráfica 5, Gráfica 7 de la página anterior).

Para las medidas de conductividad se han realizado muchos intentos de fabricar probetas y hacer medidas, pero solo en una se ha conseguido medir la resistencia del adhesivo.

Primero se pensó hacer probetas en un molde, pero el cianoacrilato se comía el molde (Img. 4). Además, con ese espesor tardaría demasiado en curar. Lo siguiente fue intentar crear laminas del adhesivo con papel encerado (Img. 5), pero al curar se curvaban y se volvían demasiado frágiles como para cortarlas al tamaño deseado. Luego se consiguió hacer una lámina, pero otra vez demasiado frágil y con el espesor variable (Img. 6). Después se usaron unos discos de plástico con el centro de la mezcla con pintura de plata en uno de los lados para favorecer la conductividad (Img. 7), pero no pudo medirse nada. A continuación, se trató de pegar dos piezas de aluminio y medir la conductividad del conjunto. Se volvieron a las láminas, pero mezclando los dos tipos de procedimientos que se habían hecho hasta ese punto (Img. 8). Cuatro láminas tardaron dos semanas en curar y no se consiguió realizar ninguna medida. Por último, se trato de pegar piezas con una mezcla de 5.0% de grafeno 1-2 capas sin tener en cuenta las propiedades mecánicas, pero los valores de resistencia obtenidos fueron muy elevados. Un valor final de media sería 4090 k $\Omega$ . Estos valores de resistencia son excesivamente altos para estar sacrificando prácticamente toda la integridad de las propiedades mecánicas del adhesivo



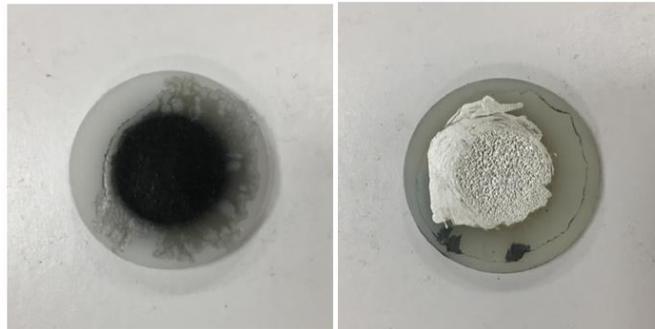
*Img. 4: Molde dañado*



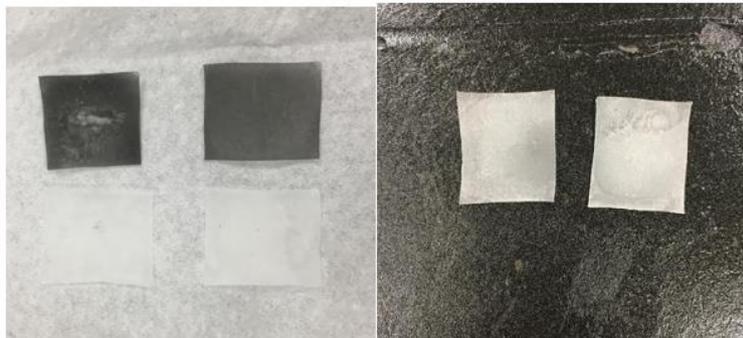
*Img. 5: Láminas curvadas*



*Img. 6: Lámina de espesor variable*



*Img. 7: Discos*



*Img. 8: Láminas de adhesivo*

#### **4. Conclusiones**

Una de las conclusiones más importantes a las que se ha llegado es que a pesar de que el ácido tolueno y la cafeína nos permiten controlar muy bien el proceso de curado se sacrifican importantes propiedades mecánicas a su costa. Tratándose este proyecto de mejorar dichas propiedades usar estos compuestos no aplica, debería procurarse otra manera de manejar el curado de la mezcla cuando hay altas concentraciones de carga.

Los ensayos de cizalla por tracción solo ofrecen mejora en condiciones determinadas de concentración, tipo de partícula y método de dispersión, solo para un 0.25% en D con

grafeno de 1-2 capas se han obtenido resultados satisfactorios. Estos ensayos reflejarían mejor un cambio en los tratamientos superficiales de los sustratos más que la diferencia en la resistencia según los cambios en la concentración del adhesivo.

Los ensayos de tracción pura y DCB tampoco resultan esclarecedores ya que todas las probetas ensayadas pertenecían a lotes cuyas mezclas contenían al ácido y la cafeína.

Los mejores resultados han sido, sin duda, los obtenidos en el ensayo de impacto por péndulo Charpy. Se presentan buenas mejoras en la resistencia a impacto (para el grafeno 1-2 capas mejoras entre un 22%-25% y para las nanoplaquetas de un 6% a un 27%) y, obviando las mezclas con el ácido, en los lotes de probetas que no se han obtenido resultados satisfactorios hay una razón factible para ello (el área de pegado).

En lo relativo al método de dispersión, el Dispermat presenta, con diferencia, una mejor dispersión que el agitador mecánico. El sonicador no se ha podido llegar a usar para realizar ninguna mezcla ya que curaban durante el proceso, y cuando se añadió el ácido el monómero se evaporaba a un ritmo alarmante. Sin embargo, el ácido ha dado la posibilidad de realizar mezclas en el agitador mecánico de un 5.0% y en el Dispermat de un 2.0%.

## **5. Referencias**

- [1] AENOR, «UNE-EN 1465 Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados,» 2009.
- [2] AENOR, «UNE-EN 9653 Métodos de ensayo de la resistencia a la cizalladura por impacto en juntas adhesivas,» 2001.
- [3] International Organization for Standardization, «ISO 25217 - Adhesives — Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens,» 2009.

# **STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF CYANOACRYLATE ADHESIVES BY ADDITION OF CARBON-BASED NANOMATERIALS**

**Author: López Aguilera, Aurora.**

Supervisor: del Real Romero, Juan Carlos. Ballesteros Iglesias, María Yolanda

Collaborating Entity: ICAI – Universidad Pontificia Comillas

## **ABSTRACT**

This project researches the mechanical properties of cyanoacrylate adhesive modified with carbon-based nanoparticles such as single and double-layer graphene and graphene nanoplatelets and different dispersion methods. The electrical properties have also been tried to be improved. The impact properties of the material have been improved.

**Keywords:** Cyanoacrylate, graphene, nanoplatelets, dispersion, mechanical properties, tensile test, DCB, tensile shear stress.

## **1. Introduction**

The present document is the result of the completion of the final degree project in the Degree in Industrial Technologies Engineering (GITI) of the Universidad Pontificia de Comillas, ICAI. One of the main objectives of this project is to determine the effect of carbon-based nanomaterials on cyanoacrylate adhesive and to determine how they alter its mechanical properties.

Nowadays, adhesives are used in different industries and have great advantages, so the research for the development of new and better structural adhesives does not stop advancing, a new generation of adhesives with better electrical, mechanical and thermal properties is coming.

Graphene is a material composed of carbon atoms that has good properties such as high thermal and electrical conductivity, high strength, high hardness and, in addition, very light.

As previously mentioned, in this work the mechanical and electrical properties of cyanoacrylate adhesive modified with carbon-based nanomaterials in different proportions will be studied. Different tests have been carried out in order to study the different mechanical properties. The tests carried out were: tensile shear test (SLS), impact test, Double Cantilever Beam (DCB) test and pure tensile test. Tests have also been carried out to measure the electrical conductivity of the material.

## 2. Materials and Methodology

The material used during this project was cyanoacrylate adhesive (CDR-7000). The nanoparticles used were monolayer graphene (one or two layers) and graphene nanoplatelets (NIT\_GOx\_a\_300\_17.2) at concentrations of 0.25%, 0.5%, 1.0%, 2.0% and 5.0% (wt%). In the last mixtures made, toluene acid and caffeine have also been added to try to control the curing stage.

On the one hand, mechanical properties tests have been carried out and on the other hand, electrical properties tests have been carried out. However, both types of procedures followed a similar methodology.

First the fabrication of the samples, then the testing of the specimens and, finally, the study of the results.

Depending on the test, different specimens were fabricated. For the tensile shear test (SLS), following the UNE-EN 1465 [1] standard, aluminum specimens of 25x100x1.6 mm were used. For the impact test, a Charpy impact pendulum was used. The specimens were manufactured in the shape of a rectangular prism with dimensions 20x45x25 mm at the bottom and 10x25x25 mm at the top, according to UNE-EN ISO 9653 [2]. Specimens for the DCB test were used according to ISO 25217 [3] with dimensions 200x25x8 mm. For the pure tensile test, cylindrical specimens with a diameter of 15 mm were used; these were also used for some electrical measurements.

Throughout the development of the project there were certain changes in the preparation of the specimens due to the results that were obtained. However, a common step in the preparation procedure of all the samples is the dispersion of the nanocarbon. The load is dispersed in acetone for 15 minutes, using the sonicator as the dispersion method.

The manufacturing process of the specimens was as follows:

1. **Adhesive preparation.** The first step has always been to measure the amount of each component used in the mixture. As previously mentioned, the nanocarbon was dispersed in acetone for 15 minutes in the sonicator. Then the acetone with the nanocargo is placed in an oven at 60°C until the acetone evaporates (24 hours). These were the only common steps in the processing of all samples. Next, the nanocargo is added to the cyanoacrylate that has been previously measured and depending on the dispersion method the mechanical stirrer or the Dispermat was used while trying to cool the mixture. After dispersion, the mixture

is subjected to an ultrasonic bath for degassing (15 minutes). Logically, several steps have been changing throughout the development of the project. For the last mixtures, an inhibitor (toluene acid) was used to prevent curing during the dispersion period and its consequent neutralizer (caffeine).

2. **Preparation of the substrates.** The specimens were subjected to surface treatments to improve adhesion. All the specimens (except 3 in a particular case) have been subjected to a degreasing and sandblasting process.
3. **Preparation of the specimens.** Once the substrates and the adhesive mixtures were prepared, the specimens were glued looking for zero thickness and were left to cure for one week.
4. **Testing.** After one week, the specimens were tested. An analysis of the dispersion was also carried out using an optical microscope. And DSC tests were carried out.

### 3. Results

This section shows the results obtained throughout the project.

For each test and for each sample, a batch of specimens has been made. The number of specimens per batch varies depending on the test. The tensile shear tests and the pure tensile tests had 5 specimens, while the Charpy pendulum impact and DCB tests have 3 specimens per batch. The following tables summarize the results obtained from the impact and tensile shear tests with the percentage error obtained for all tested batches with respect to the blank test (Ciano control).

Table 1: % Improvement CNA + Graphene (1-2 layers)

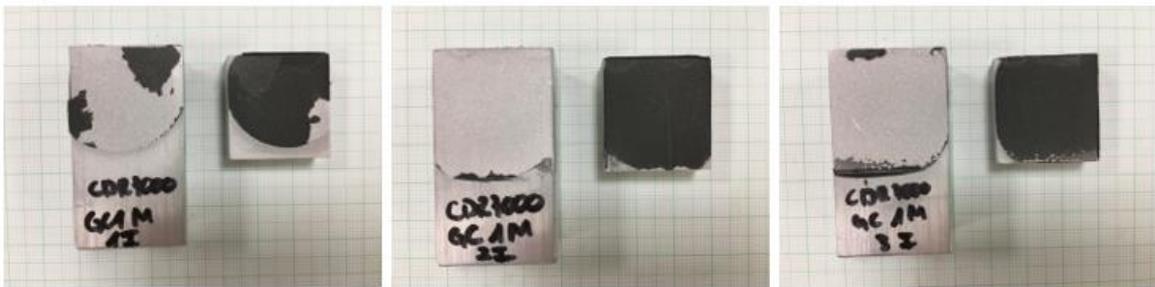
		Graphene 1-2 layers						
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25% D	0.5% D	2.0% D
SLS (N)	Measure	3893	3796	3457	2932	4498	1148*	2847*
	% Improvem.		-2,51	-11,19	-24,68	15,54	-70,53	-26,87
Impact (J)	Measure	2,80	3,52	1,64	3,45	3,43	0,91*	1,09*
	% Improvem		25,60	-41,53	23,33	22,50	-67,52	-61,07

Table 2: % Improvement CNA + Graphene nanoplaquetes

		Graphene Nanoplaquetes						
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25%D	0.5%D	1.0%D
SLS (N)	Measure	3893	2292	2644	1885	3185	2977	2553
	% Improvem.		-41,13	-32,08	-51,58	-18,19	-23,52	-34,42
Impact (J)	Measure	2,80	2,32	2,61	3,13	2,98	3,56	3,14
	% Improvem.		-17,14	-6,67	11,65	6,43	27,20	12,09

Table 1 shows a summary of the results given by 1-2 layer graphene. The tensile shear test does not give good results, except in the case of 0.25% concentration using Dispermat as the dispersion method, even so, the improvement is not very significant, so it is not considered relevant. However, better results have been obtained in the impact test.

With respect to the 1-2 layer graphene, three mixtures have been obtained that show improvements and three that do not. Of the three with good results, the improvement is more than 20% in all of them. Of the mixtures with poor results, several conclusions can be drawn, starting with 1.0% M. The adhesive was not well distributed over the bonding area, which means that the actual bonding area is smaller than expected and, logically, withstands less force. Another flaw is that the failure was adhesive, when it should be cohesive. It is quite probable that the test had a worse result due to these two faults and not due to the mixture itself, since with the 0.5%M and 2%M mixtures there was no problem.



*Image 1: Charpy G 1.0%M*

With respect to the 0.5%D and 2.0%D mixtures, a very significant worsening of the impact resistance is observed. The difference between these two mixtures and the other four is that they were made by adding toluene acid and caffeine to neutralize the acid. This was done in order to better control the curing period at high concentrations. However, all the mixtures made with these additives have had poor results. It was decided to make another batch of white cyanoacrylate test tubes, but adding the acid and caffeine to try to isolate the problem. The result was as expected, when both compounds were added to the mixture, the mechanical properties of the adhesive showed a significant deterioration in all types of tests.

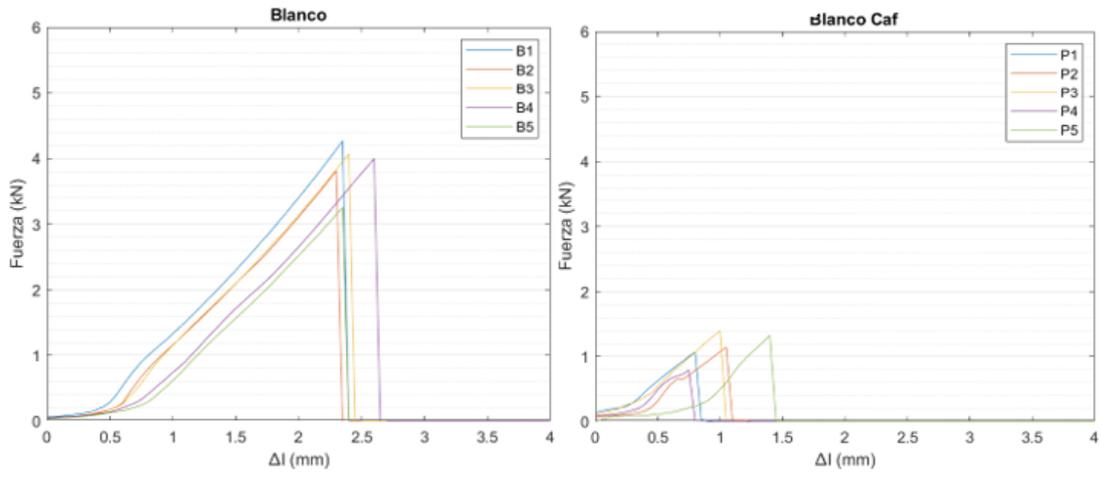
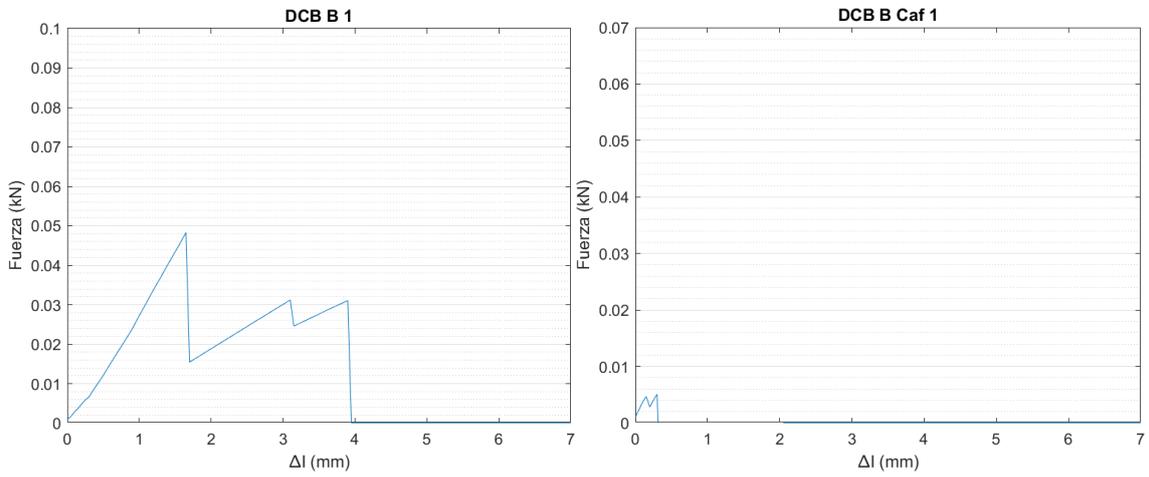
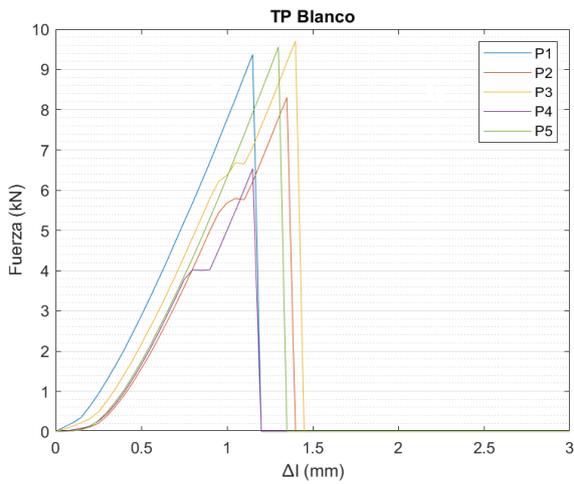


Image 2: Comparison control with control + caffeine



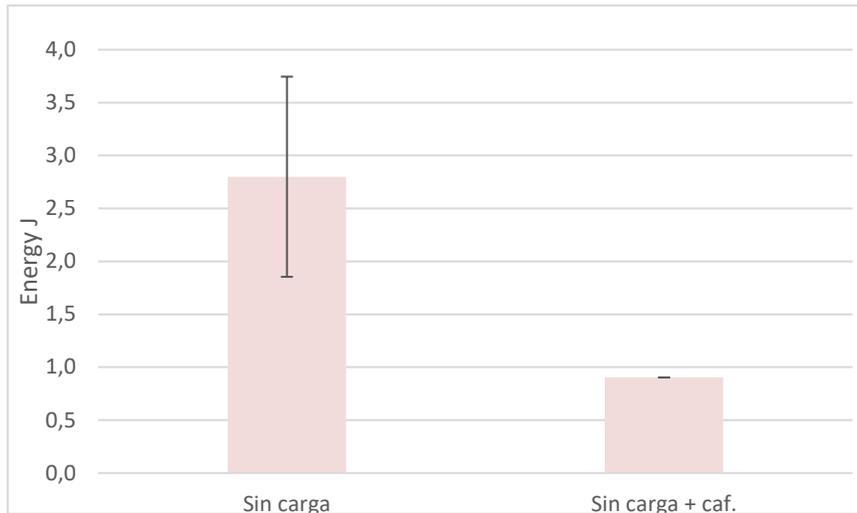
Graphic 8: DCB Control 1

Graphic 9: DCB Control Caf.1



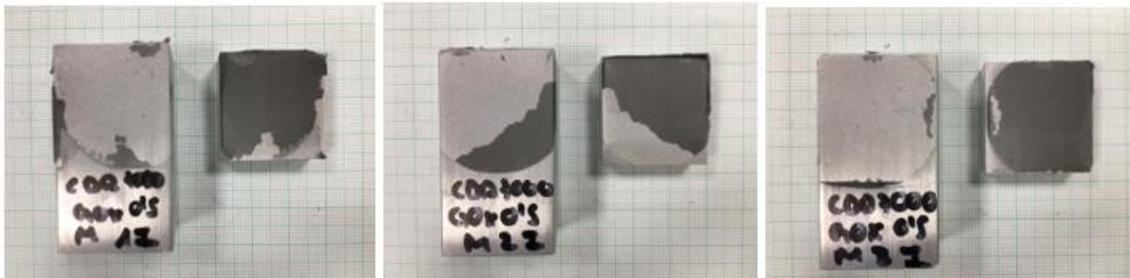
Graphic 10: TP Control

Graphic 11: TP Control Caf

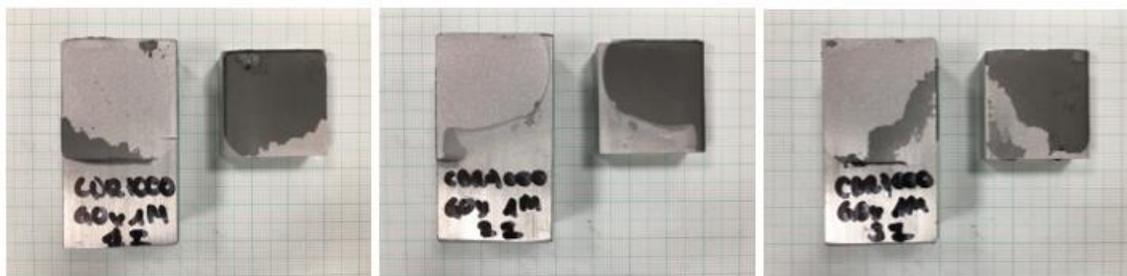


*Graphic 12: Charpy control*

Neither acid nor caffeine was added to any of the mixtures made with nanoplatelets. It was the mixtures at low concentrations and with the mechanical stirrer from which the worst results were obtained. Starting with the unsatisfactory results. In the six specimens corresponding to the 0.5%M and 1.0%M batches, the bonding area was not completely covered, the same problem as the 1.0% M graphene 1-2 layers. It can be assumed that worse results have been obtained in these batches since the bonding area is smaller.



*Img. 9: Charpy GNPOx 0.5%M*



*Img. 10: Charpy GNPOx 1.0%M*

The other nanoplatelet mixtures in impact tests have shown improvements being the 0.5%D mixture the one that offers the best results with more than 27%.

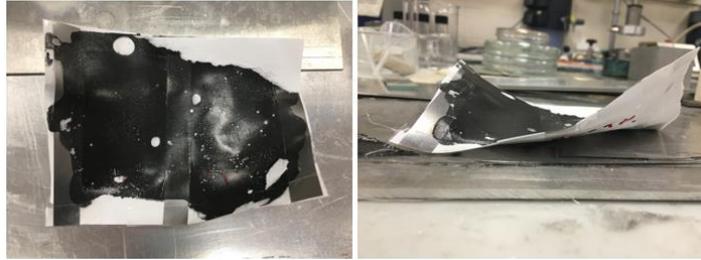
Continuing with the mechanical tests, DCB and pure tensile tests have also been carried out, which are not included in the previous tables (Table 1 and Table 2) since they have not been carried out for all the mixtures. For the mixtures that have been carried out, they have been for all those containing acid and caffeine, so the results obtained have not been satisfactory. Logically, for these tests a comparison has also been made between the control cyanoacrylate (white) and the control cyanoacrylate with acid and caffeine and the results are as expected (see Graph 3, Graph 5, Graph 7 on the previous page).

For conductivity measurements, many attempts have been made to make test specimens and make measurements, but only one has been successful in measuring the adhesive strength.

First it was thought to make test specimens in a mold, but the cyanoacrylate would eat the mold (Fig. 4). In addition, at that thickness it would take too long to cure. The next step was to try to make sheets of the adhesive with waxed paper (Fig. 5), but as they cured they curled and became too brittle to cut to the desired size. We then succeeded in making a sheet, but again too brittle and with varying thickness (Fig. 6). Next, plastic disks were used with the center of the mixture with silver paint on one side to promote conductivity (Img. 7), but nothing could be measured. Next, an attempt was made to glue two pieces of aluminum together and measure the conductivity of the assembly. Back to the foils, but mixing the two types of procedures that had been done up to that point (Img. 8). Four foils took two weeks to cure and no measurements were achieved. Finally, an attempt was made to bond parts with a mixture of 5.0% graphene 1-2 layers without regard to mechanical properties, but the strength values obtained were very high. A final average value would be 4090 k $\Omega$ . These resistance values are excessively high to be sacrificing practically all the integrity of the mechanical properties of the adhesive.



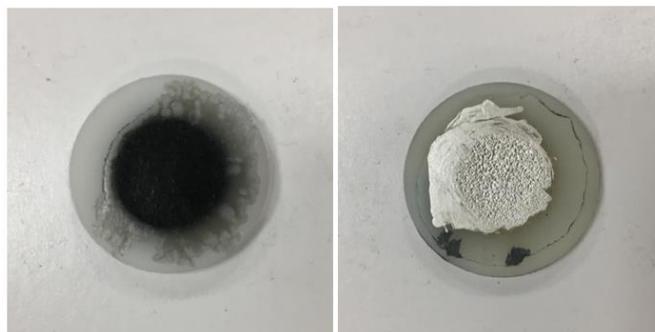
*Img. 11: Molde dañado*



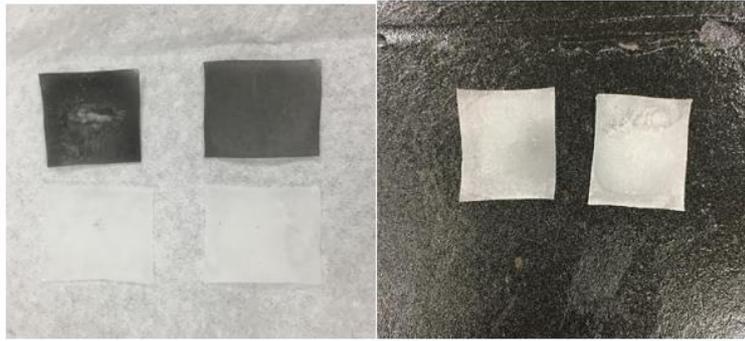
*Img. 12: Láminas curvadas*



*Img. 13: Lámina de espesor variable*



*Img. 14: Discos*



*Img. 15: Láminas de adhesivo*

## 6. Conclusions

One of the most important conclusions reached is that although toluene acid and caffeine allow us to control the curing process very well, important mechanical properties are sacrificed at their expense. As this project is about improving these properties, using these compounds does not apply, another way of handling the curing of the mixture when there are high load concentrations should be sought.

Tensile shear tests only offer improvement under certain conditions of concentration, particle type and dispersion method, only for 0.25% in D with 1-2 layer graphene have satisfactory results been obtained. These tests would better reflect a change in the surface treatments of the substrates rather than the difference in strength according to changes in adhesive concentration.

The pure tensile and DCB tests are also not enlightening since all the specimens tested belonged to batches whose mixtures contained the acid and caffeine.

The best results were undoubtedly obtained in the Charpy pendulum impact test. There were good improvements in impact resistance (for graphene 1-2 layers improvements between 22%-25% and for nanoplatelets between 6% and 27%) and, leaving aside the mixtures with acid, in the batches of specimens where satisfactory results were not obtained there is a feasible reason for this (the sticking area).

As far as the dispersion method is concerned, the Dispermat has by far better dispersion than the mechanical stirrer. The sonicator could not be used for any mixing because they cured during the process, and when the acid was added the monomer evaporated at an alarming rate. However, the acid has given the possibility to make mixtures in the mechanical stirrer of 5.0% and in the Dispermat of 2.0%.

## 7. Reference

- [1] AENOR, «UNE-EN 1465 Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados,» 2009.
- [2] AENOR, «UNE-EN 9653 Métodos de ensayo de la resistencia a la cizalladura por impacto en juntas adhesivas,» 2001.
- [3] International Organization for Standardization, «ISO 25217 - Adhesives — Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens,» 2009.



# Índice de la memoria

<b>Capítulo 1. Introducción, objetivos y alineamiento con los ODS.....</b>	<b>6</b>
1.1 Introducción.....	6
1.2 Motivación y Objetivos del proyecto .....	7
1.3 Alineamiento con los ODS .....	8
<b>Capítulo 2. Estado del Arte.....</b>	<b>10</b>
2.1 Estudios Cianoacrilato.....	10
2.2 Nanopartículas base carbono.....	12
2.3 Modos de fallo.....	14
<b>Capítulo 3. Materiales y Metodología.....</b>	<b>18</b>
3.1 Materiales y Equipos .....	18
3.1.1 Útiles y equipos empleados .....	18
3.1.2 Adherentes.....	23
3.1.3 Adhesivos.....	24
3.1.4 Tratamientos superficiales .....	26
3.2 Preparación de las mezclas.....	27
3.3 Fabricación de las probetas .....	33
3.4 Caracterización Mecánica .....	37
3.4.1 Ensayo de cizalla por tracción (SLS).....	37
3.4.2 Ensayo de impacto.....	39
3.4.3 Ensayo Double Cantilever Beam (DCB).....	40
3.4.4 Ensayo de tracción pura.....	44
3.5 Caracterización eléctrica .....	45
3.6 Estudio Estadístico .....	49
<b>Capítulo 4. Análisis de los Resultados .....</b>	<b>51</b>
4.1 Resultados de Ensayo de cizalla por tracción (SLS) .....	51
4.2 Resultados de Ensayo de impacto .....	56
4.3 Resultados de Ensayo Double Cantilever Beam (DCB) .....	60
4.4 Resultados de los ensayos de tracción pura.....	65
4.5 Resumen de los resultados .....	68
<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>	<b>70</b>
<b>Capítulo 6. Bibliografía.....</b>	<b>72</b>

**ANEXOS 75**

Anexo A: Código Matlab SLS ..... 75  
Anexo B: Código Matlab DCB..... 76  
Anexo C: Planos ..... 78

## Índice de figuras

Fig. 1: Modos de fallo [15].....	15
Fig. 2: Fallo cohesivo .....	16
Fig. 3: Fallo adhesivo .....	16
Fig. 4: Fallo adhesivo y cohesivo .....	17
Fig. 5: Lijadora y chorreadora .....	19
Fig. 6: Agitador mecánico .....	19
Fig. 7: Dispermat .....	19
Fig. 8: Sonicador .....	20
Fig. 9: Ultrasonicador .....	20
Fig. 10: Balanza de precisión .....	21
Fig. 11: Estufa .....	21
Fig. 12: Baño de ultrasonidos .....	22
Fig. 13: Máquina de ensayos universal .....	22
Fig. 14: Péndulo Charpy .....	23
Fig. 15: Refrigerador .....	23
Fig. 16: NPGUN después de la estufa .....	25
Fig. 17: G 0.5%M x500.....	28
Fig. 18: Lote de la izquierda con baño, lote II con refrigerador .....	29
Fig. 19: GNPox 0.5% M x500.....	29
Fig. 20: GNPox 0.5% D x500 .....	30
Fig. 21: Varilla con mezcla curada del 5.0% M .....	30
Fig. 22: Dimensiones probeta SLS [19] .....	33
Fig. 23: Ensayo SLS .....	34
Fig. 24: Probetas ensayo impacto [20] .....	34
Fig. 25: Probetas para ensayo DCB [21] .....	35
Fig. 26: Láminas de teflón en probeta .....	35
Fig. 27: Cinta métrica en probeta .....	36
Fig. 28: Método de documentación de los puntos para ensayo DCB.....	36
Fig. 29: Probeta de TP .....	37
Fig. 30: Detalle de alineamiento.....	38
Fig. 31: Útil del laboratorio .....	40

Fig. 32: Útil de sujeción de las probetas de impacto .....	40
Fig. 33: Tipos de modos para obtener $G_{IC}$ .....	41
Fig. 34: Gráfica. Fuerza-Carrera DCB2 .....	43
Fig. 35: Gráfica. Curva flexibilidad con corrección .....	43
Fig. 36: Gráfica. Energía de fractura – longitud de grieta.....	44
Fig. 37: Defecto superficial .....	44
Fig. 38: Molde dañado.....	45
Fig. 39: Lamina de adhesivo fallida .....	46
Fig. 40: Lámina de espesor variable.....	46
Fig. 41: Discos de plástico con cianoacrilato .....	47
Fig. 42: Superficie sin pulir sustrato TP .....	47
Fig. 43: Láminas de cianoacrilato .....	48
Fig. 44: Probeta con defecto .....	49
Fig. 45: Gráfica fuerza-desplazamiento con doble falla del estudio de la Universidad de Purdue[5] .....	52
Fig. 46: Gráfica. Ensayo SLS G 0.5M lote II.....	52
Fig. 47: Comparativa SLS Control con SLS G 0.25% D .....	53
Fig. 48: Comparativa SLS Control con SLS control + cafeína .....	55
Fig. 49: Gráfica resumen de todos los ensayos SLS realizados .....	56
Fig. 50: Probetas Charpy G 1.0% M .....	57
Fig. 51: Probetas Charpy GNPox 0.5% M .....	58
Fig. 52: Probetas Charpy GNPox 1.0% M .....	58
Fig. 53: Gráfica resumen de todos los ensayos de impacto realizados .....	60
Fig. 54: Gráficas DCB ciano control (blanco).....	61
Fig. 55: Gráficas DCB control con cafeína .....	61
Fig. 56: DCB G 5.0% M.....	62
Fig. 57: Gráfica. DCB G 5.0%M curva de flexibilidad con corrección .....	63
Fig. 58: Gráfica DCB G 5.0%M energía de fractura – longitud de grieta.....	63
Fig. 59: Gráfica Matlab para áreas .....	64
Fig. 60: DCB G 0.5%D 3 .....	65
Fig. 61: Comparativa TP blanco con TP blanco con cafeína .....	66
Fig. 62: TP 2.0% D.....	67
Fig. 63: Comparativa de blancos del ensayo de TP.....	67
Fig. 64: Gráfica resumen de todos los ensayos de tracción pura realizados .....	68

## *Índice de tablas*

Tabla 1: Composición química de los adherentes .....	24
Tabla 2: Propiedades mecánicas de los adherentes. ....	24
Tabla 3: Mezclas realizadas.....	32
Tabla 4: Resultados ensayo SLS con grafeno 1-2 capas .....	53
Tabla 5: Resultados de ensayo SLS con nanoplaquetas de grafeno .....	54
Tabla 6: Resultados ensayos SLS con ácido y cafeína.....	54
Tabla 7: Resultados del ensayo de impacto con grafeno 1-2 capas.....	57
Tabla 8: Resultados del ensayo de impacto con nanoplaquetas de grafeno .....	58
Tabla 9: Resultados ensayo impacto con ácido y cafeína .....	59
Tabla 10: Resumen de los valores de energía obtenidos por CBT.....	62
Tabla 11: Resumen de los valores de energía obtenidos por cálculo de áreas .....	64
Tabla 12: Resultados ensayo tracción pura con ácido y cafeína .....	66
Tabla 13: Resumen de SLS e Impacto grafeno 1-2 capas .....	68
Tabla 14: Resumen SLS e Impacto nanoplaquetas .....	69
Tabla 15: Resumen SLS, impacto y TP de grafeno + cafeína.....	69

# **Capítulo 1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ALINEAMIENTO CON LOS ODS**

## ***1.1 INTRODUCCIÓN***

Los adhesivos están presentes en la historia de la humanidad desde el Paleolítico Medio. Lo que es considerado el primer adhesivo data de esa época hasta la Edad de Hierro, desarrollándose su uso sobre todo en lo que hoy en día es Europa Occidental [1]. Antiguamente se usaba el adhesivo para decorar objetos o manipular herramientas, según los estudios realizados.

Como todo, los adhesivos se han desarrollado a lo largo de la historia. En Egipto se usaron adhesivos de origen animal y vegetal, aunque principalmente usaban como material conglomerante la cal. En Mesopotamia el material más parecido a un adhesivo era la brea [2]. Holanda fue el primer país en el que hubo una fábrica completamente dedicada a lo adhesivos o pegamentos, abrió a principios del siglo XVIII, seguidas por muchas otras a lo largo del mundo. La primera patente de adhesivos del mundo se otorgó en Gran Bretaña en 1750.

Hoy en día, los adhesivos son usados en multitud de industrias, tales como la automoción, electrónica, ámbitos médicos, farmacéuticos y usos diarios. Ofrecen tantas ventajas que no dejan de realizarse investigaciones para desarrollar nuevos y mejores adhesivos estructurales. Próximamente surgirá una nueva generación de adhesivos con mejores propiedades que los adhesivos que hay en la actualidad, mejoraran tanto eléctrica, como térmica y mecánicamente.

En 1951, en un laboratorio de Eastman Kodak Company se inventó por error el cianoacrilato. Esta misma empresa lo comercializó por primera vez en 1958 [3]. El cianoacrilato tiene una amplia gama de aplicaciones industriales, desde la industria automotriz hasta la medicina, pasando por aplicaciones forenses, farmacéuticas y venta a consumidores. Su uso depende principalmente de su composición y del tipo de radical

que tenga. Si su radical es metil o etil su uso será industrial, mientras que si es butil u octil se usará en ámbitos médicos. Este adhesivo es muy versátil y permite la adhesión a gran variedad de sustratos, entre ellos: plástico, metal, cerámica, goma, cristal, papel, cemento, tela e incluso tejido vivo. Cura a temperatura ambiente con la humedad, su tiempo de pegado y secado es muy rápido, lo que es una gran ventaja a tener en cuenta.

Los científicos en 1958 tuvieron problemas con la estabilización del adhesivo ya que este presentaba bastantes inconvenientes para su producción y almacenamiento, curaba en el proceso y el producto que llegaba al punto de venta ya no era un adhesivo viable. Ese problema ya no existe, ha sido controlado con el uso de estabilizadores y gracias a ello ahora la venta de adhesivos a base de cianoacrilato en supermercados es posible.

La toxicidad del adhesivo provoca cierta controversia todavía. Según estudios de la Universidad de La Frontera, Chile, no hay evidencia suficiente para afirmar que el cianoacrilato pueda ser tóxico o cancerígeno [4]. Sin embargo, hay quien relaciona la toxicidad con el calor que se libera durante la polimerización. Otros estudios afirman que no es posible determinar la toxicidad del adhesivo ya que las discrepancias son debidas a las diferentes elecciones de tipo de cianoacrilato, diferente método de aplicación y diferencias en la cantidad aplicada [5].

Este proyecto se centra en el estudio de las propiedades mecánicas de un adhesivo cianoacrilato modificado con nanopartículas base carbono.

## ***1.2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DEL PROYECTO***

La velocidad a la que se desarrollan nuevas tecnologías en el siglo XXI es un ritmo sin precedentes. Día a día se ven nuevas técnicas innovadoras y mejores materiales. A la vanguardia de las investigaciones se encuentran los materiales compuestos. Sus propiedades son muy versátiles, con alta rigidez y resistencia y bajo peso, ofrecen una amplia gama de nuevos materiales. Los adhesivos reforzados con nanopartículas serán una parte muy importante del futuro, la medicina y la industria tecnológica comienzan a incluir los adhesivos en sus procedimientos y repertorio de instrumentos.

El camino que queda por recorrer es largo, estos materiales no son perfectos, ni ideales y deben mejorar en varios aspectos todavía. Sin embargo, ya hay investigaciones que se dedican a mejorar estos materiales. Muchas de las investigaciones y estudios realizados sobre el cianoacrilato se centran en las aplicaciones médicas o en las propiedades térmicas.

Los objetivos que se pretenden alcanzar con el proyecto son los siguientes.

El objetivo principal de este proyecto es mejorar las propiedades mecánicas del adhesivo cianoacrilato mediante la adición de grafeno y nanoplaquetas de grafeno. A su vez se busca mejorar también sus propiedades eléctricas. Encontrando el equilibrio a la hora de hacer las proporciones de carga/adhesivo para así poder beneficiar las propiedades mecánicas.

También se busca optimizar el proceso de dispersión del grafeno mediante distintas técnicas de dispersión como la sonicación, agitación mecánica y el Dispermat y llegar al umbral de percolación para poder tener un cianoacrilato conductor.

### ***1.3 ALINEAMIENTO CON LOS ODS***

Los ODS (Objetivos del Desarrollo Sostenible) son un conjunto de objetivos que adoptó la ONU (Organización de las Naciones Unidas) con el fin de erradicar la pobreza, proteger el planeta y varias metas más. El plan es intentar que todo el planeta consiga estos objetivos para el 2030. En este apartado se va a relacionar el proyecto con dichos objetivos [6].

Objetivo 3: Garantizar una vida sana y promover el bienestar para todos en todas las edades. Mantener un nivel de salud medio y buen nivel de bienestar es necesario para obtener un mejor planeta en el que vivir. Si se consiguiese mejorar de manera exitosa las propiedades del adhesivo y se pudiese llegar a un abaratamiento de los procesos de producción, el adhesivo podría llegar a los países en vías de desarrollo y mejorar el nivel de vida de una persona en un país con muy pocas facilidades.

Objetivo 9: Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar el desarrollo. Problemas de escala podrían arreglarse una manera más eficiente, barata y de menos riesgo. En vez de suturar una herida, podría pegarse con el adhesivo perfectamente desarrollado y esto ahorraría dolor y problemas de infección en multitud de niños en familias que no tienen los medios para poder llevar a sus hijos a revisiones periódicas con el médico. El paciente sufriría menos dolor y se curaría más rápido, lo que también disminuye el riesgo de infección.

Objetivo 15: Vida de ecosistemas terrestres. El cianoacrilato también es biodegradable, lo que ayudaría a un desarrollo sostenible del planeta sin perjudicar a las generaciones futuras con la contaminación que podrían generar otros adhesivos o productos a la hora de desecharlos.

## **Capítulo 2. ESTADO DEL ARTE**

### **2.1 ESTUDIOS CIANOACRILATO**

En los últimos años ha habido una gran actividad e interés por desarrollar adhesivos de cianoacrilato, para una amplia variedad de aplicaciones que incluyen ingeniería de tejidos, dispositivos biomédicos y superficies poliméricas autolimpiantes. Científicos de la Universidad Estatal de Pensilvania han estudiado el mecanismo de polimerización rápida del cianoacrilato de etilo en condiciones controladas utilizando la cámara de vapor que permite el crecimiento de polímero de cianoacrilato en una oblea de silicona a diferentes humedades relativas [3]. Vieron la formación de grandes cantidades de nanofibras de gran área, pero poco volumen (high aspect ratio) de polímero de 2-cianoacrilato de etilo en la cresta de la huella dactilar, especialmente a altas humedades relativas. Estas fibras parecen depositarse únicamente donde el iniciador este presente.

Los adhesivos de cianoacrilato se utilizan ampliamente en diferentes campos de la tecnología y la medicina debido a sus características específicas únicas, como se ha mencionado previamente. Los cianoacrilatos metilo, etilo y alilo son los que se utilizan generalmente como adhesivos técnicos (industriales), y los cianoacrilatos de butilo, etoxietilo y octilo se utilizan con fines médicos. Los cianoacrilatos industriales más usados se caracterizan por ciertos inconvenientes: baja estabilidad térmica, baja resistencia al agua, baja resistencia al impacto, baja resistencia al pelado, coste relativamente alto y problemas del almacenaje, entre otros [7].

El cianoacrilato es un adhesivo de uso relativamente sencillo lo que ofrece una gran ventaja para el uso industrial o del consumidor. No es necesario calentarlo, mezclarlo con algún añadido o agitarlo antes de usarlo. El coste de producción también se ve abaratado por el hecho de que no se necesita una gran cantidad de producto cada vez que se usa. Los inhibidores aniónicos e inhibidores de radicales libres son los tipos de estabilizadores más usados según los estudios realizados por ExxonMobil Chemical Company [3].

Estudios de la Universidad de Alicante revelan que las propiedades de los cianoacrilatos están determinadas principalmente por el mecanismo de polimerización del monómero. De este modo, dependiendo de las condiciones de reacción, la polimerización de los cianoacrilatos tiene lugar a través de tres mecanismos: aniónico, ion dipolar y radical. La polimerización aniónica de los cianoacrilatos es el mecanismo más estudiado y es iniciada por bases inorgánicas como agua, alcoholes o sangre. Mientras que la polimerización de iones dipolares se puede iniciar con nucleófilos neutros, como aminas terciarias o fosfinas, la polimerización por radicales requiere un iniciador de radicales [8]. En el contexto industrial la polimerización aniónica es la que más llama la atención ya que este tipo de adhesivos curan a una velocidad tan alta que son conocidos como adhesivos instantáneos.

En el ámbito de la medicina se han realizado varios estudios que involucran el cianoacrilato. Los adhesivos cianoacrilato son el grupo más resistente y homogéneo en términos de resistencia mecánica en un estudio ex vivo de una anastomosis colorrectal, siendo los otros grupos usados en el estudio: hidrogeles, adhesivos de polietilenglicol (PEG), adhesivos de fibrina (FG) [9]. También hay estudios en los que se usa el cianoacrilato para hernias [10], e incluso, para la anastomosis de nervios periféricos [5]. Todos los estudios llegan a conclusiones similares, el adhesivo puede usarse en varias partes del cuerpo mientras no esté sometido a tensiones, rozaduras que provoquen fricción o en procedimientos conjuntivos. El adhesivo cianoacrilato presenta una gran biodegradabilidad y tiene buenas propiedades homeostáticas y bacteriostáticas.

Como se ha mencionado previamente en la introducción, hay cierta controversia con la toxicidad, pero se llega a la conclusión de que no hay evidencia suficiente para demostrar que el cianoacrilato puede llegar a ser tóxico. Se ha usado en procedimientos intra y extraorales. También afirman que es un adhesivo eficaz y de fácil aplicación por lo que es una opción viable y factible a la hora de realizar procedimientos médicos. Presenta buenas mejoras respecto a los puntos de sutura en cuanto al tiempo de curación y dolor del paciente [4]. Los riesgos de infección son también menores que con los puntos de sutura.

En la Universidad de Dublín se han realizado estudios sobre la caracterización mecánica y de fractura de un cianoacrilato de etilo cargado con elastómero. El adhesivo se investigó mediante ensayos DCB. Se muestra que las propiedades mecánicas dependen en gran medida de las condiciones en las cuales se ha llevado a cabo el curado. Estas condiciones se ven a su vez influenciados por diversas causas como la reacción química de la superficie en la que se aplica el adhesivo, el tiempo de curado, el uso de indicadores e inhibidores y la concentración de ácidos estabilizadores en el sistema que tienen un efecto profundo en la reacción de polimerización, como se ha podido comprobar en este proyecto [11].

Varios estudios se han centrado a su vez en la conductividad térmica del adhesivo mezclado con grafeno. Una cantidad de carga determinada puede mejorar las propiedades térmicas del adhesivo, pero si se aumenta de manera excesiva el porcentaje en peso de la carga, la conductividad térmica disminuirá debido a las burbujas de aire que aparecen que impiden el flujo de calor entre las nanopartículas [12].

## **2.2 NANOPARTÍCULAS BASE CARBONO**

El carbono es un elemento muy presente tanto en la naturaleza como en el cuerpo humano. Ha sido de gran importancia en la historia del hombre. En las últimas tres décadas, varios nanomateriales base carbono han sido desarrollados a través de diferentes procesos de síntesis. Su morfología única y buenas propiedades han hecho posible que se apliquen a ámbitos muy diferentes, tales como: almacenamiento y producción de energía, tratamiento de aguas residuales, aplicaciones biomédicas y refuerzo en materiales compuestos [13].

Las nanopartículas base carbono ofrecen una buena unión con la matriz adhesiva, también ofrecen una buena resistencia mecánica. Es debido a estas propiedades, entre otras, que las nanopartículas base carbono son tan utilizadas como refuerzo de adhesivos.

El grafeno es compuesto por carbón puro, sus átomos se organizan en un patrón hexagonal. Es el compuesto principal del grafito, ya que ofrece multitud de propiedades

muy atractivas en el sector industrial. El grafeno es muy resistente al impacto y a la fractura, tiene un módulo de Young elevado y es un material flexible [14]. A todo esto, se le añade que el grafeno también tiene buena conductividad térmica y eléctrica.

Las nanoplaquetas de grafeno son láminas de grafeno en forma de pequeñas plaquetas que son parecidas a las que se pueden encontrar en las paredes de los nanotubos de carbono. Suelen tener un espesor de entre 5-10 nm hasta 50 micras. Su tamaño, morfología y propiedades pueden generar una modificación única en las propiedades de un material, por ello se usan como carga en materiales compuestos. Al igual que el grafeno, las nanoplaquetas también son buenas conductoras tanto térmica como eléctricamente, forman una red conductora eficaz en la mayoría de los materiales poliméricos. Los niveles de carga dependen del material y del método de dispersión.

Las nanoplaquetas de grafeno ofrecen diversas posibilidades: aumentar la conductividad del material (tanto eléctrica como térmica), disminuir el peso del material manteniendo su resistencia o mejorándola, aumenta la tenacidad y rigidez y aumentar la resistencia al desgaste.

La dispersión del grafeno o de las nanoplaquetas de grafeno en el cianoacrilato es muy importante, se busca una dispersión uniforme. Si la dispersión no fuese uniforme habría varios problemas como la formación de un conglomerado de carga que puede dañar la matriz o que las propiedades mecánicas varíen de una parte del adhesivo a la otra ya que una parte tiene una concentración más elevada de carga.

Un material se refuerza con nanocarga para mejorar alguna de sus propiedades, su tenacidad, módulo de Young, conductividad.... Si un material sufre un impacto la dislocación viaja a través de dicho material, partiéndolo o dañándolo en el proceso. Si la dislocación se encuentra con nanopartículas empleará parte de su energía en rodearla, partirla o separarla de la matriz, lo que, tras haberse encontrado con muchas nanopartículas, provocará que la dislocación no avance tanto como lo haría en el material base. Por tanto, la resistencia del material y su tenacidad se ve aumentada gracias a la adición de la nanocarga.

El aumento de la resistencia no es la única finalidad de la modificación de los materiales, también puede buscarse que un material que sea aislante pase a ser conductor mientras que sus propiedades mecánicas no se ven afectadas. Si las nanopartículas están lo suficientemente cercanas las unas a las otras se podrá superar el umbral de percolación eléctrica y el material podrá conducir la electricidad.

Si no se tiene una buena dispersión de las partículas estas pueden llegar a deteriorar las propiedades del material. Un conglomerado de nanopartículas puede generar zonas discontinuas en la matriz, sin enlaces químicos y, por tanto, débiles frente a los esfuerzos. Si las partículas no se encuentran bien distribuidas tampoco conducirán correctamente la electricidad (ni serán buenos conductores térmicos).

Se pueden usar diferentes métodos de dispersión. Entre ellos se encuentran los empleados en este proyecto: dispersión por sonicación y por agitación mecánica.

La sonicación consiste en agitar las partículas de una muestra a partir de ondas de ultrasonidos que generan vibraciones en el material de estudio. Es un método habitual usado en la nanotecnología para dispersar nanopartículas en líquidos.

La agitación mecánica es un proceso de mezclado que recurre a algún tipo de dispositivo con aspas o palas para conseguir la mezcla. Puede haber diferentes tipos de agitación mecánica: agitadores de palas, orbitales, oscilantes, rotativos, etc.

### **2.3 MODOS DE FALLO**

En las uniones adhesivas se pueden dar diferentes tipos de fallos que son importantes. El modo de fallo puede llevar a unos resultados u otros y esto cambiaría las conclusiones finales de una investigación.

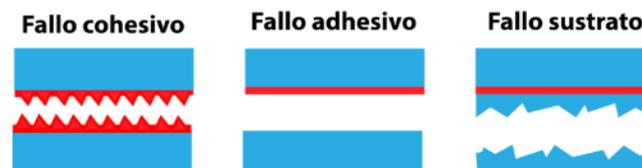
El análisis correcto de estos tipos de fallo puede llevar a determinar correctamente un error del adhesivo y ofrecer una mejor solución para el desarrollo del adhesivo en el futuro.

La unión adhesiva, o su mecanismo, está relacionada con las fuerzas de unión que aparecen entre el sustrato y el adhesivo (adhesión) y de las fuerzas internas del adhesivo (cohesión) [15].

Si la unión no es capaz de repartir la carga de manera adecuada se producirán fallos en la unión. Hay diversas razones que explican por que la carga no se distribuiría de manera uniforme por la unión adhesiva:

- Tratamiento superficial de los sustratos no adecuado o aplicado de manera errónea.
- Fallo en la cohesión del adhesivo si la dispersión no ha sido buena.
- Ensayo realizado antes de finalizar el curado en todas las partes de la unión o un curado inadecuado.
- Fallos estructurales en el adhesivo: porosidades, grietas, conglomerados de nanocarga
- Reacción química entre el sustrato y el adhesivo que provoque una adhesión mala.

Los diferentes modos de fallo se muestran en la Fig. 1.



*Fig. 1: Modos de fallo [15]*

El primer fallo es el fallo cohesivo, se da cuando fallan las fuerzas internas del adhesivo. En este caso se encuentra una capa de adhesivo en cada sustrato, una vez ensayada la probeta. Es el fallo que se busca en las uniones adhesivas, ya que se intenta que sea el adhesivo el que absorba la energía de fractura o de impacto y no el sustrato (Fig. 2). Puede aparecer cuando se ha esperado el tiempo correcto para el curado o hay presencia de burbujas o porosidades en el adhesivo.



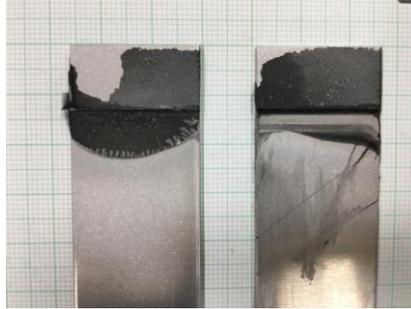
*Fig. 2: Fallo cohesivo*

El segundo modo de fallo es el adhesivo, en este caso no se ha producido una buena adhesión del sustrato al medio adhesivo. Una vez ensayada la probeta solo se encuentra capa adhesiva en uno de los sustratos (Fig. 3). Este tipo de fallo puede deberse a que la capa de adhesivo no era suficientemente gruesa (en este proyecto no aplica, ya que siempre se ha busca espesor mínimo en la unión adhesiva), un tratamiento superficial mal aplicado o una errónea elección de materiales de adhesivo y adherente.



*Fig. 3: Fallo adhesivo*

Estos dos tipos de fallo también pueden darse en una única unión adhesiva, es decir, en una misma unión se puede encontrar un porcentaje de fallo adhesivo y cohesivo (Fig. 4).



*Fig. 4: Fallo adhesivo y cohesivo*

El último fallo es el fallo del sustrato, se da cuando la resistencia del sustrato es menor que la de la unión adhesiva.

## Capítulo 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

### 3.1 *MATERIALES Y EQUIPOS*

#### 3.1.1 ÚTILES Y EQUIPOS EMPLEADOS

Los útiles han sido usados para pegar las probetas y que estas estuviesen en la posición correcta.

Para las probetas del ensayo de cizalla por tracción se montó un útil, tal que, a la hora de colocar las probetas ya con el adhesivo, esto resultase una acción relativamente sencilla. Consta de tres láminas de acero, todas de espesor 1.5 mm colocadas unas encima de las otras, pero desfasadas varios centímetros. De forma que si colocaba uno de los sustratos en la placa de en medio y se alineaba su parte posterior de con la placa de más arriba el área que sobresalía por el extremo contrario era, exactamente el área de pegado deseada.

Para las probetas de tracción pura, se diseñó un útil de teflón cuyo plano se adjunta en los anexos (Anexo C: Planos).

Para las diferentes etapas de preparación de los sustratos y las probetas se han usado diferentes equipos, todos listados a continuación:

- Lijadora y chorreadora: se han empleado ambas máquinas en la preparación de los sustratos. En la lijadora se eliminan las rebabas que podían quedar después de haber cortado las láminas de aluminio al tamaño deseado. En la chorreadora se chorreaba la parte del sustrato que más tarde se convertiría en el área de pegado. Para ambas máquinas es recomendable usar jefes, guantes y protección respiratoria.



*Fig. 5: Lijadora y chorreadora*

- Agitador rotativo mecánico: Se emplea para la dispersión de la nanocarga en el adhesivo. Modelo IKA RW 20 digital. 230V/50-60 Hz/ 75W. 50-2000 rpm.



*Fig. 6: Agitador mecánico*

- Dispermat: Empleado para la dispersión de la nanocarga en el adhesivo. Modelo: Dispermat LC. Potencia: 0,3-4 kW. Velocidad: 0-20000 rpm.



*Fig. 7: Dispermat*

- Sonicador: Primer método de dispersión usado, no pudieron realizarse correctamente las mezclas en este equipo. Modelo: Digital Sonifier Model 450. 250 V /250-450 W. Frecuencia ondas sonicación: 1985 – 2050 kHz.



*Fig. 8: Sonicador*

- Ultrasonicador: Empleado para la dispersión de la nanocarga en la acetona. Modelo: Hielscher UP400st. 400W / 24 kHz.



*Fig. 9: Ultrasonicador*

- Balanza de precisión: Empleado para pesar la carga. Modelo: Mettler Toledo AG285. Max: 81 g / 210 g. d:0,01mg/0,1 mg.



*Fig. 10: Balanza de precisión*

- Estufa: Empleada para evaporar la acetona. Modelo: 0427741. 230 V / 50-60 Hz / 1200 W.



*Fig. 11: Estufa*

- Baño de ultrasonido: Empleado para eliminar el aire acumulado en la mezcla tras el periodo de dispersión. Modelo: Elmasonic P 30 H. 220-240V 101 3737. Frecuencia de ultrasonidos 37 / 38 kHz.



*Fig. 12: Baño de ultrasonidos*

- Máquina de ensayos universal: Equipo empleado para la realización de 3 de los cuatro ensayos del proyecto. En esta máquina tenían lugar los ensayos de tracción pura, cizalla por tracción y DCB. Modelo: ELIB-20-W. 220 v / 50 Hz / 600 W. Célula de carga: 20 kN.



*Fig. 13: Máquina de ensayos universal*

- Péndulo Charpy: Máquina en la que se ensayan las probetas para el ensayo Charpy. Modelo: Iberest Impact-50 v570.



*Fig. 14: Péndulo Charpy*

- Microscopio: Para obtener imágenes aumentadas de las muestras y poder estudiar la dispersión. Modelo: Microscope Olympus DSX-1000-UZH. R-R-014-041924005.
- Refrigerador



*Fig. 15: Refrigerador*

### **3.1.2 ADHERENTES**

Para cada ensayo las probetas eran diferentes por lo que los adherentes también.

Para el ensayo de cizalla por tracción (SLS) los sustratos usados eran rectangulares de un espesor de 1,5 mm y dimensiones normalizadas de 100x25mm, según la norma

correspondiente. Para el ensayo de impacto, las dimensiones han sido especificadas previamente, siguen la norma UNE-EN ISO 9653. Para el ensayo de Double Cantilever Beam (DCB) los adherentes fueron pletinas de aluminio normalizadas de dimensiones 200x25x10 mm.

A continuación, se adjunta tabla de composición química y de propiedades mecánicas. (Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente).

*Tabla 1: Composición química de los adherentes*

	<i>Aleación</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Otros</i>
<b>DCB</b>	Al 6082	0,7-1,3	0,5	0,1	0,4-1,0	0,6-1,2	0,2	0,1	0,25	0,1
<b>SLS</b>	Al 6082	0,7-1,3	0,5	0,1	0,4-1,0	0,6-1,2	0,2	0,1	0,25	0,1
<b>Impacto</b>	Al 5052	0,25	0,4	0,1	0,1	2,2-2,8	0,1	-	0,15-0,35	0,15

*Tabla 2: Propiedades mecánicas de los adherentes.*

	<i>Aleación</i>	<i>Estado</i>	<i>R<sub>m</sub></i> (MPa)	<i>R<sub>p0,2</sub></i> (MPa)	<i>A%</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>HV</i>	<i>d</i> (g/cm <sup>3</sup> )
<b>DCB</b>	Al 6082	T6	340	310	11	70	100	2,71
<b>SLS</b>	Al 6082	T6	340	310	11	70	100	2,71
<b>Impacto</b>	-	-	195	90	25	70	50	2,68

### 3.1.3 ADHESIVOS

El adhesivo base que se usa durante todo el desarrollo del proyecto es el cianoacrilato. Este es el adhesivo cuyas propiedades mecánicas y, en parte las eléctricas, se han tratado de mejorar. Este adhesivo se usa en muchos ámbitos en la industria debido a su gran

versatilidad y las propiedades que tiene. Es líquido a temperatura ambiente, su punto de fusión está a  $-25^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición a  $55^{\circ}\text{C}$  a 3 mm Hg y no es soluble en el agua ya que polimeriza con la humedad densidad relativa de  $1.040\text{ g/cm}^3$  a  $20^{\circ}\text{C}$  [16].

En un principio se buscó usar 4 tipos diferentes de cargas: grafeno (G) y tres tipos diferentes de nanoplaquetas NPG (avanzare, UN, Ox). Sin embargo, no se realizaron pruebas con las avanzare y las tipo NPGUN no pasaron por el proceso de dispersión previa que se realiza en acetona. Cuando se sacaron de la estufa después de que la acetona se evaporase tenían un aspecto quemado y un olor que resultaba muy extraño (Fig. 16).



*Fig. 16: NPGUN después de la estufa*

Finalmente, se usaron únicamente dos tipos diferentes de nanocargas en el proyecto, que fueron el grafeno de 1 o 2 capas y nanoplaquetas de grafeno.

El grafeno es un material que en los últimos años se ha vuelto muy importante en el mundo científico por sus propiedades. Es el primer material que es bidimensional y, aún siendo tan ligero como es, soporta grandes esfuerzos. Es flexible y maleable lo que ofrece muchas opciones a la hora de fabricar con él, es conductor (tanto eléctrico como térmico), es denso e impermeable [17].

Las nanoplaquetas de grafeno del tipo NPGOx son nanoplaquetas de carbono de baja dimensión, tienen menos de 5 capas y unas dimensiones laterales de 2-3 micras. Este tipo de nanoplaquetas está levemente oxidado.

### **3.1.4 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES**

Todas las probetas han pasado por el mismo proceso de tratamiento superficial, excepto algunas que fueron dedicadas al estudio de la conductividad eléctrica.

Las piezas destinadas a los ensayos de cizalla por tracción, de impacto y DCB han sido lijadas para eliminar las rebabas y las posibles molestias a la hora de colocar las probetas en posición para ensayarlas o eliminar exceso de material al cortarlas que impide que las piezas se coloquen en la posición correcta a la hora de pegarlas.

Las piezas dedicadas al ensayo de tracción pura también son lijadas, pero a mano ya que la lijadora es demasiado agresiva y abrasiva, también es más fácil hacer un plano en la superficie de la probeta con la lijadora automática y si se produce un plano en la zona de pegado el ensayo realizado ya no es de tracción pura.

Después de la etapa de lijado, las piezas pasan a la chorreadora. La chorreadora dispara aire a presión con arena creando rugosidad en la superficie del material, lo que consigue aumentar la superficie de pegado sin modificar las dimensiones de las probetas. Tras esto son limpiadas con aire a presión para eliminar los restos de arena que puedan quedar. Por último, son desengrasadas con isopropanol.

Las piezas que se usaron para las medidas de conductividad en vez de seguir este procedimiento siguieron uno bastante diferente. En un principio, también fueron lijadas a mano ya que estas piezas se fabrican en torno y queda un pequeño saliente en la cara de pegado. Luego en vez de chorrearlas se pulen. Para poder medir correctamente la conductividad es necesario un espesor de adhesivo constante. Al tratarse de un adhesivo que busca ser de espesor nulo, si las piezas estuvieran chorreadas, lo más probable es que algún punto de las piezas entrara en contacto. Por ellos, los sustratos para los ensayos de conductividad no se chorrearon.

### **3.2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS**

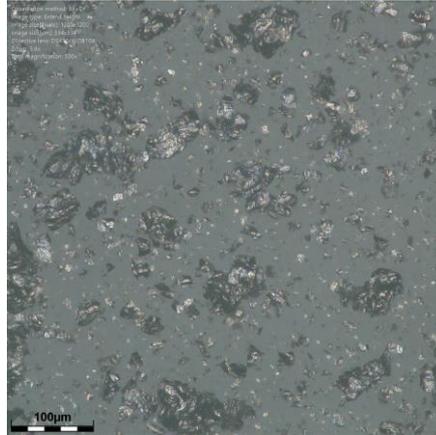
Como se ha mencionado previamente, en un principio se iban a usar cuatro tipos diferentes de carga, aunque al final se decidió hacerla mezclas únicamente con dos tipos G y GNPox.

También se pretendía hacer mezclas con tres concentraciones diferentes: 0.5%, 1.0% y 2.0% w/w. Sin embargo, debido a los resultados obtenidos a lo largo del proyecto se añadieron dos concentraciones más: 0.25% y 5.0% w/w.

La carga que se ha añadido a todas las mezclas ha pasado por el mismo proceso, que es: la dispersión en acetona. Se pesa la carga y se le añade acetona, para más tarde sonicarla durante 15 minutos a fin de dispersar correctamente la carga y dispersar los conglomerados. Tras esto se dejaba en la estufa de 60°C durante 24 horas para que la acetona se evaporase y, por último, se trasladaba a una caja que contenía en el fondo sílica-gel para controlar la humedad. Una vez que se quería añadir a la mezcla se extraía la carga del fondo de la placa de Petri a la cual había sido trasladada la disolución de acetona y grafeno tras el tiempo transcurrido en el Sonicador. La única carga que no ha podido soportar este proceso, y por lo que no hay mezclas con ese tipo de carga, fueron las nanoplaquetas UN. En un punto del proyecto se consideró liofilizar la carga, pero nunca llegó a probarse este método.

El primer método de dispersión que se probó fue el Sonicador. Se intentó realizar dos mezclas diferentes: G 0.5% y G 1.0% con cianoacrilato. Ambas curaron durante el tiempo de mezclado. Tras esto se dejó el Sonicador de lado hasta más adelante (usándolo únicamente para la dispersión de la carga en la acetona). Se comenzó a realizar la dispersión con el agitador mecánico. Se hicieron también DSC (Diferencial Scanning Calorimetry) que revelaron que el cianoacrilato no curaba con la temperatura, pero que al tener la carga añadida se comportaba de una manera diferente.

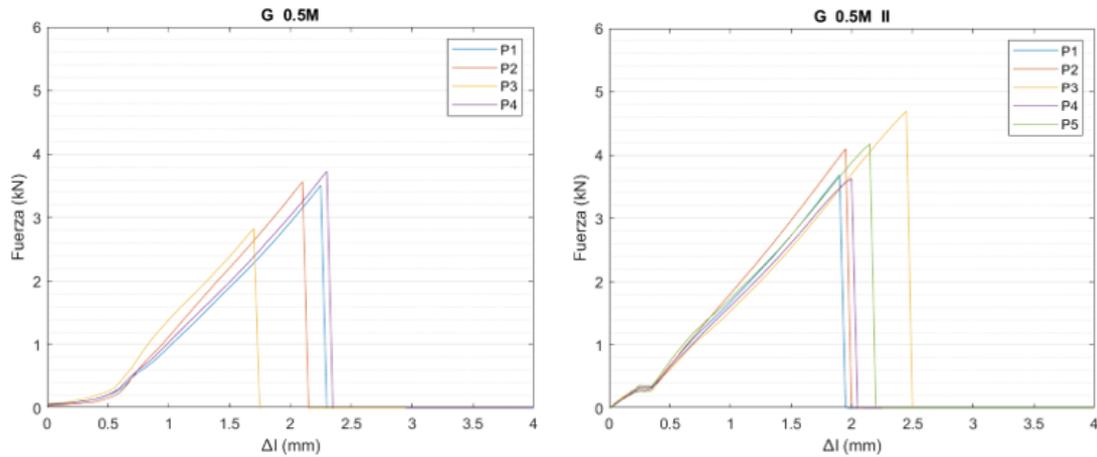
Con el agitador mecánico se pudieron realizar las mezclas, aunque los resultados de dispersión no fueron los deseados en ninguno de los casos.



*Fig. 17: G 0.5%M x500.*

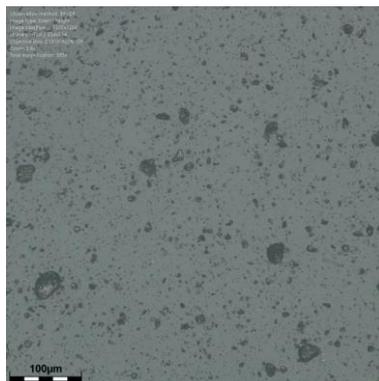
Al principio, la mezcla se colocaba en un baño de agua para controlar ligeramente la temperatura, ya que para el Sonicador el baño de agua con hielo era necesario, se adoptó el mismo procedimiento para el agitador mecánico. La mezcla se calentaba y el monómero del cianoacrilato se evaporaba a una velocidad relativamente alta, aunque no lo suficiente como considerar la mezcla como errónea. Se decidió cambiar el baño de agua con hielo por un refrigerador.

Gracias a esto hubo visibles mejoras en las mezclas realizadas, no aumentaron demasiado en resistencia ninguna, pero al ensayar las probetas se empezaron a ver resultados mucho más uniformes. Hubo una mezcla de la que se hicieron dos lotes diferentes, la única diferencia que hay entre ambos lotes es que uno fue realizado con el baño de agua con hielo y el otro con el refrigerador. En la Fig. 18 se presentan dos ensayos de cizalla por tracción realizados a la misma concentración, misma carga, mismo método de dispersión pero diferente método de refrigeración. Se aprecia la diferencia entre el lote que tiene el refrigerador y el que tiene el baño con hielos, el de la derecha que es el del refrigerador aguanta una mayor fuerza de rotura y los datos de las diferentes probetas del lote son mucho menos dispersos, teniendo todos la primera rotura en el mismo punto.

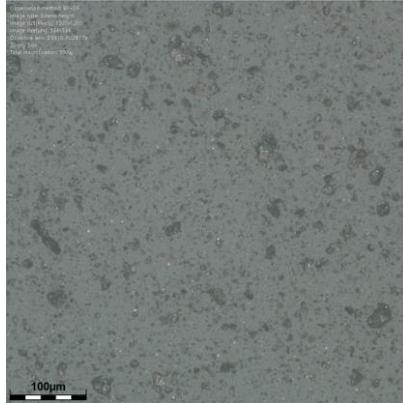


*Fig. 18: Lote de la izquierda con baño, lote II con refrigerador*

Con este procedimiento se realizaron varias mezclas tanto de grafeno como de nanoplaquetas de grafeno. Con el objetivo de mejorar la dispersión en el adhesivo se implementó también el Dispermat como método de dispersión. Los resultados obtenidos en el Dispermat fueron mejores que los obtenidos en el agitador mecánico, en cuanto a dispersión, si bien estos resultados no fueron tampoco espectaculares (a la hora de designar las muestras M corresponde a agitador mecánico y D a Dispermat).



*Fig. 19: GNPox 0.5% M x500*

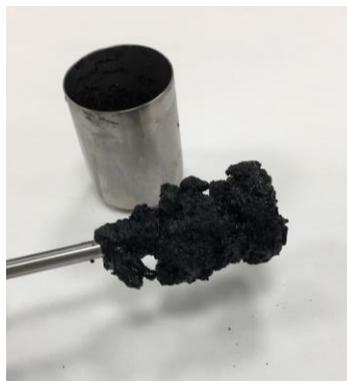


*Fig. 20: GNPox 0.5% D x500*

En la Fig. 20 (mezcla del Dispermat) se aprecia cierta mejora en la dispersión respecto de la Fig. 19 (agitador mecánico), pero el resultado sigue siendo insatisfactorio.

Se ha buscado también mejorar las propiedades eléctricas del adhesivo. El cianoacrilato es aislante, pero el grafeno es conductor, por lo que, si se aumenta lo suficiente el porcentaje en peso de la carga, se podría superar el umbral de percolación y conseguir que se convirtiese en un adhesivo conductor. Sin embargo, el adhesivo trabaja mal a altas concentraciones dificultando mucho su dispersabilidad y curando más rápidamente, lo que resulta un problema importante para el estudio de la conductividad.

En el Dispermat no fue posible realizar mezclas de más de un 1.0% w/w ya que curaban en el proceso de mezclado. En el agitador mecánico se trató de subir a un 5.0% en peso, también curó en el proceso de mezclado (Fig. 21).



*Fig. 21: Varilla con mezcla curada del 5.0% M*

Llegados a este punto, se consideró que, si las mezclas empeoraban al añadir más porcentaje en peso de la carga, podrían mejorar si se añadía menos. Por lo que se hicieron algunas mezclas con un 0.25% en peso, empleando para ello el Dispermat ya que de este método de dispersión solo consiguieron hacerse dos mezclas (0.5% y 1.0%). Todos los resultados obtenidos se comentarán más adelante.

No se había podido realizar ninguna mezcla en el Sonicador, la mezcla de 5.0% en peso había curado en el agitador mecánico y la mezcla de 2.0% había curado en el Dispermat, el problema con el curado en el proceso de mezclado empezaba a ser un inconveniente fuese cual fuese el equipo usado para la dispersión.

Para afrontar este problema, los siguientes pasos se basaron en un estudio que había tenido lugar en la facultad de Ingeniería de la Universidad de Mashhad en Irán, en enero de 2012. Para controlar la polimerización del radical habían añadido ácido tolueno de manera que se evitaba el curado del cianoacrilato durante la dispersión de las nanocargas. La neutralización posterior tendría lugar antes de la polimerización y sería llevada a cabo con cafeína [18]. En el laboratorio se siguieron los mismos pasos para el procedimiento con el mismo porcentaje en peso de los componentes, que ellos habían determinado de manera experimental.

Siguiendo este procedimiento tampoco se pudo realizar la mezcla en el Sonicador, ya que, aunque el adhesivo no curó durante el mezclado, monómero se evaporaba a una velocidad alarmante. Esta vez si fue necesario detener el proceso y dejar la mezcla dentro de una campana extractora. Los siguientes intentos se realizaron a concentraciones de 2.0% y 5.0% en el Dispermat y en el agitador mecánico, respectivamente. Como era esperado el adhesivo no curó y el monómero no se evaporaba a un ritmo excesivamente alto. Las mezclas pudieron dispersarse correctamente y una vez terminadas se procedió al pegado de las probetas.

Ya que se había realizado un lote de probetas de cada tipo con el adhesivo sin modificar, resultaba conveniente hacer lo mismo con el adhesivo teniendo como único añadido el ácido tolueno y su neutralizador y de esta manera observar si estos dos componentes en solitario afectaban las propiedades mecánicas del adhesivo.

Tras realizar las mezclas, ya fuese en el agitador mecánico o en el Dispermat, las mezclas se sometían a un baño de ultrasonidos de 15 minutos con el fin de desgasificar la mezcla y favorecer el pegado.

A continuación, una tabla de todas las mezclas realizadas durante el proyecto:

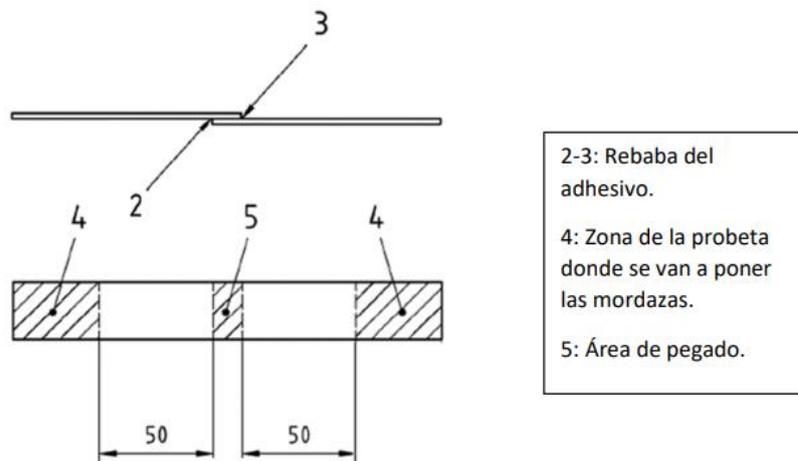
Tabla 3: Mezclas realizadas

Tipo de carga	% w/w	Método de dispersión	Obs.
Grafeno	0.25	Dispermat	
	0.25	Sonicador	Inhibidor, evaporado
	0.5	Sonicador	Curado
	0.5	Agit. Mec.	
	0.5	Dispermat	Inhibidor
	1.0	Sonicador	Curado
	1.0	Agit. Mec.	
	2.0	Agit. Mec.	
	2.0	Dispermat	Inhibidor
	5.0	Agit. Mec.	Inhibidor
GNPox	0.25	Dispermat	
	0.5	Dispermat	
	0.5	Agit. Mec.	
	1.0	Agit. Mec.	
	1.0	Dispermat	
	2.0	Agit. Mec.	
Control + inhib.	-	-	Inhibidor

### 3.3 FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS

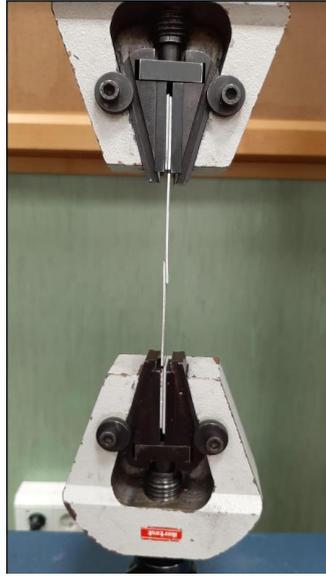
Cada ensayo tenía un tipo diferente de adherentes, pero siempre una aleación de aluminio. Todos los sustratos empleados en los ensayos mecánicos fueron chorreados y limpiados con alcohol isopropílico antes de proceder a la aplicación del adhesivo (con o sin carga).

Probetas para cizalla por tracción (SLS): se sigue la norma UNE-EN ISO 1465:2009, los sustratos son chapas de aluminio de 1.5 mm cortadas para que tengan una dimensión de 100 mm x 25 mm.



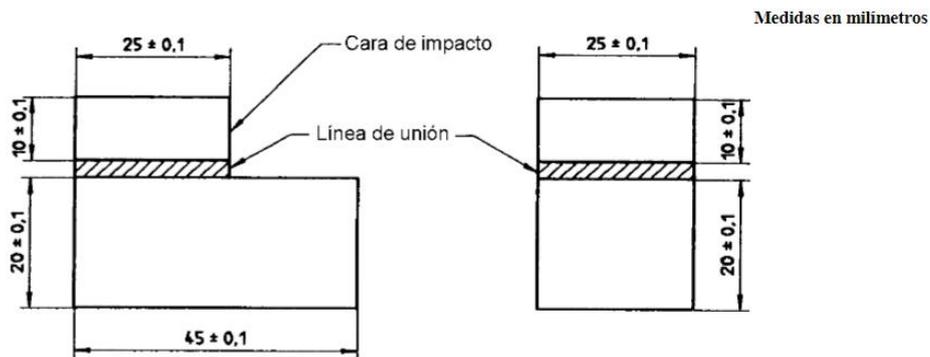
*Fig. 22: Dimensiones probeta SLS [19]*

Una vez el tratamiento superficial ha tenido lugar, los sustratos se colocan en posición en el útil y se procede a pegar las probetas. Pasada una semana, se hacen las medidas pertinentes para la correcta colocación de las mordazas y se puede iniciar el ensayo.



*Fig. 23: Ensayo SLS*

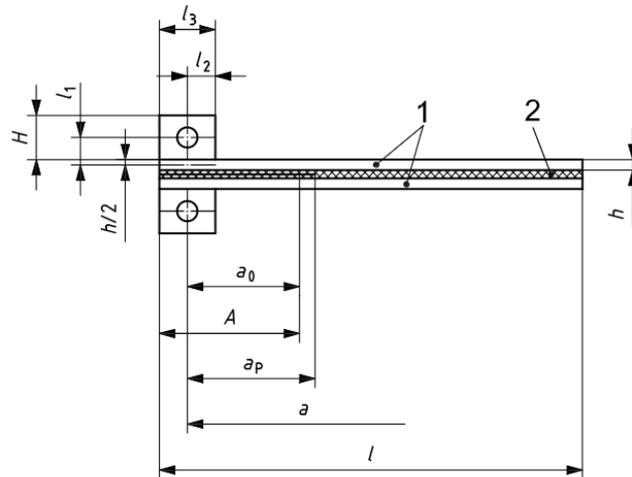
Probetas para impacto en Péndulo Charpy: se sigue la norma UNE-EN ISO 9653, los sustratos son bloques de aluminio de dimensiones 20x45x25 mm el grande y 25x25x10 mm el pequeño.



*Fig. 24: Probetas ensayo impacto [20]*

Siguiendo el mismo procedimiento, una vez los sustratos están listos y el tratamiento superficial terminado se procede a pegar las probetas. Pasado una semana, se elimina el exceso de adhesivo de las paredes del bloque inferior para que este pueda encajar correctamente en el útil del ensayo y las probetas están listas para ser ensayadas.

Probetas para Double Cantilever Beam (DCB): se sigue la norma ISO 25217, los sustratos se obtienen de pletinas de aluminio de 25x6x200 mm.



*Fig. 25: Probetas para ensayo DCB [21]*

Una vez realizado el tratamiento superficial de los sustratos y las probetas se encuentran chorreadas y desengrasadas se procede la aplicación del adhesivo. Previamente, se colocan unas láminas adhesivas de teflón en el inicio para favorecer la pregrieta y en el final de las probetas para mantener un espesor constante.



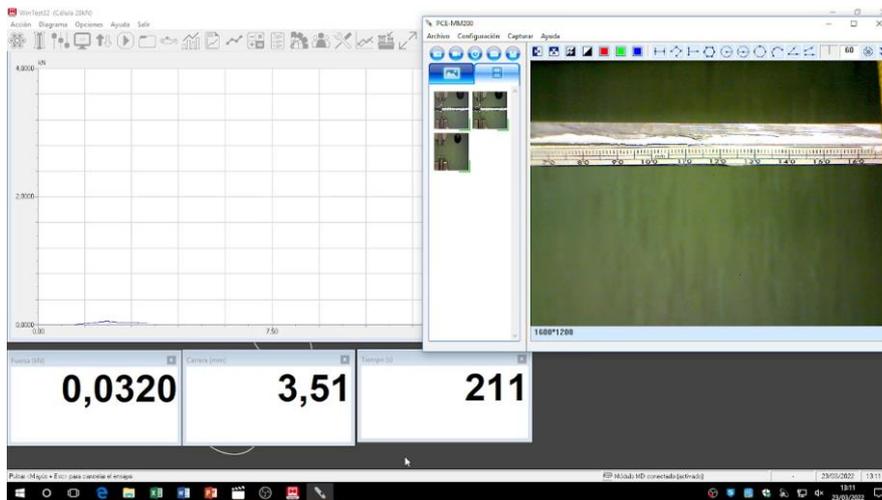
*Fig. 26: Láminas de teflón en probeta*

Una semana después han curado y se lijan los laterales para eliminar el exceso de adhesivo que puede afectar a los resultados y se adhiere una cinta métrica de papel para medir la propagación de la grieta.



*Fig. 27: Cinta métrica en probeta*

Se atornillan los bloques y el ensayo puede comenzar. El ensayo se realizó grabando la propagación de la grieta y capturando la pantalla en la que se observa el valor de la fuerza ya que al ser un material tan poco elástico era probable que la propagación de la grieta no fuese estable, y documentar los puntos podría ser difícil.



*Fig. 28: Método de documentación de los puntos para ensayo DCB.*

Probeta para ensayo de tracción pura: los sustratos son pequeños cilindros de aluminio de 15mm de altura y 20 mm de diámetro. Cada sustrato tiene un taladro M6x12 mm en una de sus caras, mediante el cual se atornilla a la máquina de ensayos.



*Fig. 29: Probeta de TP*

Estas piezas se han usado para medidas de conductividad y ensayos de tracción pura. Con este tipo de probetas se sigue el mismo procedimiento que para las demás. Se chorrean y desengrasan y una vez aplicado el adhesivo se deja curar una semana para ensayarlas pasado ese tiempo. Los planos de los sustratos se adjuntan en el anexo (Anexo C: Planos).

Para este tipo de probeta se diseñó un útil de pegado. Para tener tracción pura a la hora de ensayar la probeta es necesario que las dos piezas pegadas estén perfectamente alineadas la una con la otra, si no fuese el caso habría cierta flexión y los resultados no serían buenos. Se diseñó un útil (Anexo C: Planos) que asegura la correcta alineación de las piezas. Consta de una plancha de teflón con agujeros para pasadores DIN 7977 (espiga roscada). La finalidad de este útil es poder pegar los sustratos alineándolos al centrarlos con los pasadores y pasada la semana de curado extraer las probetas con pasadores incluidos si fuese el caso que también se han pegado (por ello es necesario que tengan rosca). Una vez separados del útil sería fácil separar los pasadores de la probeta sin dañar la unión adhesiva en el proceso.

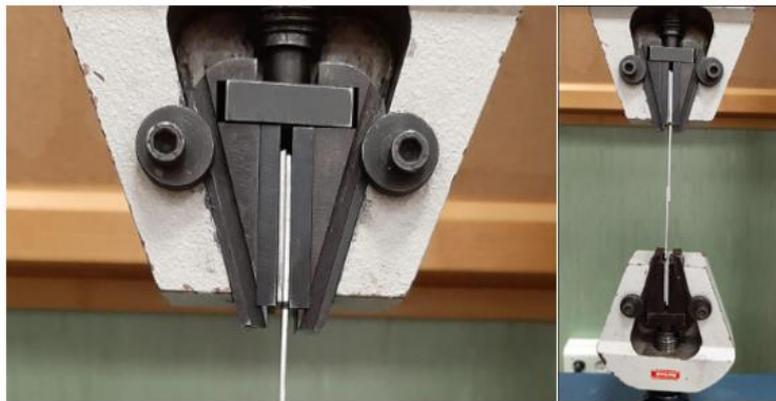
### **3.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**

#### **3.4.1 ENSAYO DE CIZALLA POR TRACCIÓN (SLS)**

La forma de realizar el ensayo de cizalla por tracción (SLS) está determinado por la norma española UNE-EN 1465.

Se determina la resistencia a la cizalla de una unión adhesiva solapada sometiendo la probeta a un esfuerzo de cizalla aplicando una fuerza de tracción paralela al área de pegado [19].

Es importante prestar atención a la alineación de las probetas, para que la fuerza sea completamente paralela se introducen en las mordazas unas pequeñas chapas de un espesor determinado para conseguir una alineación perfecta de la fuerza y el área de pegado. En la *Fig. 30* se aprecian las chapas para corregir la posición.



*Fig. 30: Detalle de alineamiento*

Para realizar el ensayo, se usará la máquina de ensayos universal del laboratorio, Ibertest ELIB-20 con el software WinTest32. En el software se introducen los datos necesarios, un ensayo de tracción, con una célula de 20 kN y una velocidad de ensayo de 1 mm/min.

Las mordazas deben colocarse a  $50 \pm 1$  mm del borde más próximo del solapamiento, estas medidas han sido realizadas a ambos lados antes de colocarlas en las mordazas.

El ensayo se realiza de tal forma que la fuerza aplicada o la deformación aumente de manera constante. Se registrará la fuerza más elevada del ensayo (que será la fuerza previa al instante en el que el adhesivo falla) como la fuerza de rotura y se tomará este valor.

Los resultados se expresan más adelante como una media aritmética de fuerza en Newtons de cada lote de probetas (cada lote está conformado por 5 probetas), teniendo en cuenta la desviación típica de los resultados obtenidos.

Para obtener las gráficas de los lotes se ha realizado un código en Matlab que elimina la parte de la gráfica en la que deslizan las mordazas si es el caso y presenta las curvas fuerza-deformación de las cinco probetas en una única gráfica. El código se adjuntará en el anexo correspondiente (Anexo A: Código Matlab SLS).

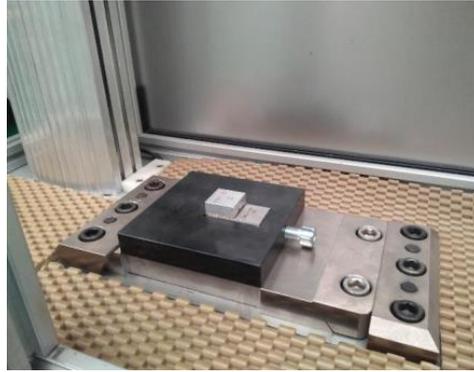
Una vez realizado el ensayo se hace una foto del área de pegado sobre un papel milimetrado a fin de determinar el porcentaje de fallo cohesivo y adhesivo. Las dos partes de la probeta se mantienen unidas con cinta y se conservan hasta que sean necesarias de nuevo.

### **3.4.2 ENSAYO DE IMPACTO**

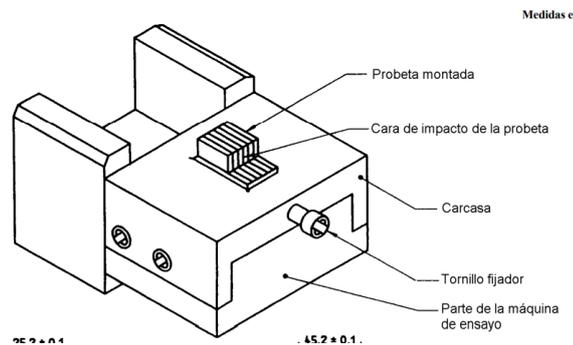
La forma de realizar el ensayo de impacto en péndulo Charpy está determinado por la norma española UNE-EN ISO 9653.

Se determina el valor de la energía de impacto mediante una máquina de ensayos de impacto, como es en este caso el péndulo Charpy, en una probeta metal-metal [20]. Es necesario que la cara de impacto de la probeta esté perfectamente alineada con la cabeza de impacto del péndulo. Si no están bien alineadas el péndulo impactaría primero en uno de los lados de la probeta sometiendo a ese lado a un esfuerzo mucho mayor que el resto de la unión adhesiva y la energía absorbida en ese impacto no sería la energía real que puede absorber la unión.

El útil de sujeción (*Fig. 32*) es mecanizado a partir de una pieza de acero, y va atornillado a la máquina. Se coloca la probeta en la posición correcta para un impacto óptimo de manera que sea golpeada en el momento de máxima velocidad del péndulo. Las esquinas del rectángulo en el que se coloca la probeta están redondeadas para facilitar la extracción y evitar la acumulación de suciedad en las esquinas que podría desplazar la probeta de la posición correcta. La probeta se fija con un tornillo que, en la parte externa, este posiciona y fija la parte inferior de la probeta dejando la parte superior libre para ser golpeada.



*Fig. 31: Útil del laboratorio*



*Fig. 32: Útil de sujeción de las probetas de impacto*

El ensayo se realiza de manera sencilla. Se coloca la probeta en el útil de sujeción y se comprueba el correcto ajuste con la cabeza de impacto del péndulo. Se eleva el péndulo hasta la altura predeterminada y una vez cerrada la puerta de seguridad se deja caer y se lee la lectura de la energía de impacto absorbida por la probeta.

El área es la misma en todas las probetas ensayadas por lo que los resultados han sido analizados con los datos de energía absorbida en Julios por las uniones adhesivas únicamente.

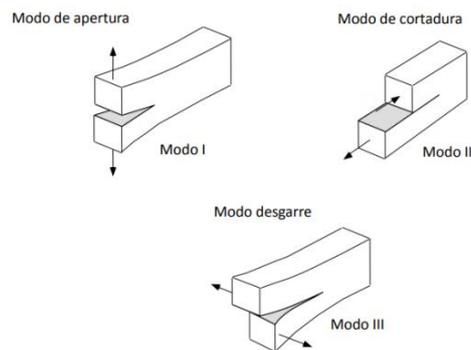
### **3.4.3 ENSAYO DOUBLE CANTILEVER BEAM (DCB)**

La forma de realizar el ensayo Double Cantilever Beam (DCB) está determinado por la norma internacional ISO 25217.

El principio de este ensayo es determinar la energía de fractura de la unión adhesiva de un adhesivo estructural. Este ensayo es capaz de determinar la resistencia al inicio de una grieta y a su propagación.

La energía de propagación de grieta se determina de la pregrieta del modo I. La energía de fractura de la grieta propagándose en el adhesivo,  $G_{IC}$  (también llamada tasa de liberación de energía crítica), se calcula para el modo I y se obtiene la curva de resistencia, es decir, un gráfico del valor de  $G_{IC}$  frente a la longitud de la fisura provocada.

El modo se refiere a la forma de aplicación de la fuerza. En el modo I la fuerza aplicada es perpendicular al plano de la probeta. Hay diferentes modos de obtener  $G_{IC}$ , se representan en la Fig. 33.



*Fig. 33: Tipos de modos para obtener  $G_{IC}$*

Durante el ensayo, la propagación de grieta se mide gracias a las reglas de papel que se pegan en las probetas como se puede ver en la Fig. 27. Situando el origen de la regla en el punto de aplicación de la fuerza, que sería en este caso a la altura de los agujeros de los pasadores.

Inicialmente se propaga una pregrieta de 40 mm. Los ensayos son realizados en la máquina de ensayos universal del laboratorio, Ibertest ELIB-20 con el software WinTest32. Se usará también una cámara para grabar el avance de la grieta y un software OBS para capturar la pantalla del ordenador. De esta forma se registran en videos toda la información del ensayo.

La energía de fractura de este ensayo de modo I puede determinarse de tres maneras diferentes [21]:

- Analysis method 1: Simple beam theory (SBT). Teoría de la viga simple.
- Analysis method 2: Corrected beam theory (CBT). Teoría de la viga corregida.
- Analysis method 3: Experimental compliance method (ECM).

En este proyecto se han usado dos métodos para calcular la energía de fractura el CBT y el cálculo por áreas.

El método SBT no tiene en cuenta las pequeñas deflexiones o rotaciones que se pueden producir en la punta de la grieta. Para tener en cuenta estos factores, hay tratar la longitud de grieta de manera diferente, que es lo que hace el método CBT. Siendo la longitud de la grieta  $a + |\Delta|$ ,  $|\Delta|$  es la raíz cúbica de la flexibilidad de la probeta  $C^{1/3}$ , si los bloques de carga están siendo usados sería  $(C/N)^{1/3}$ .

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2B(a + |\Delta|)} * \frac{F}{N} \quad (1)$$

Siendo P la carga aplicada, B el ancho de la probeta, a la longitud de la grieta y C la flexibilidad de la probeta. C representa la relación entre la fuerza aplicada y lo que se desplaza la probeta (2). F es la corrección del desplazamiento (3) y N la corrección de los bloques de carga (4).

$$C = \frac{\delta}{P} \quad (2)$$

$$F = 1 - \frac{3}{10} \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{l1 \delta}{a^2}\right) \quad (3)$$

$$N = 1 - \left(\frac{l2}{a}\right)^2 - \frac{9}{8} \left[1 - \left(\frac{l2}{a}\right)^2\right] \left(\frac{l1 \delta}{a^2}\right) - \frac{9}{35} \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \quad (4)$$

Con los datos obtenidos se construye la curva energía de fractura frente a longitud de grieta (Fig. 36). La energía de fractura se calcula como la media de los valores de esta curva G (J/m<sup>2</sup>).

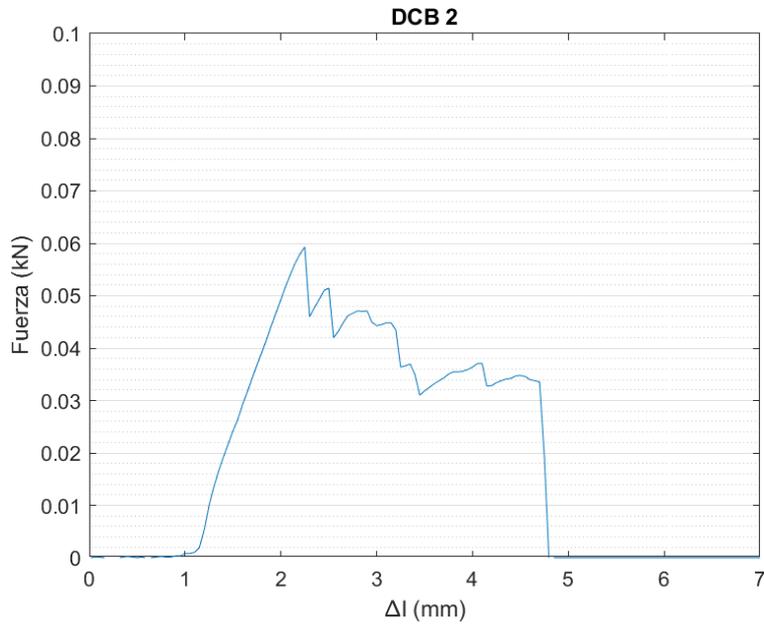


Fig. 34: Gráfica. Fuerza-Carrera DCB2

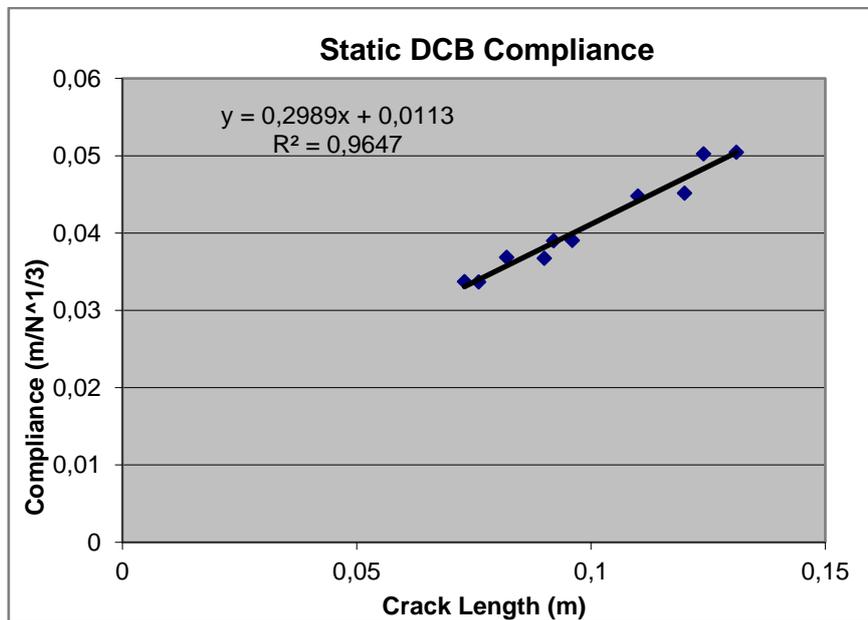


Fig. 35: Gráfica. Curva flexibilidad con corrección

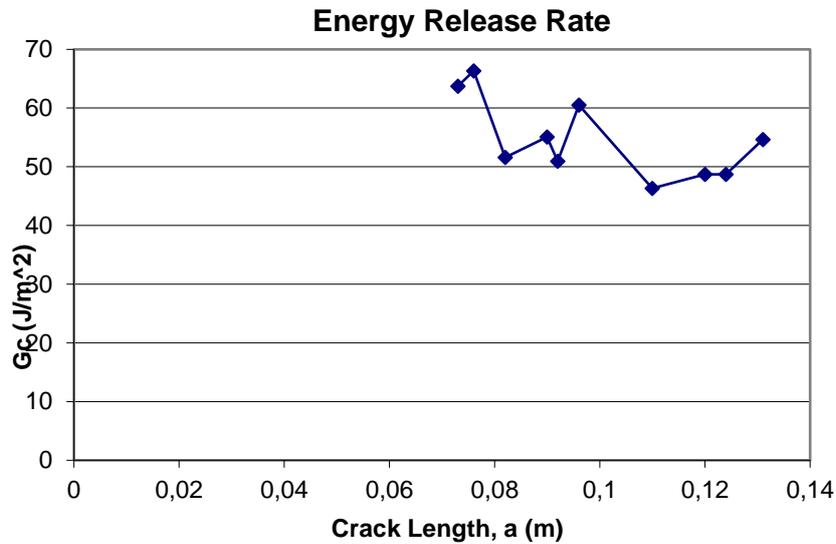


Fig. 36: Gráfica. Energía de fractura – longitud de grieta

### 3.4.4 ENSAYO DE TRACCIÓN PURA

Los ensayos de tracción pura se han realizado todos de la siguiente manera: previo al tratamiento superficial han sido lijadas ya que tienen un pequeño defecto en la superficie debido a la forma en la que han sido fabricadas.



Fig. 37: Defecto superficial

Una vez eliminado ese detalle, siguen el mismo tratamiento superficial que las demás probetas.

Se determina la fuerza necesaria para romper la unión adhesiva en la máquina de ensayos universal con unas mordazas que roscan directamente en las probetas y se acopla a la

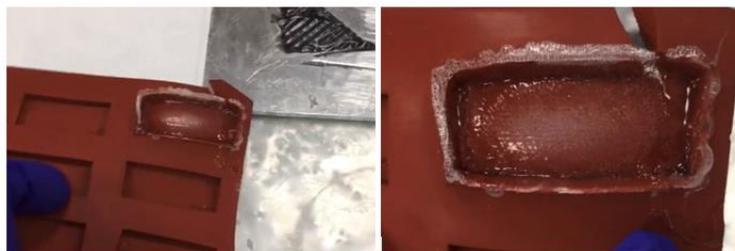
máquina con una junta cardán. Es importante que esté perfectamente alineado para que el esfuerzo provocado sea completamente axial.

Los datos se registran como gráficas y se apunta la fuerza máxima ejercida en el ensayo, que será en este caso la fuerza a la que la probeta rompe. Se determina la fuerza de rotura haciendo una media aritmética de los resultados obtenidos de cada lote, al igual que para los ensayos de cizalla por tracción cada lote está compuesto de cinco probetas.

### **3.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

A lo largo del proyecto también se ha tratado de mejorar las propiedades eléctricas del adhesivo de diferentes maneras, pero ninguna ha dado resultado.

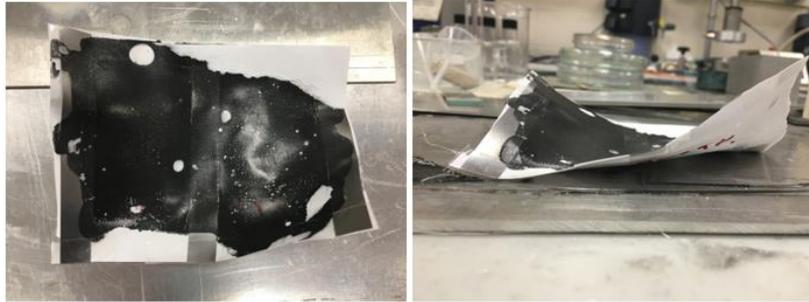
En principio, se trató de hacer pequeñas probetas con un molde de silicona, el adhesivo es demasiado agresivo y se come el molde. Aunque no fuese esto lo que impide usar este método también está el problema de que el adhesivo tarda demasiado en curar con un espesor como el que tendría al usar ese molde (Fig. 38).



*Fig. 38: Molde dañado*

Tras eso, se trató de hacer láminas del adhesivo con la carga con espesor controlado para más tarde medir la resistencia en un área determinada. Se enceraban dos papeles y se colocaban tres bandas de 0.3 mm para conseguir el menor espesor posible. Se extendía el adhesivo y se pegaban ambos papeles encerados. Se le aplicaba una carga ligera, lo suficiente como para que el adhesivo se distribuyese y conseguir el espesor deseado. La idea era recortar las láminas más tarde para conocer perfectamente el área usado en el

ensayo. Esto no funcionó ya que al curar el adhesivo las láminas se doblaban y había porosidades donde el adhesivo había contraído, también era demasiado frágil como para cortarlo (Fig. 39).



*Fig. 39: Lámina de adhesivo fallida*

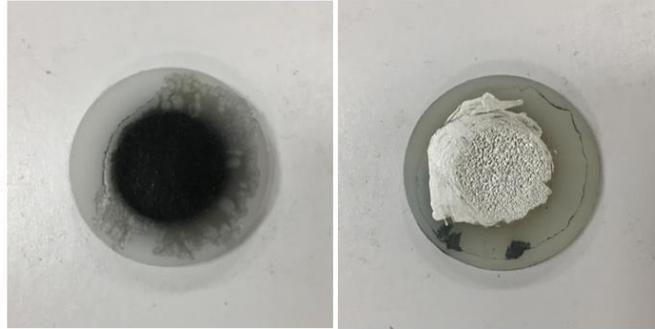
Después de varios intentos y variaciones se pudo lograr una lámina que no se doblase al curar (Fig. 40), ni tuviese partes vacías dentro del área de la propia lámina como las que se pueden apreciar en la foto anterior. El problema en este caso fue que para lograrlo hubo que eliminar la hoja encerada superior y al hacerlo no se logró un espesor controlado. Por lo que la medida de la conductividad y la resistencia no habría sido fiable. Tampoco era posible recortarla para obtener el área exacto deseada.



*Fig. 40: Lámina de espesor variable*

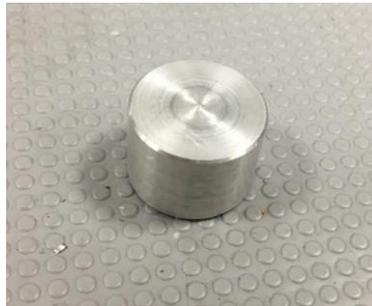
La siguiente prueba que se hizo para poder medir la conductividad fue con unos discos de plásticos con un agujero en el centro (Fig. 41). Se rellena el centro el disco con el adhesivo y una vez ha curado se pinta uno de los lados con pintura de plata para facilitar

la conductividad. Sin embargo, esto tampoco dio resultado y fue imposible realizar ningún tipo de ensayo.



*Fig. 41: Discos de plástico con cianoacrilato*

Lo siguiente que se pensó fue pegar dos probetas del mismo tamaño conductoras y medir la conductividad a través de todo el conjunto. Se usaron las mismas probetas que para el ensayo de tracción pura (Fig. 42), en un principio con la misma preparación. Pero viendo que los sustratos hacían contacto entre sí en algún punto ya que se obtenían resultados de resistencia nula se decidió pulir las probetas en vez de chorrearlas.

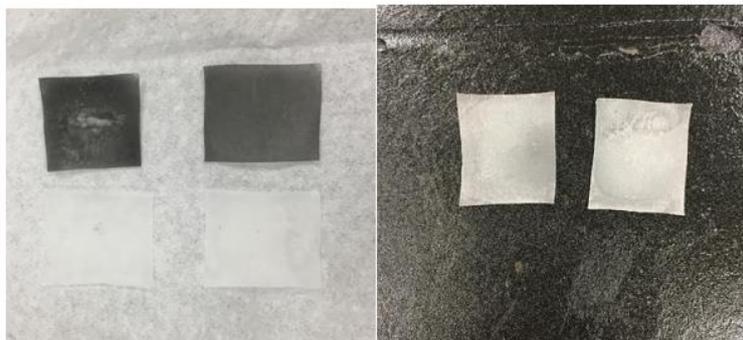


*Fig. 42: Superficie sin pulir sustrato TP*

Sin embargo, el resultado tampoco fue el buscado ya que se pasó a obtener una resistencia infinita, lo cual tampoco era muy lógico. A todo esto, se añade que no había forma de controlar de manera muy precisa el espesor de la capa de adhesivo aplicada. Se hicieron dos pruebas, dejando curar las probetas con carga aplicada y sin carga aplicada y obtuvimos el mismo resultado de todas las probetas (no favorable) independientemente

de cómo hubiesen curado. Por lo tanto, este camino se descartó también como forma de medir la conductividad.

Se tanteó la idea de volver a fabricar las láminas de adhesivo de manera diferente a las dos realizadas hasta ahora. En una se tenía el adhesivo completamente recluido entre papeles y láminas metálicas, de la otra manera se extendía una cantidad determinada de adhesivo por una superficie antiadherente. En este último intento se hizo una mezcla de ambos procesos. Se enceraba un papel y se formaba un cuadrado con las láminas metálicas, el adhesivo se depositaba en los cuadrados y se extendía por su propio peso y viscosidad. En este caso no se ponía ningún papel superior. El problema que presentaba este método es que las láminas tardaron dos semanas en curar lo suficiente como para poder desmoldarlas y recortarlas al tamaño deseado. Y pasada otra semana desde ese momento terminaban de curar, se volvían demasiado rígidas y se curvaban ligeramente, como las primeras que se hicieron. Se realizaron los ensayos de conductividad después del desmolde, cuando la lámina todavía era manejable, tampoco se obtuvieron buenos resultados.



*Fig. 43: Láminas de cianoacrilato*

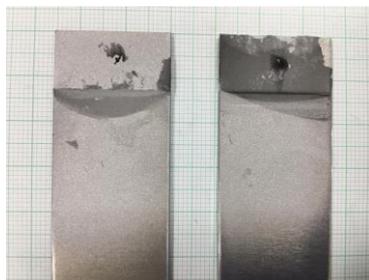
La primera lámina de la Fig. 43 tiene un defecto en el centro por haber tratado de desmoldarla antes de tiempo. Y en las dos últimas láminas, se aprecia el contraste con el fondo negro y este nos permite ver que en realidad la distribución del adhesivo no es realmente uniforme.

Cómo último intento se planteó hacer una mezcla con un 5% en peso de grafeno con una dispersión mala, sin cafeína. Para esta mezcla no se pretende mejorar las

propiedades mecánicas de ninguna forma, únicamente tratar de conseguir cierto valor de conductividad. Los bloques de aluminio se lijaron para quitar asperezas y elementos que puedan perjudicar la conductividad entre las caras de contacto y se realizaron tres medidas. En la primera medida se obtuvieron valores de 220 k $\Omega$ , en la segunda se obtuvieron varios valores cuya media es 7200 k $\Omega$  y, para la tercera, se obtuvieron valores de media de 4850 k $\Omega$ . Por lo que un valor final de media sería 4090 k $\Omega$ . Estos valores de resistencia son excesivamente altos para estar sacrificando prácticamente toda la integridad de las propiedades mecánicas del adhesivo.

### **3.6 ESTUDIO ESTADÍSTICO**

Los resultados de los lotes, ya sean malos o buenos, deberían ser relativamente parecidos. Esto no sucede en todos los casos ya que pueden surgir varios problemas: que el cianoacrilato no haya curado correctamente, que esa probeta contenga un defecto, que no exista buena dispersión y se haya formado un conglomerado de nanocarga en el adhesivo de una de las probetas.



*Fig. 44: Probeta con defecto*

El tipo de resultados que se obtienen en cada uno de estos casos es muy diferente a los demás resultados del lote y, en realidad, no son resultados fiables ya que la probeta ha fallado por algo diferente a la resistencia del adhesivo, que es lo que se está estudiando.

Por ello, se ha decidido hacer un pequeño estudio estadístico de los resultados de los lotes de cinco probetas. Todos los outliers que han sido encontrados a lo largo del proyecto se han eliminado para analizar los resultados finales obtenidos.

Los outliers han sido calculados de la siguiente manera. Primero, se obtienen el primer y el tercer cuartil (Q1 y Q2 respectivamente) y se calcula la distancia intercuartílica (IQR) (6).

El primer cuartil corresponde al percentil 25 y el tercer cuartil al percentil 75. Se asigna una frecuencia a los datos que corresponda al percentil, de tal forma que  $f_i$  (5):

$$f_i = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (5)$$

Siendo,  $i$  el índice de cada valor y  $n$  el número de valores (en este caso 5 ya que es el número de probetas que hay en cada lote). El Q1 se obtiene interpolando los valores de la tabla para obtener el correspondiente a  $f_i=0.25$  y el Q2 se obtiene interpolando para  $f_i=0.75$ .

$$IQR = Q3 - Q1 \quad (6)$$

Para identificar los outliers se obtienen los valores máximos (7) y mínimos (8) que corresponden a 1.5 el rango intercuartílico respecto de Q1 o Q3. Si algún resultado queda fuera de los límites establecidos como mínimo y máximo pasa a considerarse *outlier* y no se tiene en cuenta a la hora de analizar los resultados.

$$Máx = Q3 + 1.5IQR \quad (7)$$

$$Min = Q1 - 1.5IQR \quad (8)$$

Todos los cálculos de esta sección han sido realizados en Excel.

## **Capítulo 4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

### **4.1 RESULTADOS DE ENSAYO DE CIZALLA POR TRACCIÓN (SLS)**

Los ensayos de cizalla por tracción han sido realizados con dos nanocargas diferentes: grafeno de 1 o 2 capas (G) y nanoplaquetas de grafeno (GNPox). También se han realizado varios ensayos con mezclas que contenían ácido p-tolueno sulfónico y cafeína. Todos los resultados se comparan con un grupo de control, que no contiene nanocargas.

Los lotes de este tipo de ensayo contenían 5 probetas cada uno.

La dispersión de la nanocarga se llevará a cabo de forma mecánica (M) y mediante Dispermat (D).

Los resultados se han obtenido como la fuerza de rotura, en N, necesaria para ensayar las probetas. Cabe destacar que debe ser la fuerza máxima ya que ha sucedido en varios casos que primero se produzca una rotura de una parte de la unión adhesiva y el ensayo siga su curso para terminar rompiendo más adelante. Esto también sucede en otros estudios que han trabajado con el cianoacrilato, como puede ser un estudio en el que se usó el cianoacrilato para anastomosis de nervios periféricos (en este caso el cianoacrilato era etil). El estudio llevado a cabo en la universidad de Purdue, Indiana en 2008 hablan sobre ensayos de los nervios que tienen una falla doble. Fallan una primera vez, manteniendo parte de la anastomosis y de la unión adhesiva todavía pegada, pero una parte del cianoacrilato ha fallado [5].

Este fenómeno es algo que también está bastante presente a lo largo de este proyecto. En la Fig. 45 se aprecian las dos roturas que sufren los nervios. Teniendo una primera que deja intacta parte de la unión adhesiva y luego teniendo la rotura final. En estos casos los nervios con la unión adhesiva solo llegaron a aguantar un 30% de la fuerza que habían soportado los nervios enteros.

La Fig. 46 corresponde a un ensayo de cizalla por tracción realizado en este trabajo que refleja el mismo tipo de rotura doble, en este caso rompiendo por primera vez todas las probetas en el mismo punto.

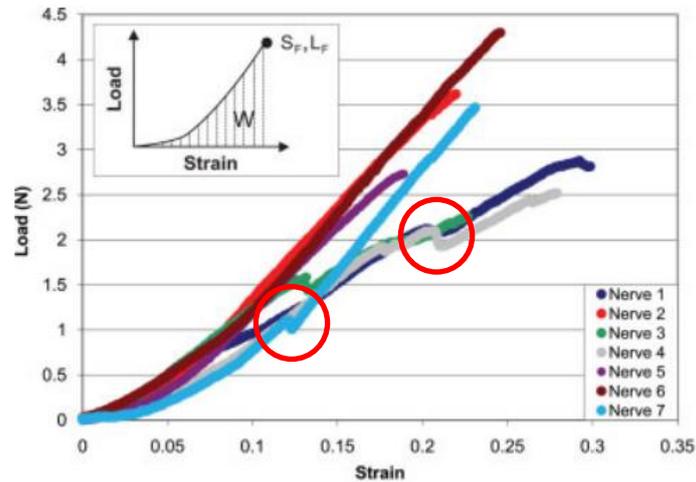


Fig. 45: Gráfica fuerza-desplazamiento con doble falla del estudio de la Universidad de Purdue[5]

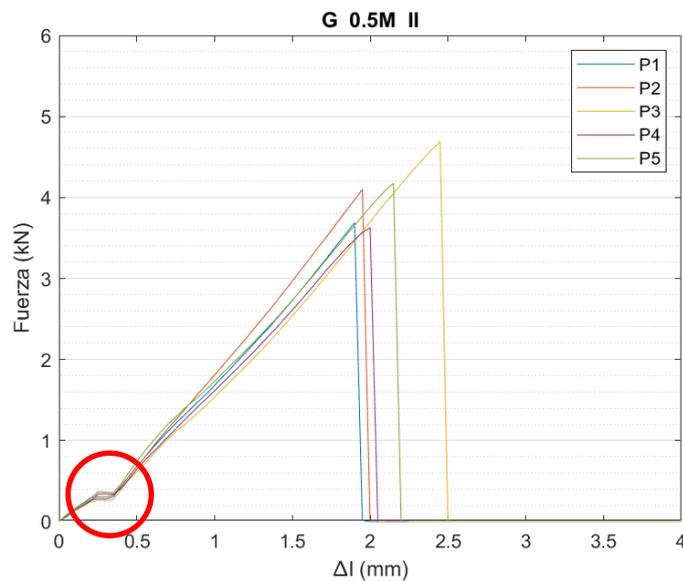


Fig. 46: Gráfica. Ensayo SLS G 0.5M lote II

Para este ensayo, como para los demás, se realiza en primera instancia un ensayo de control con el adhesivo sin ninguna nanocarga. A continuación, se presentan los resultados diferenciándolos según la carga utilizada y según el método de dispersión.

También se analizan aparte los resultados obtenidos de las mezclas que contienen la cafeína y el ácido (que se añadieron para retrasar el curado del adhesivo).

Tabla 4: Resultados ensayo SLS con grafeno 1-2 capas

		Grafeno 1-2 capas				
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25% D
SLS (N)	Media	3893	3796	3457	2932	4498
	% Mejora		-2,51	-11,19	-24,68	15,54

La Tabla 4 resume los resultados obtenidos en los ensayos de cizalla por tracción con cianoacrilato mezclado con grafeno de 1-2 capas a diferentes concentraciones y diferentes métodos de dispersión.

A medida que se aumenta la concentración de la carga en el agitador mecánico la resistencia a la cizalla por tracción del adhesivo empeora. Por tanto, se decidió realizar una mezcla con menos concentración en una máquina que debería mejorar la dispersión de la carga.

Con una concentración de 0.25% de grafeno 1-2 capas, realizando la dispersión en el Dispermat se consiguió obtener una mejora de un 15.54% respecto del cianoacrilato control. Este es el único caso en el que se han obtenido mejoras en el ensayo de cizalla por tracción respecto al grupo de control.

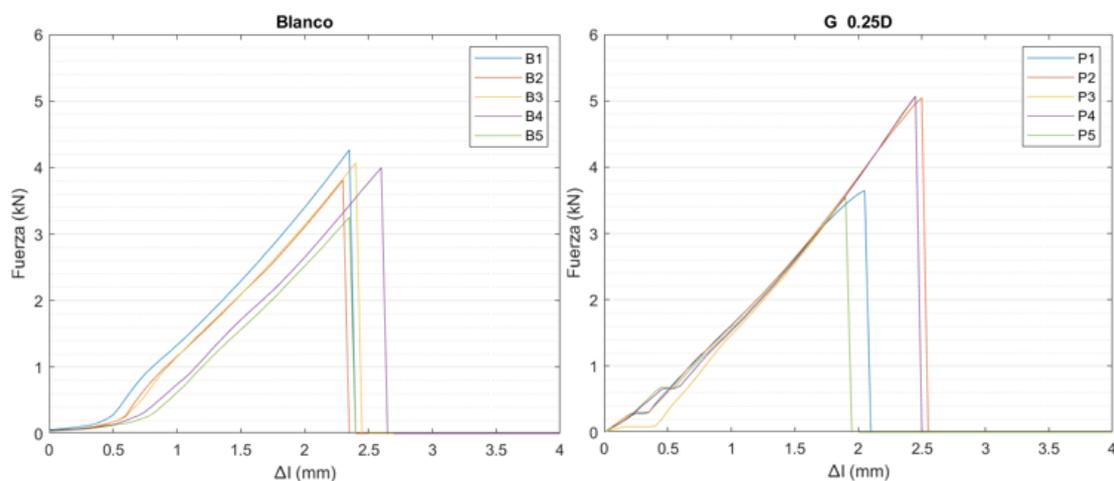


Fig. 47: Comparativa SLS Control con SLS G 0.25% D

Tabla 5: Resultados de ensayo SLS con nanoplaquetas de grafeno

		Nanoplaquetas de grafeno						
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25% D	0.5% D	1.0% D
SLS (N)	Media	3893	2292	2644	1885	3185	2977	2553
	% Mejora		-41,13	-32,08	-51,58	-18,19	-23,52	-34,42

Para este tipo de ensayo, las nanoplaquetas de grafeno no dieron buenos resultados. En la Tabla 5 se resumen los valores de fuerza máxima obtenidos para las mezclas realizadas con nanoplaquetas usando como método de dispersión tanto el agitador mecánico como el Dispermat.

Al ser este tipo de partículas diferentes a las nanopartículas de grafeno la forma en la que les afecta el método de dispersión es diferente. En estos ensayos no se encontraron defectos en las probetas, ni en el mezclado, por lo tanto, la explicación más probable de estos malos resultados es que se deben a una mala dispersión.

Para los resultados obtenidos del Dispermat se puede apreciar cierta progresión, a medida que aumenta la carga la dispersión es peor y aumenta el fallo de la probeta. En las mezclas realizadas en el agitador mecánico no se ve esa progresión, lo que tiene sentido ya que este método de dispersión resulta ser menos eficaz que el Dispermat.

Al obtenerse peores resultados con las nanoplaquetas, pasó a usarse únicamente las de grafeno 1-2 capas. En este punto del proyecto ya se perseguía mejorar también las propiedades eléctricas. Se buscaba superar el umbral de percolación. A continuación, se resumen los datos obtenidos para el ensayo SLS con las mezclas que contenían el ácido Tolueno y la cafeína para controlar el curado.

Tabla 6: Resultados ensayos SLS con ácido y cafeína

		Grafeno 1-2 capas con inhibidor				
		Control	Control Caf.	5.0% M	0.5% D	2.0% D
SLS (N)	Media	3893	1160	3254	1148	2847
	% Mejora		-70,19	-16,42	-70,53	-26,78

La Tabla 6 resume los datos obtenidos de las mezclas que contenían el inhibidor del curado y su correspondiente neutralizador, que son el ácido y la cafeína. Sí se consiguió

realizar las mezclas a altas concentraciones sin que curasen en el proceso de mezclado y, salvo para el Sonicador, el monómero no se evaporaba a una velocidad alta, por lo que la mezcla era viable.

Se hicieron primero las mezclas de 5.0% M y 2.0% D ya que son las mezclas que no pudieron realizarse en su momento porque curaron en el proceso. Luego se realizó la mezcla de 0.5% D y, a la vista de los resultados, se hizo por último la prueba del cianoacrilato control con la cafeína y el ácido.

Como se sospechaba, el ácido y la cafeína permiten controlar el curado de la mezcla, pero, a cambio, se sacrifica la resistencia del adhesivo. No solo en el ensayo SLS, todos los ensayos que tenían mezclas que contenían el ácido y la cafeína han dado resultados no satisfactorios.

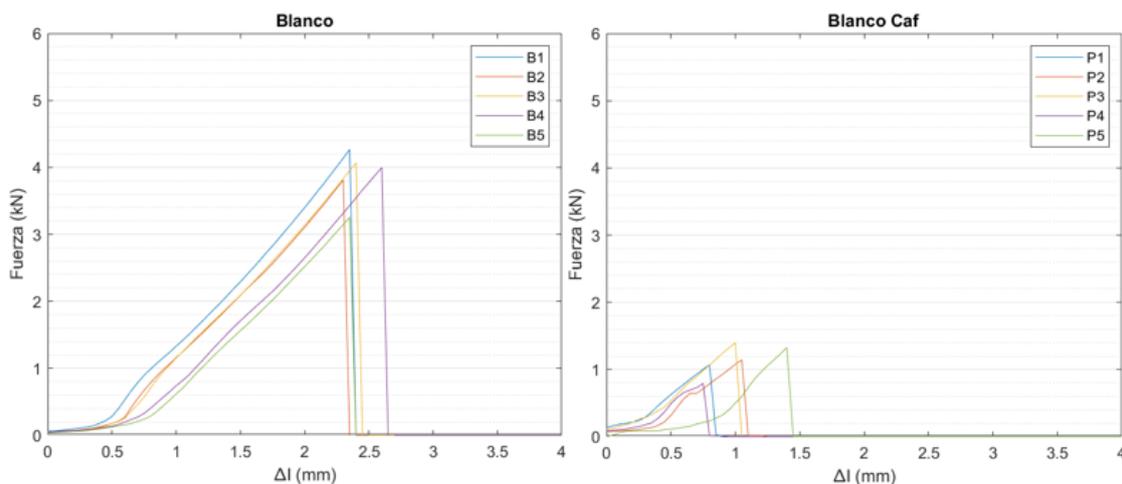


Fig. 48: Comparativa SLS Control con SLS control + cafeína

El hecho de que las propiedades mecánicas del adhesivo empeoren tanto podría pasarse por alto, si, en cambio, se obtuviese una muy buena conductividad y pasase a tenerse un adhesivo de baja resistencia, pero conductor. Sin embargo, la conductividad del adhesivo tampoco mejora, por lo que la pérdida de resistencia no es aceptable.

La Fig. 49 resume todos los resultados obtenidos en el ensayo de cizalla por tracción codificados por colores: azul corresponde a grafeno 1-2 capas, verde corresponde a nanoplaquetas de grafeno, y el marrón corresponde con las mezclas que contienen cafeína

y ácido. En general, las mezclas de grafeno dan mejores resultados que las de GNPox. El método de dispersión con Dispermat es mejor.

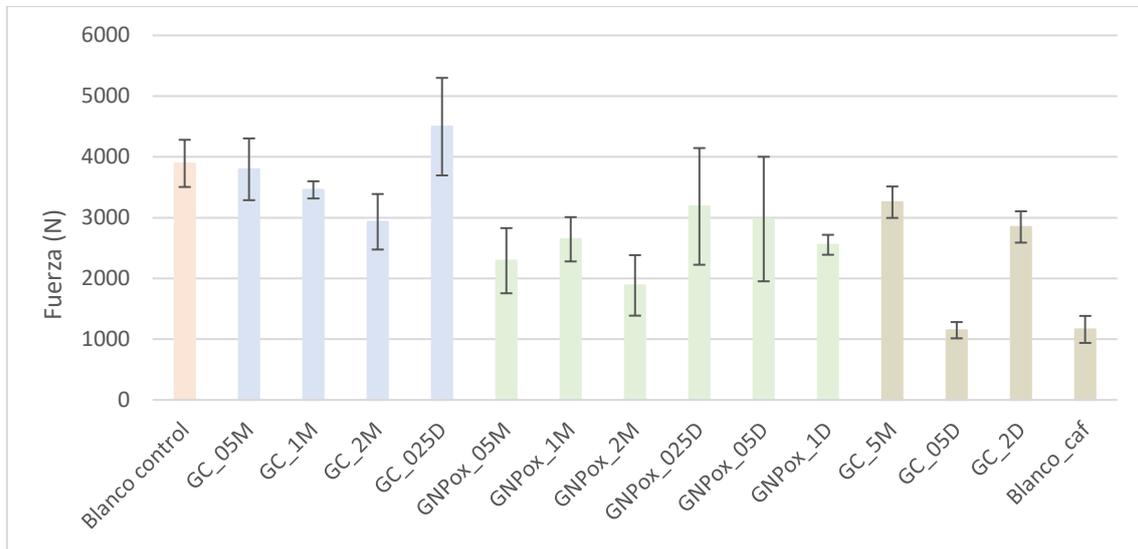


Fig. 49: Gráfica resumen de todos los ensayos SLS realizados

## 4.2 RESULTADOS DE ENSAYO DE IMPACTO

Los ensayos de impacto, al igual que los de cizalla por tracción, han sido realizados con dos nanocargas diferentes: grafeno de 1 o 2 capas y nanoplaquetas de grafeno. También se han realizado varios ensayos con mezclas que contenían los compuestos de control del curado (cafeína y ácido Tolueno) y otras mezclas que no.

Los lotes de este tipo de ensayo contenían 3 probetas cada uno. Para este ensayo se han realizado las mismas mezclas que para el ensayo de cizalla por tracción.

Los resultados finales se obtienen del valor de energía en J que absorbe la unión adhesiva al recibir el impacto de la cabeza del péndulo.

Para analizar los resultados también se va a diferenciar tipo de partícula y método de dispersión, aparte de las mezclas que contienen ácido y cafeína.

Tabla 7: Resultados del ensayo de impacto con grafeno 1-2 capas

		Grafeno 1-2 capas				
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25% D
Impacto (J)	Media	2,8	3,5	1,64	3,45	3,43
	% Mejora		25,60	-41,53	23,33	22,50

La Tabla 7 resume los resultados obtenidos del ensayo de impacto con grafeno de 1-2 capas. Los resultados son en general buenos, se ha mejorado la energía de impacto en 3 de las cuatro mezclas realizadas. Llama la atención que la mezcla que ha ofrecido la mayor mejora respecto del cianoacrilato control ha sido la de 0.5% en el agitador mecánico.

La mezcla de 1.0% en el agitador mecánica es la única en la que el adhesivo empeora respecto del control. Esto no resulta lógico pues las mezclas a mayor y a menor concentración en el mismo método de dispersión si presentan una mejora. También cabe destacar que la desviación típica de ese lote es bastante pequeña lo que indica unos valores muy parecidos en las tres probetas ensayadas.

Tras ver estos datos se analizaron las probetas y se llegó a la conclusión de que el adhesivo no había cubierto correctamente el área de pegado, esto se aprecia en la Fig. 50. Al verse el área de pegado reducida la unión adhesiva debería absorber más energía con un espacio menor y esto no es posible. Por ello los datos de energía absorbida en este lote son bastante menores que en los otros dos del mismo tipo de dispersión.

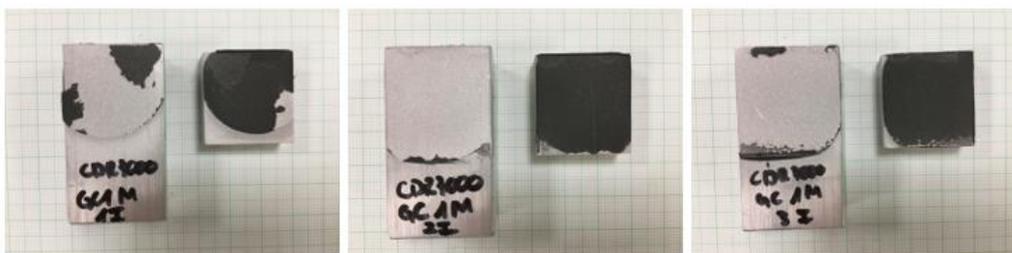


Fig. 50: Probetas Charpy G 1.0% M

Viendo los resultados obtenidos para las mezclas de 0.5% y 2.0% en el agitador mecánico no hay razón para negar que, de haber cubierto completamente el área de pegado, se podrían haber obtenido resultados satisfactorios también en la mezcla del 1.0%.

Tabla 8: Resultados del ensayo de impacto con nanoplaquetas de grafeno

		Nanoplaquetas de grafeno						
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25% D	0.5% D	1.0% D
Imp. (J)	Media	2,8	2,32	2,61	3,13	2,98	3,56	3,14
	% Mejora		-17,14	-6,76	11,65	6,43	27,20	12,09

Para las nanoplaquetas de grafeno, como se puede ver en la Tabla 8, la dispersión en el agitador mecánico no es óptima y solo la mezcla de un 2.0% ha obtenido buenos resultados. A pesar de que las mezclas de 0.5% y 1.0% fallan se puede ver cierta progresión en los datos, ya que la de menos concentración es la que ofrece peores resultados y la de más la que mejores resultados refleja.

Al igual que con los malos resultados obtenidos para las de grafeno de 1-2 capas se ha recurrido a la documentación del estado del área de pegado después de la rotura de la unión adhesiva y se ha llegado a la conclusión de que el adhesivo no se había aplicado correctamente por toda el área de pegado.



Fig. 51: Probetas Charpy GNPox 0.5% M



Fig. 52: Probetas Charpy GNPox 1.0% M

Por otro lado, la dispersión en el Dispermat resulta ser bastante buena ya que todas las mezclas realizadas con ese equipo ofrecen cierto porcentaje de mejora. 0.5% ha resultado ser la concentración con un mayor incremento de resistencia (si se realiza la dispersión en el Dispermat) con un 27.2 %. Estos resultados son buenos para la resistencia, pero viendo que si se aumenta la concentración a un 1.0% la mejoría que se había obtenido disminuye se puede presuponer que si aumentamos la concentración para los ensayos de conductividad el material va a seguir empeorando.

En la siguiente tabla (Tabla 9) se muestran los resultados de los valores de energía absorbidos por las probetas del ensayo de impacto cuando la mezcla de la unión adhesiva contiene la cafeína y el ácido Tolueno para controlar el curado.

Tabla 9: Resultados ensayo impacto con ácido y cafeína

		Grafeno 1-2 capas con inhibidor				
		Control	Control Caf.	5.0% M	0.5% D	2.0% D
Impacto (J)	Media	2,8	0,9	1,07	0,91	1,09
	% Mejora		-67,86	-61,78	-67,52	-61,07

Al igual que los resultados de cizalla por tracción los ensayos de impacto de las probetas cuya unión adhesiva contenía el ácido y la cafeína han afecto a la resistencia del adhesivo y esta ha empeorado notablemente.

La Fig. 53 resume todos los resultados obtenidos en los ensayos de impacto del proyecto, codificado por colores de igual forma que el ensayo SLS. Naranja el cianoacrilato control, azul las mezclas con grafeno 1-2 capas, verde las mezclas con nanoplaquetas y marrón las mezclas que contienen cafeína.

Si bien la adición de nanocargas no mejora el comportamiento a cizalla de la unión adhesiva, si lo hace cuando se trata del comportamiento frente a cargas puntuales o impactos. Esto es especialmente importante en adhesivos como el cianoacrilato que presentan comportamiento frágil.

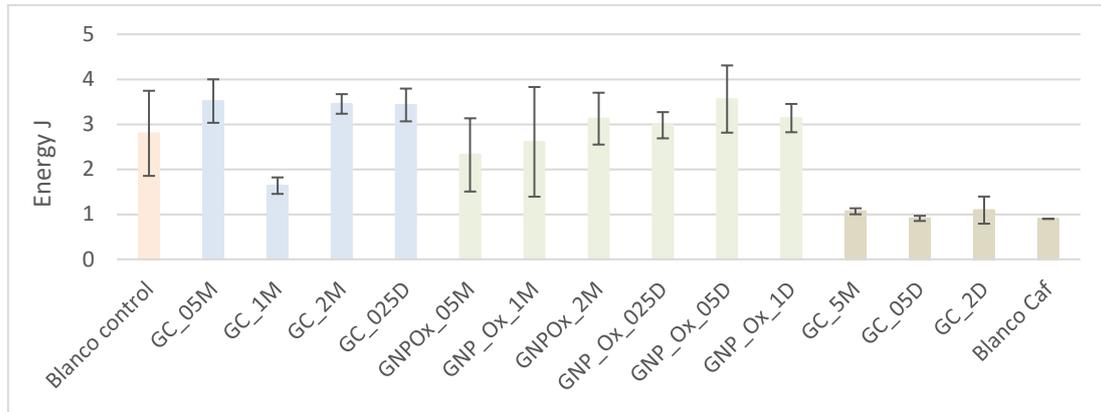


Fig. 53: Gráfica resumen de todos los ensayos de impacto realizados

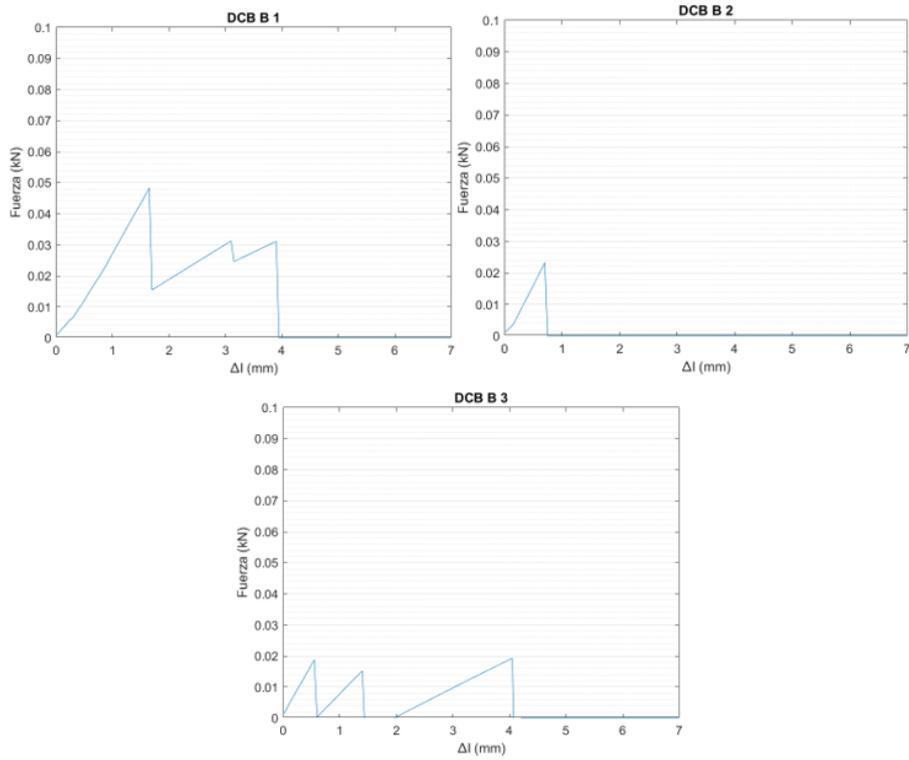
### 4.3 RESULTADOS DE ENSAYO DOUBLE CANTILEVER BEAM (DCB)

Los resultados del ensayo DCB se obtuvieron de dos maneras, como se ha mencionado previamente. Documentando los puntos de propagación de grieta, fuerza y carrera y aplicando el método de la viga corregida en un Excel. Y, por otro lado, obteniendo la energía directamente de la gráfica a través del área con un programa realizado en Matlab.

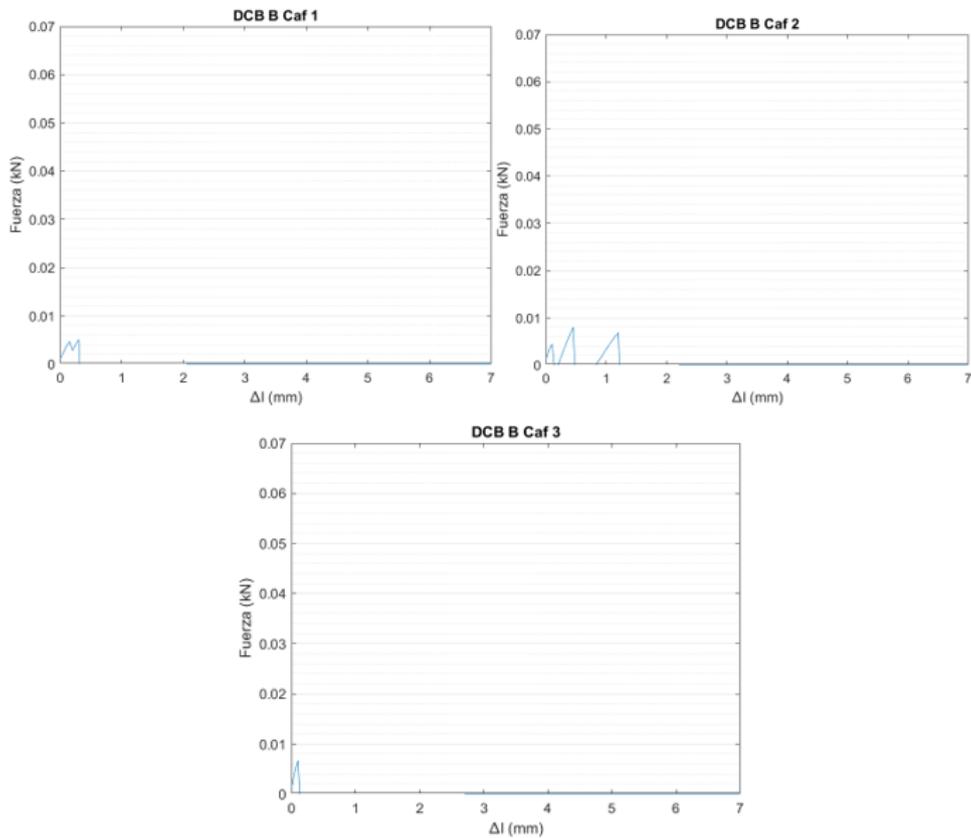
Este tipo de ensayos se realiza para obtener la energía de fractura de la grieta a medida que esta se propaga por el material de manera estable. Sin embargo, en el cianoacrilato esto ha sido imposible ya que es un material demasiado frágil y la grieta se propaga demasiado rápido partiendo la probeta en pocos segundos, haciendo que sea muy complicado medir los puntos y prácticamente imposible obtener un valor fiable.

La Fig. 54 muestra las gráficas obtenidas de las curvas fuerza frente a desplazamiento de las probetas del cianoacrilato control, sin ninguna modificación. Mientras que la Fig. 55 muestra las gráficas de las curvas de las probetas de cianoacrilato que contienen únicamente el ácido y la cafeína.

Debido a la alta fragilidad del cianoacrilato los resultados de ambos controles (con y sin ácido-cafeína) presentan baja energía de fractura y son muy dispares. Por ello, puede resultar muy útil la adición de nanocargas que permita mejorar el comportamiento y rebajar la fragilidad de la unión adhesiva.



*Fig. 54: Gráficas DCB ciano control (blanco)*



*Fig. 55: Gráficas DCB control con cafeína*

Para este tipo de ensayo solo se usaron nanopartículas de grafeno 1-2 capas a diferentes concentraciones. Tampoco pudieron lograrse grandes mejoras respecto de las mezclas de control ya que, aunque al añadir el grafeno el ensayo se realiza de una forma más fácil porque la grieta se propaga de manera más estable, sigue sin ser del modo deseado.

Tabla 10: Resumen de los valores de energía obtenidos por CBT

	<b>G<sub>IC</sub> medio (J/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Control</b>	18
<b>G 2.0% D 2</b>	55
<b>G 2.0% D 3</b>	44
<b>G 5.0% M</b>	62
<b>G 0.5% D 2</b>	30
<b>G 0.5% D 3</b>	21

La primera probeta del primer y del tercer lote no ha podido tenerse en cuenta ya que no dio valores suficientes como para extraerse una energía. Y del segundo solo una de las probetas dio un resultado viable.

A medida que se aumentaba la concentración más difícil de manejar se volvía el adhesivo ya que era muy denso. Aunque los mejores resultados se han dado en la probeta de 5.0% M el pegado de esta probeta no fue ideal, el adhesivo no se extendió por toda el área de pegado, debido a la alta viscosidad del mismo.

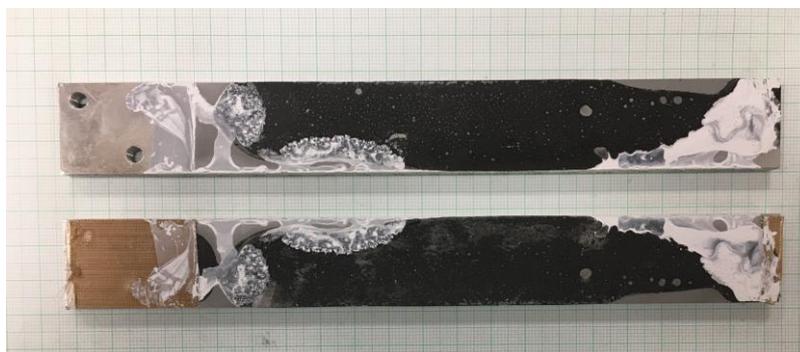


Fig. 56: DCB G 5.0% M

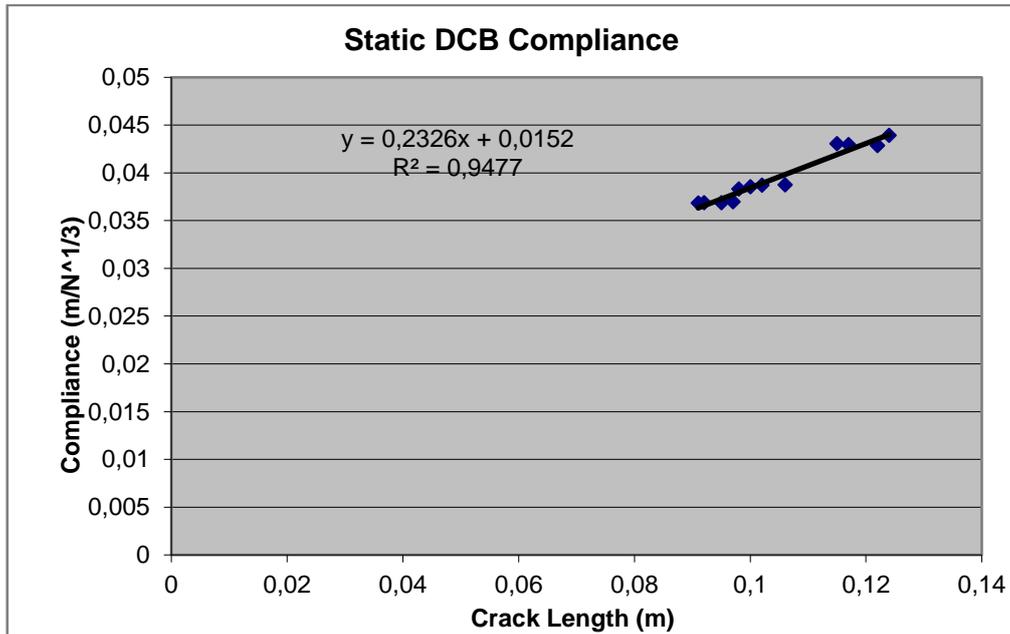


Fig. 57: Gráfica. DCB G 5.0%M curva de flexibilidad con corrección

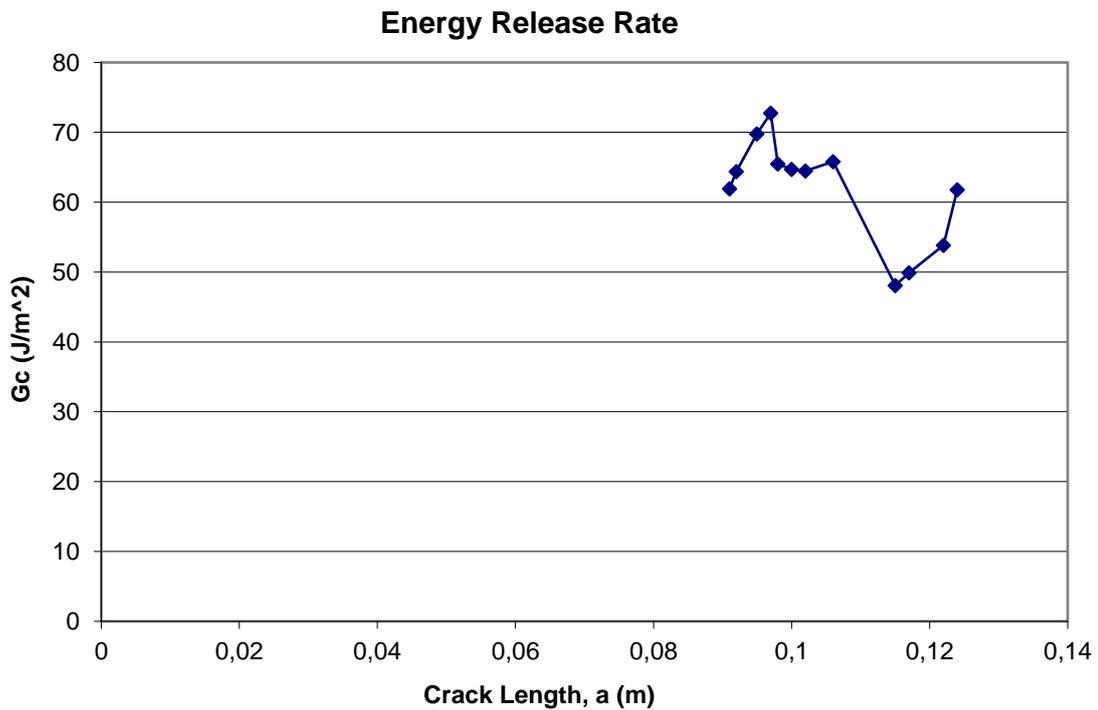


Fig. 58: Gráfica DCB G 5.0%M energía de fractura – longitud de grieta

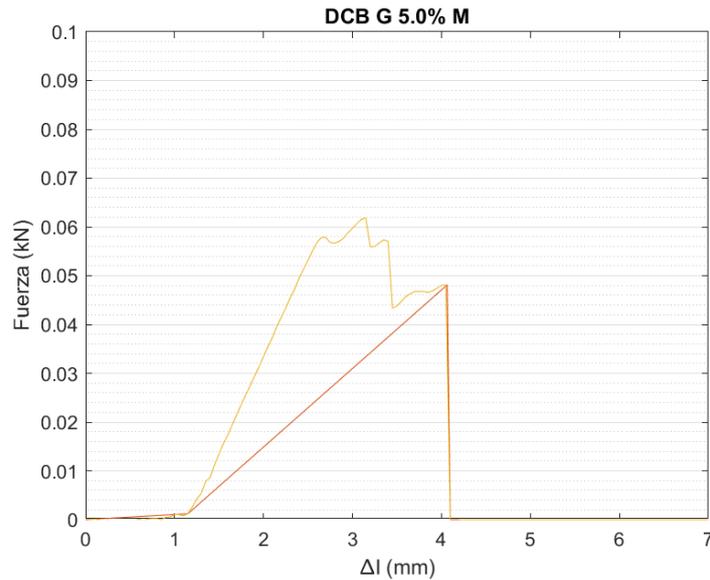


Fig. 59: Gráfica Matlab para áreas

El segundo método para obtener la energía trata sobre las áreas de las gráficas fuerza frente a desplazamiento. En la Fig. 59 se observan dos gráficas diferentes, la amarilla corresponde con el recorrido de fuerza de la probeta de DCB G 5.0% M, mientras que la roja simula una recta de retorno al punto de origen de la recta.

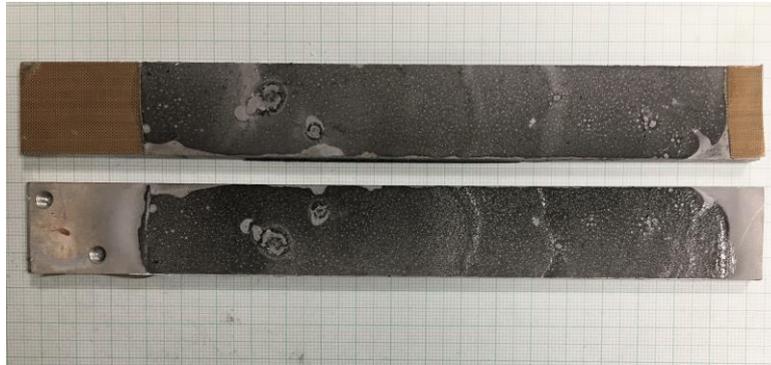
A continuación, se realiza un sencillo cálculo de áreas y la diferencia es la energía de fractura de grieta. Este método, aunque más sencillo, es menos preciso.

Los valores de energía obtenidos por este método han sido:

Tabla 11: Resumen de los valores de energía obtenidos por cálculo de áreas

	<b>G<sub>IC</sub> medio (J/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Control</b>	34
<b>G 2.0% D 2</b>	26
<b>G 2.0% D 3</b>	63
<b>G 5.0% M</b>	48
<b>G 0.5% D 2</b>	57
<b>G 0.5% D 3</b>	23

De los resultados obtenido según este método solo DCB G 0.5%D 3 ofrece valores similares por ambos métodos.



*Fig. 60: DCB G 0.5%D 3*

El grafeno es un material flexible y elástico, mientras que el cianoacrilato no corresponde con esas características. Aunque no es posible comparar las mezclas con el cianoacrilato control ya que, al iniciar la carga sin poderse tomar medidas intermedias, está claro que la adición de nanocargas impide esa rotura catastrófica lo que indica que aumenta la tenacidad de la unión adhesiva, rebajando la fragilidad del cianoacrilato.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que cuanto mayor es el porcentaje de la carga más energía de fractura absorbe el adhesivo, lo que resulta lógico.

#### **4.4 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN PURA**

Los ensayos realizados de tracción pura fueron todos con mezclas que contenían cafeína y ácido tolueno, por lo que los resultados no son satisfactorios, ya que la adición de estos disminuye las propiedades mecánicas del adhesivo.

Para este ensayo se realizaron lotes de 5 probetas.

Las mezclas que se realizaron fueron las mismas que para el ensayo DCB, se realizó una primera prueba con el cianoacrilato blanco de control y luego una con el cianoacrilato únicamente con el inhibidor de curado y la cafeína.

Como era de esperarse, los valores de resistencia a la tracción que se obtuvieron en las mezclas que contenían cafeína son mucho menores.

Los resultados del ensayo de tracción pura vienen resumidos en la Tabla 12.

Tabla 12: Resultados ensayo tracción pura con ácido y cafeína

		Grafeno 1-2 capas				
		Control	Control Caf.	5.0% M	0.5% D	2.0% D
TP (N)	Media	8871	2543	987	2934	889
	% Mejora		-71,33	-88,87	-66,39	-89,98

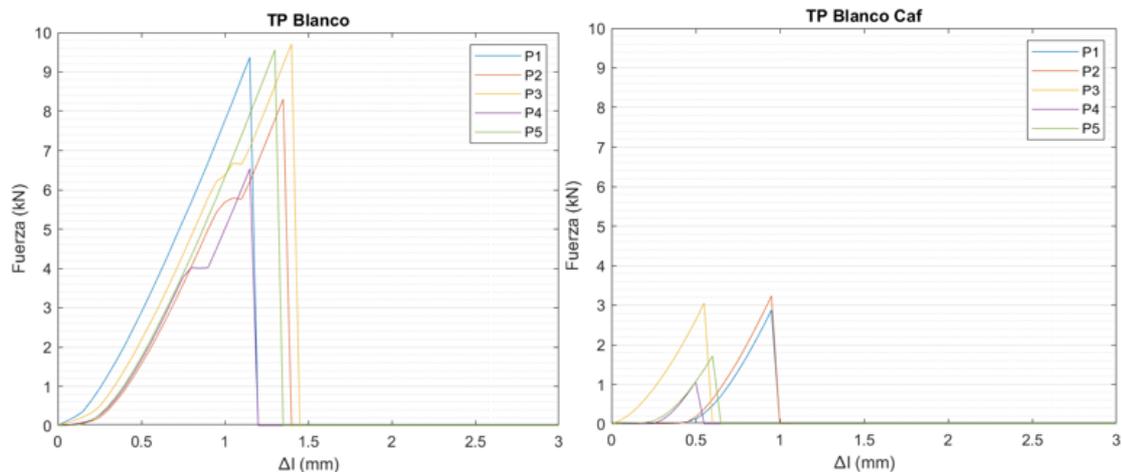


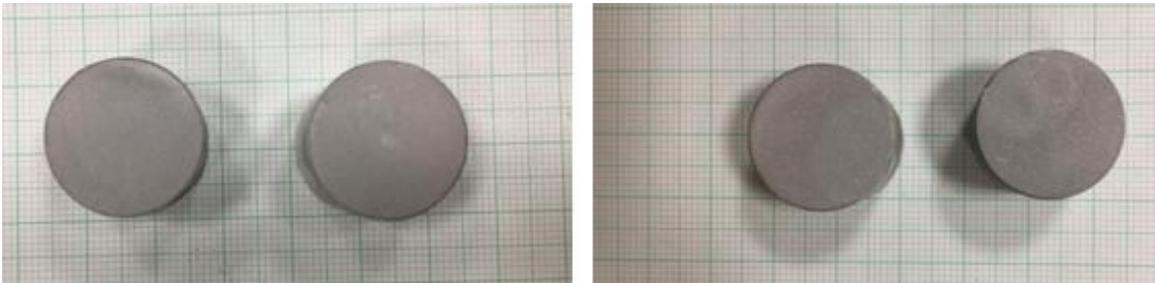
Fig. 61: Comparativa TP blanco con TP blanco con cafeína

Con el adhesivo base, se obtienen buenos valores de resistencia a la tracción llegando casi a los 10 kN. Sin embargo, una vez se añade la cafeína y el ácido se pierden estas propiedades.



*Fig. 62: TP 2.0% D*

Todas las mezclas que contienen el inhibidor del curado dejan un aspecto de haber formado pequeñas burbujas de aire en el adhesivo, como se puede ver en la Fig. 62: TP 2.0% D. Mientras que esto no sucede en las demás mezclas. En la Fig. 63 se comparan ambos controles del ensayo de tracción pura, siendo el de la izquierda el control normal y el de la derecha el que contiene la cafeína. La superficie del de la derecha tiene un aspecto más poroso debido a los compuestos que se le han añadido.



*Fig. 63: Comparativa de blancos del ensayo de TP*

En la Fig. 64 se resumen todos los valores obtenidos para este tipo de ensayo en un gráfico de barras. Se concluye que la adición de ácido-cafeína, si bien retrasa el curado del adhesivo y puede permitir un tiempo más largo para la dispersión, no es aconsejable al empeorar las propiedades mecánicas.

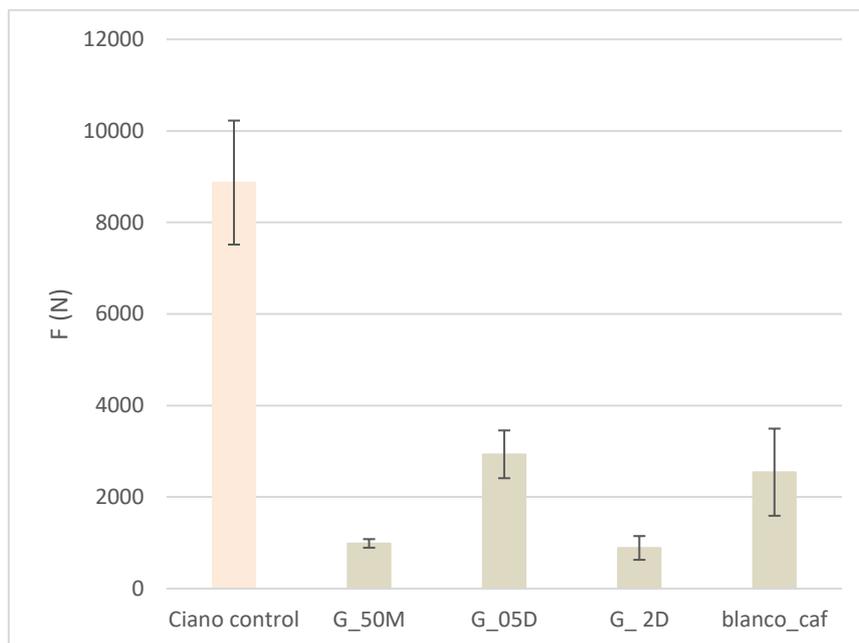


Fig. 64: Gráfica resumen de todos los ensayos de tracción pura realizados

## 4.5 RESUMEN DE LOS RESULTADOS

La Tabla 13 recoge los resultados obtenidos en los ensayos de cizalla por tracción e impacto con el grafeno de 1-2 capas sin el inhibidor de curado. Para el ensayo de SLS se midió la fuerza de rotura en N y para el de impacto se ha medido la energía absorbida en J.

Tabla 13: Resumen de SLS e Impacto grafeno 1-2 capas

		Grafeno de 1-2 capas				
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25% D
SLS (N)	Media	3893	3796	3457	2932	4498
	% Mejora		-2,51	-11,19	-24,68	15,54
Impacto (J)	Media	2,80	3,52	1,64	3,45	3,43
	% mejora		25,60	-41,53	23,33	22,50

La Tabla 14 recoge los valores de los mismos ensayos, pero de las mezclas realizadas con las nanoplaquetas de grafeno.

Tabla 14: Resumen SLS e Impacto nanoplaquetas

		Nanoplaquetas de Grafeno						
		Control	0.5% M	1.0% M	2.0% M	0.25%D	0.5%D	1.0%D
SLS (N)	Media	3893	2292	2644	1885	3185	2977	2553
	% Mejora		-41,13	-32,08	-51,58	-18,19	-23,52	-34,42
Impacto (J)	Media	2,80	2,32	2,61	3,13	2,98	3,56	3,14
	% mejora		-17,14	-6,67	11,65	6,43	27,20	12,09

La Tabla 15 contiene todos los resultados obtenidos de las mezclas que tenían el inhibidor para los ensayos de cizalla por tracción, impacto y tracción pura. Dando los resultados de cizalla por tracción y tracción pura en N y los de impacto en J.

Tabla 15: Resumen SLS, impacto y TP de grafeno + cafeína

		Grafeno de 1-2 capas con inhibidor				
		Control	5.0% M	0.5% D	2.0% D	Blanco caf.
SLS (N)	Media	3893	3254	1148	2847	1160
	% Mejora		-16,42	-70,53	-26,87	-70,19
Impacto (J)	Media	2,80	1,07	0,91	1,09	0,9
	% mejora		-61,78	-67,52	-61,07	-67,86
TP (N)	Media	8870	987	2933	889	2543
	% mejora		-88,87	-66,39	-89,98	-71,13

## Capítulo 5. CONCLUSIONES

El objetivo principal de este proyecto es mejorar las propiedades mecánicas del adhesivo cianoacrilato reforzado con nanopartículas base carbono. Para ello se han realizado 4 tipos diferentes de ensayos.

- La concentración de la carga afecta a las propiedades mecánicas finales del adhesivo.
- El ensayo de cizalla por tracción ha dado buenos resultados en unas condiciones muy particulares de dispersión y concentración, funcionando correctamente solo para una mezcla de 0.25%, pero obteniendo en ella casi un 16% de mejora respecto al adhesivo base.
- En el ensayo de impacto se han encontrado mejoras para ambos tipos de nanopartículas y, en los casos en los que el adhesivo aparentemente empeora, se han encontrado explicaciones lógicas que justifican los malos resultados descartando en primera instancia el fallo del adhesivo estructural. Para las nanopartículas de grafeno de 1-2 capas el adhesivo ha mejorado sus propiedades mecánicas en un 22% - 25%, dando unos resultados homogéneos en los que se aprecia la progresión de resistencia correspondiente al aumento del porcentaje de la carga. Para las nanoplaquetas los resultados no son tan homogéneos, pero se alcanzan valores mayores de resistencia, abarcando las mejoras de un 6% a un 27%.
- Los ensayos DCB y tracción pura han sido todos realizados con mezclas con cafeína, por lo que la energía de fractura del control no se ha podido medir correctamente. Sin embargo, se ha observado que la adición de la nanocarga, hace al adhesivo menos frágil.
- Para los ensayos de tracción pura y DCB se puede concluir que las nanocargas aumentan la tenacidad del cianoacrilato, si bien se debe seguir trabajando en la dispersión.

Este proyecto también buscaba mejorar, en la medida de lo posible, las propiedades eléctricas del adhesivo y el método de dispersión.

- Los únicos valores de resistividad que se han conseguido obtener eran muy elevados. No compensa la pérdida de la resistencia del adhesivo para obtener un material que no es casi conductor.
- No se han conseguido realizar mezclas en el sonicador, ya que con el inhibidor de curado el monómero se evaporaba a demasiada velocidad. Sin embargo, si se ha conseguido realizar mezclas en el agitador mecánico a concentraciones del 5.0% y en el Dispermat a concentraciones de 2.0%, lo que es un avance ya que antes, a esas concentraciones en esos equipos, las mezclas curaban antes de terminar el proceso de mezclado.

## Capítulo 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Regert *et al.*, “Birch-bark tar in the Roman world: the persistence of an ancient craft tradition?,” *Antiquity*, vol. 93, no. 372, pp. 1553–1568, Dec. 2019, doi: 10.15184/aqy.2019.167.
- [2] Á. F. Nistal Cordero, M. J. Retana Maqueda, and T. Ruiz Abrio, “El Hormigón: Historia, antecedentes en obras y factores indicativos de su resistencia.,” Madrid, 2012. [Online]. Available: [http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECEOC12\\_002.pdf](http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECEOC12_002.pdf)
- [3] P. Rajesh Raja, “Cyanoacrylate adhesives: A critical review,” *Reviews of Adhesion and Adhesives*, vol. 4, no. 4, pp. 398–416, 2016, doi: 10.7569/RAA.2016.097315.
- [4] E. Borie, E. Rosas, G. Kuramochi, S. Etcheberry, S. Olate, and B. Weber, “Oral Applications of Cyanoacrylate Adhesives: A Literature Review,” *BioMed Research International*, vol. 2019. Hindawi Limited, 2019. doi: 10.1155/2019/8217602.
- [5] T. Rickett, J. Li, M. Patel, W. Sun, G. Leung, and R. Shi, “Ethyl-cyanoacrylate is acutely nontoxic and provides sufficient bond strength for anastomosis of peripheral nerves.,” *J Biomed Mater Res A*, vol. 90, no. 3, pp. 750–754, 2009, doi: 10.1002/jbm.a.32137.
- [6] ONU, “Objetivos del Desarrollo sostenible,” <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>, Sep. 2015.
- [7] D. A. Aronovich, “Progress in Cyanoacrylate Adhesives. Studies of Adhesive Modification,” *Polymer Science - Series D*, vol. 13, no. 3, pp. 297–305, Jul. 2020, doi: 10.1134/S199542122003003X.
- [8] G. Estan-Cerezo, D. A. Alonso, and J. M. Martín-Martínez, “Reactivity of novel ethyl cyanoacrylate and 6-hydroxyhexyl acrylate adhesive mixtures and their

- influence on adhesion and thermal stability,” *European Polymer Journal*, vol. 88, pp. 75–92, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.01.010.
- [9] K. A. Vakalopoulos *et al.*, “Mechanical strength and rheological properties of tissue adhesives with regard to colorectal anastomosis an ex vivo study,” *Annals of Surgery*, vol. 261, no. 2, pp. 323–331, 2015, doi: 10.1097/SLA.0000000000000599.
- [10] P. Losi *et al.*, “Cyanoacrylate surgical glue as an alternative to suture threads for mesh fixation in hernia repair,” *Journal of Surgical Research*, vol. 163, no. 2, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.jss.2010.05.003.
- [11] T. Stefanov, B. Ryan, A. Ivanković, and N. Murphy, “Mechanical bulk properties and fracture toughness of composite-to-composite joints of an elastomer-toughened ethyl cyanoacrylate adhesive,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 68, pp. 142–155, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2016.03.001.
- [12] H.-C. Teoh, M. Mariatti, and Y. Khatijah, “Enhancement of Thermal Conductivity of Cyanoacrylate with Different Types of Nanofillers and Loading,” *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 835–841, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.110.
- [13] N. Rao, R. Singh, and L. Bashambu, “Carbon-based nanomaterials: Synthesis and prospective applications,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, pp. 608–614, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.10.593.
- [14] F. Zhang *et al.*, “Recent Advances on Graphene: Synthesis, Properties, and Applications,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, p. 107051, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2022.107051.
- [15] Convenzar adm., “Modos de fallo en adhesivos,” *Convenzar*, Apr. 2019. <https://converzar.com/modos-de-fallo-en-adhesivos/> (accessed Jun. 19, 2022).
- [16] D. Sara Margarita Lastra Bello and D. Andrés Felipe Zuluaga Salazar, “HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD.”

- [17] Graphenano Technologies, “El grafeno: propiedades y aplicaciones,” 2017. [Online]. Available: [www.graphenano.com](http://www.graphenano.com)
- [18] A. Yaghmaei, S. M. Zebarjad, and M. Kashefi, “On the Wear Behavior of Cyanoacrylate in Presence of Nano-Sized SiO<sub>2</sub>,” *Engineering*, vol. 04, no. 05, pp. 245–251, 2012, doi: 10.4236/eng.2012.45032.
- [19] UNE-EN 1465, “Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados y solapados,” 2009. [Online]. Available: [www.aenor.es](http://www.aenor.es)
- [20] UNE-EN ISO 9653, “Métodos de ensayo de la resistencia a la cizalladura por impacto en juntas pegadas,” 2001.
- [21] “Adhesives-Determination of the mode 1 adhesive fracture energy of structural adhesive joints using double cantilever beam and tapered double cantilever beam specimens Copyright International Organization for Standardization Provided by IHS under license with ISO,” 2009.

## ANEXOS

### ANEXO A: CÓDIGO MATLAB SLS

```
a=zeros(150,6);
n=1;
i=1;
d=1;
k=1;
j=2;
r=1;
w=2;
matriz=TPB;
while n<150
    a(n+1,1)=a(n,1)+0.05;
    n=n+1;
end
%for (d=1:1:40)
while w<11
    while r<length(matriz)
        matriz(r,w)=matriz(r,w);
        r=r+1;
    end
    w=w+2;
    r=1;
end
for(k=2:2:10)

    for(i=1:1:length(matriz))
        menor=a(d,1)-0.0005;
        mayor=(a(d,1)+0.0005);
        if ((matriz(i,k)<=mayor) &&(matriz(i,k)>=menor))
            a(d,j)= matriz(i,k-1);
            if (a(d,j)==matriz(i,k-1))
                d=d+1;
            end
        end
    end
    j=j+1;
    d=1;
end

%end
Carrera=a(:,1);
Fuerza_b1=a(:,2);
Fuerza_b2=a(:,3);
Fuerza_b3=a(:,4);
Fuerza_b4=a(:,5);
Fuerza_b5=a(:,6);
```

```
figure;
plot(Carrera,Fuerza_b1)
xlabel('?l (mm)');
ylabel('Fuerza (kN)');
title('Blanco');
ylim([0 10]);
xlim([0 3]);
set(gca, 'YGrid', 'on', 'XGrid', 'off');
set(gca, 'YMinorGrid', 'on', 'XMinorGrid', 'off');
hold on
plot(Carrera,Fuerza_b2)
hold on
plot(Carrera,Fuerza_b3)
hold on
plot(Carrera,Fuerza_b4)
hold on
plot(Carrera,Fuerza_b5)
legend('P1', 'P2', 'P3', 'P4', 'P5');
```

## ANEXO B: CÓDIGO MATLAB DCB

```
a=zeros(150,2);
n=1;
i=1;
d=1;
k=2;
j=2;
r=1;
w=2;
matriz=DCB3Grficas;
while n<150
    a(n+1,1)=a(n,1)+0.05;
    n=n+1;
end

for k=2:2:2

    for i=1:length(matriz)
        menor=a(d,1)-0.0005;
        mayor=a(d,1)+0.0005;
        if ((matriz(i,k)<=mayor) &&(matriz(i,k)>=menor))
            a(d,j)= matriz(i,k-1);
            if (a(d,j)==matriz(i,k-1))
                d=d+1;
            end
        end
    end
    j=j+1;
    d=1;
end
```

```

Carrera=a(:,1);
Fuerza_1=a(:,2);
% Fuerza_2=a(:,3);
% Fuerza_3=a(:,4);
% Fuerza_4=a(:,5);
% Fuerza_5=a(:,6);

%prueba TRAPZ
% y=[0 2 2 0];
% x=[0 1 2 3];
% plot(x,y)
% int1=trapz(x,y)
% A=3*2-0.5*1*2*2;
%

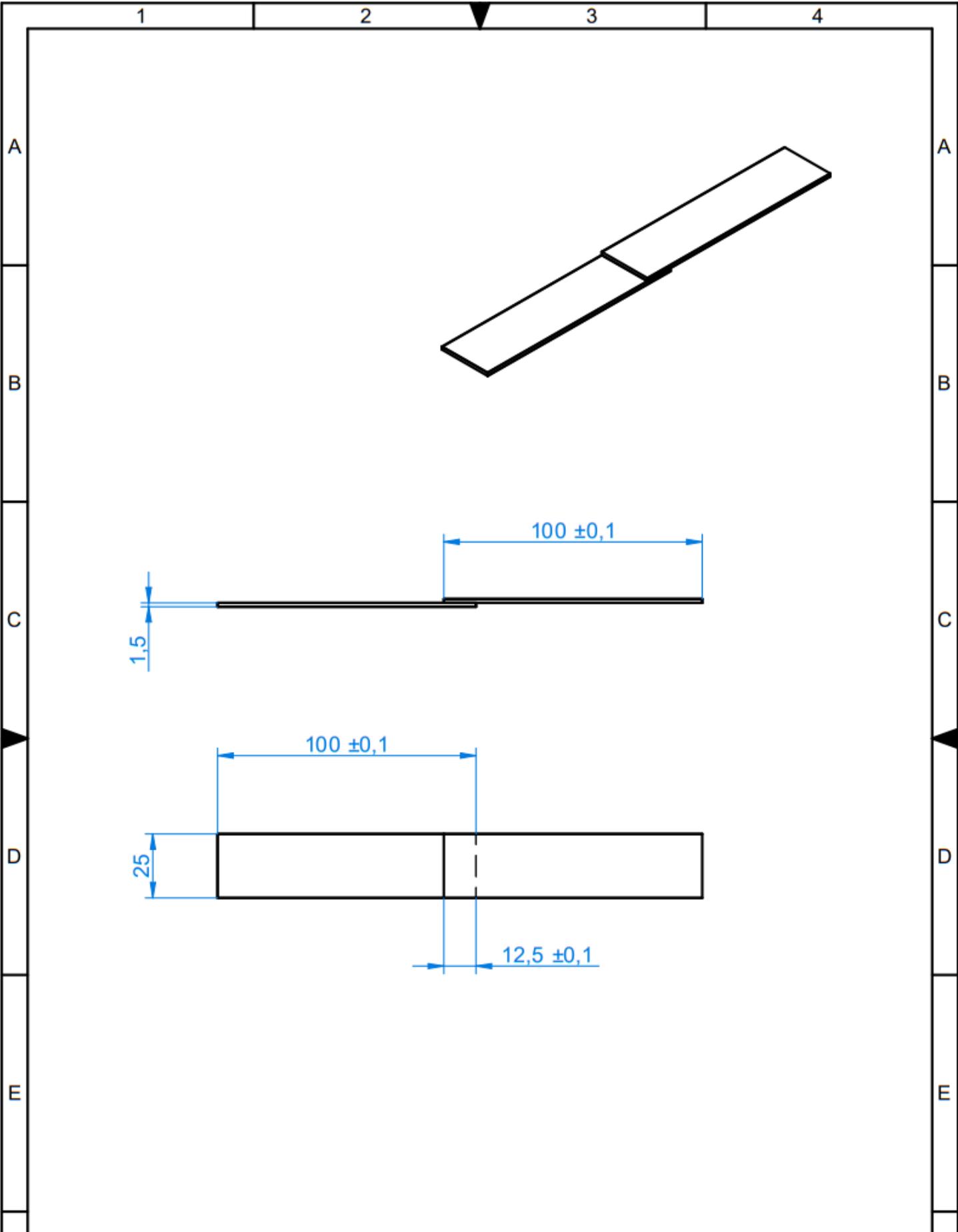
figure;
plot(Carrera,Fuerza_1)
xlabel('?l (mm)');
ylabel('Fuerza (kN)');
title('DCB G 5.0% M');
ylim([0 0.1]);
xlim([0 7]);
set(gca, 'YGrid', 'on', 'XGrid', 'off');
set(gca, 'YMinorGrid', 'on', 'XMinorGrid', 'off');
hold on
% plot(Carrera,Fuerza_2)
% hold on
% plot(Carrera,Fuerza_3)
% hold on
% plot(Carrera,Fuerza_4)
% hold on
% plot(Carrera,Fuerza_5)
% legend('P1','P2','P3','P4','P5');

%TRAPZ
% x_ruptura=[0 1.15 4.065 4.1 7];
% y_ruptura=[0 0.0012 0.04812 0 0];
% plot(x_ruptura,y_ruptura)
% hold on;
% plot(Carrera, Fuerza_1)
% Energia=trapz(Carrera,Fuerza_1)-trapz(x_ruptura,y_ruptura)

```

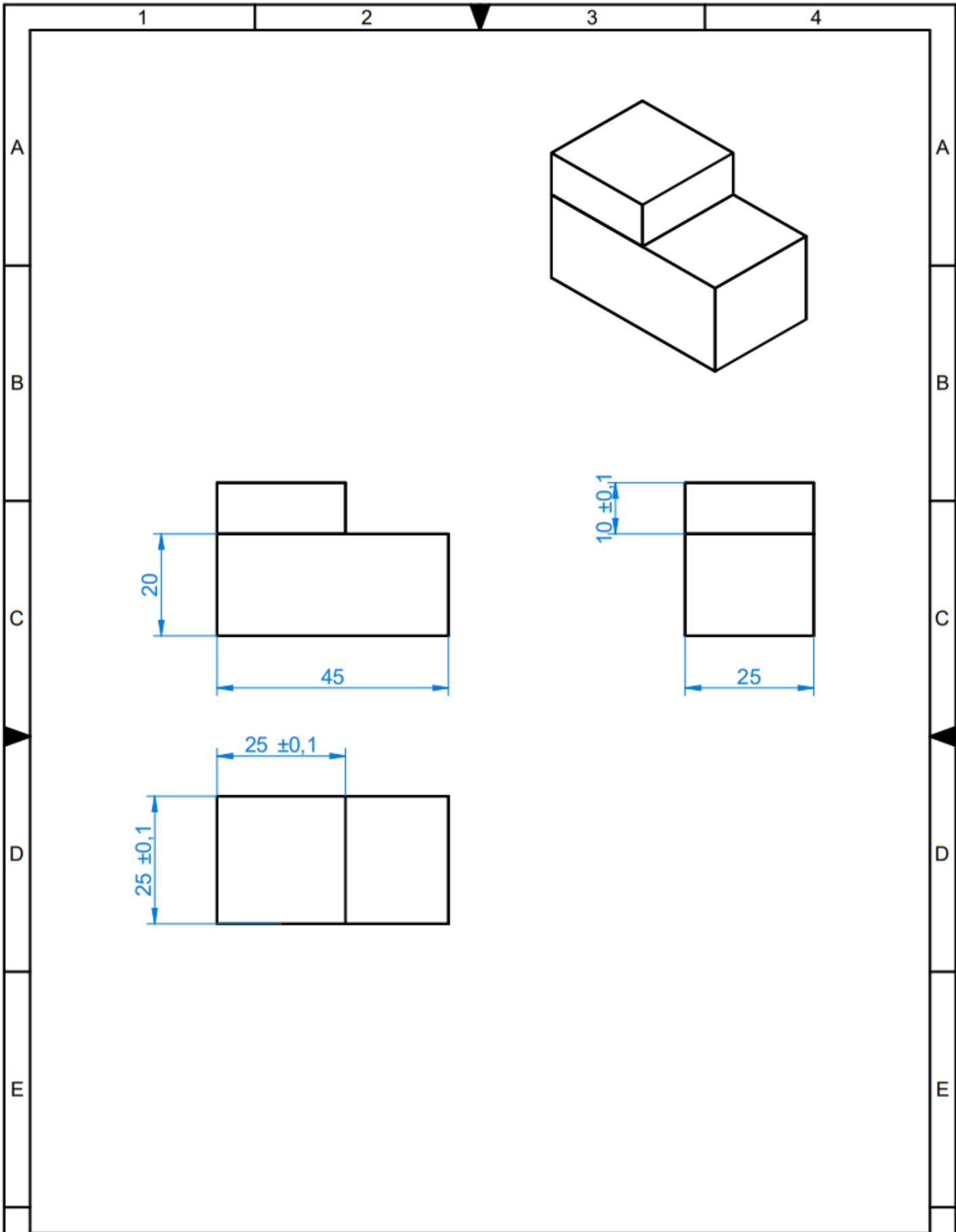
## ***ANEXO C: PLANOS***

- Probeta ensayo de cizalla por tracción (SLS)
- Probeta ensayo Impacto
- Probeta ensayo DCB
- Probeta ensayo Tracción Pura
- Útil de pegado de tracción pura
- Tornillo pasador
- Ensamblaje



MATERIAL	ALUMINIO		TFG - ALA	
TOLERANCIA	-		Probeta ensayo cizalla por tracción (SLS)	
DIBUJADO	NOMBRE	FECHA	I.C.A.I.	
	ALA	30/06/22		
COMPROBADO	JCRR	30/06/22	Nº DE LÁMINA: 1	
ESCALA: 1:2	FIRMA:			

SOLID EDGE ACADEMIC COPY



MATERIAL	Aluminio		TFG - ALA	
TOLERANCIA	-		Pobeta ensayo de impacto	
DIBUJADO	NOMBRE	FECHA	I.C.A.I.	
	ALA	30/06/22		
COMPROBADO	JCRR	30/06/22	Nº DE LÁMINA:	
ESCALA:	FIRMA:	I.C.A.I.		2
1:1				

SOLID EDGE ACADEMIC COPY

1

2

3

4

A

B

C

D

E

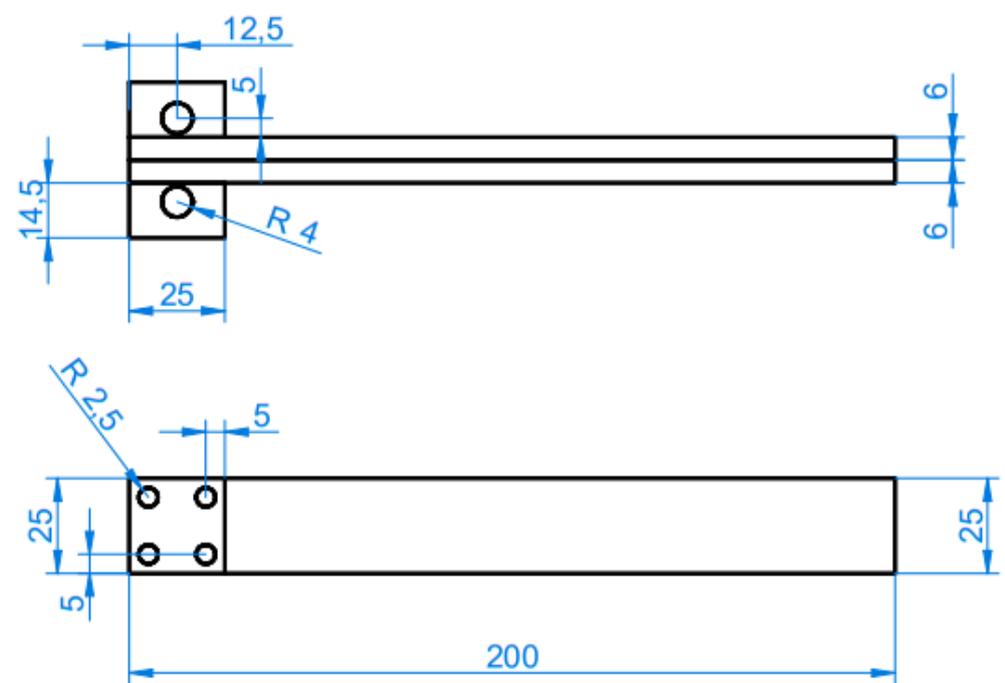
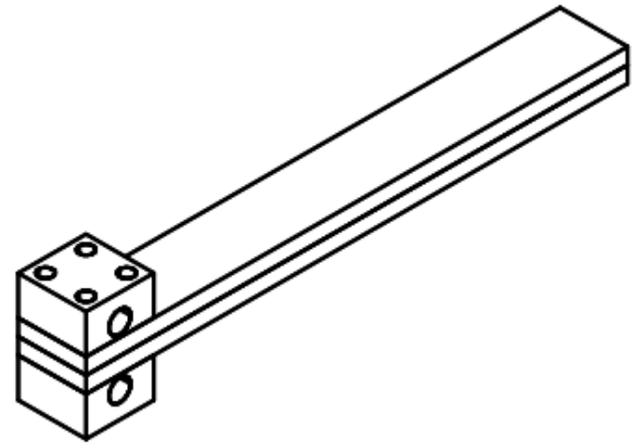
A

B

C

D

E



MATERIAL	ALUMINIO		TFG - ALA	
TOLERANCIA	-			
	NOMBRE	FECHA	Probeta ensayo DCB	
DIBUJADO	ALA	30/06/22		
COMPROBADO	JCRR	30/06/22		
ESCALA:	FIRMA:	I.C.A.I.		Nº DE LÁMINA:
1:2				3

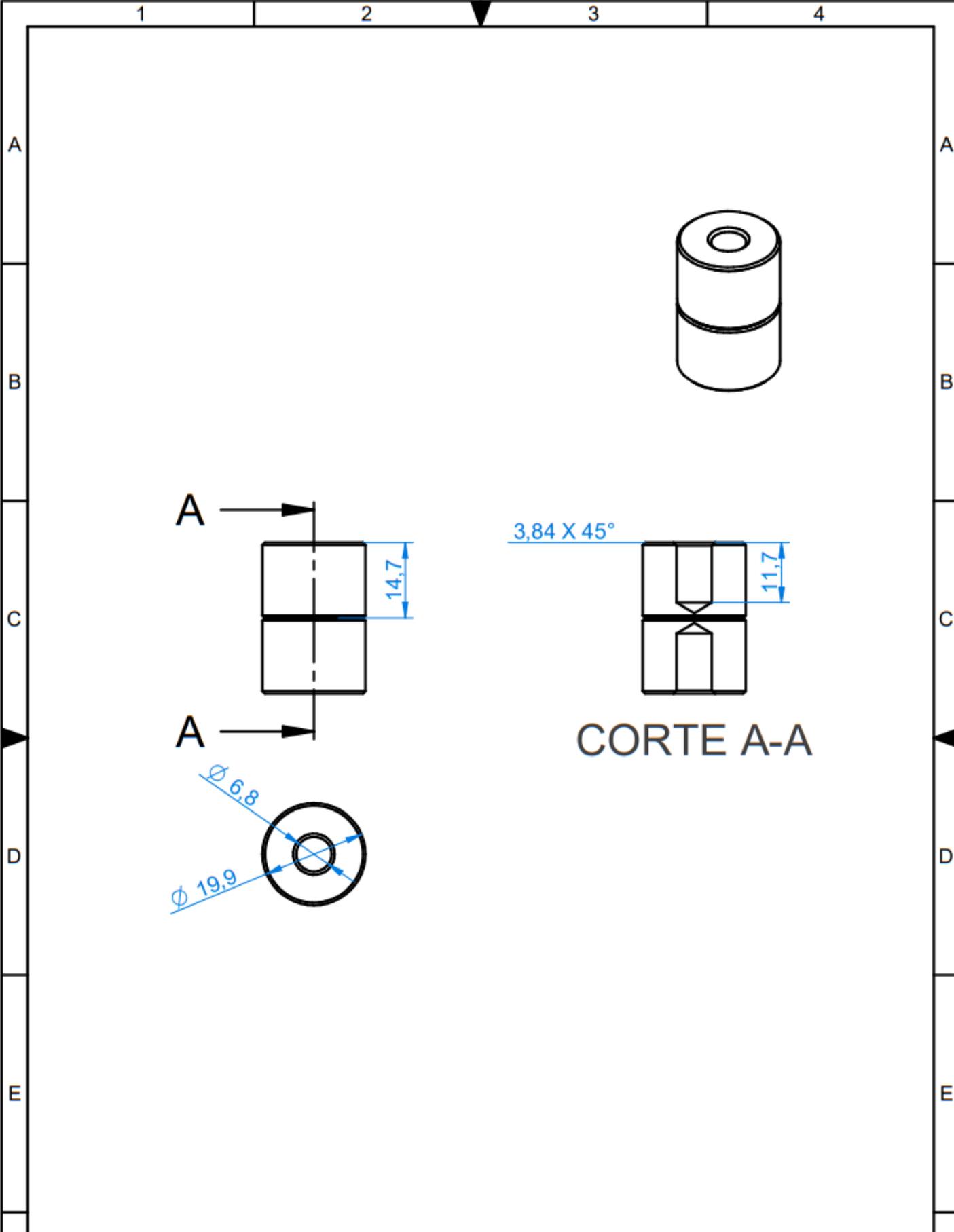
SOLID EDGE ACADEMIC COPY

1

2

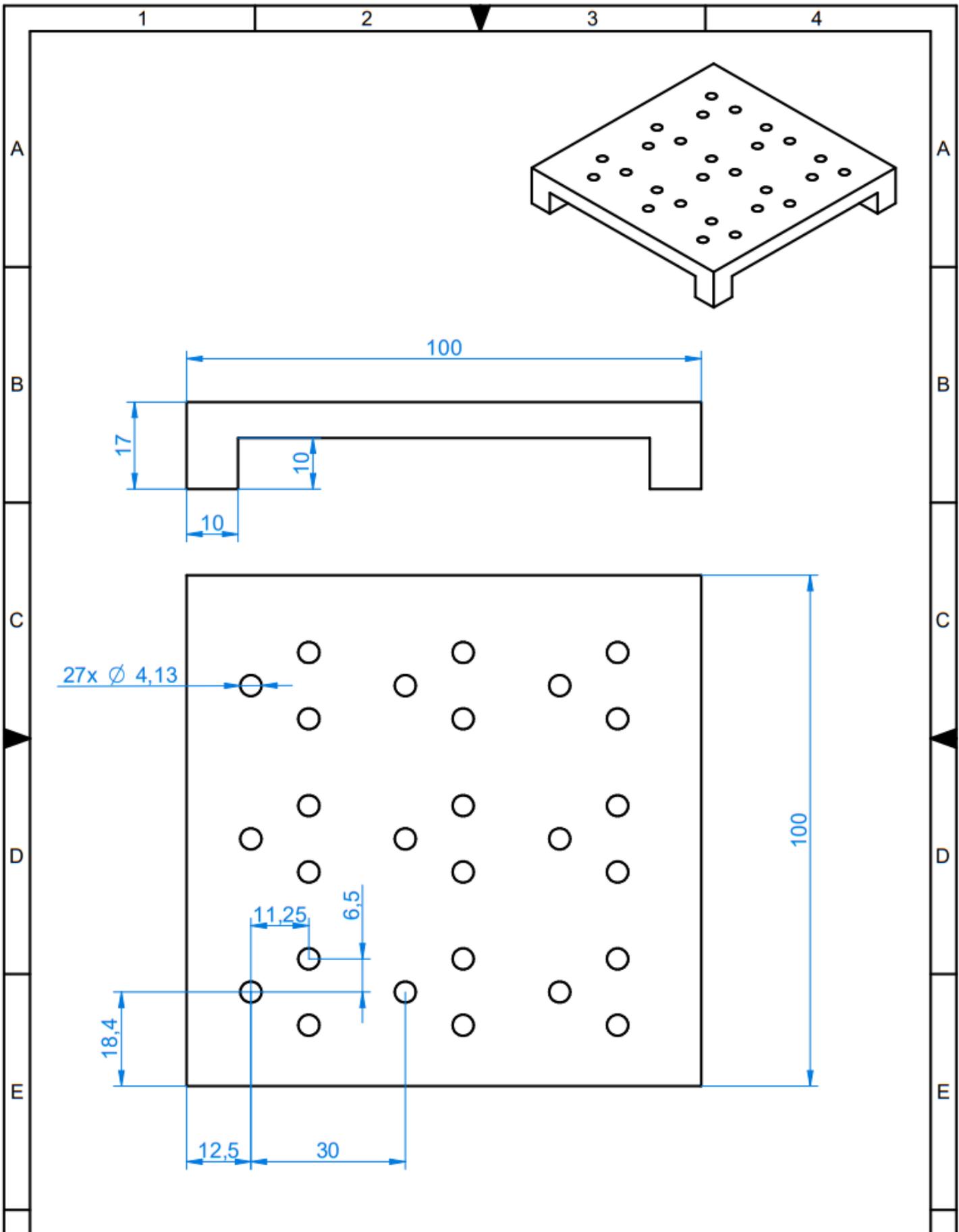
3

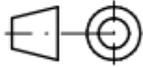
4



MATERIAL	ALUMINIO		TFG - ALA	
TOLERANCIA	-		Probeta ensayo tracción pura	
	NOMBRE	FECHA		
DIBUJADO	ALA	30/06/22		
COMPROBADO	JCRR	30/06/22		
ESCALA:	FIRMA:	I.C.A.I.		Nº DE LÁMINA:
1:1				4

SOLID EDGE ACADEMIC COPY



MATERIAL	TEFLÓN		TFG - ALA	
TOLERANCIA	-		Útil pegado probetas tracción pura	
DIBUJADO	NOMBRE	FECHA	I.C.A.I.	
	ALA	30/06/22		
COMPROBADO	JCRR	30/06/22	Nº DE LÁMINA: 5	
ESCALA: 1:1	FIRMA:			

SOLID EDGE ACADEMIC COPY

1

2

3

4

A

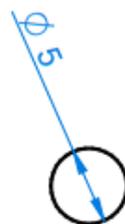
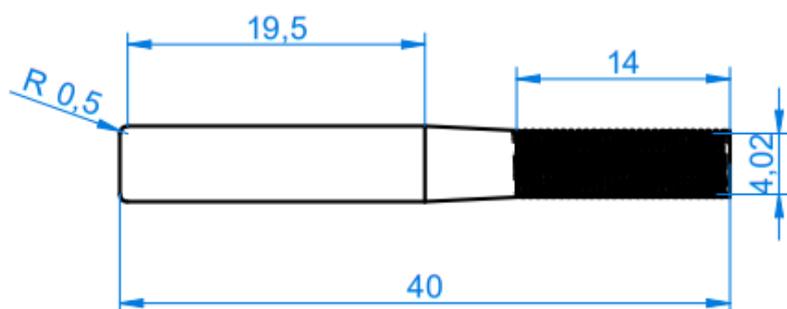
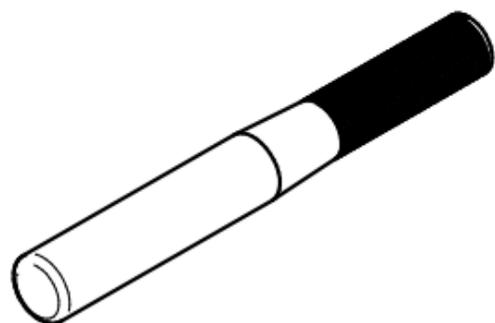
B

C

D

E

F



MATERIAL	-	
TOLERANCIA	-	
	NOMBRE	FECHA
DIBUJADO	ALA	30/06/22
COMPROBADO	JCRR	30/06/22
ESCALA:	FIRMA:	
2:1		

TFG - ALA

Tornillo pasador

I.C.A.I.

Nº DE LÁMINA:  
6

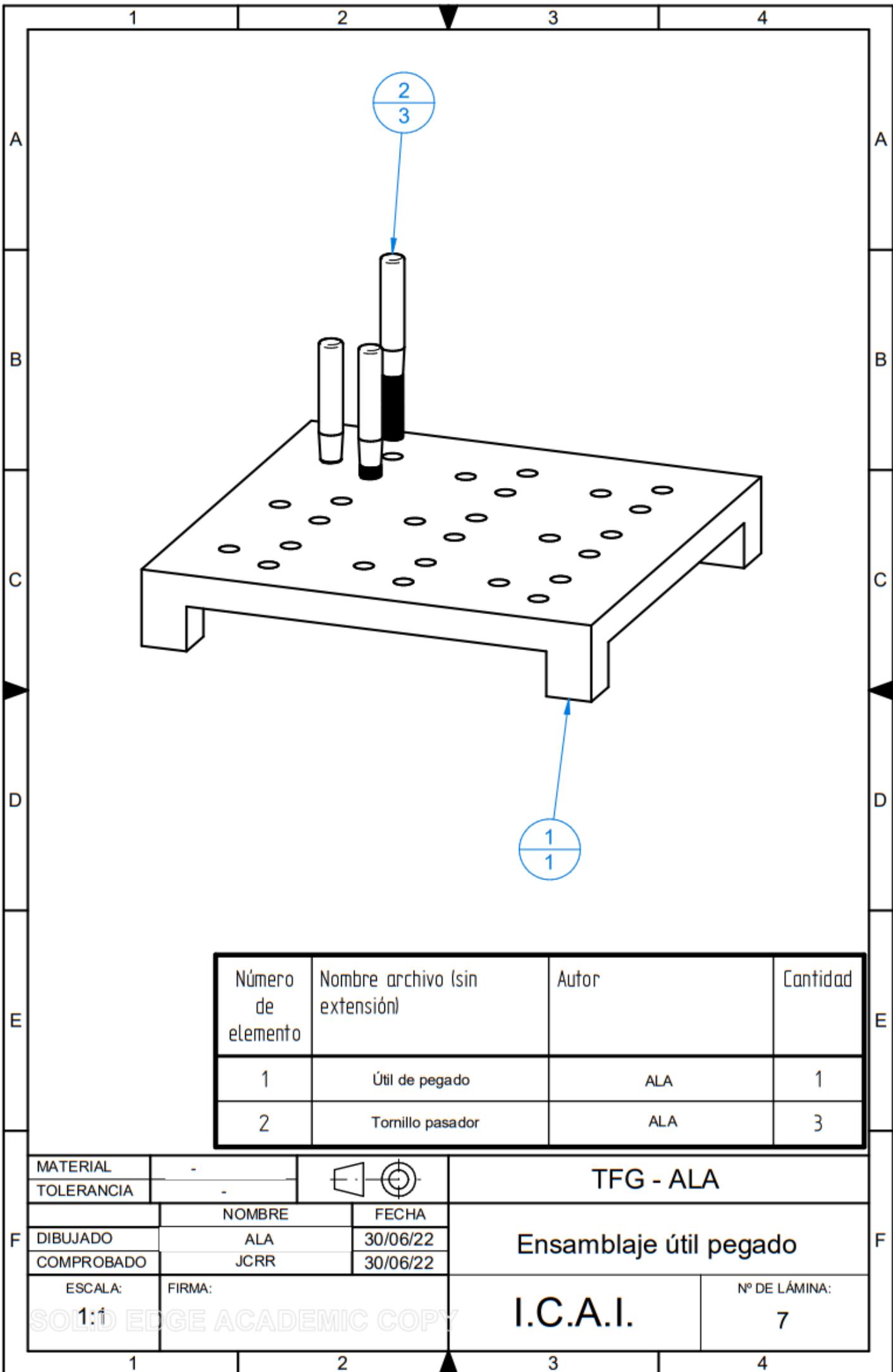
SOLID EDGE ACADEMIC COPY

1

2

3

4



Número de elemento	Nombre archivo (sin extensión)	Autor	Cantidad
1	Útil de pegado	ALA	1
2	Tornillo pasador	ALA	3

MATERIAL	-	
TOLERANCIA	-	
	NOMBRE	FECHA
DIBUJADO	ALA	30/06/22
COMPROBADO	JCRR	30/06/22
ESCALA:	FIRMA:	
1:1		

<b>TFG - ALA</b>	
<b>Ensamblaje útil pegado</b>	
<b>I.C.A.I.</b>	Nº DE LÁMINA: 7

SOLID EDGE ACADEMIC COPY