

24.19



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**BASES PARA LA CARACTERIZACION
DE ADHESIVOS**

T E S I S

Que para obtener el Título de
Q U I M I C O

p r e s e n t a:

CLAUDIA ALEJANDRA PONCE DE LEON HILL



1 9 8 6

**EXAMENES DE TESIS
FAC. DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

	<u>Paq.</u>
INTRODUCCION	1
I. GENERALIDADES	3
1. Concepto de adhesivo	3
2. Clasificaciones para los adhesivos	8
3. Composición de los adhesivos	11
II. TEORIAS DE LA ADHESION	17
1. Teoría química de la adhesión	17
2. Adhesión mecánica	18
3. Teoría de difusión	19
4. Teoría electrostática	20
5. Teoría de dispersión	21
III. ESTUDIO DE LOS DIFERENTES ADHESIVOS	29
1. Adhesivos de contacto	29
2. Adhesivos termofusibles	34
3. Adhesivos acuosos	40
IV. TECNICAS PARA LA CARACTERIZACION DE ADHESIVOS	44
1. Técnicas de separación	44
2. Identificación de componentes	49
V. EJEMPLOS DE LAS TECNICAS ANALITICAS EN LA CARACTERIZACION DE UN ADHESIVO	59
1. Identificación de la base polimérica	59
2. Identificación de resinas adherentes	69
3. Identificación de plastificantes	74
4. Identificación de antioxidantes	75
5. Identificación de especies inorgánicas en cargas, estabilizadores y sistemas de curado.	79
VI. CONCLUSIONES	83
ANEXO 1	88
BIBLIOGRAFIA	93

INTRODUCCION

Desde el principio de los tiempos, el hombre se ha visto en la necesidad de unir partes. Al principio, generalmente utilizando uniones mecánicas y, posteriormente, por medio de uniones adhesivas (unión de dos partes utilizando una sustancia adhesiva).

Al desarrollarse la industria, la demanda de unión de partes aumentó en forma impresionante. Como las uniones adhesivas han demostrado ser una manera efectiva de unir partes, éstos tienen actualmente una gran importancia en la industria.

Los adhesivos, particularmente en los países muy industrializados, han alcanzado tal grado de desarrollo que ha surgido la necesidad de caracterizarlos perfectamente. Por ello, el presente trabajo pretende ayudar a las personas que se inician en el análisis de productos adhesivos.

Para una buena caracterización, es preciso tener un amplio conocimiento sobre el producto a analizar. Así, en el primer capítulo de este trabajo se describe qué compuestos se consideran adhesivos y cómo se clasifican.

Asimismo, se enumeran los componentes que pueden ser utilizados en un adhesivo y se describe, en forma general, su función.

Una vez que se tiene cierta idea de lo que es un adhesivo y sus componentes, amén de su función, se puede entender el porqué de la adhesividad de ciertos productos.

En el segundo capítulo se exponen algunas teorías para la explicación del fenómeno de adhesión.

En el tercer capítulo se describen los componentes más comunes de las tres clases de adhesivos (clasificados según el vehículo que utilizan).

Ya sabiendo, en forma general, qué sustancias pueden estar presentes en el adhesivo, de acuerdo al uso al que se vaya a destinar, se puede obtener un mejor aprovechamiento de las técnicas de separación e identificación.

En el cuarto capítulo se explican las técnicas de separación e identificación de componentes que pueden ser utilizadas en el análisis de adhesivos.

Por último, en el quinto capítulo, se presentan algunos ejemplos de análisis de adhesivos con sus respectivas gráficas*, que sirven para elucidar la composición del adhesivo.

* de IR, RMN, etc.

I. GENERALIDADES

1. Concepto de adhesivo

Se puede decir que no hay materiales que se clasifiquen como adhesivos. Esto más bien depende de si es usado como tal.

Un adhesivo es una sustancia capaz de mantener dos materiales juntos por contacto de superficies y que, una vez unidos, se requiera de un cierto trabajo para separarlos.

Un material adhesivo debe ser líquido o un semisólido pegajoso, cuando menos por el tiempo suficiente para estar en contacto con la superficie y mojarla, para ser usado como una capa relativamente delgada para formar una unión capaz de transmitir tensión de un sustrato a otro.

En los últimos años⁽³⁾, los adhesivos han adquirido una gran importancia en todas las industrias. Esta importancia se debe a las ventajas que presentan las uniones por adhesivos sobre las uniones mecánicas como son el clavado, remachado y soldado.

Algunas de estas ventajas^(4,5) son:

- Permite la unión de cualquier material sólido o uniones de materiales distintos (como uniones madera-plástico, metal-plástico, huesos y tejido, agujas metálicas-vidrio, etc.)

- Se pueden unir estructuras en masa (maderas laminadas, secciones de puente concreto, divisores de carretera premoldeados).
- Tolera materiales con coeficientes térmicos de expansión muy distintos (ventanas a marcos de edificios, espejo retrovisor metálico a parabrisas).
- Puede dar uniones impermeables a líquidos y gases (selladores en cables repetidores submarinos, tuberías plásticas de agua, drenaje).
- Elimina la corrosión debida a sujetadores metálicos.
- Simplifica el desensamblado donde se requiere (Ej. papel lija en discos lijadores, masking tape, sensores médicos al tejido cutáneo).
- Es posible obtener uniones ópticamente transparentes (Ej. vidrios de seguridad laminados, películas plásticas de filtro solar a ventanas, lentes de microscopios).
- Proporciona transparencia a otras radiaciones electromagnéticas (Ej. cobertura de celdas solares, cobertura de antenas de radar y onda corta, sostenes de películas de rayos X).
- Produce uniones resistentes a bajas temperaturas (Ej. refugios árticos, paredes de contenedores criogénicos).
- Ausencia de puntos de ruptura como los dan tornillos o remaches.

Pero también presentan ciertas limitaciones sobre las uniones mecánicas, como son:

- Muchas combinaciones requieren de equipo costoso.
- Los materiales de poca viscosidad comunmente requieren de equipo de laminado de alta velocidad.
- La impermeabilidad se puede deteriorar con el tiempo y la temperatura.
- La humedad puede cambiar propiedades térmicas o eléctricas de los adhesivos al paso del tiempo.
- Los adhesivos pueden causar corrosión de metales adyacentes.
- Algunos adhesivos son más fuertes que los sustratos y el desensamble puede destruir las partes.
- La radiación puede causar calor interno, dando como resultado pérdida de adhesión.
- Los adhesivos orgánicos tienen limitada resistencia a la temperatura.
- Muchos adhesivos se vuelven quebradizos a bajas temperaturas.
- La mayoría de los adhesivos requieren de un tratamiento de las superficies de los estratos para su funcionamiento.

La última limitación que se mencionó fué el tratamiento de las superficies de los sustratos. Dada su importancia en el resultado de la unión de sustratos, ésto será tratado un poco más en detalle a continuación.

La preparación de las superficies a unir es un factor muy importante para obtener un pegado óptimo.

Existen diferentes tipos de tratamientos, los cuales dependen del material a unir y de la resistencia que se desee obtener.

- a) Limpieza. Este es un tratamiento muy simple y debe hacerse en todos los sustratos a ser pegados. Consiste en eliminar grasas o aceites, polvo, humedad etc.; ésto es, eliminar cualquier sustancia antiadhesiva de las superficies a pegar.
- b) Ataque físico de las capas superficiales. Consiste en la deformación de la superficie del sustrato mediante rayado, abrasado o cardado. Con ésto se obtiene una mayor superficie de contacto y mayor fricción entre el adhesivo y el sustrato.
- c) Modificación de las capas superficiales. Este tratamiento se usa generalmente en las superficies de materiales a base de polímeros y consiste en modificar la naturaleza química de la superficie. El tratamiento más común es una oxidación superficial que nos da grupos polares, y ésto se puede conseguir por flameado, ataque con peróxidos, con gases activados, ácidos o radiación.

- d) En algunos casos es necesario preparar las superficies con los llamados agentes primarios (primers) o reforzantes.

Estos son necesarios cuando la superficie del sustrato no es compatible con el adhesivo.

Lo que se obtiene es, por ejemplo, adherencias por unión química covalente.

- e) Tratamientos químicos. Estos son modificaciones más drásticas de las superficies de los sustratos. Algunos ejemplos de los agentes químicos utilizados son soluciones sulfocrómicas, naftalénicas, de ácido fosfórico etc.

2. Clasificaciones para los adhesivos

Como ya se mencionó, los adhesivos no pertenecen a ninguna clase de material específico y, por ello, no existe ninguna mejor forma de clasificarlos.

Los adhesivos pueden ser clasificados por modo de aplicación, composición química, de acuerdo a su origen, compatibilidad por varios adherentes, por propiedades físicas o por su función.

Usualmente, se usa una clasificación mixta^(4,6), por ejemplo: los adhesivos orgánicos e inorgánicos son separados, y luego los adhesivos orgánicos clasificados por sus propiedades. Sin embargo, los adhesivos inorgánicos, usualmente llamados cementos, tienen igualmente moléculas muy grandes, que una vez aplicados, la estructura molecular posee una unidad estructural repetitiva como lo tiene un polímero orgánico, excepto que el primero está en dos o tres dimensiones, mientras que el polímero tiende a estar en una sola dimensión.

Algunos cementos orgánicos son, en realidad, híbridos, como por ejemplo glicerol-óxido de plomo (Ver anexo 1) el cual forma una estructura rígida en tres dimensiones por la eliminación de agua.

Por todo lo mencionado anteriormente, es difícil citar una clasificación que satisfaga todas las perspectivas.

El Instituto Británico de Estándares⁽⁴⁾ propone una clasificación de adhesivos basada en la composición química

o en el ingrediente más importante del que el adhesivo esté hecho. Además de esto, algunas otras consideraciones se han hecho para el uso de sistemas tabulados para la completa descripción de los adhesivos en términos de los diferentes factores que interesan al usuario.

El esquema que se presenta a continuación, está basado en el origen y en el carácter químico y físico del ingrediente principal en la formulación del adhesivo.

CLASIFICACION DE ADHESIVOS BASADO EN EL INGREDIENTE PRINCIPAL EN LA FORMULACION.

ORIGEN Y TIPO BASICO		MATERIAL ADHESIVO
Natural	Animal	Albúmina, pepemento animal, caseína, cera de abeja.
	Vegetal	Resinas naturales (Goma arábiga, tragacanto, colofonia, bálsamo de Canadá, etc.) aceites y ceras (cera de carnauba, aceite de linaza); proteínas (frijol de soya); carbohidratos (almidón, dextrinas)
	Mineral	Materiales inorgánicos (silicatos, magnesia, fosfatos, sulfuros, etc.); ceras minerales (parafina); resinas minerales (copal, ámbar); bitumen (asfalto)
	Elastómero	Hule natural (y derivados, hule clorado, hule ciclizado, hule hidrociorado) (butil, polibutileno, mezclas de polibutadieno, poliacopreno, policloroprenos, poliuretanos, silicones, polisulfuros, poliolefinas (cloruro de vinilo-etileno, etileno-polipropileno))
Sintético	Termoplástico	Derivados de celulosa (acetato, acetato-butilato, caproato, nitrato, metil celulosa, hidrodietilcelulosa, etil celulosa, carboximetil celulosa)
		Polímeros y copolímeros de vinilo (acetato de polivinilo, alcohol, acetal, cloruro de polivinilideno, polivinilo alquíl éteres)
		Poliésteres (saturados) (poliestireno, poliamida (nylon y sus modificaciones))
		Poliacrilatos (polímeros acrilatos y metacrilatos, cian acrilatos, acrilamidas)
		Poliéteres (polihidroxi éteres, éteres polifenólicos)
		Polisulfónicos
	Termofijo	Plásticos amínicos (urea y formaldehídos melamínicos y sus modificaciones)
		Epóxicos y modificaciones (poliamida epóxica, bitumen epóxico, polisulfuro epóxico, nylon epóxico)
		Resinas fenólicas y modificaciones (fenol y formaldehídos de resorcino, fenolico-nitrilos, fenolico-neopreno, fenolico-epoxy)
		Poliésteres (insaturados)
	Poliaromáticos (poliimida, polibenzimidazol, polibenzotiazol, polifenileno)	
	Furanos (fenol furfural)	

3. Composición de los adhesivos

Muchos de los antiguos adhesivos estaban basados en un solo material, pero mientras éstos todavía son útiles para ciertas aplicaciones, la mayoría de los adhesivos hoy en día se componen de mezclas de varios materiales.

Los componentes de un adhesivo usualmente se determinan por la necesidad de satisfacer ciertas propiedades en el adhesivo, o en la unión final.

El componente básico es la sustancia unificante que proporciona la fuerza cohesiva y adhesiva en la unión. Los otros constituyentes son los llamados aditivos y cumplen otras funciones en el adhesivo, de acuerdo a la necesidad del usuario.

PLASTIFICANTES Y AGENTES ADHERENTES ⁽²⁾ (TACKIFIERS)

Los polímeros existen en diferentes estados físicos a diferentes temperaturas. Si la secuencia de estados es enumerada como una función de aumento de temperatura, el primero es sólido amorfo o con cierta cristalinidad a la temperatura más baja. A medida que la temperatura sube, el elemento elástico que predomina a esta temperatura se va perdiendo hasta llegar a una temperatura a la cual los elementos elásticos y viscosos son similares.

Si seguimos aumentando la temperatura, el elemento viscoso predomina sobre el elemento elástico y, eventualmente, el material es un líquido, pero que aún conserva cierto grado de elasticidad. Si la temperatura sigue subiendo, se reduce la viscosidad hasta que la inesta-

bilidad química destruye el polímero. Cabe aclarar que no todos estos estados se exhiben en un polímero, y que los polímeros entrecruzados tienen muy poca respuesta a la temperatura y se descomponen en lugar de fundirse.

La temperatura a la cual los polímeros lineales exhiben propiedades visco-elásticas puede ser modificada considerablemente si se mezclan con los llamados plastificantes.

Los plastificantes, se puede decir que son solventes para los polímeros, que al incorporarse separan las cadenas de polímeros, lo que facilita la deformación de éste. Estos pueden ser disolventes imperfectos pero su interacción y relación con el polímero es la misma que la de un disolvente, excepto que los plastificantes son sustancias con una muy baja presión de vapor, de manera que se evaporan muy lentamente o no se evaporan de la matriz polimérica.

En general, los plastificantes sirven para mover la posición de los polímeros en las escalas temperatura/frecuencia de cualquiera de las propiedades sensibles a esas variables.

Un plastificante también se puede usar para modificar la pegajosidad del polímero.

También se ha visto que ciertos materiales resinosos aumentan la pegajosidad, aunque la acción de éstos sobre el polímero no es la misma que la de los plastificantes. La acción es distinta, debido a que la temperatura de transición vítrea (T_g) es más alta que la del polímero al cual le están impartiendo la pegajosidad.

Esta pegajosidad depende de propiedades del material resinoso, tales como la baja tensión superficial y el bajo peso molecular. El bajo peso molecular de estos agentes imparte cierta fuerza cohesiva al adhesivo y previene la formación de finas películas del material en la superficie de unión, ocasionada por la difusión de éste, lo cual traería como consecuencia la formación de un límite débil en la unión.

La baja tensión superficial disminuye, en general, la tensión superficial del adhesivo, permitiendo así un mejor mojado a la superficie del sustrato.

DILUYENTES

Estos se emplean como un vehículo disolvente para los otros componentes del adhesivo. También se usan para dar la viscosidad necesaria para obtener un adhesivo delgado y uniforme, que pueda dar una capa sobre la superficie a pegar.

En ocasiones se pueden agregar resinas líquidas en lugar de diluyentes para controlar la viscosidad.

Los diluyentes, en algunas formulaciones específicas, también preparan la superficie donde va a actuar el adhesivo, favoreciendo la penetración de éste.

CATALIZADORES Y ENDURECEDORES

Estos son los agentes curantes para los sistemas adhesivos.

El efecto curante de los endurecedores es por combinación química con el material unificante del adhesivo, y están basados en una variedad de materiales que pueden ser monoméricos, poliméricos o compuestos mixtos.

El radio de unión entre el endurecedor y el material unificante determina las propiedades físicas del adhesivo y, usualmente, puede ser variado en un rango pequeño. Así, por ejemplo, las poliamidas se combinan con las resinas epóxicas para dar un adhesivo curado.

En los catalizadores no hay combinación química, es decir, permanecen sin modificación química al final de la reacción. Estos se usan como agentes curantes de resinas termofijas para reducir el tiempo de curado e incrementar el entrecruzamiento del polímero sintético. Estos pueden ser ácidos, bases compuestas sulfuradas, etc. de los cuales, a diferencia de los endurecedores, sólo se requieren pequeñas cantidades para obtener el efecto de curado pero, al mismo tiempo, presentan un problema. La cantidad de catalizador es crítica, y se pueden obtener uniones muy pobres si la resina es sobre o sub catalizada.

ACELERADORES, INHIBIDORES Y RETARDANTES

Esta clase de sustancias controla el tiempo de curado. Un acelerador es una sustancia que acelera el curado causado por un catalizador al combinarse con la sustancia unificante (un catalizador tiene el mismo efecto pero no pierde su identidad química durante el proceso).

Un inhibidor detiene la reacción de curado completamente, mientras que un retardante sólo la disminuye y, por lo tanto, prolonga el tiempo de almacenaje y la vida del adhesivo.

MATERIALES DE RELLENO (FILLERS)

Estos son materiales no-adhesivos que mejoran las propiedades de trabajo, permanencia, fuerza u otras cualidades de la unión adhesiva.

Los más comunes en los adhesivos son: polvo de aserrín, sílica, alúmina, óxido de titanio, polvo de metales, arcilla de porcelana, así como tierras, asbestos, fibra de vidrio, polvo de pizarra etc. Algunos de éstos también se usan para abaratar el adhesivo.

También pueden actuar en la formulación como extendedores, algunos de los anteriores.

EXTENDEDORES (EXTENDERS)

Estas son sustancias que normalmente tienen propiedades adhesivas, y se añaden como diluyentes para reducir la concentración de otros componentes adhesivos y que, por lo tanto, bajan el costo del adhesivo.

Algunos extendedores comunes son las harinas, ligninas solubles, resinas sintéticas parcialmente curadas y pulverizadas.

ADELGAZANTES

Estos son generalmente líquidos volátiles que se añaden

al adhesivo para modificar la consistencia de otras propiedades. También se usan para ayudar a la evaporación de los diluyentes.

ESTABILIZADORES Y AGENTES MOJANTES

Los estabilizadores se añaden al adhesivo para incrementar su resistencia a condiciones adversas, como son la luz, calor y radiación, aumentando así el tiempo de vida del pegado.

El mojado de la superficie a pegar por el adhesivo es vital en el proceso de adhesión, por lo que los agentes mojantes son de suma importancia en un adhesivo, si es que éste por sí solo no puede mojar la superficie.

Los agentes mojantes son todos aquellos que tengan una tensión superficial menor que la del adhesivo, de manera que éste baje la tensión superficial del adhesivo total. Estos agentes también deben ser compatibles con el adhesivo.

II. TEORIAS DE LA ADHESION

Las teorías de adhesión no han influido sobre el gran desarrollo de los adhesivos; ésto tal vez debido a la falta de teorías que satisfagan los fenómenos de adhesión y a que, hasta ahora, ha sido más sencillo preparar adhesivos y hacer pruebas de ensayo y error.

Pero gracias a ésto mismo, los adhesivos han llegado a tal grado de desarrollo que ya se hace indispensable el entendimiento de los principios involucrados en las uniones por adhesivos.

Hay un gran número de teorías sobre la adhesión, pero ninguna de ellas ha podido explicar totalmente los resultados experimentales, aunque todas ellas coinciden en que la adhesión es un fenómeno interfacial y que el mojado de los sustratos es esencial para la adhesión.

Las fuerzas responsables del fenómeno de adherencia han sido atribuídas a: enlaces químicos, adherencia mecánica, adsorción física y química o a fuerzas electrostáticas de atracción inherentes a toda materia.

Las teorías adhesivas contemporáneas se pueden dividir en cinco categorías:

1. Teoría química de la adhesión (2,5)

Esta teoría admite la formación de enlaces primarios específicos en la interfase. Estos enlaces son los que incrementarían la fuerza mecánica del área pegada.

Si bien es cierto que ocurren cambios químicos en la interfase, este hecho por sí solo no prueba que, en verdad, haya alguna contribución a la resistencia mecánica de la unión. Pero, si clasificamos al puente de hidrógeno como un enlace químico, se podría usar como ejemplo de este caso.

También se ha dicho que los agentes primarios (primers) involucran en la adhesión fuerzas atractivas de tipo enlace químico pero, en realidad, los cambios químicos aumentan la compatibilidad de las superficies en contacto (y, por lo tanto, aumentan la superficie de contacto) en lugar de enlaces químicos específicos.

2. Adhesión mecánica (2,4)

Esta teoría de la acción adhesiva se basa en el postulado de que la adhesión es debida a un enclavamiento mecánico de los componentes; este fenómeno, para mayor claridad, se describe como el de gancho y ojal.

Como teoría científica, ésta ha sido relegada por varios autores, que hacen la distinción entre una verdadera adhesión y un simple empotrado. Sin embargo, existen ejemplos de fenómenos de adhesión donde, para dar una explicación completa del fenómeno es necesario invocar al comportamiento mecánico (teoría mecánica de la adhesión).

Tampoco se debe confundir la situación donde, con un buen adhesivo y una unión bien diseñada, la resistencia bajo presión o carga es una simple función de la fuerza

mecánica del adhesivo.

La perspectiva mecánica de la acción adhesiva se tipifica muy bien en el pegado de madera. La madera se limpia y se le hacen asperezas de manera que el pegamento pueda penetrar en las irregularidades de la superficie y, por lo tanto, "enclavarse" al material. Otro enfoque mecánico más sofisticado es el tratamiento abrasivo de las superficies, anterior a la unión adhesiva, ya que aumenta el área de contacto y, por lo tanto, mayor posibilidad de enclavamiento.

En breve, se puede decir que las uniones adhesivas poseen un componente mecánico importante que es esencial en la función de la unión, pero este tipo de componente no puede ser suficiente para explicar el mecanismo completo donde dos superficies se están uniendo.

3. Teoría de difusión (2)

Esta teoría explica el fenómeno de adhesión, asumiendo que existe una difusión a través de la interfase de las cadenas moleculares del polímero. Es útil listar y discutir los ejemplos de adhesión que Voyutskii (1960-1963) propone en una monografía como debidos a la difusión:

1. Autoadhesión de polímeros. La adhesión de un material a sí mismo. En la actualidad, ésto es generalmente aceptado.

2. Adhesión entre polímeros distintos. Esto no ha sido aceptado; de hecho, no se ha podido detectar SBR marcado isotópicamente en polímeros butil, aunque ésto no evidencia que no suceda la difusión.

La difusión molecular posiblemente también sea importante en la combinación de películas adhesivas por arriba de sus temperaturas de transición vítrea. Los adhesivos en solución o suspensión se aplican usualmente a la superficie de los dos adherentes y se dejan secar antes de combinar las superficies adhesivas. La combinación adecuada debe involucrar la desaparición de la interfase y éste es un proceso de difusión.

4. Teoría electrostática ⁽²⁾

Si dos cuerpos se ponen en contacto y tienen la misma temperatura, se necesitará una fuerza para separarlos. La fuerza de atracción puede venir de las fuerzas de Van der Waals, pero si los cuerpos son de diferentes sustancias, también habrá fuerzas electrostáticas. Estas fuerzas surgen de las cargas que se crean en ambos lados de las áreas encontradas cuando dos cuerpos distintos se ponen en contacto. Estas fuerzas eléctricas surgen por la diferencia de función de trabajo electrónico.

A este respecto, ha habido mucha discusión acerca de la contribución que las cargas electrostáticas hacen al fenómeno de adhesión. La mayoría de los investi-

gadores opinan que la contribución a una adhesión (dependiente de un adhesivo) es muy pequeña o despreciable, pero científicos rusos opinan que, aunque es más notorio en los adherentes bituminosos, en la adhesión sí hay contribución apreciable de las fuerzas electrostáticas. No existen experimentos que confirmen esto, más que el muy conocido fenómeno de descarga que es la aparición de chispas saltando cuando una tira adhesiva flexible es quitada rápidamente de un sustrato.

Pero, como ya se dijo anteriormente, esto podría ser debido a que sólo fueron las cargas que se originan cuando dos materiales distintos se ponen en contacto, pero sin contribuir apreciablemente a la adhesión.

Aún más, estas cargas podrían deberse a la gran fuerza de unión, más que ser la causa de dicha unión.

5. Teoría de dispersión

Esta teoría establece que la explicación de la fuerza de unión adhesiva son las fuerzas de dispersión de London⁽⁷⁾.

Estas fuerzas tienen su origen por el espacio desigual de los electrones alrededor de los núcleos, por lo que, para que existan estas fuerzas, los átomos deben estar muy cerca uno de otro.

De acuerdo con esta teoría, dos materiales no debieran separarse si se han puesto en contacto. Pero ésto no sucede en la realidad, y se debe a:

- Que en realidad los dos materiales no han estado en contacto uno con otro debido a que existen en las superficies capas de grasa, polvo u óxido.
- Que tampoco llegan a estar en contacto debido a que la superficie es desigual y, por lo tanto, el área de contacto efectiva es de mínima importancia.

De ésto se deduce que un adhesivo debe estar en estado líquido y además debe mojar la superficie.

El mojado de una superficie depende de la tensión superficial del líquido.

SOLIDO	LIQUIDO
Diamante	<u>5000</u> dyn/cm
Platino	
Hierro	
Cobre	
	<u>1000</u>
Aluminio	
Estaño	Mercurio
Vidrio	
Plomo	
Sodio	
	<u>100</u>
Hielo	Agua
Madera	Glicerina
Nylon	
Resina Epó- xica	Hot Melts
Polietileno	Hidrocarburo aromático
	Hidrocarburo alifático
Teflon	Etil alcohol
	Eter

Fig. 1. - Valores de tensión superficial de algunos materiales sólidos y líquidos.

La figura 1 muestra la tensión superficial de algunos materiales comunes en orden decreciente. Teóricamente, un líquido mojará todos los materiales sólidos arriba de él, pero no mojará ninguno de los materiales sólidos debajo de él. Así, el agua mojará metales pero no, por ejemplo, polietileno o teflon. Las resinas epóxicas no mojarán polietileno sólido, pero es muy fácil pegar resinas epóxicas a polietileno fundido.

Teóricamente, se puede hacer que cualquier par de materiales se adhieran uno al otro, solamente es necesario saber cuál de los dos debe estar en estado líquido al ponerlos en contacto. Pero, en realidad, es necesario considerar otros fenómenos⁽⁸⁾, responsables de que la unión adhesiva no resulte como se espera. A continuación se presentan algunos de importancia.

MOJADO

Como ya se dijo, el mojado es esencial para la unión adhesiva, pero a este respecto hay que distinguir entre la diseminación de líquido sobre el sustrato y el verdadero mojado, ya que sin esto las uniones fuertes son imposibles.

El mojado resulta de una afinidad química entre el líquido y el sólido. Industrialmente, se invierte mucho tiempo en el limpiado de las superficies o modificando la superficie, de manera que

realmente haya un mojado. Así, por ejemplo, un calentamiento lento de adhesivos durante su curado dan uniones más fuertes que productos de composición similar curados rápidamente a temperatura ambiente.

ENCOGIMIENTO

Los adhesivos frecuentemente se encogen durante el curado, debido principalmente a que los disolventes en el adhesivo se evaporan, dejando menor masa en la línea de unión. Inclusive los adhesivos de productos reactivos experimentan encogimiento, ya que los productos sólidos polimerizados ocupan menor volumen que los reactivos líquidos.

El resultado de este encogimiento es la aparición de tensión en la superficie (interfase) adhesivo-sustrato y la posible formación de grietas y huecos en la línea de unión.

Los adhesivos suaves se adaptan mejor a la tensión por encogimiento que los adhesivos rígidos.

COEFICIENTES DE EXPANSION

Las diferencias en expansión entre adhesivo y sustrato pueden llevar a problemas serios de tensión en la interfase de la unión. Una diferencia de más de siete veces en los coeficientes de expansión entre el epoxi y el acero nos indica que el adhesivo debe expandirse más de siete veces para

mantenerse al nivel del acero cuando la temperatura cambia.

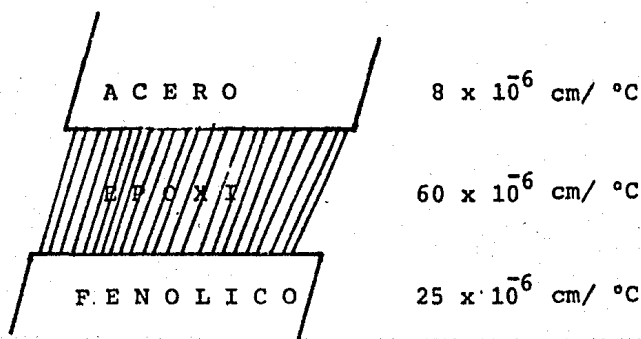


Fig. 2. Diagrama de interfase mostrando la diferencia en coeficientes de expansión.

Esto trae como consecuencia una tensión interfacial transversal.

Existen algunas soluciones a este problema de diferencia en los coeficientes de expansión:

- Usar un adhesivo elástico que se expanda y contraiga con la temperatura. La desventaja es un posible problema de deformación (creep) y, por lo tanto, una unión sin fuerza.
- Ajustar el coeficiente de expansión del adhesivo a la mitad de la diferencia de los coeficientes de expansión de los sustratos. Esto no siempre es posible, pero cuando se puede obtener, el adhesivo puede actuar como un buen puente entre los sustratos.

- Recubrir uno o ambos sustratos con un "primer" o agente acoplante. Esta sustancia usualmente es una sustancia elástica o posee un comportamiento intermedio de expansión.

MOVIMIENTO

Como todos los polímeros orgánicos, las moléculas de los adhesivos constantemente experimentan vibraciones inducidas por la temperatura en varias direcciones al mismo tiempo; por lo tanto, es deseable una cierta flexibilidad en las cadenas para impartir elasticidad y fuerza a la capa adhesiva, aunque demasiada flexibilidad puede resultar contraproducente.

Para formular un adhesivo es deseable tomar como referencia la temperatura de transición vítrea del polímero. Esto para evaluar la cantidad adecuada de movimiento interno, debido a que en la temperatura de transición vítrea el volumen sufre un cambio brusco, como lo muestra la Figura 3.

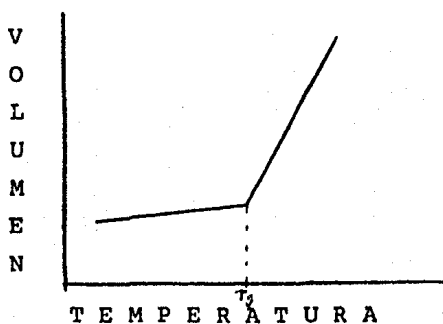


Fig. 3. Cambio de volumen en la temperatura de transición vítrea.

Los adhesivos estructurales deben tener su temperatura de transición vítrea más alta que su temperatura de uso, para evitar demasiada elasticidad y el problema de deslizamiento.

III. ESTUDIO DE DIFERENTES ADHESIVOS (1,2,9)

Un estudio de todos los adhesivos existentes en el mercado es un tema muy extenso, por lo que, a continuación sólo se mencionarán los más importantes.

Tratando de hacer este estudio lo más general posible, los adhesivos se separarán de acuerdo al disolvente en que se encuentran (orgánico, agua o sin disolvente).

1. Adhesivos de contacto (1,2)

Estos adhesivos tienen gran aplicación donde se requiere flexibilidad, pero no donde se necesita resistir grandes cargas, por lo que todos los polímeros elásticos pueden ser usados en esta clase de adhesivos.

Los adhesivos de contacto pueden estar compuestos, además del elastómero, por otros materiales tales como agentes adherentes, cargas, agentes curantes y secuestrantes.

ELASTOMERO

Estos pueden ser definidos como materiales poliméricos con propiedades elásticas. Algunos ejemplos de polímeros que pueden ser usados en este tipo de adhesivos son: (Ver anexo 1)

hule natural

hule ciclizado

copolímero estireno-butadieno
copolímero acrilonitrilo-butadieno
policloropreno
poliuretano
polisobutileno
hule epiclorhidrina
copolímero etileno-propileno
terpolímero etileno-propileno-monomerodieno

RESINAS O AGENTES ADHERENTES

Los adhesivos de contacto requieren un balance de tres propiedades principales: resistencia al desgajamiento (peel), fuerza cohesiva y pegajosidad a la superficie. El polímero por sí solo tiene poca pegajosidad y adhesión a las superficies; en consecuencia, es necesario agregar una resina adherente. Existen tres clases principales de resinas que se usan en esta clase de adhesivos. Estas son:

a) Brea y sus derivados

Aparte de la brea y sus esteres de glicerina, existen otros derivados de este tipo de resinas que se usan en los adhesivos de contacto.

Si se desean resinas de diferentes puntos de reblandecimiento, se usan los esteres de diferentes alcoholes; por ejemplo, de pentaeritritol, glicerol, etc.

La molécula de ácido abiético (Ver anexo 1) en la breca, contiene insaturaciones susceptibles a la oxidación. Por ello, derivados hidrogenados de breca se usan en adhesivos que requieran propiedades de tiempo de almacenamiento prolongado. Esto incluye esterres de glicerol de breca parcialmente hidrogenada y esterres de pentaerítritol.

b) Resinas terpénicas

Este tipo de resina, que esencialmente consiste en B-pineno (Ver anexo 1) polimerizado, se comenzó a usar a finales de los años 50 y principios de los 60. Puede ser usado en una variedad de puntos de reblandecimiento. Esta resina muestra un mejor balance entre la pegajosidad y la resistencia cortante (shear) que los derivados de la breca; también posee excelentes propiedades de añejamiento.

Aunque se usa en algunos adhesivos especiales, el uso de esta resina ha declinado debido a su alto costo y su disponibilidad variable.

c) Resinas de petróleo

Estas resinas generalmente comprenden hidrocarburos de 5 a 9 carbonos o ciclos polimerizados derivados del proceso de cracking de las naftas. Aunque este tipo de resinas se usó por más de 70 años, las primeras resinas de este tipo no daban buena pegajosidad, a pesar de dar buen agarre y ser de bajo costo. Esta clase de resinas se ha desarrollado en los últimos años y ahora existe una gran variedad, de distintos puntos de reblandecimiento, que dan adhesivos con buen balance entre la pegajosidad y la cohesión.

CARGAS

Estos materiales pueden ser negro de humo, óxido de zinc, arcilloa, yeso, dióxido de titanio, silicato de calcio y sulfato de bario. Estos se usan para reducir costos, incrementar la gravedad específica y aumentar la viscosidad de muchas formulaciones adhesivas.

PLASTIFICANTES

La adición de un plastificante al adhesivo siempre disminuirá su fuerza cohesiva, generalmente reducirá su resistencia al desgajamiento (peel) y, además, tendrá un efecto variable en la pegajosidad, dependiendo del plastificante usado. Los plastificantes tipo aceite mineral o lanolina reducen el costo de la masa adhesiva y tienen un efecto depresivo en la resistencia al desgajamiento (peel). Esto puede ser útil para ciertas aplicaciones específicas, tales como las cintas adhesivas.

Se dice que la lecitina es un agente particularmente efectivo para reducir la resistencia al desgajamiento en películas de celulosa.

ANTIOXIDANTES

Los adhesivos de contacto son susceptibles a la oxidación si el polímero base posee dobles ligaduras. Esta oxidación se ve incrementada por la exposición a altas temperaturas o luz ultravioleta. En consecuencia, es necesario incluir antioxidantes en la formulación. En general, se han utilizado tres tipos de antioxidantes. Primero están los compuestos de amina como el N-N¹-di-B-naftil-1,

4-fenilendiamina. (Ver anexo 1).

Después los de tipo fenólico como 2, 5-di-(tert-anil) hidroquinona, (Ver anexo 1)

2-2-metilen-bis (4-metil-6-tert butil) fenol.

(Ver anexo 1)

El tercer tipo de antioxidantes es el de ditiocarbamatos, y el más común es ditiobutil carbamato de zinc.

(Ver anexo 1)

Uno de los problemas de los antioxidantes es que cada cual tiende a ser efectivo contra un tipo específico de envejecimiento (oxidación), y lo que se busca es una protección contra todo tipo de envejecimiento, por lo que es necesario usar una mezcla de antioxidantes.

COMPONENTES PARA FORMULACIONES ESPECIFICAS

Estos compuestos son los agentes curantes; por ejemplo, el azufre, que es probablemente el agente más común para la vulcanización. Existen otros materiales como los peróxidos orgánicos que se usan como agentes entrecruzantes.

Los aceleradores o catalizadores son otro tipo de componentes que se usan en ciertas formulaciones.

Los agentes secuestrantes son muy usados para capturar trazas de manganeso y cobre, ya que estos metales aceleran la oxidación de muchos elastómeros.

2. Adhesivos termofusibles(1,2,4,9)

Estos adhesivos son sólidos a temperatura ambiente y se licúan cuando se calientan, normalmente a temperaturas superiores a 100°C.

Los materiales que se usan para formular estos adhesivos tienen un bajo contenido calorífico, y fácilmente pierden suficiente calor para solidificarse en segundos si la superficie a pegar está fría, por lo que para su formulación es recomendable usar polímeros termoplásticos.

Algunos polímeros que pueden ser usados en esta clase de adhesivos son:

POLIETILENO

(Ver anexo 1)

La estructura de éste es una cadena larga de metilenos, terminando en dobles ligaduras o grupos metilos. En realidad, ésta presenta irregularidades, como son cadenas laterales. Algunas veces, estas cadenas pueden presentar dobles ligaduras o átomos de carbón terciario, los que son el punto de ataque del oxígeno al elevar la temperatura, que es un inconveniente para el adhesivo.

COPOLIMERO ETILENO-ACETATO DE VINILO (EVA)

(Ver anexo 1)

Probablemente es el polímero más usado en estos adhesivos. Estos son copolímeros al azar (estadísticos) y,

esencialmente amorfos. En la proporción de 18 a 30% de acetato de vinilo, son compatibles con parafina y otras ceras, pero los copolímeros con un alto contenido de acetato de vinilo se hacen progresivamente menos compatibles con las ceras.

COPOLIMERO ETILENO-ACRILATO DE ETILO (EEA)

(Ver anexo 1)

Este copolímero es de introducción más reciente que el EVA, pero no se ha usado tanto como éste, a pesar de que se propone como un copolímero alternativo al EVA. Este copolímero, para una cierta cantidad de resina adherente, da una mejor adhesión durante el enfriado del adhesivo.

Los tres anteriores pueden ser el polímero base usado en las formulaciones de los adhesivos termo-fusibles sensitivos a la presión.

POLIESTIRENO

(Ver anexo 1)

Este polímero no se ha podido usar en las formulaciones de los termofusibles debido a su inestabilidad térmica y falta de compatibilidad con parafinas y ceras. Sin embargo, se han desarrollado los copolímeros en bloque y graft donde el estireno tiene un papel muy importante.

Así, el copolímero en bloque estireno-butadieno ha adquirido una gran importancia en los adhesivos termo-fusibles.

POLIAMIDAS

Los nylon son muy usados en los adhesivos termofusibles que se usan para resistir grandes cargas o solventes orgánicos y no necesitan ser diluidos con ceras.

Los adhesivos termofusibles frecuentemente están compuestos de dos ingredientes primarios; uno o más polímeros polares y una o más resinas modificadoras. Los componentes secundarios incluyen las ceras, los plastificantes, cargas, antioxidantes y flexibilizantes.

POLIMERO(S) POLAR(ES)

Como ya se dijo anteriormente, éstos pueden ser EVA, EEA, poliamidas, poliuretanos o poliésteres. Un segundo polímero casi invariablemente mejora la flexibilidad y firmeza de la composición. Así, por ejemplo, si se escoge el polímero base y éste resulta más rígido de lo deseado, el adhesivo se puede mezclar con polímero hidrocarbonado elástico y, de esta manera, obtener un material firme (entendiéndose por firme, la habilidad del material de no quebrarse a bajas temperaturas).

Otra mezcla de polímeros muy usada es EVA con poliuretano o poliéster, por las ventajas que se tienen en viscosidad y poder de mojado.

INGREDIENTES SECUNDARIOS

Un polímero polar necesita un agente mojante polar. Los esteres abiéticos y alcoholes tienen un alto intervalo de compatibilidad pero son caros, y aún más lo son las resinas terpénicas como el δ B pineno, de ahí que las resinas modificadoras más usadas sean las breas y las breas modificadas.

Estas resinas han sido usadas en adhesivos termofusibles para mejorar propiedades tales como adhesión y la fuerza de sellado en caliente. Cuando se usan apropiadamente, estas resinas se manejan fácilmente, pero no resisten altas temperaturas (260-300F) por largos períodos de tiempo, ya que son susceptibles a la degradación y oxidación. Otros compuestos que se usan como resinas modificadoras son polímeros y copolímeros de estireno de bajo peso molecular, y aunque son incompatibles con las ceras, frecuentemente se usan con copolímeros de etileno para mejorar las propiedades del termo-fusible.

CERAS

Las ceras usadas en los termo-fusibles pueden ser clasificadas, de manera general, en cuatro categorías:

Ceras parafínicas

Estas son fracciones muy refinadas del petróleo y están compuestas, básicamente, de cadenas lineales de hidrocarburos con algunos grupos cíclicos.

Ceras microcristalinas

También son fracciones refinadas del petróleo, que por la distribución de grupos hidrocarbonados lineales, ramificados y cíclicos, forman sólo pequeñas regiones cristalinas. Esto se debe principalmente al hecho de que hay menos cadenas lineales y más cadenas ramificadas y grupos cíclicos.

Ceras orgánicas

Estas se obtienen de los vegetales y aceites de pescado, las cuales son menos usadas por su alto costo.

Ceras sintéticas

Estas se usan muy poco y para controlar propiedades específicas como el punto de bloqueo, punto de fusión y, algunas veces, la dureza.

PLASTIFICANTES

También se puede usar, en estos adhesivos, plastificantes líquidos para mejorar la flexibilidad y la adhesión (ésto a través de un mejor mojado del sustrato).

CARGAS

Las cargas inorgánicas se usan ocasionalmente en los termo-fusibles. Sus principales contribuciones son bajos costos, control del color y mejora de la fuerza cohesiva.

ANTIOXIDANTES

Estos se usan para mejorar la estabilidad térmica de los adhesivos termofusibles, aunque no eliminan por completo la oxidación de éstos.

Una formulación típica de un termo-fusible es:

	<u>g en peso</u>
Copolímero(s) de etileno	20-50
Resina modificadora	20-50
Cera	0-20
Plastificante	0-20
Cargas	0-20
Antioxidante	.1-1.0

3. Adhesivos acuosos

Estos adhesivos están hechos de materiales que pueden ser dispersados, emulsificados o disueltos en agua. Pegamento animal, almidón, dextrina, albúmina, metil celulosa, alcohol polivinílico y acetato de polivinilo quedan comprendidos dentro de esta clase, así como algunos intermediarios de fenol formaldehído y urea formaldehído.

Otros materiales adhesivos que pueden ser disueltos o dispersados en agua con medios alcalinos son la caseína, brea, shellac, copolímeros de acetato de vinilo o acrilatos que contienen grupos carbonilo.

POLI ACETATO DE VINILO^(1,2)

(Ver anexo 1)

Este polímero casi siempre se usa en emulsión, la mayoría de las cuales son estabilizadas con 4 ó 5% de alcohol polivinílico que contiene alrededor de un 20% de grupos acetato residuales. Frecuentemente, se usan estabilizadores secundarios como goma arábica o un polisacárido. Una alternativa para el alcohol polivinílico es hidroxietil celulosa.

Debido a que la temperatura de transición vítrea del poli acetato de vinilo es mayor que la temperatura ambiente, es necesario agregar un plastificante que permita la formación de películas por difusión del polímero. El plastificante más usado es el ftalato de dibutilo (Ver anexo 1) teniendo el inconveniente de ser relativamente caro.

También existen los esteres del ácido glicólico (Ver anexo 1) que tienen la particularidad de ser no tóxicos al contacto con comida. Los adhesivos de PVAc, además de plastificantes, necesitan agentes adherentes que deben ser añadidos, dependiendo del uso que se vaya a dar al adhesivo. Así, por ejemplo, en los adhesivos para madera se necesita una buena pegajosidad antes de secar, y para ello se puede agregar éter monoetilico de etilen glicol. (Ver anexo 1).

Además de los ingredientes ya descritos, los adhesivos de PVAc pueden tener otros componentes como son los estabilizadores, engrosantes, cargas, fungicidas y bactericidas.

CELULOSICOS

La celulosa es un polímero compuesto de unidades de glucosa $C_6H_{10}O_5$. (Ver anexo 1).

Cada anillo de glucosa contiene un grupo OH primario y dos secundarios que pueden ser esterificados.

La celulosa no se funde ni se disuelve en ninguno de los disolventes comunes y, por lo tanto, no se puede utilizar como adhesivo; son los esteres y los éteres de la celulosa que sí se disuelven en disolventes comunes.

Estos derivados se pueden clasificar en los solubles en agua y los solubles en solventes orgánicos. Así, los solubles en agua son la metil celulosa, los hidroxietéres y la carboximetil celulosa.

Estos derivados se usan en soluciones acuosas, y su principal aplicación es en la industria del papel, aunque suelen ser más usados en mezcla con otros polímeros que en adhesivos solos.

Como adhesivos llevan normalmente un fungicida y cargas.

ALMIDON Y SUS DERIVADOS

(Ver anexo 1)

El almidón granulado no tiene ninguna propiedad adhesiva, a menos que una parte esté en solución coloidal o dispersa. Para un hinchamiento adecuado y una solvatación adecuada, debe haber la cantidad exacta de agua y ésta depende del tipo de almidón usado.

También existen compuestos derivados de modificaciones del almidón. Estas modificaciones químicas no degradativas involucran la introducción de pequeñas cantidades de grupos sustituyentes al almidón, formando los ésteres y éteres. Los grupos típicos incluyen carboxialquil, alquilamino, hidroxialquilo, cianoetilo, acetilo. El principal efecto de estas modificaciones es el debilitamiento del gránulo y, por lo tanto, la estabilización de la dispersión.

Esta clase de adhesivos puede llevar otros componentes, como son:

Plastificantes

Estos se usan para disminuir lo quebradizo en la línea de pegado o para regular el tiempo de secado; los más comunes son glicerol, glicoles, sorbitol, glucosa, azúcar etc.

Humectantes, licuantes

Los productos como cloruro de calcio, urea, nitrato de sodio, tiourea, dicianodiamida, acetamida, sales de guanidina, sales de tiocianato etc. se usan como licuantes para reducir la viscosidad o como humectantes para controlar el tiempo abierto y tiempo de secado.

Usualmente se agregan de un 5 a 20%.

Cargas

Se pueden agregar cargas tales como caolín, carbonato de calcio, dióxido de titanio, de un 5 a 50%.

Preservativos

En esta clase de adhesivos es factible la formación de bacterias por lo que, como preservativo, se puede agregar formaldehído en 0.2 a 1%, sulfato de cobre en un 0.2%, sulfato de zinc, benzoato, fluoruros y fenoles.

IV. TECNICAS PARA LA CARACTERIZACION DE ADHESIVOS

Para el análisis de cualquier adhesivo, así como para el de cualquier otro producto, es conveniente tener una idea de los componentes que lo constituyen, ya que ésto ayuda a delimitar el campo de análisis, simplificándolo.

Así, por ejemplo, en un hot melt no esperaremos encontrar poliestireno o neopreno como polímero base del hot melt.

Para determinar, con cierto grado de éxito, los componentes en un adhesivo es necesario, primeramente, separarlos. Esta separación puede ser por precipitación selectiva y/o por métodos cromatográficos.

Una vez que los componentes han sido aislados, se caracterizan por alguna técnica de identificación o algunas pruebas químicas.

1. Técnicas de separación

1.a. Precipitación selectiva

Los componentes mayores de un adhesivo se pueden separar de acuerdo a sus solubilidades en los distintos disolventes orgánicos.

Una secuencia muy común de separación de compuestos por solubilidades en los adhesivos, es la que se muestra en la Figura 4.⁽²⁰⁾

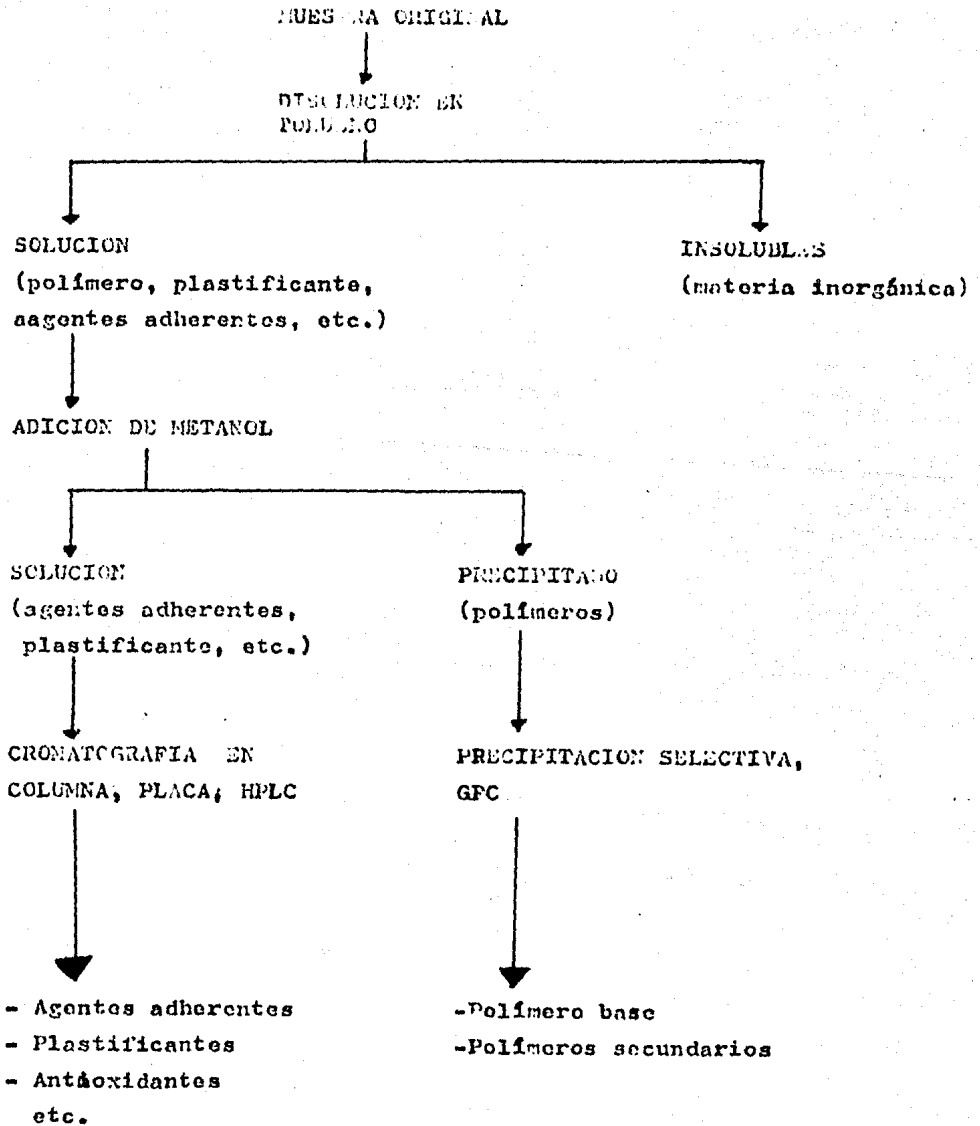


Fig. 4. Procedimiento general para la separación de los componentes de un adhesivo.

1.b. Separación por cromatografía.

La cromatografía es la separación física de dos o más compuestos, basada en la diferente distribución entre dos fases, una de las cuales es estacionaria y la otra móvil, pudiendo ser ésta última un líquido o un gas. Existen diferentes mecanismos de separación por cromatografía, basados en la naturaleza de la interacción de las especies.

Las técnicas más empleadas en el análisis de adhesivos son:

CROMATOGRAFIA DE LIQUIDOS DE ALTA PRESION HPLC (12,24)

En principio, esta técnica es análoga a la cromatografía en columna convencional, pero difiere en el grado de separación que se puede obtener, debido al desarrollo en la tecnología en columnas, diseño de detectores y el uso de sistemas de bombeo de disolventes bajo presión. Un diagrama esquemático de un sistema de HPLC típico se muestra en la siguiente figura 5.

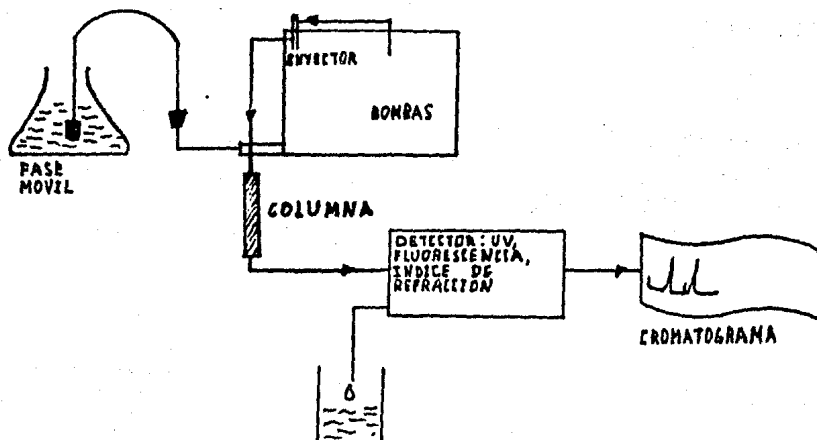


Figura 5. Sistema típico de HPLC

En el cromatógrafo, la muestra es introducida al sistema por el inyector, donde es arrastrada hasta las columnas por la fase móvil a alta presión.

La separación se lleva a cabo en las columnas, por lo que es de vital importancia escoger las adecuadas.

Una vez separados los componentes, pasan a un detector que puede ser de varios tipos. Por último, la señal del detector pasa a un graficador, dibujando el conocido cromatograma.

Existen columnas de separación preparativas, analíticas y microbore. Seleccionando tanto la columna como el sistema de detección adecuados al material que se va a investigar, es posible separar y detectar componentes en gramos y hasta en subnanogramos.

CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL - GPC⁽¹³⁾

GPC es una técnica de separación de los materiales de acuerdo a su forma y tamaño molecular, cuando una solución se hace pasar a través de una columna con superficie de gel polimérica.

En esta técnica se utilizan sistemas de flujo a presión. La separación se debe a que las moléculas grandes no pueden tener permeación con la fase estacionaria al no penetrar en el poro del

gel. Las moléculas pequeñas, por el contrario, tienen largos tiempos de retención al caber perfectamente en los poros de la fase estacionaria.

El aparato utilizado para esta técnica es el mismo que para HPLC, únicamente cambiándose las columnas.

CROMATOGRAFIA DE GASES - CG (12,21)

Esta técnica se basa en la separación de mezclas en cantidades de nanogramos o microgramos, por el peso de la muestra vaporizada en un flujo de gas a través de una columna conteniendo la fase estacionaria. La separación ocurre a través de la columna por una adsorción diferencial sobre la superficie sólida, dependiendo de los puntos de ebullición relativos, solubilidades o adsorciones. El esquema de un cromatógrafo típico se muestra en la siguiente figura 6.

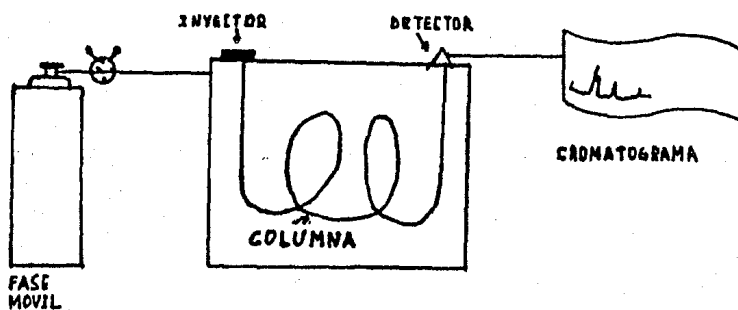


Figura 6. Sistema típico de un cromatógrafo de gases.

Al igual que en el cromatógrafo de líquidos, la muestra se introduce por el inyector y se arrastra hasta las columnas por un flujo de gas. Los componentes separados pasan al detector que puede ser de conductividad térmica, ionización de flama, captura de electrones, detector nitrógeno/fósforo, fotométrico de flama, conductividad electrolítica o detector micro-colombimétrico. La señal pasa al registrador, obteniéndose el cromatograma correspondiente.

Esta técnica tiene una gran limitación, la cual consiste en que todas las muestras deben ser volátiles, de lo contrario no pasarán a través de la columna. Por ello, es difícil tratar compuestos iónicos, compuestos de elevada polaridad y compuestos de peso molecular superior a 600.

Debido a esta gran limitación para la caracterización de adhesivos, esta técnica sólo es conveniente para la separación de disolventes.

Para los polímeros, la cromatografía de gases se utiliza en conjunto con la técnica de pirólisis, la cual se discutirá más adelante.

2. Identificación de componentes

Una vez que se han aislado los componentes, el siguiente paso es identificar y caracterizarlos por medio de las distintas técnicas disponibles.

2.a. Técnicas analíticas.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (12,19)

Esta es, tal vez, la técnica más usada para la identificación de compuestos, ya que puede ayudar a identificar todos los materiales orgánicos y la mayoría de los inorgánicos, además de que el equipo requerido no es muy sofisticado.

La técnica de infrarrojo está basada en el hecho de que todas las moléculas están constituidas de átomos unidos por enlaces químicos. Estos enlaces actúan como resortes entre los átomos, permitiendo a los átomos vibrar libremente. Cada molécula tiene su propio arreglo de átomos unidos por sus "resortes", y el movimiento resultante de los átomos en una molécula será diferente para cada tipo de molécula.

Si se hace pasar una radiación infrarroja a través de una muestra cuyas moléculas estén vibrando a la misma frecuencia que la radiación incidente, la molécula interaccionará o absorberá con parte de la radiación, resultando un decrecimiento en la energía del haz. Pero si la frecuencia vibracional de la muestra y la radiación no coinciden, la radiación pasará sin verse afectada. Ninguna sustancia que absorba ra-

diación infrarroja la absorberá a la misma frecuencia y al mismo grado que otra. Por ello, los espectros de infrarrojo son la "huella digital" de una sustancia.

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR - RMN ⁽¹²⁾

La resonancia magnética nuclear de protón y la resonancia de carbono 13 son las técnicas más importantes para la identificación y caracterización de compuestos orgánicos.

En la RMN, la energía de un campo de radiofrecuencia interna se absorbe para cambiar la orientación de un núcleo girando y que está expuesto a un campo magnético. Teóricamente esta absorción de energía debiera ocurrir en un solo paso, pero debido a que el núcleo está unido a diferentes especies químicas (nitrógeno, oxígeno, etc.) se observa una desviación de este valor esperado, debido a la diferente densidad electrónica alrededor de estas especies. La medición de estas desviaciones identifica a los grupos vecinos, de manera que se genera la "fotografía" de la molécula completa.

Los espectros de RMN protónica se pueden volver muy complicados debido a los acoplamientos entre los diferentes protones de la molécula.

La RMN de carbono 13 es menos compleja, principalmente porque las desviaciones químicas son mayores que para los protones y, la poca abundancia del isótopo C^{13} , virtualmente elimina acoplamientos internucleares.

La técnica de carbono 13 sólo se ha hecho viable como resultado del desarrollo de técnicas computacionales que dan una sensibilidad extra a un alto costo.

ESPECTROMETRIA DE MASAS⁽¹²⁾

Esta es la técnica más poderosa para identificar y caracterizar perfectamente una sustancia, así como para la cuantificación de cantidades muy pequeñas.

Así, la espectrometría de masas es el análisis de los fragmentos de masa producidos por la ionización y subsecuente fragmentación de las moléculas de las muestras. La ionización se puede lograr por impacto electrónico, por bombardeo de átomos rápidos u otras técnicas.

El análisis másico de estos iones se completa haciéndolos pasar a través de un campo electromagnético o de radiofrecuencia y reportando la corriente de iones resultantes como una función del campo aplicado.

En términos de instrumentación, el espectrómetro de masas es el único en el que la muestra deliberadamente se introduce al aparato para ser ionizada, lo que puede llevar a serios problemas de contaminación.

Estos instrumentos tienen una amplia aplicación en el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos.

A pesar de la complejidad y el relativo alto costo, particularmente cuando se usa conjuntamente con cromatografía de gases, estos instrumentos son comunes.

La combinación CG/EM va controlada por un sistema de datos que obtiene, clasifica e identifica los datos. Esto provee un mecanismo único para la identificación de compuestos a niveles del rango de ppb.

PIROLISIS

Esta técnica es muy utilizada en la identificación de polímeros. El instrumento utilizado en la identificación de polímeros por pirólisis es el cromatógrafo de gases, pero no se trata de una técnica de separación.

La pirólisis se utiliza en muestra que no se pueden volatilizar, y la manera en que se hace es calentar rápidamente la muestra por arriba de la temperatura de descomposición, para romper la molécula y formar grupos de productos volátiles. Al formar estos grupos, el cromatógrafo de gases se usa para obtener el equivalente de impresiones digitales, características del material original.

La temperatura de pirólisis es importante y debe determinarse experimentalmente para cada muestra o tipo de muestra. Una temperatura muy baja produce poco o ningún rompimiento y una muy alta destruye totalmente, produciéndose fragmentos de peso molecular muy bajo. La zona de las impresiones digi-

tales está en cierta región intermedia.

ABSORCION ATOMICA (11)

Para el análisis de muestras inorgánicas, ésta tiene una gran importancia.

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando un átomo en su estado basal absorbe energía en forma de luz a una longitud de onda específica y se lleva a un estado excitado. La fuente de energía para la producción de átomos libres es el calor proveniente de una flama acetileno/aire, óxido nítrico/acetileno o de un horno atomizador de grafito.

Esta absorción de energía se mide y es característica para cada átomo. Con esta técnica sólo es posible determinar un elemento a la vez.

En la emisión atómica, la muestra es sometida a una alta energía y temperatura, con el objeto de producir átomos al estado excitado, capaces de emitir luz. La fuente de energía puede ser un arco eléctrico, una llama o, más recientemente, un plasma.

El espectro de emisión de un elemento expuesto a una de estas fuentes de energía, consiste en una colección de bandas correspondientes a las longitudes de onda permitidas, comunmente llamadas líneas de emisión, a causa de la naturaleza discreta de las longitudes de onda emitidas. Este espectro de emisión puede usarse como una característica única para la identificación cualitativa del elemento.

ANALISIS TERMICO (12,13)

Esta técnica nos permite medir cambios en las propiedades físicas y químicas de los sistemas como una función dinámica de la temperatura. Al cambio de propiedades del material, cuando éste es sometido a un programa de calentamiento, se le llama eventos térmicos.

Las sustancias tienen eventos térmicos distintos, por lo que es posible caracterizar algunas por estas técnicas. Las técnicas más importantes son las que toman como variable a la masa, Termogravimetría (TGA); a la temperatura Análisis Térmico Diferencial (DTA); entalpía, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); volumen, Análisis Termomecánico (TMA).

De estas cuatro técnicas, la más importante para caracterizar adhesivos es la calorimetría diferencial de barrido.

En esta técnica, la muestra y la referencia se mantienen siempre a la misma temperatura, aplicando la cantidad de energía necesaria para que esto ocurra y, al mismo tiempo, sometiendo el sistema a un calentamiento controlado. Se registra el flujo de calor dH/dt en $mcal/seg$, como función de temperatura. Si medimos el área bajo la curva en un termograma DSC, se puede calcular el cambio de entalpía que acompaña al evento térmico correspondiente. Con esta técnica también se puede hacer trabajo cuantitativo.

2.b. Pruebas químicas

Cuando no se dispone de las técnicas analíticas antes mencionadas, es posible tener una idea de la composición del adhesivo por medio de pruebas químicas sencillas o de observaciones.

Observaciones iniciales.

Estas son importantes, ya que pueden orientar la investigación ulterior, como por ejemplo:

- Al separar el polímero del adhesivo, el residuo es sólido quebradizo o un líquido viscoso.
- Si el residuo tiene olor a pino, se trata de una resina de brea.
- Si es líquido poco viscoso, se trata de un plastificante.
- Si es un sólido blando, posiblemente se trate de una parafina.
- El polímero aislado tiene propiedades elásticas o es rígido.

Al polímero aislado del adhesivo se le puede hacer las llamadas pruebas de combustión.²⁵ La secuencia de esta prueba es la que se presenta a continuación:

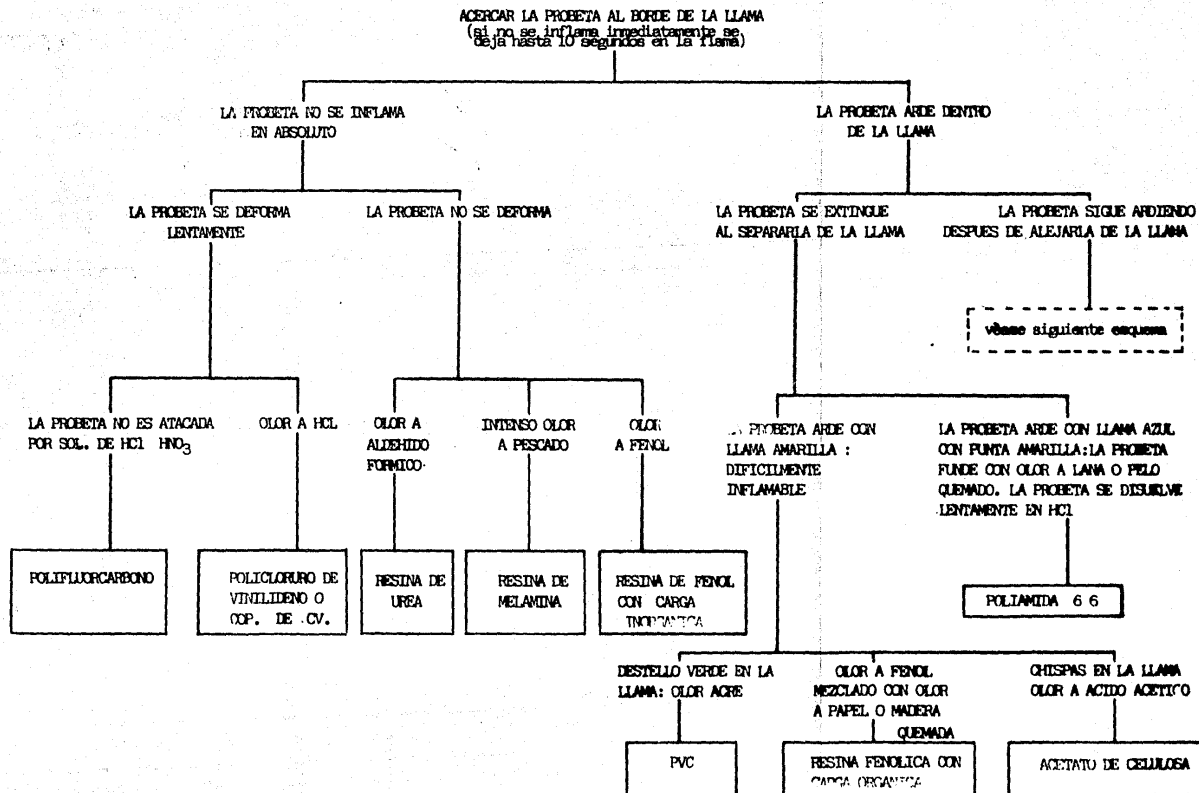


Figura 7. Secuencia para ensayo a la flama en la identificación de polímeros

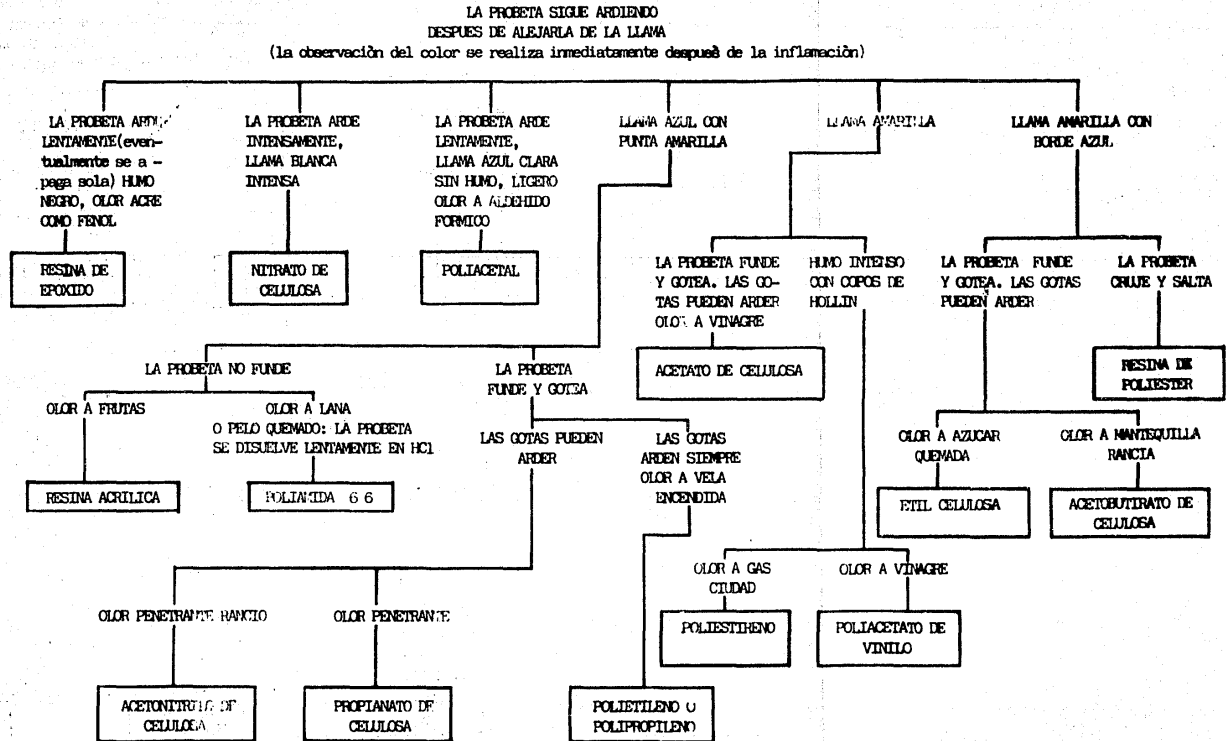


Figura 8. Secuencia para ensayo a la flama en la identificación de polímeros (continuación)

V. Ejemplos de las técnicas analíticas en la caracterización de un adhesivo

Conociendo ya algunas de las distintas técnicas disponibles para el análisis de una muestra, podemos escoger alguna o algunas técnicas apropiadas para el análisis del adhesivo problema.^(22,23)

1. Identificación de la base polimérica

Para una mejor caracterización de la base polimérica, es conveniente separarla del adhesivo total.

Así, por ejemplo, el adhesivo se puede tratar de disolver en tolueno; esta solución se filtra para quitar cargas o pigmentos. Después, como ya se mencionó, el polímero se puede hacer precipitar con un no-solvente tal como un alcohol, y luego, separar físicamente el polímero por filtración. Si se tiene una mezcla de polímeros, éstos se pueden separar por cromatografía de permeación en gel.

Así, por ejemplo, se tenía un adhesivo epóxico, el cual se disolvió en cloroformo, de lo que resultaron dos fases; la fase soluble se procesó por GPC, resultando el siguiente cromatograma.

En la Figura 8, los picos 1, 2, 3, 4 del cromatograma se colectaron para análisis por espectroscopía de IR. Los espectros de IR mostraron que los picos 1 y 2 correspondían a elastómeros reaccionados con una resina epóxica. El pico 3 correspondía a una resina epóxica de peso molecular amplio y el pico 4 se identificó como una resina epóxica halogenada.

Una vez que se ha aislado la base polimérica, ya sea por métodos comunes de solubilidad o por GPC, ésta se puede identificar por varios métodos.

La primera opción es espectroscopía de IR. Para una mayor precisión, la identificación se hace por comparación con espectros estándares.

Las siguientes opciones son:

RMN

Si el polímero es soluble en algún disolvente. Cuando se requiere una información detallada de la secuencia de monómeros presentes en, por ejemplo, la cadena de algún copolímero, esta técnica es óptima.

Pirólisis

Con esta técnica, el polímero no necesita ser soluble. El inconveniente de esta técnica es que se debe tener un patrón del polímero que se sos-

peche y hacer un cromatograma bajo las mismas condiciones que el polímero problema. Si el cromatógrafo de gases se tiene acoplado a un espectrómetro de masas, este problema se elimina, y sólo es necesario interpretar el espectro de masas y "reconstruir" el polímero.

Espectrometría de masas

Esta técnica ya no es tan accesible como las anteriores en un laboratorio común, pero la información que da es muy valiosa.

GPC

Con esta técnica no es posible identificar un polímero, pero sí obtener las propiedades del polímero relacionadas con sus cadenas. Si se tiene un cromatógrafo de líquidos para permeación en gel, se pueden obtener los valores de peso molecular (M_w , M_z , M_n , M_v).

DSC

Usando esta técnica únicamente, es muy difícil identificar un polímero, pero es muy útil para caracterizarlo perfectamente. En especial, en la identificación de un copolímero en bloque o estadístico, o si es un polímero entrecruzado.

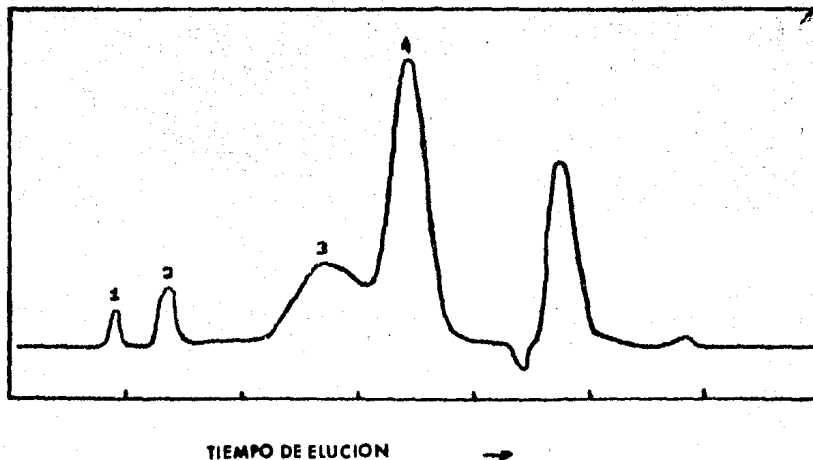


Figura 8. Cromatograma GPC de un adhesivo epóxico

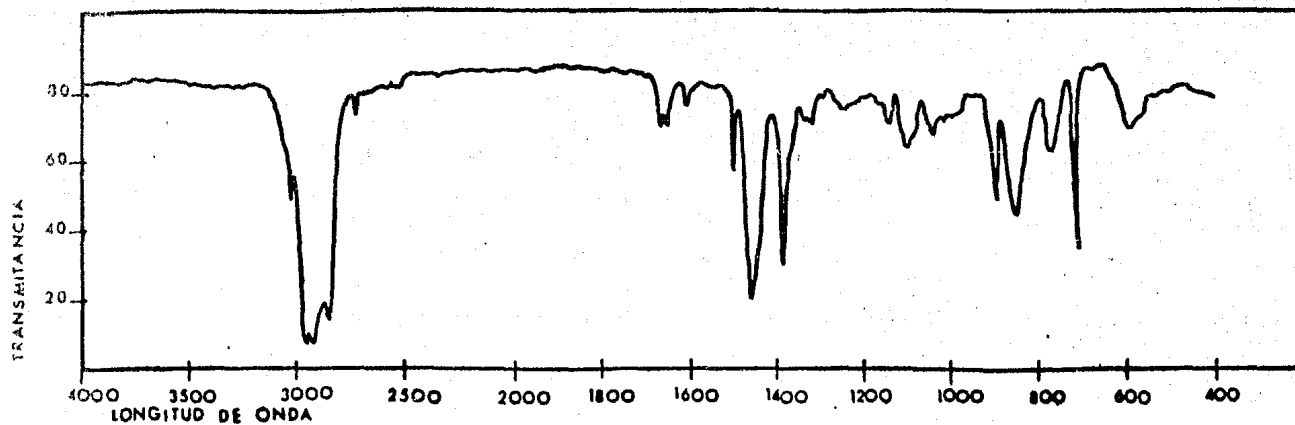


Figura 9. Espectro de infrarrojo de un copolímero estireno-butadieno aislado de un adhesivo termofusible sensible a la presión.

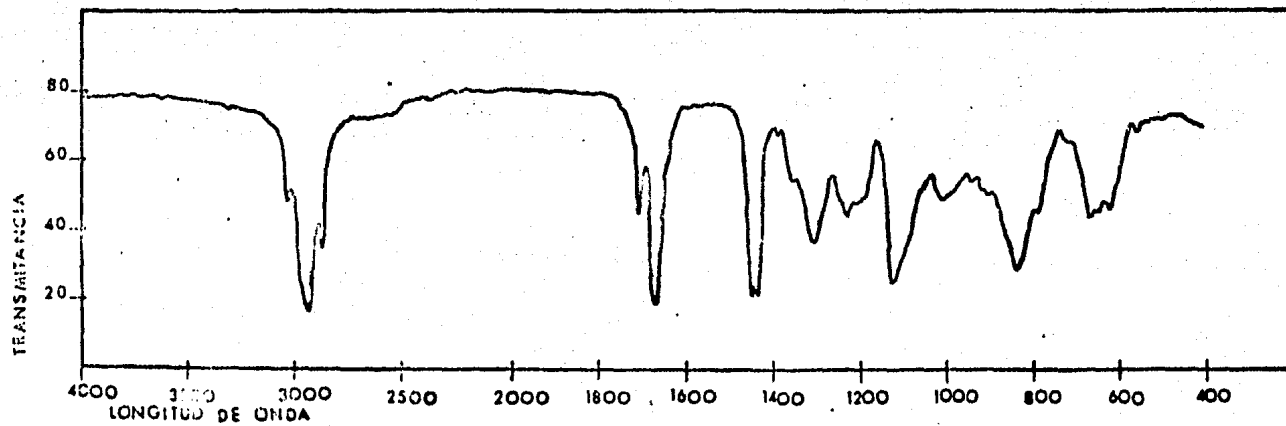


Figura 10. Espectro de infrarrojo de un polibutadieno aislado de un adhesivo de contacto para pegado de calzado.

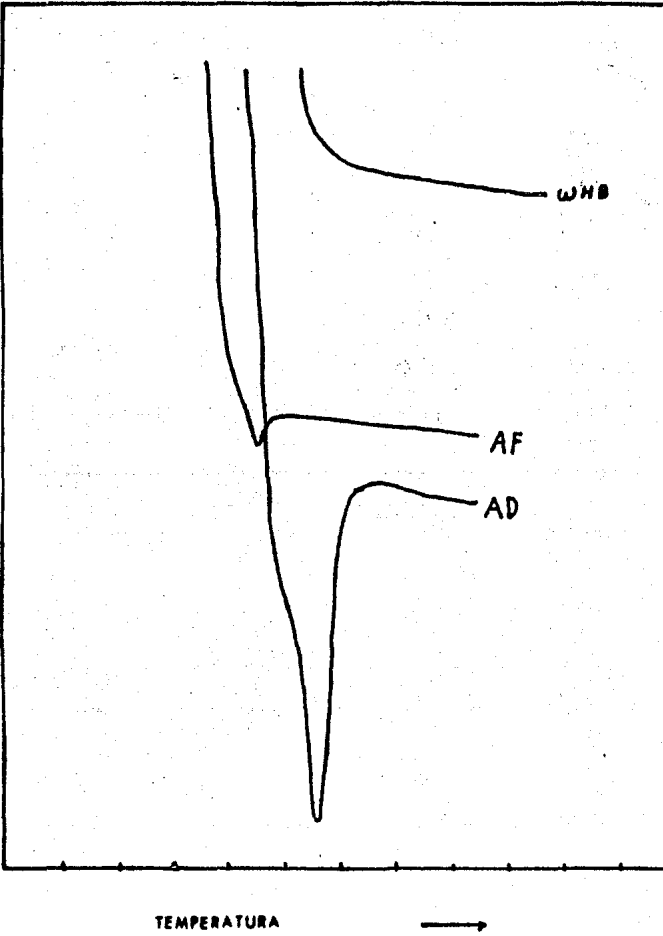


Figura 11. Termograma de los neoprenos mas utilizados en adhesivos

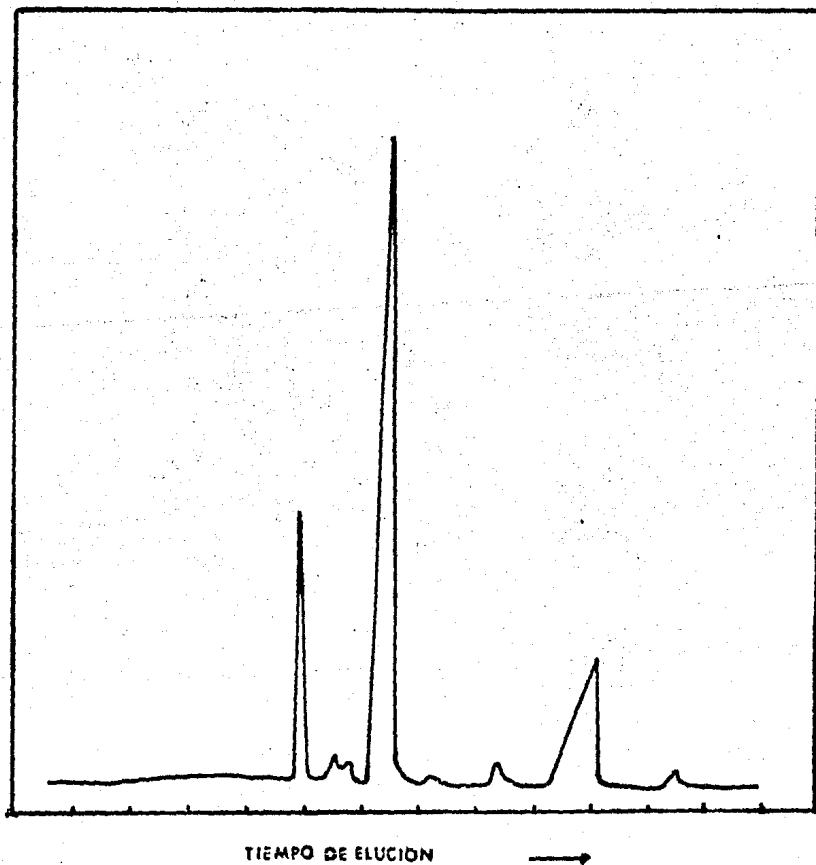
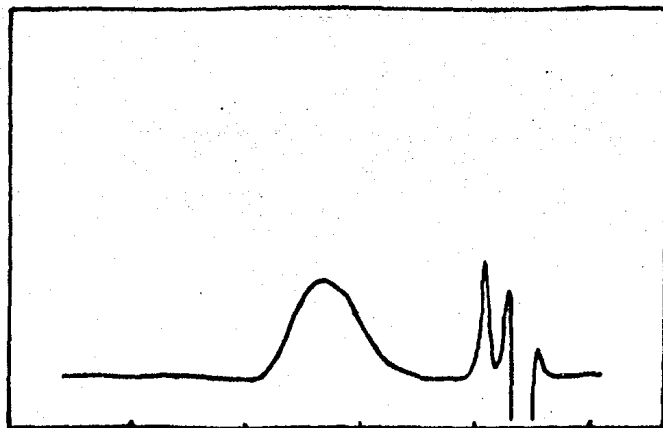


Figura 12. Pirograma de un acrilato de butilo aislado de un adhesivo termofusible.



TIEMPO DE ELUCION



Figura 13. Cromatograma GPC de un copolímero etilen-vinil acetato aislado de un adhesivo termofusible.

En la Figura 9, el espectro de IR es el polímero base aislado de un termo fusible sensitivo a la presión. Como se puede ver en la gráfica, se trata de un copolímero en bloque o estadístico de estireno-butadieno. Por un análisis térmico es posible determinar el arreglo de las cadenas.

En la Figura 10, se muestra el espectro de IR del polímero base aislado de un adhesivo de contacto para pegado de calzado. Se trata de neopreno.

En la Figura 11, el termograma corresponde a un neopreno tipo AF y un neopreno tipo AD. Dado que el neopreno AD tiene una mayor cristalinidad que el tipo AF, su calor de fusión es mayor. Gracias a esta característica, es posible distinguir qué tipo se está utilizando en el adhesivo que se analiza.

En la Figura 12, se puede ver el patrón de fragmentación del pirolizado del polímero base aislado de un termo fusible sensitivo a la presión. Se trata de acrilato de butilo.

En la Figura 13, el cromatograma de permeación en gel (para peso molecular), corresponde a un EVA aislado de un termo fusible.

Con los datos del cromatograma fué posible saber el peso molecular y distribución de pesos moleculares del EVA que se requería para obtener un adhesivo con las mismas características.

2. Identificación de resinas adherentes (tackifiers)

Las resinas adherentes usualmente usadas en adhesivos son los esterés de brea y otros derivados de la brea, resinas politerpénicas, resinas de cumareno-indeno, resinas fenólicas solubles en aceite y resinas hidrocarbonadas de petróleo.

Para una mejor identificación de la resina, al igual que el polímero base, es conveniente aislarla. Esta separación se puede lograr mediante una extracción con un alcohol como n-butanol. Esta extracción puede arrastrar algunos otros componentes como plastificantes, antioxidantes, etc., por lo que la separación se puede realizar por cromatografía de líquidos.

En la Figura 14, el cromatograma muestra la presencia de una resina y plastificante de un adhesivo termo fusible. Para obtener el cromatograma primero fué necesario eliminar las cargas.

Para la identificación de la resina se puede inyectar al cromatógrafo (bajo las mismas condiciones), las resinas de las que se sospeche y ver si coincide el tiempo de retención con la resina

problema. Esto puede resultar un poco peligroso, ya que es factible que dos sustancias distintas tengan el mismo tiempo de retención. La resina se puede aislar por cromatografía preparativa, haciendo la recolección del pico deseado para su posterior identificación.

Una vez aislada la resina, se pueden identificar por IR. La técnica de RMN también es útil en la identificación de la resina, encontrando el disolvente adecuado para poder disolver la resina. Otra opción en la identificación es la espectrometría de masas, pero ésta no puede ser acoplada a cromatografía de gases, ya que las resinas no son productos volátiles.

En la Figura 15, el espectro de IR corresponde a una resina p-t-butil fenol que fué aislada de un adhesivo de contacto para pegado de zapatos.

En la Figura 16, este espectro de RMN corresponde a una brea esterificada con pentaeritritol aislado de un termofusible para el pegado de ladrillo refractario.

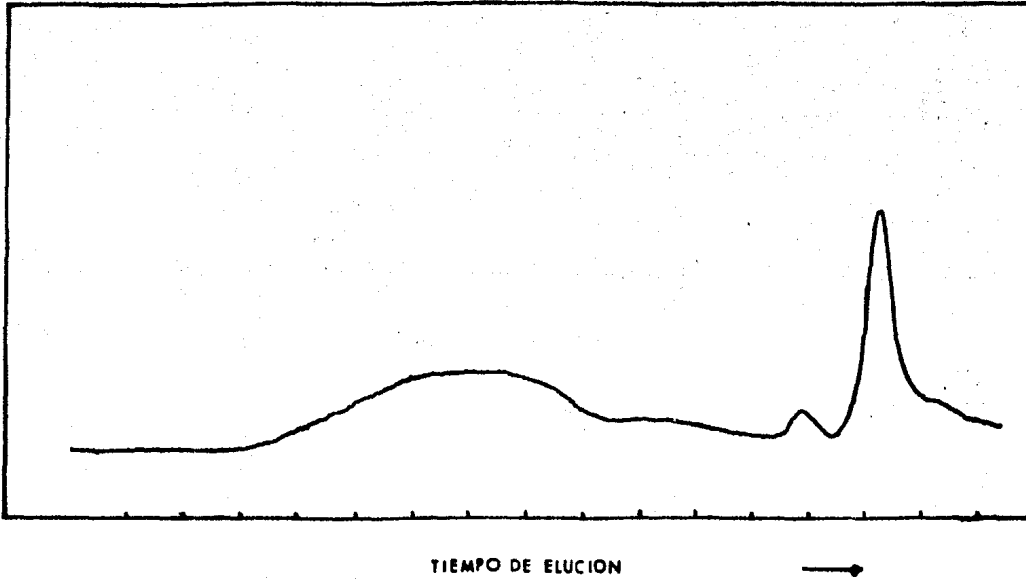


Figura 14. Cromatograma GPC de un adhesivo termofusible que muestra la presencia de una resina y un plastificante.

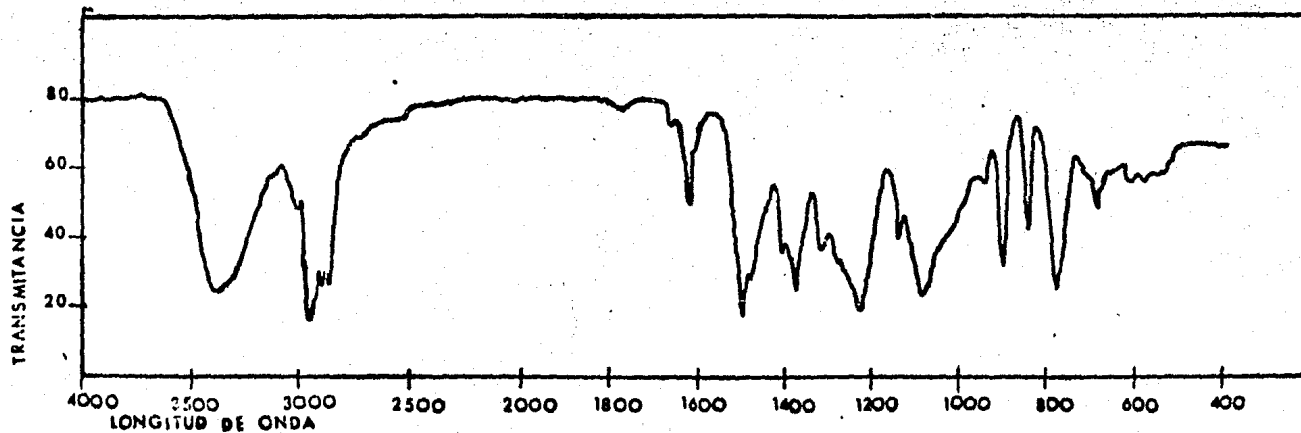


Figura 15. Espectro de infrarrojo de una resina p-tert butil fenol aislada de un adhesivo de contacto para pegado de calzado.

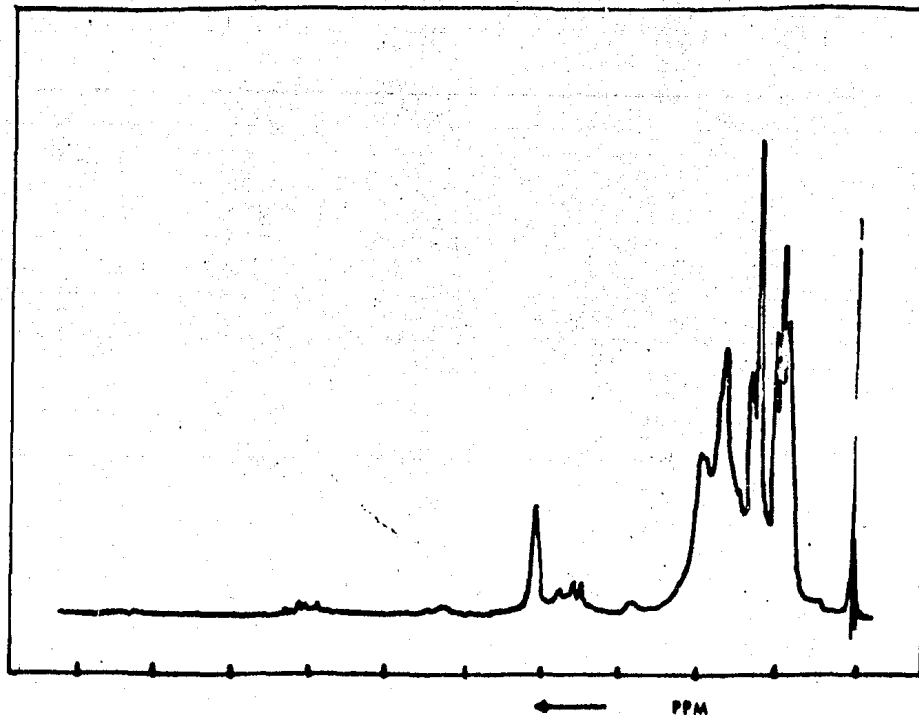


Figura 16. Espectro RMN protónica de una brea esterificada con pentaeritritol aislada de un adhesivo termofusible.

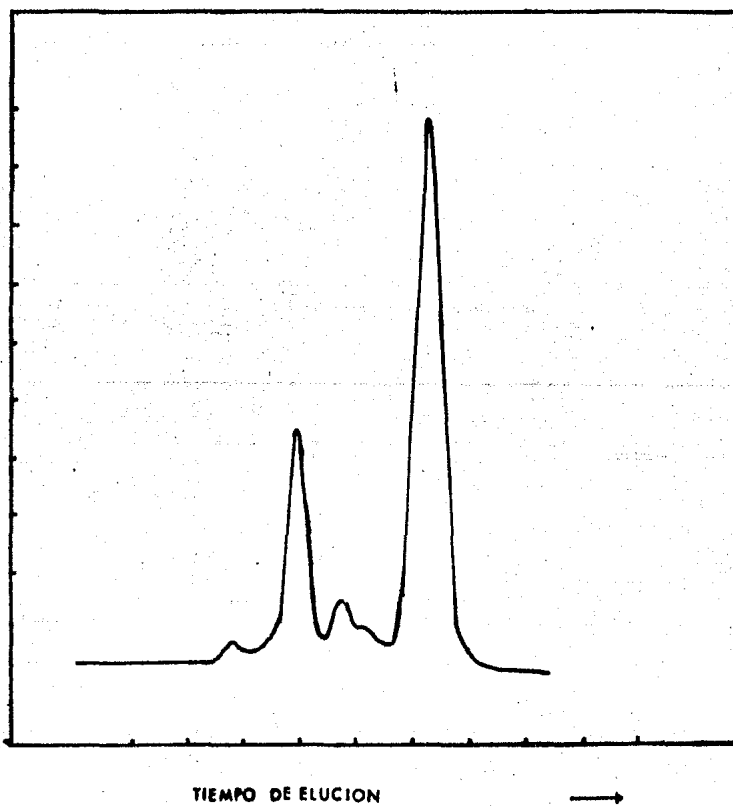


Figura 17. Cromatograma HPLC del extracto alcohólico de un adhesivo termofusible sensitivo a la presión.

3. Identificación de plastificantes.

Los plastificantes usados en adhesivos pueden ser, entre otros, aceites minerales, polibutenos y poliacrilatos líquidos, ciertos ftalatos, lanolina etc. Algunos adhesivos no contienen plastificantes. Los plastificantes usualmente se encuentran en combinación con las resinas adherentes en el extracto alcohólico al hacer la separación en el adhesivo. Para la identificación del plastificante es necesario separarlo de la resina, lo cual se puede lograr por cromatografía de líquidos. Algunas veces, la separación también se puede lograr por cromatografía en columna o por extracción.

Una vez obtenido el plastificante puro, éste se puede identificar por espectroscopía de IR. En caso de que el plastificante sea algún aceite (sólo cadenas de carbono e hidrógeno), la identificación se puede hacer por RMN o espectrometría de masas.

En la Figura 17 se muestra el cromatograma del extracto alcohólico de un adhesivo hot-melt sensitivo a la presión. En él se ven dos componentes que se podría pensar eran la resina y plastificante, pero después de la recolección e identificación de dichos picos, se vió que se trataba de dioctilftalato y dibutil ftalato (una mezcla de plastificantes).

En la figura 18, el espectro de IR pertenece a un plastificante hidrocarbonado. Por esta técnica es difícil identificar de qué hidrocarburo se trata, por lo que se hace necesario recurrir a otra técnica analítica.

La Figura 19 corresponde al espectro de RMN del plastificante anterior. Con esta técnica sí fué posible identificarlo como aceite Shellflex.

4. Identificación de antioxidantes.

Los antioxidantes usados en adhesivos incluyen compuestos tales como aminas aromáticas, fenoles e hidroquinonas sustituidas, ditiocarbamatos metálicos, tales como el n-propil galato y 8-quinolato de cobre.

La mayoría de los antioxidantes en los adhesivos pueden ser separados por extracción con acetonitrilo o metanol. Este último tiende a extraer otros componentes (resina o plastificante), lo que interfiere en la identificación.

Como los antioxidantes están en muy poca cantidad, el aislarlos a veces resulta un poco laborioso.

Para la identificación del antioxidante se usan las mismas técnicas que para la resina o plastificante.

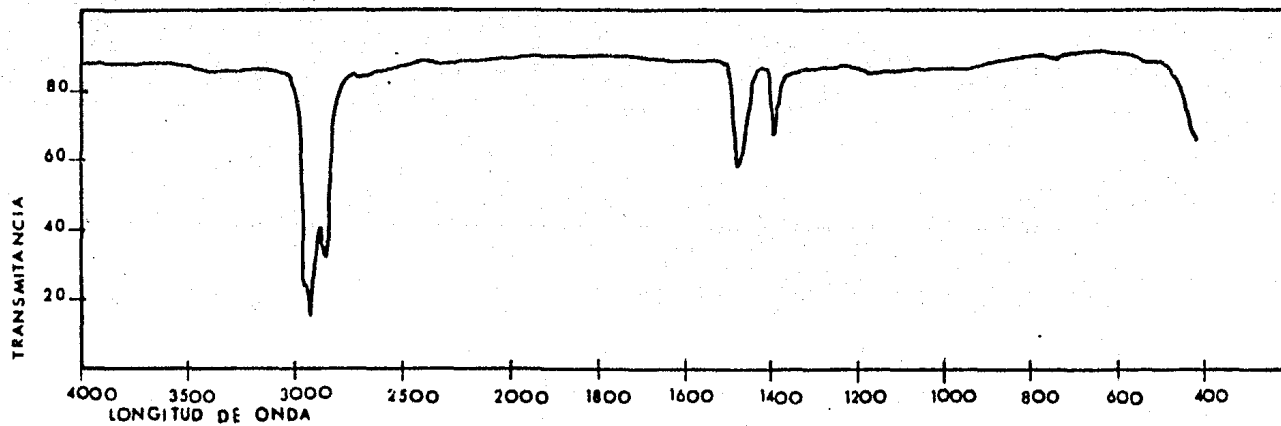


Figura 18. Espectro de infrarrojo de un plastificante tipo hidrocarburo.

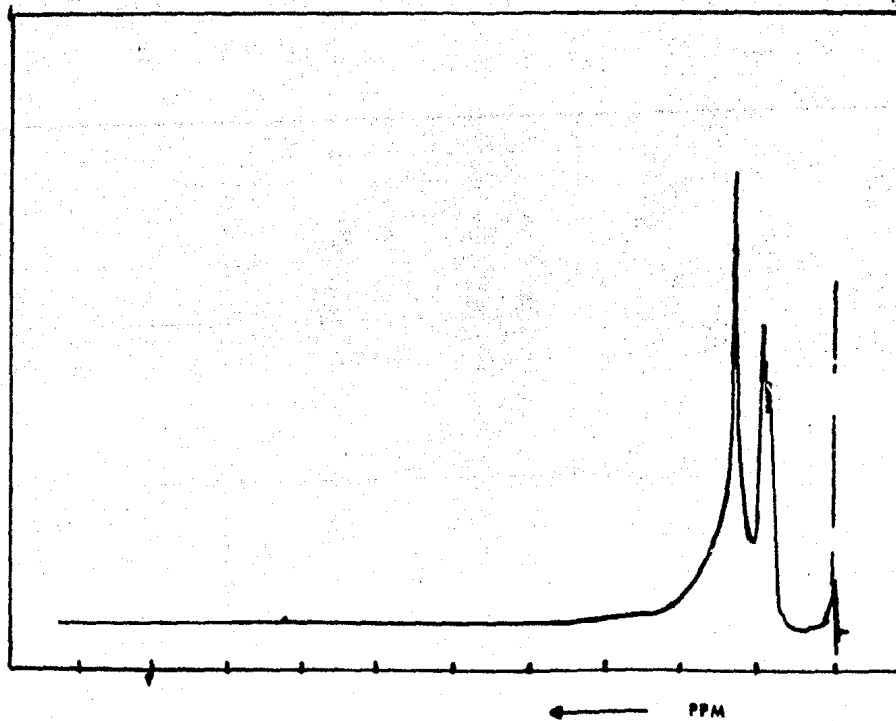


Figura 19. Espectro RMN protónica de un plastificante tipo hidrocarburo.

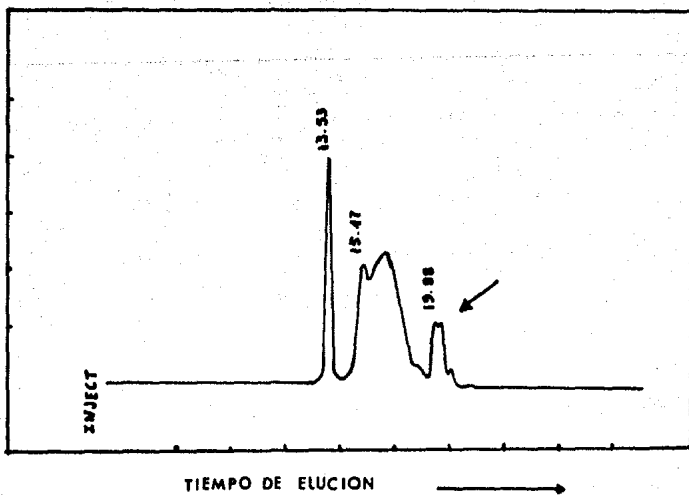


Figura 20. Cromatograma HPLC donde se puede distinguir la presencia de un antioxidante.

En la figura 20, en el cromatograma se puede distinguir la presencia de un anti-oxidante. El pico se distingue por estar en una proporción menor que los otros picos. Para la colección de este pico es necesario hacer varias corridas y obtener la cantidad suficiente para poder identificarlo.

En la figura 21, el pico del cromatograma aislado se identificó con este espectro de IR como Irganox 1010. (Ver anexo 1)

5. Identificación de especies inorgánicas en cargas, estabilizadores y sistemas de curado.

La identificación de las cargas inorgánicas normalmente se puede obtener corriendo un espectro de IR de las cenizas derivadas de la pirólisis de la muestra en aire a 550°C. De esta manera se identifican las cargas tales como sílica, arcilla, talco, carbonato de calcio, barita etc.

Debe tenerse en cuenta al comparar espectros de IR de cargas, que en ciertos materiales ocurren cambios al quemarse, como grados de hidratación o cambios en su arreglo cristalino; por esta razón, en algunas ocasiones es preferible separar las cargas del adhesivo por filtración.

En la separación de estabilizadores y agentes curantes, dada la proporción en la que se en-

cuentran, la única técnica viable es la cromatografía de líquidos de alta presión. Una vez aislados estos componentes, la identificación se puede hacer por espectroscopia de IR.

En la figura 22, se muestra el espectro de IR de las cenizas de una emulsión acuosa de acetato de polivinilo. El espectro corresponde a cabo-sil (sflice).

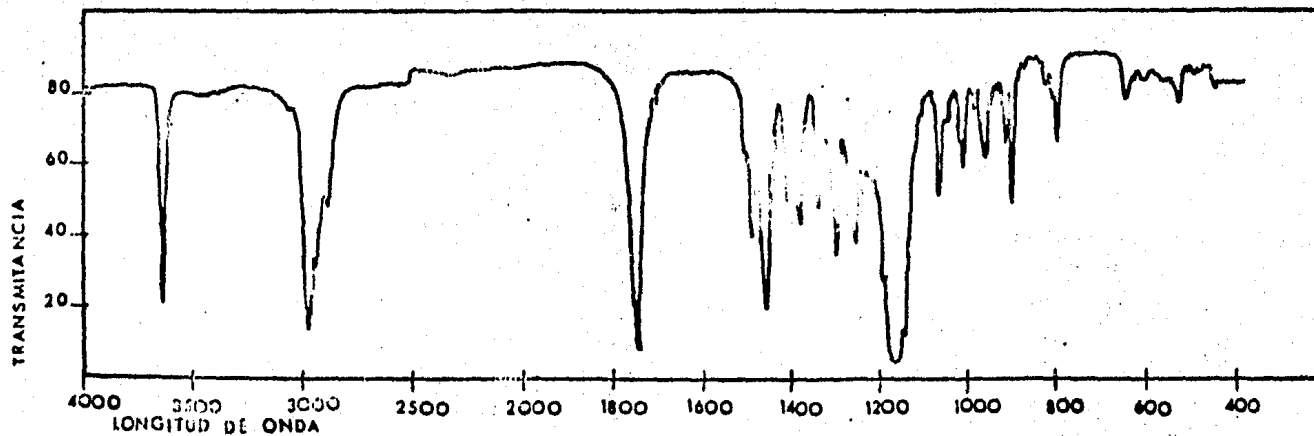


Figura 21. Espectro de infrarrojo del antioxidante recolectado del cromatograma HPLC de la Fig. 20.

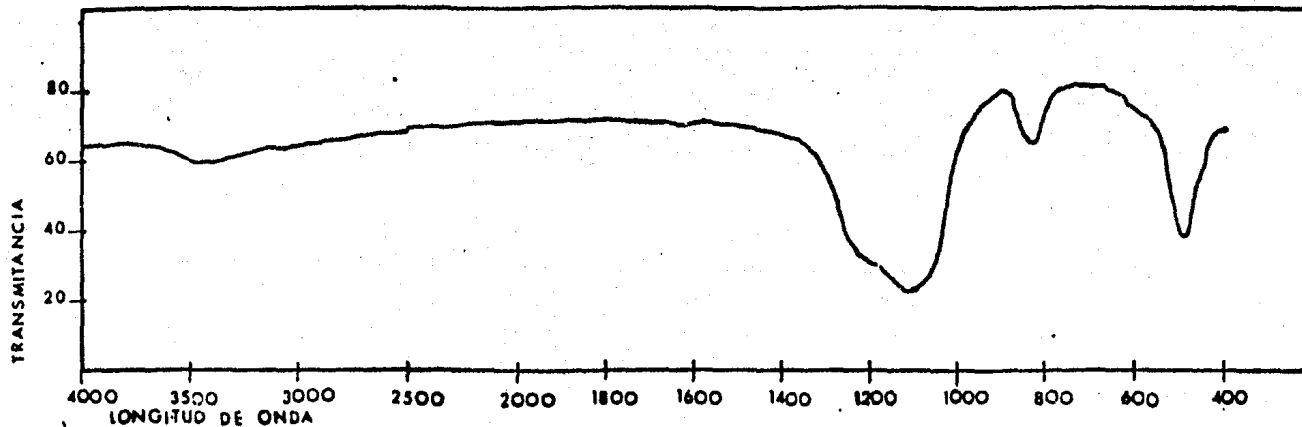


Figura 22. Espectro de infrarrojo de las cenizas de una emulsión de poliacetato de vinilo.

VI. CONCLUSIONES

En las últimas décadas, el análisis de productos químicos existentes en el mercado ha cobrado gran importancia en los países industrializados. Esto, tanto para que los grandes productores tuvieran un mejor panorama de su competencia en el mercado, como para tener un control de calidad más riguroso sobre los productos.

En México, sólo recientemente se le ha empezado a dar importancia a los laboratorios de control y análisis, pero aún falta que las grandes compañías comprendan que un laboratorio de este tipo puede brindarles mucho apoyo, tanto para ayudar a resolver problemas que presenten sus productos como para el desarrollo de nuevos. Además de comprender ésto, deben entender la necesidad, dado el gran desarrollo tecnológico, de adquirir los equipos adecuados para poder realizar un análisis productivo y confiable.

La industria de los polímeros tiene poco de haberse desarrollado y más aún el análisis de productos con ellos. Tal vez por ésto existan pocas personas con experiencia en este campo. Así, es común encontrarse frente al problema de llevar a cabo el análisis de productos de polímeros.

Por todo lo anteriormente expuesto, lo que este trabajo pretende es proporcionar algo de información a las personas interesadas en el análisis de productos adhesivos, para hallar los mejores, y más cortos, métodos y técnicas analíticas. Así, a lo largo de este trabajo se ha podido ver que:

1. De las técnicas existentes, las que se pueden aplicar para la separación e identificación en cada caso, son las que a continuación se presentan:

POLIMERO BASE

- Separación: Precipitación selectiva
GPC

- Identificación: IR
Pirólisis
Pirólisis - Masas
RMN
Masas

- Medición de las propiedades de las cadenas poliméricas: DSC
Dispersión de luz
Viscosidad
Centrifugación
GPC

ESPECIES INORGANICAS EN CARGAS, ESTABILIZADORES, SISTEMAS CURANTES, ETC.

- Separación: Calcinación
Filtración
Centrifugación

- Identificación: Absorción atómica
Emisión atómica
Vía húmeda

PLASTIFICANTES, RESINAS, ANTIOXIDANTES, ADITIVOS ETC.

Separación: Precipitación selectiva
Cromatografía en columna
Cromatografía de líquidos de
alta resolución

Identificación: IR
RMN
Masas

SOLVENTES

Separación: Destilación simple
Extracción
Cromatografía de líquidos

Identificación: IR
RMN
CG-Masas
Masas

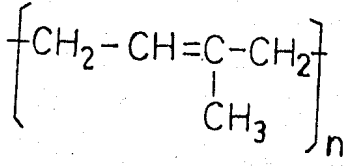
2. Para la identificación de los distintos componentes, también se pueden efectuar pruebas químicas que ayudan a delimitar un poco más las distintas posibilidades.
3. En el caso del análisis de adhesivos, comprender los mecanismos fundamentales a través de los cuales se produce el fenómeno de adhesión, puede ayudar a discernir qué tipo de componentes es de esperar se encuentren en el adhesivo.

4. Para que un análisis se efectúe en el menor tiempo posible y con la mayor exactitud, es necesario tener la mayor información posible sobre el producto a analizar (los componentes más comunes, propiedades de los componentes, costo de los posibles componentes, etc.)
5. También, para abreviar el tiempo de análisis, es importante saber los alcances y limitaciones de las distintas técnicas que se pueden emplear en el análisis y, de acuerdo a eso y nuestras posibilidades, seleccionar la que mejor convenga.
6. Los métodos de separación e identificación que se pueden utilizar en el análisis de adhesivos, también se pueden usar en el análisis de otros productos con base polimérica.
7. El análisis de un producto ayuda al entendimiento del papel de los distintos componentes y, por ende, coopera al mejoramiento y desarrollo de nuevos productos. Esto es de vital importancia para minimizar nuestra dependencia comercial y tecnológica.

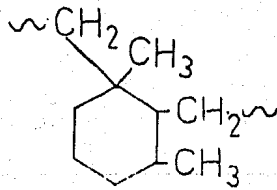
Estas son algunas de las razones por las cuales tanto en la industria de los adhesivos, como en cualquier otra, se debe comenzar a formar grupos fuertes que sepan sacar el máximo rendimiento de las técnicas analíticas, y que puedan desarrollar nuevas técnicas de análisis. Todo esto para que, en conjunto con los encargados del desarrollo y mejoramiento de productos, pueda la industria mexicana salir de su dependencia tecnológica y comercial, que redundará en beneficio para la economía nacional.

ANEXO 1. FORMULAS ESTRUCTURALES

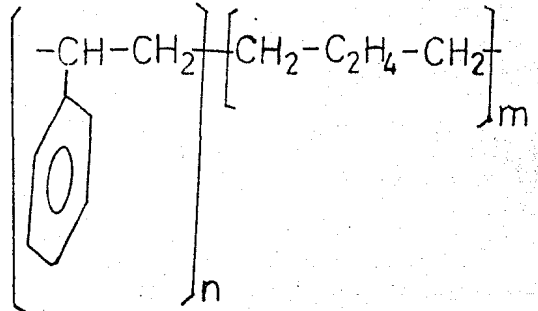
- Hule natural



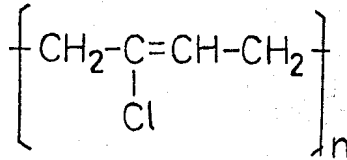
- Hule ciclizado



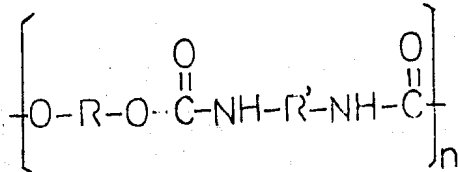
- Copolímero SBR



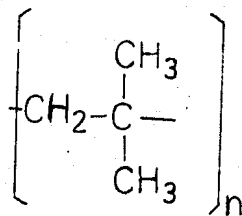
- Neopreno



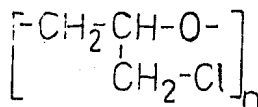
- Poliuretano



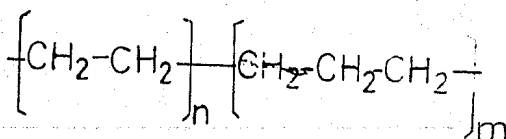
-Polisobutileno



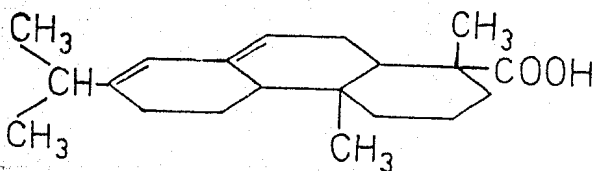
- Hule epiclorhidrina



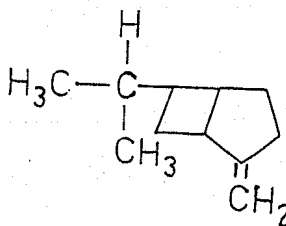
- Copolímero etileno-propileno



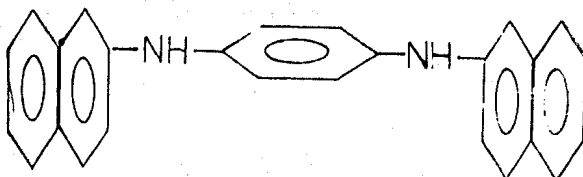
- Ac. abiético



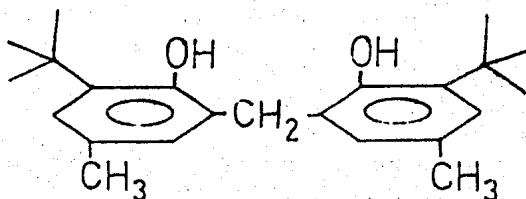
- B-pineno



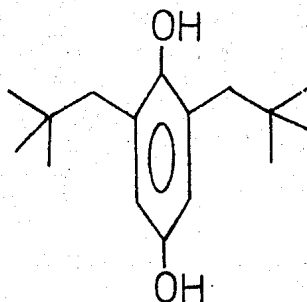
- N-N'-di-B-naftil-1,4 fenilen diamina



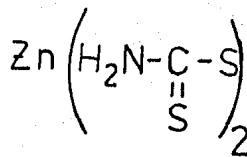
- 2,2-metilen-bis(4-metil-6-tert butil fenol)



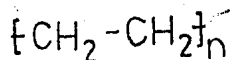
- 2,5-di-(tert amil hidroquinona)



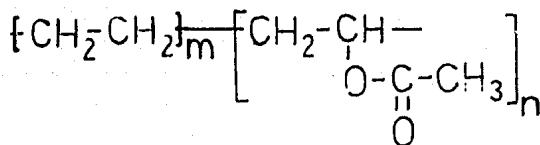
- Ditio carbamato de zinc



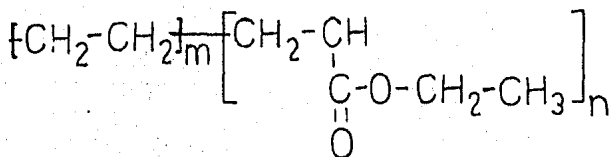
- Polietileno



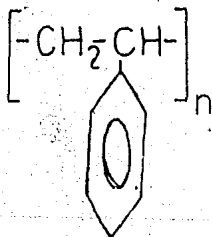
-Copolímero EVA



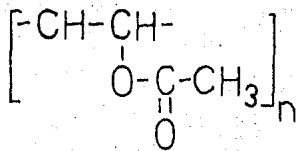
- Copolímero EEA



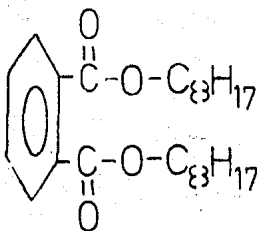
- Poliestireno



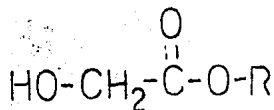
- Poliacetato de vinilo



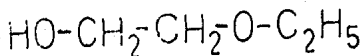
- Ftalato de dioctilo



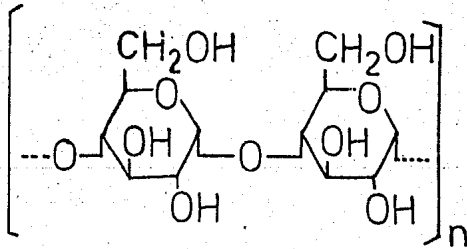
- Esteres de ácido glicólico



- Eter monoetílico de etilen glicol

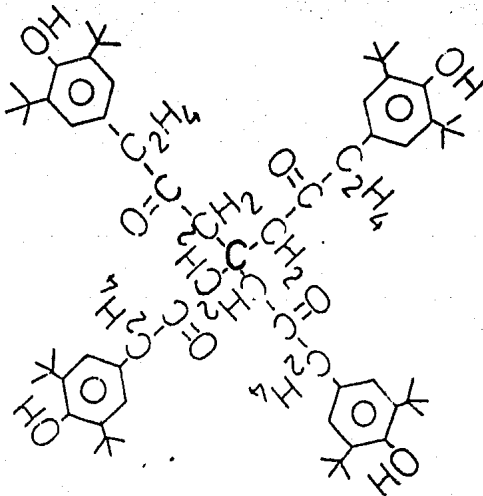


-Almidón



*cadenas entrecruzadas
con amilopectina*

- Irganox 1010



BIBLIOGRAFIA

1. Skeist, I., Handbook of Adhesives, Krieger Publ. Co., N.Y. (1962)
2. Wake, C.W., Adhesion and the formulation of adhesives, Applied Science Publishers, N.Y. (1965)
3. Norton, J.F., The Bonding Alternative, (28) 6 (1982)
4. Shields, J., Adhesives Handbook, Butterworths Inc. USA (1976)
5. Schonhorn, H., Adhesion, Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmar, Interscience Publishers NY (1970)
6. Shields, J., Adhesive Bonding, Oxford University Press (1974)
7. Kjellgroth, P.E., Runnstroen-Reio, V., Surface Chemistry; Proceedings of the Second Scandinavian Symposium on Surface Activity; Stockholm, Nov. 1964, Academic Press NY and London (1965)
8. Schnerberger, L.G., Basic Bonding Concepts, Adhesive Age, May 31 (1985)
9. Satas, D., Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Van Nostrand Reinhold NY (1982)
10. Dekker, M., Treatise on Adhesion and Adhesives, Vol. I ed. Patrick (1976)
11. Beaty, R., Conceptos, Instrumentación y Técnicas Espectrofotométricas por Absorción Atómica; Perkin-Elmer. (1978).

12. Lawson, G.; Sitwell, J.A.; Techniques for Analyzing Rubbers and Plastics; Plastics and Rubber International (8) 6 (1983)
13. Billmeyer, J.; Collins, E.; Experiments in Polymer Science; John Wiley and Sons (1973)
14. Ferry, J.D.; Viscoelastic Properties of Polymers; John Wiley and Sons; USA (1980)
15. Dawkins, J.V.; Developments in Polymer Characterization-1; Applied Science PUBLishers London (1978)
16. Turi, E.A.; Thermal Characterization of Polimeric Materials; Academic Press USA (1981)
17. Science Update - Analytical Chemistry; Chemical and Engineering News, (60) 48 (1982)
18. Leyden, J.; Rabb, J.; Reconstruction of Rubber Compounds by Chemical Analysis; Elastomerics (112) 4 (1980)
19. Infrared Course; Perkin Elmer; Norwalk, Conn. USA (1981)
20. Flores, H.; Palacios, J.; Ambler, M.; Guillot, J.; Cracterización de Copolímeros; Sociedad Química de México, A.C.; Abril (1982)
21. McNair, H.M.; Cromatografía de Gases (monografía) N° 23; Secretaría General de los Estados Americanos; Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico; Washington, D.C. (1981)
22. Pattacini, S.C.; Infrared Identification of Adhesive Formulations; Perkin Elmer Infrared Bulletin; Norwalk, Conn. USA, (1984)

23. Sewell, T.A., Chemical Characterization and Quality Control for an adhesive; Department of the Navy, Naval Air Systems Command, Washington D.C. (1980)
24. Curso de Cromatografía de líquidos de Alta Resolución, Millipore, México (1982)
25. Diecrichbroum, M., Métodos simples para identificación de plásticos, Editorial Hansen, Instituto Mexicano del Petróleo (1960)
26. Ajamilla, F.H., Estudio monográfico de las Resinas Epóxicas. Tesis (1977)
27. Rowland, F.W., La Práctica de la Cromatografía de Gases, Hewlett Packard USA (1974)
28. Beaty, R.D., Conceptos, Instrumentación y Técnicas*.
29. L'Adhesion des elastomers, Bull. Soc. Chim. France* Colloque (1969)
30. Encyclopedia of Polymer Science, Vol. I (1965)*
31. Physical Chemistry of surfaces, Adamson (1967)*
32. Kaelble, Physical Chemistry of Adhesion (1971)*
33. Lien-Huang Lee; Recent Advances in Adhesion, Gordon* & Breach NY, (1972)
34. Benett, S.J., Anderson, G.P., De Vries, K.L., Analysis* and Testing of Adhesive Bonds, Academic Press (1977)

35. Satriana, Hot Melt Adhesives, Chem. Technology*
Review # 33, Noyes Data Corporation (1974)
36. Adhesive Red Book, Palmerton Publ. Co. NY (1976)*

* Bibliografía no consultada directamente, procedente de una plática impartida en Industrias Resistol.

