

# **EFFECT OF COOLING TIME AND GEOMETRY OF PBT INJECTION MOLDED PIECES ON THEIR SUPERFICIAL PAINT ADHESION.**

César Leyva, Sergio Flores and Alfredo Márquez<sup>1</sup>

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.  
Miguel de Cervantes 120, Complejo industrial Chihuahua, 31109, Chihuahua,  
Chihuahua, México.

## **INTRODUCCION**

---

Con el objetivo de evitar el desprendimiento de la pintura de piezas automotrices moldeadas por inyección, se han propuesto una gran cantidad de soluciones, las cuales se basan principalmente en el uso de promotores de adhesión. La idea de este trabajo es mostrar la posibilidad de mejorar la adhesión de la pintura modificando algunos parámetros del proceso, como son las temperaturas de inyección, del molde y de la pintura misma. Para este propósito se estudió el efecto del tiempo de enfriamiento de una serie de muestras de Poli (butilén tereftalato) (PBT) moldeadas por inyección, y se midió el trabajo de adhesión ( $W_a$ ) de la pintura en sobre estas piezas. Para evaluar las condiciones superficiales, el trabajo de adhesión fue evaluado a partir de experimentos de ángulo de contacto, mediante la ecuación de Young-Dupré. El grado de cristalinidad de las piezas fue medido por calorimetría usando un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC). Los resultados mostraron que, debido al cambio en la micro-estructura de la pieza, la temperaturas de inyección y del molde tienen una influencia directa en la adhesión de la pintura a la superficie de esta.

Asimismo, ya que la reacción de polimerización de la pintura se lleva "in situ" sobre la superficie de la pieza de PBT, se estudió también el efecto del tiempo de reacción de la pintura, así como también el de la temperatura ambiente en el mismo proceso. Los resultados mostraron que este último efecto es muy significativo, particularmente a bajas temperaturas, a la cual el trabajo de adhesión disminuye rápidamente con el tiempo.

El PBT es un polímero relativamente nuevo utilizado en muchas aplicaciones (1-3), una de ellas es la producción de cubiertas para bolsas de aire de los automóviles. Este polímero tiene varias ventajas tanto mecánicas como económicas, pero debido al poco conocimiento de sus características es común encontrar problemas durante su proceso industrial. En particular en de pintado de las piezas moldeadas. En efecto, frecuentemente la pintura se adhiere pobremente a la cubierta, causando una gran tasa de piezas rechazadas. Este desprendimiento de la pintura aparece comúnmente sobre áreas específicas de la pieza. Se han propuesto diferentes soluciones para

---

<sup>1</sup> Corresponding Autor; alfredo.marquez@cimav.edu.mx

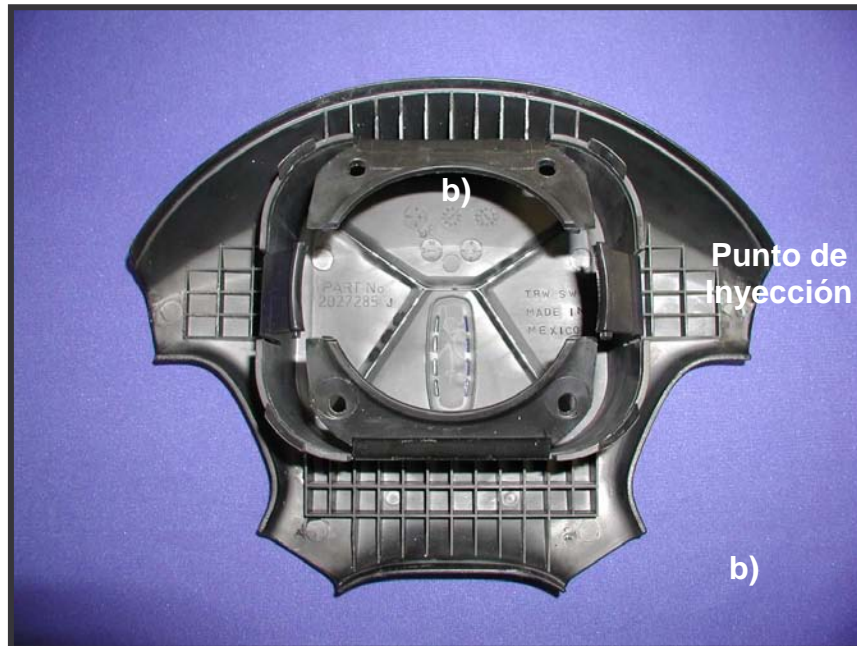
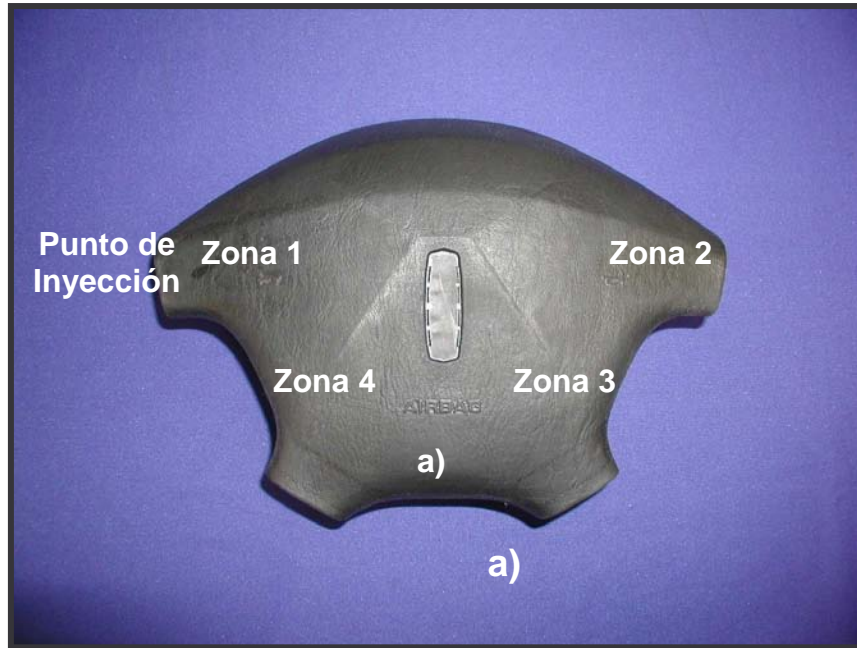
resolver este problema, la mayoría de ellas, usa promotores de adhesión (4-5), sin embargo, estas soluciones son caras. Una alternativa es mejorar las características de la microestructura de las piezas moldeadas, especialmente aquellas que cambien su energía superficial, modificando los parámetros de inyección. En el presente trabajo, se evaluó el rol que juegan estos parámetros en el problema previo, especialmente el de la velocidad de enfriamiento (temperatura del molde) la cual prácticamente controla el porcentaje de la fase amorfa en la pieza. Es importante mencionar que esta fase tiene una energía superficial diferente a la de la fase cristalina, por lo que la adhesión de la pintura a la superficie de las piezas moldeadas se ve afectada por esta fracción volumétrica (6).

El PBT presenta dos estructuras cristalinas diferentes. La primera corresponde a un estado relajado y es llamada fase alfa, mientras que la segunda se observa solo cuando el material es sujeto a deformaciones, la cual es llamada fase beta. Estas dos estructuras están caracterizadas por diferentes parámetros de la celda unitaria. La cadena molecular de la forma alfa no está completamente extendida, mientras que en la forma beta, está completamente extendida (7). La transición entre ambas formas se lleva a cabo reversiblemente mediante deformación mecánica, es decir, la transición de alfa a beta se lleva a cabo por elongación y viceversa por relajación.

En este trabajo, se indujeron varios grados de cristalinidad sobre las piezas de PBT moldeadas, cambiando simplemente las temperaturas de inyección y las velocidades de enfriamiento, con el objetivo de evaluar su efecto en la adhesión de la pintura. De hecho, para obtener resultados útiles para la industria, el intervalo de variación de estos parámetros fue fijado dentro del intervalo normal utilizado en la producción actual.

Además, debe ser mencionado que las pinturas comunes utilizadas industrialmente, reaccionan “in situ” para polimerizar sobre la superficie de la pieza de PBT. La reacción de polimerización es activada por un catalizador que es adicionado previamente al proceso de pintura. El efecto del tiempo transcurrido desde el momento en que la pintura es mezclada con el catalizador, hasta que es aplicada, fue también estudiado, así como la temperatura de este mismo proceso.

La idea de este trabajo surgió a partir de un verdadero problema industrial, el cual se detalla a continuación. La pieza mostrada en la Figura 1 y piezas similares, presentan un desprendimiento sistemático de la pintura en una zona en específico durante el proceso de fabricación. Este desprendimiento aparece alrededor de la zona especificada en la Figura 1. Actualmente para minimizar este problema, el proceso industrial para fabricar estas piezas incluye la adición de un promotor de adhesión. Sin embargo, en la temporada de invierno el problema aparece de nuevo.



**Figura 1: Pieza inyectada de PBT. a) Vista frontal. Las zonas numeradas son las áreas de donde las muestras fueron extraídas. b) Vista trasera.**

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se utilizó, para moldear las piezas experimentales, un compuesto basado en PBT [Poli(butilen tereftalato)], proporcionado comercialmente por Dupont como Hytrel® DYM350BK. Este termoplástico se considera que es de naturaleza semi-cristalina y presenta las características reportadas en la Tabla 1. La pintura de prueba, Soft Swade® Médium Dark Graphite (ZU4), fue proporcionada por Sherwin Williams, así como el catalizador, V66VM100. La razón de mezclado en volumen pintura a catalizador fue de 3.5:1.

| Parámetro                           | Valor                                     |
|-------------------------------------|---|
| Temperatura de fusión               | 223 °C                                    |
| Temperatura de cristalización       | 178 °C                                    |
| Entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ) | 26 J/g                                    |
| Gravedad específica                 | 1.8                                       |
| Difusividad térmica                 | $9.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ |

**Tabla 1: Características principales de la resina termoplástica Hytrel® DYM 350BK.**

La Figura 1 muestra la forma de las piezas utilizadas experimentalmente en este trabajo, la cual corresponde a la cubierta de la bolsa de aire del conductor de un automóvil. El moldeo por inyección de estas muestras se llevó a cabo en una máquina de inyección Cincinnati Milacron de 500 Ton. Las temperaturas del barril y molde empleadas están reportadas en la Tabla 2. El tiempo de enfriamiento promedio  $\tau$  fue calculado de acuerdo a la siguiente expresión (8):

$$\tau = (h^2 / \alpha^2 \pi^2) \ln (8R/\pi); \quad (1)$$

en donde  $h$  es el espesor de la pieza en metros,  $\alpha$  es la difusividad térmica del PBT en  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $R = (T_{\text{inj}} - T_m) / (T_e - T_m)$  es una temperatura normalizada y  $T_{\text{inj}}$ ,  $T_m$  y  $T_e$  son las temperaturas de inyección, molde y eyección en grados centígrados (°C), respectivamente. Para este cálculo, se tomó el valor de la temperatura de la boquilla del barril como la temperatura de inyección.

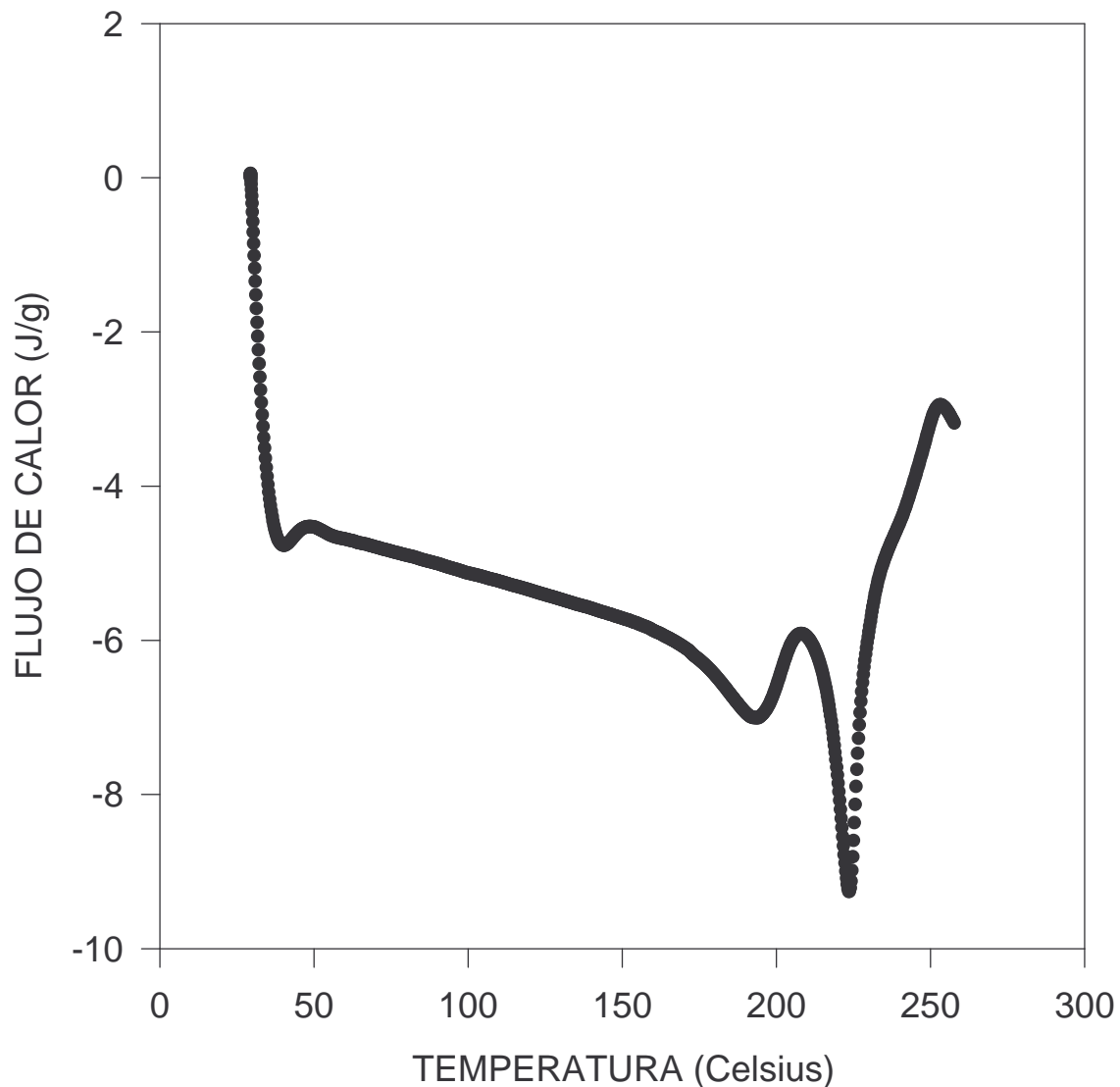
| PRUEBA | $T_3$<br>(°C) | $T_2$<br>(°C) | $T_1$<br>(°C) | $T_{\text{BOQUILLA}}$<br>(°C) | $T_{\text{MOLDE}}$<br>(°C) | $T_{\text{EYECCION}}$<br>(°C) | TIEMPO DE<br>ENFRIAMIENTO<br>(s) |
|--------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 1      | 202           | 210           | 216           | 216                           | 39                         | 70                            | 27.0                             |
| 2      | 207           | 215           | 221           | 221                           | 34                         | 70                            | 25.3                             |
| 3      | 212           | 220           | 226           | 226                           | 39                         | 70                            | 28.0                             |
| 4      | 207           | 215           | 221           | 221                           | 44                         | 70                            | 30.0                             |
| 5      | 217           | 225           | 231           | 231                           | 39                         | 70                            | 28.4                             |
| 6      | 207           | 215           | 221           | 221                           | 49                         | 70                            | 33.4                             |
| 7      | 207           | 215           | 221           | 221                           | 39                         | 70                            | 27.5                             |

**Tabla 2: Temperaturas del barril, molde, eyección y tiempos de enfriamiento calculados para cada una de las pruebas realizadas.**

La fracción cristalina de cada muestra se evaluó en cuatro diferentes zonas, como se muestra en la Figura 1. La zona número 1 es la más cercana al punto de inyección. De estas zonas se extrajeron muestras de 3x3x1.5 mm para llevar a cabo las pruebas de caracterización. La cristalinidad fue calculada de los termogramas obtenidos en el Calorímetro de Barrido Diferencial “TA instrument DSC 2920” y siguiendo la norma ASTM D 3417-83. La calibración se hizo de acuerdo a la norma ASTM E 968, usando celdas de Aluminio e Indio como estándares. Las pruebas fueron hechas fijando una velocidad de calentamiento de 5 °C/Min, iniciando y terminando a 30 °C y 250°C, respectivamente. El peso promedio de las muestras fue de 12.5±0.5 mg. La Figura 2 muestra un termograma típico de estas muestras. Utilizando el software recomendado por el proveedor del equipo, se calculó el calor de fusión ( $\Delta H_{\text{exp}}$ ) de las muestras. De estos resultados, se estimó el porcentaje de cristalinidad ( $\chi$ ), utilizando la siguiente expresión:

$$\chi = (\Delta H_{\text{exp}} / \Delta H^{\circ}) \times 100 \quad (2)$$

**Figura 2: Termograma típico, correspondiente a la zona 1.**



Para calcular la tensión superficial de la pintura y su ángulo de contacto con la pieza de PBT, se empleó un analizador dinámico de ángulo de contacto y tensión superficial FTA200, de "First Ten Angstroms". La tensión superficial de la fase líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ) se evaluó de la siguiente manera:

- A) Se preparó una mezcla de catalizador y pintura agitando durante un minuto en un vaso de precipitados.
- B) Subsecuentemente la pintura fue puesta dentro de una jeringa vertical.
- C) Luego se fotografió una gota de pintura en la punta de la aguja de la jeringa.
- D) De esta fotografía y utilizando el algoritmo proporcionado por este equipo (9), se calculó el valor de  $\gamma_{lv}$ .

El ángulo de contacto fue medido de acuerdo a tres diferentes procedimientos:

Procedimiento 1. Para evaluar el efecto de los parámetros de inyección, se cortaron muestras de 40x20x3 mm de las cuatro zonas definidas en la Figura 1. Una gota de pintura fue depositada sobre la superficie de cada muestra; el tiempo transcurrido entre la preparación de la muestra y la puesta de la gota fue de 1 minuto, después de 30 segundos se midió el ángulo de contacto derecho e izquierdo. Una mezcla fresca de pintura y catalizador fue utilizada para cada muestra, con el objetivo de evitar una medición falsa del ángulo de contacto debido a la polimerización de la pintura dentro de la jeringa.

Procedimiento 2. Con la intención de evaluar el efecto del retardo entre la preparación de la mezcla y la aplicación de la pintura, se procedió de la siguiente manera: sobre una misma muestra, se aplicó una gota de pintura en diferentes lugares, cada minuto durante 50 minutos. Los ángulos de contacto fueron medidos 30 segundos después de aplicar la gota.

Procedimiento 3. Para evaluar la influencia de la temperatura, el procedimiento previo se llevó a cabo con la pintura a dos temperaturas: la primera a temperatura ambiente (25°C) y la segunda a 5 °C.

Los procedimientos anteriores se repitieron 4 veces para evaluar el error experimental. Finalmente, utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL modelo JSM-5800LV, se observaron las superficies de las muestras, tomando varias fotografías de cada zona de muestreo.

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

Como se mencionó en la sección anterior, la cristalinidad fue calculada a partir de la integración del área bajo la curva obtenida de un termograma como el de la Figura 2. En esta figura podemos apreciar dos picos endotérmicos, el primero a 190 °C y el segundo a 225 °C. Aquí cabe mencionar que los elastómeros termoplásticos como el Hytrel, son copolímeros que consisten de bloques de poliéster y polieter, alternados repetitivamente en donde el segmento rígido es el PBT cristalizable, mientras que el segmento blando esta hecho de poli (óxido de tetrametilén glicol tereftalato) (PTMO-T). De acuerdo a esto, es muy posible que el primer pico endotérmico corresponda al PTMO-T, mientras que el segundo es característico del PBT.

Para reportar el efecto del tiempo de enfriamiento en la muestras, los datos de todas las zonas fueron promediados; los resultados calculados de

esta forma, se reportan en la Tabla 3. Más aún, para evaluar el efecto de la geometría de la pieza, los datos de cada zona también fueron promediados; los resultados se reportan en la Tabla 4.

| Prueba | Tiempo de enfriamiento (s) | Zona | Primera cristalización $\Delta H$ (J/g) | Segunda Cristalización $\Delta H$ (J/g) | Angulo de contacto (Grados) |
|--------|----------------------------|------|---|---|-----------------------------|
| 1      | 27                         | 1    | 11.32                                   | 11.01                                   | 27.6                        |
|        |                            | 2    | 12.9                                    | 16.39                                   | 23.2                        |
|        |                            | 3    | 12.16                                   | 14.53                                   | 26.1                        |
|        |                            | 4    | 13.18                                   | 16.79                                   | 24.4                        |
| 2      | 25.3                       | 1    | 14.15                                   | 14.48                                   | 28.4                        |
|        |                            | 2    | 17.49                                   | 12.71                                   | 27.7                        |
|        |                            | 3    | 16.09                                   | 15.21                                   | 25.2                        |
|        |                            | 4    | 13.37                                   | 15.86                                   | 27.3                        |
| 3      | 28                         | 1    | 14.44                                   | 15.79                                   | 26.2                        |
|        |                            | 2    | 15.33                                   | 14.65                                   | 29.1                        |
|        |                            | 3    | 12.56                                   | 14.05                                   | 25.3                        |
|        |                            | 4    | 15.09                                   | 14.07                                   | 28.9                        |
| 4      | 30.1                       | 1    | 12.09                                   | 15.06                                   | 27.4                        |
|        |                            | 2    | 13.03                                   | 14.66                                   | 34.1                        |
|        |                            | 3    | 12.54                                   | 17.49                                   | 31.2                        |
|        |                            | 4    | 12.32                                   | 13.65                                   | 23.1                        |
| 5      | 28.4                       | 1    | 12.27                                   | 13.76                                   | 28.4                        |
|        |                            | 2    | 12.64                                   | 15.45                                   | 28.1                        |
|        |                            | 3    | 12.89                                   | 14.22                                   | 30.3                        |
|        |                            | 4    | 14.07                                   | 13.39                                   | 28.1                        |
| 6      | 33.4                       | 1    | 14.03                                   | 15.42                                   | 28.3                        |
|        |                            | 2    | 11.94                                   | 13.24                                   | 26.8                        |
|        |                            | 3    | 18.57                                   | 15.88                                   | 33.6                        |
|        |                            | 4    | 14.12                                   | 15.86                                   | 29.2                        |
| 7      | 27.5                       | 1    | 13.05                                   | 14.7                                    | 24.4                        |
|        |                            | 2    | 15.01                                   | 16.86                                   | 26.7                        |
|        |                            | 3    | 14.87                                   | 18.3                                    | 25.2                        |
|        |                            | 4    | 14.52                                   | 10.51                                   | 32.0                        |

**Tabla 3: Variación del Flujo de calor y ángulo de contacto como función del tiempo de enfriamiento.**

| ZONA | $\Delta H$<br>(J/g) | Error<br>estandar | Angulo de<br>contacto<br>(Grados) | Error<br>estandar |
|------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 1    | 14.31               | 0.604             | 27.2                              | 0.567             |
| 2    | 14.85               | 0.577             | 27.9                              | 1.236             |
| 3    | 15.66               | 0.627             | 28.1                              | 1.318             |
| 4    | 14.30               | 0.797             | 27.5                              | 1.133             |

**Tabla 4: Variación del Flujo de calor y ángulo de contacto como función de la geometría de la pieza.**

Para obtener el trabajo de adhesión, definido por el negativo de la energía libre de adhesión (10),  $W^a = -\Delta G^a$ , se empleó la ecuación de Dupré:

$$W^a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (3)$$

Utilizando la ecuación de Young:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

la cual relaciona el ángulo de contacto de Young ( $\theta_Y$ ) con la tensión interfacial de las interfaces líquido/vapor ( $\gamma_{lv}$ ), sólido/vapor ( $\gamma_{sv}$ ) y sólido/líquido ( $\gamma_{sl}$ ) (11) y combinando las ecuaciones 3 y 4, llegamos a la ecuación de Young-Dupré (12):

$$W^a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta_Y) \quad (5)$$

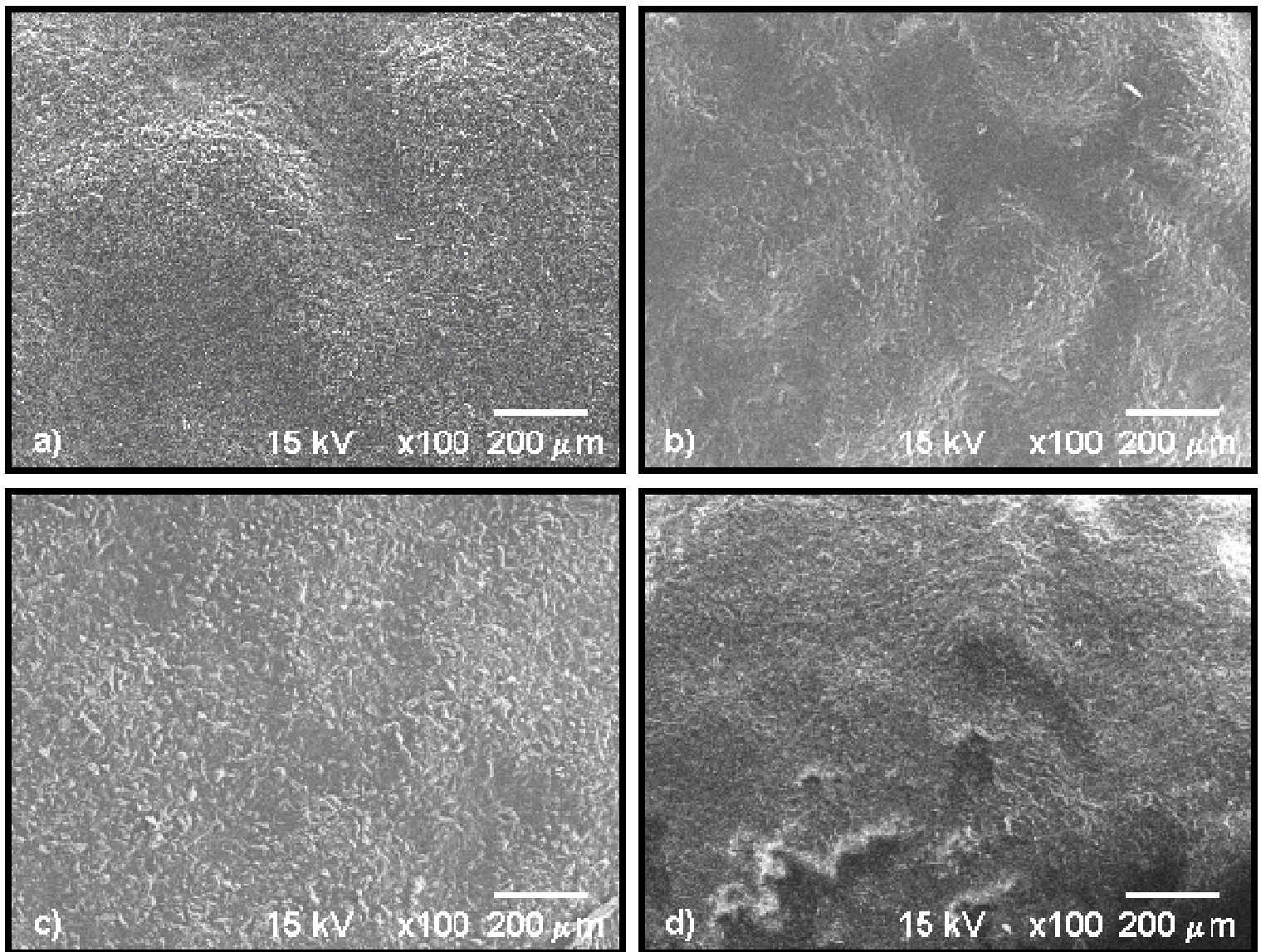
la cual se refiere a la separación de una gota de líquido sobre un sólido, dentro de una atmósfera de vapor de líquido. El valor de la tensión superficial de la pintura ( $\gamma_{lv}$ ), fue determinada experimentalmente como 29.3 (dina/cm).

Las micrografías de las cuatro zonas de una pieza típica de PBT ( $T_{inj}=221$  °C  $T_{molde}=39$  °C), se muestran en la Figura 3. Se aprecia en estas micrografías que no se presentan diferencias importantes entre ellas, todas las zonas muestran una rugosidad y textura similar. Es importante mencionar que la rugosidad de la muestra tiene una influencia importante sobre las fuerzas de equilibrio en la interfase sólido-líquido (13-16). Experimentalmente, las pruebas de ángulo de contacto son complicadas. El ángulo de contacto aparente, observado experimentalmente, puede ser o no, igual al ángulo de contacto de Young, el cual satisface la ecuación de Young, entonces tenemos que considerar tres casos:

- (i) Sobre superficies sólidas ideales, no hay histéresis en el ángulo de contacto y el ángulo de contacto observado experimentalmente es igual a  $\theta_Y$ .
- (ii) Sobre superficies sólidas suaves, pero químicamente heterogéneas,  $\theta$  no es necesariamente igual al ángulo de contacto en equilibrio termodinámico. Sin embargo, el ángulo de contacto en progreso,  $\theta_a$ , puede tomarse como una buena aproximación de  $\theta_Y$ . por lo tanto, se debe tener cuidado para asegurar que el ángulo de contacto aparente  $\theta$ , es el ángulo de contacto en progreso, para poder insertarlo en la ecuación de Young.
- (iii) Sobre superficies sólidas rugosas, no existe igualdad entre el ángulo de contacto en progreso  $\theta_a$  y  $\theta_Y$ . Entonces los ángulos de contacto medidos sobre superficies rugosas, no pueden ser utilizados en la ecuación de Young.

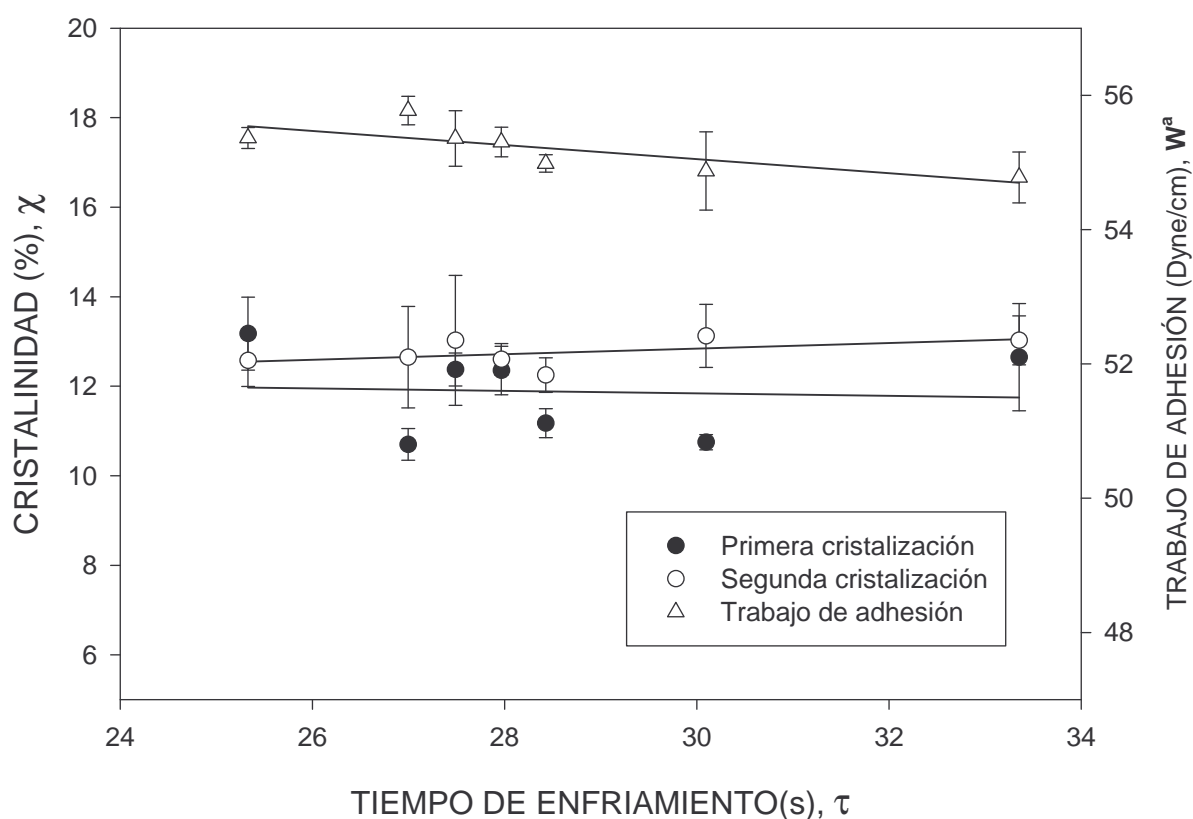
Entonces se introduce un error intrínseco en el uso de la ecuación de Young para calcular  $W^a$  en nuestros experimentos. De cualquier forma, ya que la rugosidad es similar en todas las muestras, este error es sistemático en todas las mediciones y por eso será despreciado.

**Figura 3: Micrografías correspondientes a; a) zona 1, b) zona 2, c) zona 3 y d) zona 4.**



La Figura 4 muestra el porcentaje de cristalinidad y el valor del trabajo de adhesión como una función del tiempo de enfriamiento. Se observa que mientras la cristalinidad tiende a aumentar con el tiempo de enfriamiento (17-20), el trabajo de adhesión tiende a disminuir. Este comportamiento concuerda con los resultados de Schonhorn (21), Wu (22), Gray (23) y Glennon (24),

quienes reportaron que la tensión superficial y subsecuentemente el trabajo de adhesión de la fase cristalina es mayor que aquel de la fase amorfa.

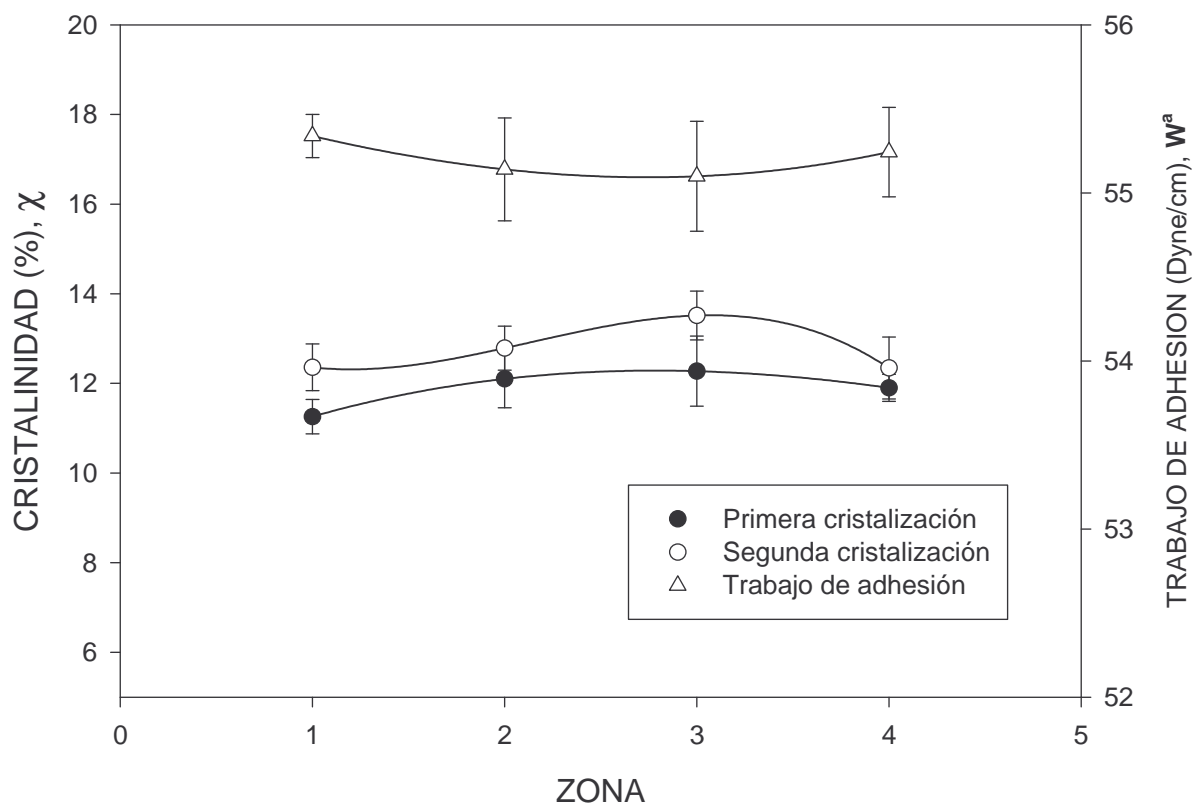


**Figura 4: Efecto del tiempo de enfriamiento sobre la cristalinidad y el trabajo de adhesión.**

También es interesante comparar la cristalinidad promedio y el trabajo de adhesión medidos en cada zona, como se muestran en la Figura 5. En esta figura se observa que en contra de lo que esperaba, la cristalinidad mayor corresponde a la zona 3, la cual es la más alejada del punto de inyección, mientras que las zonas 1 y 4 presentan los porcentajes de cristalinidad menores. Este último fenómeno es aparentemente debido a la geometría compleja de la pieza, la cual contiene una cantidad de aletas de refuerzo y un receptáculo para la bolsa, los cuales producen un patrón de enfriamiento particular el cual fija esta especial distribución de la micro morfología. Vale la pena remarcar, que en el proceso industrial el desprendimiento de la pintura comúnmente aparece en lugares adyacentes a la zona 3. Es claro que esto sucede porque la geometría del molde produce un aumento en la cristalinidad de la pieza y la subsiguiente disminución del trabajo de adhesión. Algo similar es presentado en el trabajo de Guo, Isayev y Guo (25), en el cual, tratan acerca de la cristalización inducida por esfuerzo, que se presenta dentro de los moldes de inyección y produce cristales lamelares altamente orientados. Esto es debido a que durante el tratamiento por esfuerzo del polímero fundido a temperatura mayor que la temperatura de fusión, no ocurre alguna cristalización; pero después de enfriar el polímero fundido a una temperatura

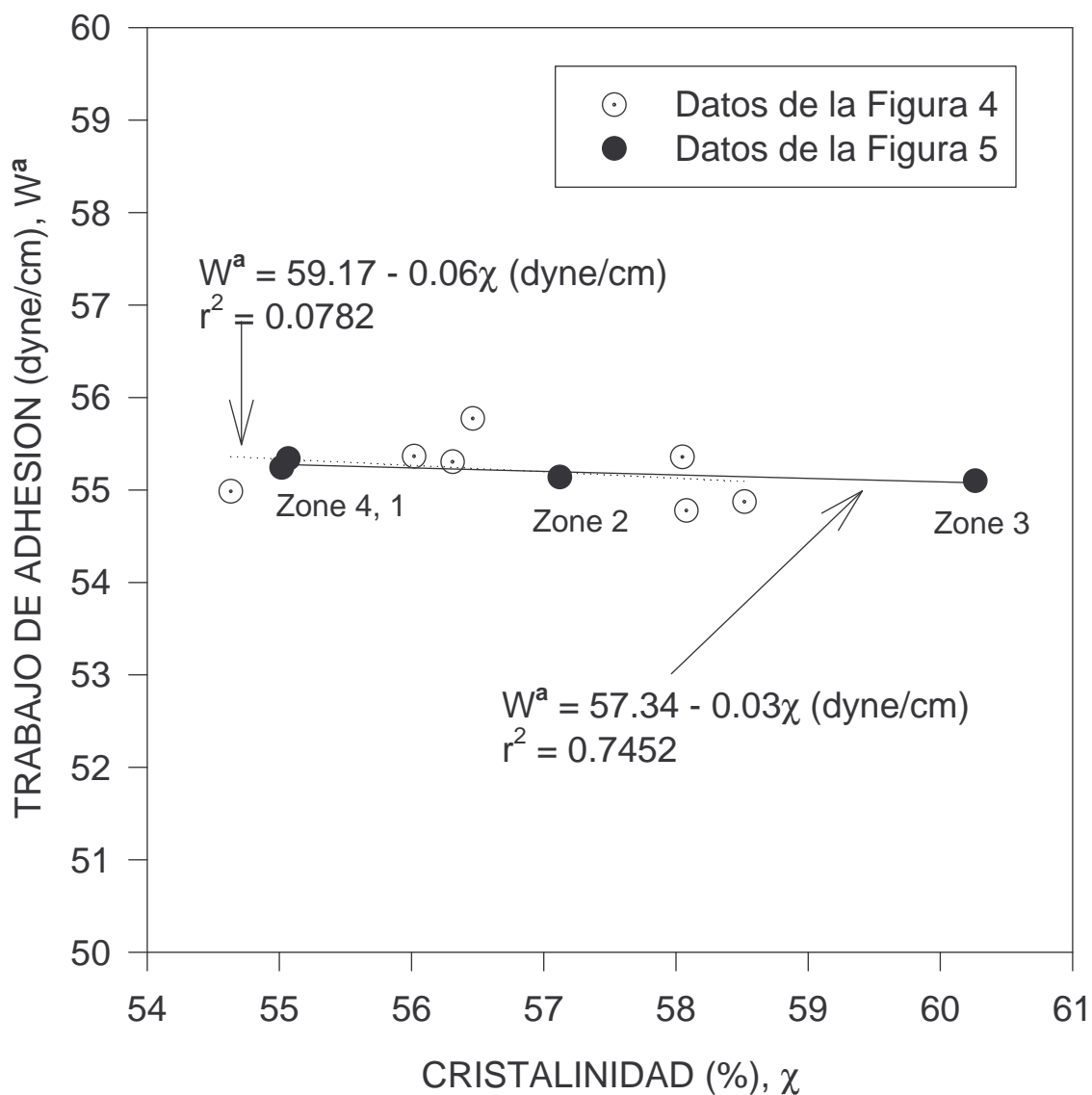
menor a la de fusión, se obtiene la textura lamelar típica en la pieza inyectada debido a la cristalización inducida por esfuerzo; este último, acorta el tiempo de inducción de la cristalización y aumenta la velocidad global de cristalización (26). Recientemente, Isayev propuso un modelo de cristalización unificado. Este modelo se basa en la descripción de la deformación molecular debida al flujo. Durante el período de inducción de la cristalización, dependiendo de la cantidad de deformación molecular, se forman los diferentes núcleos, estos actúan como precursores para el crecimiento del cristal. Dependiendo de la orientación molecular previa al inicio de la cristalización, la cual es función de la velocidad de corte y de la temperatura, se pueden producir diferentes tipos de cristales.

Por otro lado, a nivel micromolecular, se pueden observar las diferentes capas de la microestructura de cualquier pieza inyectada o extruida, de la cual sobresalen tres, siendo estas: la piel, la capa de transición y el núcleo. La primera, puede entenderse como la parte que tiene una estructura característica tipo brocheta. Estas brochetas que son lamelas cristalinas, llenan el espacio cristalizado. Los cristales fibrosos son paralelos a la dirección de la inyección y penetran estas lamelas (27,28). La razón es que cerca de la pared del molde existe una alta velocidad de corte, la cual forma un gran número de fibrillas ó núcleos tipo rosca y las lamelas sobre crecidas tienen un hábito planar. La zona de transición puede entenderse como cintas cristalinas que ramifican y llenan el espacio, con alguna pérdida de orientación. La cristalización ocurrida en ambas capas, la piel y la de transición, es debida a la historia de corte. Ahora bien, para la cristalización ocurrida en el núcleo esferulítico, el efecto del esfuerzo de corte debe ser despreciado, ya que la estructura cristalina es aproximadamente la misma que se forma bajo la cristalización inactiva. Entonces, según el modelo unificado de cristalización inducida por flujo, el polímero fundido cristalizara en diferentes morfologías, dependiendo de la competencia entre el grado de enfriamiento y la orientación molecular causada por la deformación intensiva y la historia termal. Como consecuencia se tiene que el espesor de la capa de piel, aumentará al aumentar la distancia de la entrada del molde.



**Figura 5: Variación de la cristalinidad y el trabajo de adhesión a través de la pieza.**

La relación entre la cristalinidad y el trabajo de adhesión se observa en la Figura 6. Aquí se muestran dos relaciones; los datos de la primera relación son extraídos de la Figura 4, mientras que los datos para la segunda relación fueron extraídos de la Figura 5. Ambas relaciones presentan el mismo comportamiento; el grado de cristalinidad es inversamente proporcional al trabajo de adhesión. Es interesante observar que los resultados de la Figura 4 están menos concentrados y tienen una pendiente mayor que los de la Figura 5. Sin embargo, los dos juegos de datos tienen la misma tendencia, mostrando que la zona 3 tiene el mayor grado de cristalinidad y el menor trabajo de adhesión.



**Figura 6: Relación entre cristalinidad y trabajo de adhesión de los resultados obtenidos en las Figuras 4 y 5.**

Finalmente, el efecto del tiempo de retardo en la aplicación de la pintura sobre el trabajo de adhesión, se muestra en la Figura 7. Esta figura muestra las siguientes observaciones:

- El trabajo de adhesión disminuye con el tiempo de retardo, ya que al transcurrir el tiempo, la polimerización de la pintura avanza, produciendo un líquido con un peso molecular mayor y por consiguiente, una mayor viscosidad y esto da como resultado una menor unión con las moléculas de la superficie del polímero.
- En ambas curvas existe un punto de inflexión. Antes de este punto la velocidad  $dW^a/dt$  depende de la temperatura, mientras que después de él, la velocidad es térmicamente independiente. Los parámetros del análisis de regresión lineal se muestran en la Tabla 5. Efectivamente, a

temperatura ambiente la velocidad inicial ( $dW^a/dt$ ) es de -0.315 (dina/cm min), mientras que a 5 °C es de -0.114 (dina/cm min). En contraste, después del punto de inflexión, ambas velocidades ( $dW/dt$ ) son aproximadamente iguales a -0.0305 (dina/cm min). Este comportamiento es debido evidentemente a la cinética de polimerización de la pintura. No obstante, es importante señalar que la temperatura así como el tiempo de retardo son factores críticos en el proceso de pintura y pueden explicar algunos problemas en los desprendimientos de la pintura.

La pintura utilizada en este experimento está hecha en base a uretano, el cual se mezcla con un catalizador, para así dar comienzo a una reacción de tipo polimérica y producirse una película de poliuretano sobre la superficie de la pieza inyectada. El monitoreo de la polimerización de uretano ha sido observado ampliamente mediante diferentes técnicas como el FTIR, DSC, dilatometría y espectroscopia de Raman (29-31). En un estudio reciente, realizado por Xu, Li y Simon (32), presentan la cinética de polimerización del uretano, de donde calculan la energía de activación. Además, logran observar que al aumentar la temperatura de 25 a 65 °C, la velocidad de reacción aumenta alrededor de seis veces. Entonces con base en lo anterior, podemos decir que efectivamente, al disminuir la temperatura de aplicación de la pintura, (i) la reacción de polimerización va a ser más lenta y (ii) la viscosidad del líquido va a ser mayor; juntando ambos efectos, se presentará con mayor frecuencia el desprendimiento de la pintura.

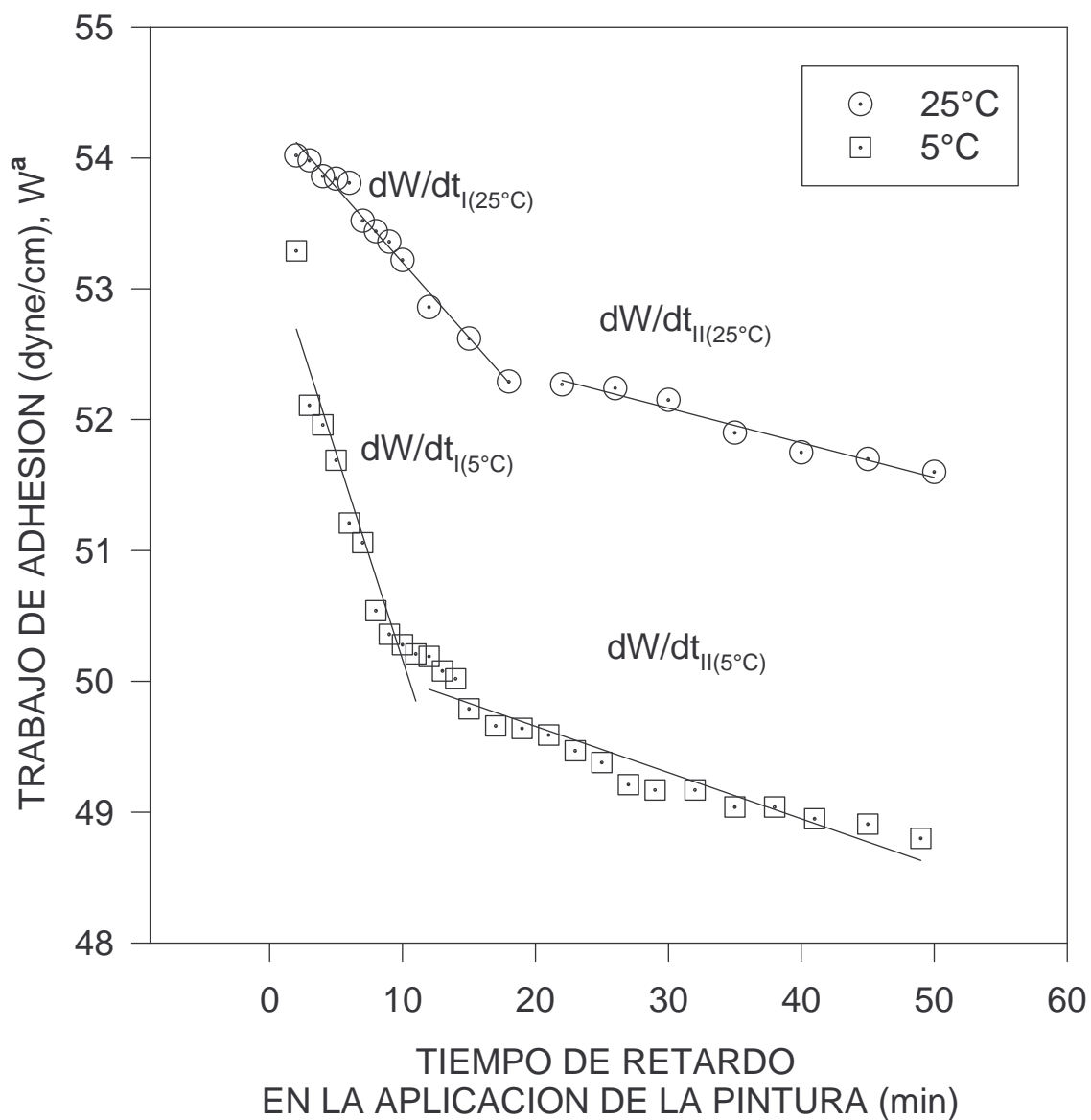


Figura 7: Trabajo de adhesión en función del tiempo de retardo en la aplicación de la pintura, a dos temperaturas.

| Sección                  | Ordenada ( $\square$ INA/cm) | Pendiente | Factor de correlación, $r^2$ |
|--------------------------|------------------------------|-----------|------------------------------|
| $dW/dt_{I(25^\circ C)}$  | 54.34                        | -0.114    | 0.98                         |
| $dW/dt_{II(25^\circ C)}$ | 52.88                        | -0.026    | 0.96                         |
| $dW/dt_{I(5^\circ C)}$   | 53.32                        | -0.315    | 0.92                         |
| $dW/dt_{II(5^\circ C)}$  | 50.36                        | -0.035    | 0.90                         |

Tabla 5: Parámetros de regresión lineal para la polimerización de la pintura en la Figura 7.

## CONCLUSIONES

---

Se estudió el efecto de la velocidad de enfriamiento y la geometría del molde, sobre las características superficiales de piezas de PBT moldeadas por inyección. Las pruebas revelaron que adhesión de la pintura sobre la superficie es casi independiente del tiempo de enfriamiento promedio de la pieza dentro del molde. Por otro lado, el enfriamiento particular de las piezas en el molde, genera un patrón diferente al esperado y que puede ser explicado en base a la cristalización inducida por esfuerzo. En general, el uso de velocidades de enfriamiento mayores, dará una menor cristalinidad y consecuentemente una ligera mejora en la adherencia de la pintura. También, la temperatura y tiempo de polimerización de la pintura son factores críticos para la adherencia de ésta. En particular se observó, que la pintura no debe ser aplicada en un tiempo mayor a los 10 minutos después de haber sido preparada y ni a una temperatura menor a la ambiente (25 °C).

## REFERENCIAS

---

1. Y. Gyu and W. Ho Jo, *Macromolecules*, **33**, 9705 (2000).
2. I. Pillin, S. Pimbert, J.-F. feller and G. Levesque, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 178 (2001).
3. H. Li and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2299 (2000).
4. E. Nuñez, P. J. Schmitz and J. W. Holubka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1771 (1996).
5. F. M. Mirabella, N. Dioh and C. G. Zimba, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2000 (2000).
6. S. Wu, *Polymer interface and adhesion*, **Cap 3**, Marcel Dekker, Inc. New York, (1982).
7. A. A. Apostolov, S. Fakirov, M. Stamm, R. D. Patil and J. E. Mark, *Macromolecules*, **33**, 6856 (2000).
8. L. Sors and S. Balaz, *Design of Plastic Molds and Dies*, Elsevier Publishers, New York, (1989).
9. FTA200 Operator's and Installation Manuals. First Ten Angstroms 465 Dinwiddie Street, Portsmouth, VA 23704. 1997
10. A. R. Balkenende, H. J. A. P. Van de Boogaard, M. Scholten and N. P. Willard, *Langmuir*, **14**, 5907 (1998).
11. D. Y. Kwok, C. N. C. Lam, A. Li, K. Zhu, R. Wu, and A. W. Neumann, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1675 (1998).
12. M. E. Schrader, *Langmuir*, **12**, 3728 (1996).
13. D. Y. Kwok and A. W. Neumann, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 741 (2000).
14. D. Y. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H.-J. Jacobasch and A. W. Neumann, *Langmuir*, **13**, 2880 (1997).
15. H. Y. Erbil, G. McHale, S. M. Rowan and M. I. Newton, *Langmuir*, **15**, 7378 (1999).
16. G. Wolansky and A. Marmur, *Langmuir*, **14**, 5292 (1998).
17. D. R. Fitchmun, and S. Neuman, *J. Polym. Sci.*, Polym. Lett. Ed., **7**, 301 (1969).

18. D. R. Fitchmun, and S. Neuman, *J. Polym. Sci.*, A-2, **8**, 1545 (1970).
19. D. R. Fitchmun, S. Neuman, and R. Wiggle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2441 (1970).
20. D. R. Fitchmun, S. Neuman, and R. Wiggle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2457 (1970).
21. H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3811 (1966).
22. S. Wu, *in Polymer Blends*, Vol 1, D. R. Paul and S. Newman, eds., Academic Press, New York, 1978, pp. 243-293.
23. D. G. Gray, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 645 (1974).
24. D. Glennon, J. R. Smoth, P. A. Cox, R. Ewen, R. T. Nevell, T. G. Nevell and J. Tsibouklis, *J. Mater Sci.*, **33**, 3511 (1998).
25. X. Guo, A.I. Isayev and I. Guo, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2096 (1999).
26. C.M. Hsiung and M. Cakmak, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1372 (1991).
27. S.S. Katti and M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1001 (1982).
28. M. Fujiyama and T. Wakino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 29, (1989).
29. E. Gulari and K. McKeigue, Ng, K. Y. S. *Macromolecules*, **17**, 1822, (1984).
30. M. M. Coleman, D.J. Skrovanek, J. Hu and P.C. Painter, *Macromolecules*, **21**, 59, (1988).
31. Z. Xu, Z. Huang and H. Xu, *J. of International Society for Optical Engineering*, **1145**, 346, (1989).
32. L. Xu, C. Li and K.Y. Simon, *Macromolecules*, **104**, 3952, (2000).