



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO 246

TESIS

"Efecto de la estructura de copolímeros de Isopreno-Butadieno
y terpolímeros de Isopreno-Butadieno-Estireno en las
propiedades de adhesivos sensibles a la presión"

P R E S E N T A
I.Q. MAYRA DEL ANGEL MONROY
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(P R O C E S O S)

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

COASESOR: DR. OCTAVIO MANERO BRITO

CIUDAD UNIVERSITARIA MEXICO, D. F.



1997



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Joaquín Palacios Alquisira.

Primer Vocal: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

Secretario: Dr. Enrique Saldívar Guerra.

Primer Suplente: Dr. Enrique Chávez Castellanos.

Segundo Suplente: M. en C. Marco A. Uresti Maldonado.

Asesor: Dr. Rafael Herrera Nájera.

Coasesor: Dr. Octavio Manero Brito

Sustentante: I.Q. Mayra del Angel Monroy

Lugar de Desarrollo de Tesis: Centro de Investigación y Desarrollo

Tecnológico, S.A. de C.V. (CID) de GIRSA;

e Instituto de Investigación en Materiales de la U.N.A.M.

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer patente mis más profundos y sinceros agradecimientos a quien, por su apoyo, confianza, paciencia y consejos brindados durante todo este tiempo, fue posible realizar el presente trabajo, el Dr. Rafael Herrera Nájera.

Agradezco al Dr. Enrico Martínez Sáenz, Director Técnico de Industrias Negromex, S.A. de C.V.; por su valioso apoyo para elaborar el presente trabajo.

Asimismo agradezco al Dr. Octavio Manero Brito, Director del Departamento de Polímeros del Instituto de Materiales, por sus valiosas observaciones durante el desarrollo de este trabajo.

Al personal del Centro de Investigación y Desarrollo, con quienes aprendí importantes lecciones para la vida cotidiana, especialmente al Ing. Mario A. Delgadillo, Ing. Sergio del Valle y Araceli Luna S., gracias.

Agradezco al Dr. Armando Soltero del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Guadalajara, por su participación en la caracterización reológicas de algunos materiales.

También deseo externar mis agradecimientos a los sinodales por sus acertados comentarios y por su disponibilidad.

A mis amigos: Gloria Olivera B., Doricela Romo H., Manuel Rojas G., Eduardo de Moraes B., Manuel Gutiérrez N., Manuel García L., Margarita Herrera A., Emma Ibarra M., José Luis Ocampo T., Teresa Jaens C., Lorena Guzmán R., Rodrigo Calderón M., gracias por los momentos compartidos, por su enseñanza cotidiana.

DEDICATORIAS

A mis padres: Imelda Monroy Meneses y Raúl del Angel Campos por su inmenso apoyo, confianza y amor incondicional, por darme un par de alas y enseñarme a volar en busca de nuevos y prometedores horizontes, por aquellos primeros pasos.

A mis hermanos: Yedid y Raúl, por todo lo vivido y compartido, por la risa que nutre aún mi alma con el recuerdo de mi infancia.

A los dos grandes pilares de mi familia, mujeres sabias y decididas: Anita y Pacita.

A la pequeña Monserrat, por la alegría e ilusión que te acompaña, por ser la promesa de un mejor mañana.

A mi familia, porque soy el resultado de cada uno de sus integrantes, porque con ella aprendí el significado de la unión.

A cada uno de los integrantes de mi nueva familia, por su aceptación, cariño y apoyo.

A ti, compañero del resto de mis días, por creer en mí, por estar a mi lado y observar el paisaje de la vida, de nuestras vidas, y enseñarme el significado del amor, mil gracias Vlady.

A todos aquellos que albergan un sueño, una ilusión, que se arriesgan y luchan por ellos a pesar de la adversidad.

Mayra

RESUMEN

En la literatura se ha estudiado el efecto de cada uno de los componentes de la formulación de los adhesivos (polímero, resina, plastificante y antioxidante) sobre las propiedades y el desempeño de los materiales; sin embargo, son muy pocos los estudios sistemáticos del efecto de la composición del polímero base; es decir, del contenido de monómero en éste, sobre las propiedades mecánicas y el desempeño de los adhesivos.

Se sintetizaron adhesivos termofusibles ("hot melt") sensibles a la presión (adhesivos que se caracterizan por su pegajosidad permanente, alto contenido de sólidos y su aplicación en fundido) empleando como polímeros base copolímeros de isopreno-butadieno y terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno; se variaron algunos parámetros de éstos y se determinó que el desempeño de este tipo de adhesivos depende principalmente de sus propiedades viscoelásticas, las cuales están determinadas básicamente por el tipo de polímero base empleado, así como de la composición y microestructura de éste.

En este trabajo se emplearon polímeros de isopreno-butadieno y de isopreno-butadieno-estireno, obtenidos mediante una polimerización aniónica en solución, debido a que este proceso permite tener un buen control sobre el peso molecular y la composición del polímero. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido, cromatografía de permeación en gel y reometría mediante pruebas oscilatorias a diferentes temperaturas. Mientras que los adhesivos obtenidos a partir de una formulación típica se caracterizaron por pruebas específicas para estos materiales, conocidas como pruebas de funcionalidad: pruebas de delaminado a un ángulo de 180° ("peel" a 180°) y pruebas de pegajosidad ("loop tack"), análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, y por análisis reológico mediante pruebas oscilatorias.

Los resultados obtenidos muestran el efecto del contenido de isopreno, así como del peso molecular sobre las propiedades viscoelásticas del adhesivo y su desempeño en las pruebas de funcionalidad; asimismo, se presenta la diferencia en las propiedades viscoelásticas entre el adhesivo y su polímero base en función de módulos de almacenamiento y de pérdida, debida a la influencia de la resina y plastificante empleados en la formulación.

ACRÓNIMOS

ASP	Adhesivo sensible a la presión.
ASPHM	Adhesivos sensibles a la presión tipo “hot melt” o termofusibles.
EVA	Poli(etilen-co-acetato de vinilo), nombre IUPAC poli(etilen-co-1-acetoxietileno)
ATSP	Adhesivo termofusibles sensible a la presión.
IB	Copolímeros de isopreno-butadieno al azar.
IBS	Terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno, con la fase elastomérica (isopreno-butadieno) al azar.
SEBS	Copolímeros (polietilen-butadieno) y estireno, en bloques y con extremos estirénicos.
SIS	Copolímeros isopreno-estireno en bloques, con extremos estirénicos.
SBS	Copolímeros butadieno-estireno en bloques, con extremos estirénicos.
SBR	Copolímeros estireno-butadieno al azar.
SB	Copolímeros estireno-butadieno en bloques.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
III. MARCO TEÓRICO	
III.1 Definición de adhesivo	4
III.2 Falla de un enlace adhesivo	5
III.3 Formación de una unión adhesiva	6
III.4 Mojado y fijado	7
III.5 Función del adhesivo	8
III.6 Clasificación de los adhesivos	9
III.7 Adhesivos termofusibles	10
III.7.1 Composición	11
III.7.2 Clasificación	12
III.8 Adhesivos sensibles a la presión termofusibles	14
III.8.1 Composición	15
III.8.2 Aplicaciones	20
III.8.3 Formulaciones típicas para los adhesivos termofusibles sensibles a la presión con aplicación en cintas y etiquetas	22
III.8.3 Propiedades físicas	22
III.9 Polimerización aniónica	27
III.10 Fundamentos básicos de reología	29
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
IV.1 Desarrollo experimental	32
IV.2 Síntesis de polímeros base	32
IV.2.1 Materias primas	32
IV.2.2 Equipo	33
IV.2.3 Procedimiento de polimerización	33
IV.2.4 Condiciones	33
IV.3 Preparación de los adhesivos	34
IV.3.1 Formulación del adhesivo	34
IV.3.2 Materias primas	34
IV.3.3 Experimentos preliminares	36
IV.3.4 Condiciones y procedimiento de mezclado	39
IV.3.5 Perfil de torque característico durante el mezclado	40

IV.4 Caracterización	41
IV.4.1 Polímeros	41
IV.4.2 Adhesivos	43
 V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSIÓN	
V.1 Polímeros base	50
V.1.1 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	50
V.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	51
V.1.3 Análisis reológico	53
V.2 Adhesivos	78
V.2.1 Análisis de funcionalidad	78
V.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	85
V.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	86
V.2.4 Análisis reológico	88
 VI. CONCLUSIONES	115
 VII. BIBLIOGRAFÍA	118
 VIII. APÉNDICES	

“Efecto de la estructura de copolímeros de Isopreno-Butadieno y terpolímeros de Isopreno-Butadieno-Estireno en las propiedades de adhesivos sensibles a la presión”

I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los adhesivos sensibles a la presión (ASP) son materiales que se caracterizan por tener una pegajosidad grande y permanente a temperatura ambiente, y son capaces de adherirse firmemente a una superficie aplicando sólo la presión que se ejerce con los dedos. Las formulaciones típicas de esta clase de adhesivos constan de un polímero base y aditivos (que modifican su viscosidad facilitando su aplicación), de entre los cuales destacan las resinas pegajosantes y los plastificantes. Los primeros adhesivos sensibles a la presión fueron mezclas de hules naturales con resinas de madera que se aplicaban en solución con un solvente orgánico; en los años 70, debido al incremento en el costo de los solventes y a las restricciones y regulación de emisiones, la industria optó por la elaboración de adhesivos base agua (emulsión) y por adhesivos sensibles a la presión termofusibles (tipo “hot melt”)^{3a,4,7a}, los cuales tenían una aplicación limitada a cintas quirúrgicas y adhesivas. En la actualidad, gracias al desarrollo de polímeros sintéticos termoplásticos, los adhesivos sensibles a la presión tipo termofusibles (ASP que se aplican en fundido y son 100% sólidos) tienen una amplia aplicación entre las cuales destacan las cintas y etiquetas; siendo los polímeros base más empleados los terpolímeros elastoméricos del tipo A-B-A, en donde A es un bloque termoplástico (poliestireno, por ejemplo), y B es un bloque elastomérico. Dicho bloque elastomérico puede ser insaturado, como en el caso de poliisopreno y polibutadieno, o saturado, como es el caso de polietilen-butileno. Estos polímeros de grupos estirénicos se conocen en el mercado como hules Kraton de la Shell Chemical Company (serie D y G con fase elastomérica de poliisopreno o polibutadieno, comercializados en 1965 y 1972, respectivamente) y Stereon 840A de Firestone (multibloques estireno-butadieno)^{4,6,7b}. Cabe mencionar que estos polímeros se obtienen mediante una polimerización aniónica en solución, empleando un catalizador de alquil litio. La principal característica de estos polímeros es la incompatibilidad termodinámica que existe entre los bloques, por lo que tienden a separarse y formar dominios rígidos de poliestireno en una matriz continua elastomérica. A temperaturas superiores a la T_g del poliestireno (100°C) dichos dominios tienden a ablandarse y pierden fuerza, por lo tanto el sistema se comporta como un líquido viscoelástico; cuando el material se enfría, los dominios de poliestireno se solidifican y forman nuevamente una red tridimensional ocurriendo un entrecruzamiento físico, recuperando el material su rigidez; esta es la principal razón por la cual se emplean esta clase de polímeros en adhesivos termofusibles.

El polímero termoplástico se considera como el componente principal ya que sus diferentes características moleculares, tales como peso molecular, composición y contenido de dibloques o tribloques determina tanto la viscosidad como el desempeño del adhesivo el cual se define en términos de pegajosidad y fuerza de delaminado (“peel”).

Se han realizado pruebas termomecánicas en adhesivos a base de acetato de etilen vinilo y polipropileno amorfo, tales como pulsaciones termomecánicas y deformación a bajo esfuerzo (“creep”); y análisis térmico, para determinar sus

temperaturas de transición vítrea y de fusión así como su fuerza cohesiva y apreciar la diferencia debido al tipo de polímero empleado³². También se han reportado estudios de análisis dinámico mecánico (DMA) en adhesivos a base de los hules comerciales Kraton D-1107C, Kraton D-1113x y Novel SIS, en los cuales se han observado las variaciones de las temperaturas de transición vítrea como función del contenido de estireno^{32,33,34}. Sin embargo, los estudios sistemáticos en los que se relacionan las propiedades viscoelásticas con el desempeño del adhesivo son escasos.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron adhesivos a base de copolímeros isopreno-butadieno (IB) y terpolímeros isopreno-butadieno-estireno (IBS) de estructura y peso molecular conocidos, y en los cuales se varió sistemáticamente el contenido de isopreno, enfatizando los efectos de la concentración de estireno sobre las propiedades viscoelásticas tanto del polímero base como del adhesivo y el desempeño de este último. Lo anterior es de gran importancia para la comprensión y realización de nuevas formulaciones que permitan obtener adhesivos con características específicas para una aplicación en particular, variando tanto la composición del polímero base como su peso molecular.

II. OBJETIVOS

OBJETIVOS

En términos generales, el objetivo principal del presente trabajo consiste en el establecimiento de las relaciones que puedan existir entre las características (estructura-composición) de copolímeros "aniónicos" de isopreno-butadieno y terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno con las propiedades viscoelásticas (módulos elástico y viscoso) de dichos polímeros y las propiedades de adhesivos termofusibles ("hot melt") sensibles a la presión (módulos elástico y viscoso, fuerza de delaminado* y pegajosidad **) producidos a partir de dichos polímeros.

Los objetivos intermedios que se debieron alcanzar para satisfacer el objetivo principal, fueron los siguientes:

- Sintetizar, vía polimerización aniónica en solución, los homopolímeros: butadieno e isopreno; copolímeros de isopreno-butadieno; y los terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno.
- Caracterización de los polímeros antes referidos, en términos de sus principales características moleculares y viscoelásticas tales como: distribución y peso molecular, módulos elástico y viscoso, así como la viscosidad compleja.
- Preparar los adhesivos termofusibles sensibles a la presión en el equipo disponible y bajo las condiciones apropiadas de mezclado.

* Fuerza promedio requerida para separar de una superficie una cinta adhesiva a caracterizar, y la cual se ha adherido aplicándole una presión conocida.

** Fuerza máxima requerida para separar de una superficie una cinta adhesiva a caracterizar, y a la cual se ha adherido aplicándole sólo la presión ejercida por su propio peso.

III. MARCO TEÓRICO

III. MARCO TEÓRICO

Tomando como referencia las características deseables de los adhesivos termofusibles ("hot melt") sensibles a la presión tipo en este capítulo se presentan aspectos relacionados con la adhesividad y los principios que permiten explicar dichas propiedades, enfatizando el papel que desempeñan los componentes típicos de los adhesivos en cuestión.

III.1 Definición de adhesivo

En forma general, un adhesivo se define como aquella sustancia capaz de mantener unidas dos superficies, que sin él no podrían mantenerse juntas. La adhesión de dos superficies se puede explicar en términos de fuerzas interfaciales de las moléculas, átomos o iones que existen entre ambas superficies. La adhesión puede involucrar tanto enlaces químicos como físicos. Los enlaces químicos consisten en la formación de enlaces covalentes o iónicos, y la magnitud de estas fuerzas de adhesión depende del tipo de enlace químico formado; es decir, si en éste se comparten electrones (covalente) o bien si los cambios electrónicos atraen electrones de otro (iónico). Por otro lado, cabe mencionar que las fuerzas de atracción débiles conocidas como fuerzas de Van der Waals se presentan siempre que las dos sustancias estén en contacto íntimo; sin embargo, se aproximan a cero cuando la distancia entre las dos superficies es mayor a los 0.3 nm^2 . Los anclajes mecánicos son aquellos que resultan de las fuerzas de adsorción física entre las moléculas del adhesivo y del sustrato (superficie a la que se une) o bien, por penetración de las moléculas del adhesivo en el sustrato. Por lo tanto, se tienen diferentes mecanismos que explican la acción del adhesivo; dependiendo del tipo de adhesivo y de sustrato^{1,2}. Por lo que la explicación de la acción de un adhesivo sobre cierto sustrato puede darse en términos de las fuerzas predominantes en dicho sistema. A continuación se mencionan algunas teorías que explican dicha acción.

Teoría mecánica

Esta teoría considera que, de acuerdo a las propiedades del adhesivo, éste debe de penetrar en las cavidades de la superficie del sustrato, desplazando al aire que pudiera estar en la interfase. Así, el adhesivo funciona como un "anclaje" mecánico, obteniéndose uniones fuertes, aunque la interacción entre el sustrato y el adhesivo sea relativamente débil (fuerzas de Van der Waals). Este mecanismo es muy importante en maderas, textiles o en papel debido a su naturaleza porosa^{1,2}.

Teoría de la adsorción

Si el sustrato es un sólido de alta densidad (poco poroso) es improbable que las moléculas del adhesivo orgánico se difundan en él. De acuerdo a esta teoría, la acción del adhesivo sobre el sustrato es vía adsorción, física o química, de moléculas del adhesivo en la superficie del sólido lográndose así la formación del enlace o unión adhesiva. Por lo que la adhesión permanente que resulta de las fuerzas de atracción molecular pueden deberse al establecimiento de enlaces: electrostáticos (iónicos), covalentes o simplemente fuerzas de Van der Waals^{1,2}.

Teoría electrostática

Esta teoría presume la existencia de una doble capa eléctrica en la interface adhesivo-adherente, que se traduce en fuerzas de atracción de tipo electrostático entre dichos materiales. Se considera que ocurre una transferencia de electrones en la interfase creando cambios positivos y negativos en la densidad de carga en las superficies. La teoría se sustenta en la observación de descargas eléctricas cuando el adhesivo es desprendido del sustrato^{1,2}.

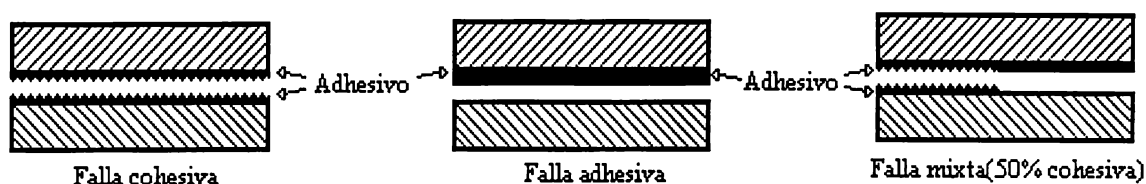
Teoría de la interdifusión

En este caso, la acción del adhesivo se explica en términos de su capacidad para difundirse en el sustrato. Es claro que, amén de la porosidad del sustrato, el grado de difusión depende de la afinidad de los diferentes tipos de moléculas; algunos adhesivos poliméricos tienen compatibilidad limitada con las moléculas del sustrato, por lo cual el espesor de la capa que penetra es relativamente delgada, 0.5-10 nm².

III.2 Falla de un enlace adhesivo

Un adhesivo puede fallar adhesiva o cohesivamente, entendiendo como falla la separación del adhesivo de la superficie unida. La falla adhesiva es una falla interfacial del enlace entre el adhesivo y el adherente, por lo que el adhesivo se desprende limpiamente, es decir, sin dejar residuos del mismo en la superficie. La falla cohesiva ocurre cuando la fractura deja una capa de adhesivo en ambas superficies; es decir, lo que falla es el adhesivo mismo. El tipo de falla, que por cierto se puede apreciar mediante diferentes pruebas destructivas^{1,2,5}, también se puede expresar como un porcentaje de falla cohesiva o adhesiva, y en cuyo caso se dice que el tipo de falla es mixta, como se muestra en la figura III.1.

Fig. III.1 Tipos de falla de un enlace adhesivo



El tipo de falla que presente el material está en función de su aplicación final; cabe mencionar que para el caso de adhesivos sensibles a la presión con aplicación en cintas y etiquetas se prefiere que fallen en forma adhesiva.

III.3 Formación de una unión adhesiva

El adhesivo atrae la superficie del sustrato debido a que se presentan densidades de carga tanto positivas como negativas en su superficie y en la del sustrato, ejerciéndose una atracción entre cargas diferentes y adhiriéndose. Para que esta unión adhesiva sea fuerte, el adhesivo debe tener fuerza interna para evitar que falle cohesivamente, lo cual se logra cuando el adhesivo está hecho a base de moléculas relativamente grandes (polímeros)², ya que éstos presentan un gran número de sitios con densidad de carga positiva y negativa, favoreciendo una alta cohesión o auto-atracción. Los polímeros lineales son los más utilizados en adhesivos termofusibles y base solvente, mientras que los entrecruzados se emplean en adhesivos epóxicos, fenólicos o de poliéster. En todos los casos la película o capa de adhesivo debe estar libre, tanto como sea posible, de esfuerzos internos, los cuales pueden ser el resultado de una contracción excesiva del adhesivo durante su fijación (por pérdida de solvente o enfriamiento) o de una densidad no homogénea^{1,2,3}.

Los adhesivos termofusibles y los epóxicos tienen muchas ventajas en este aspecto, ya que los primeros sufren contracciones muy pequeñas durante su solidificación, mientras que los epóxicos generalmente presentan un entrecruzamiento suficientemente regular. También son materiales estables térmica y químicamente, así que pueden ser calentados durante su curación o fijación sin temor a una degradación térmica^{2,3,5}.

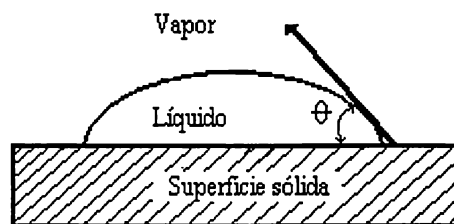
Otro aspecto importante para tener una buena unión adhesiva es que el adhesivo esté en contacto íntimo con cada una de las superficies a unir. Esta es la razón por la cual los adhesivos se aplican en su forma líquida, o por lo menos pasan por una etapa líquida durante su curación, y con una presión suficiente para que puedan penetrar en las pequeñas grietas de la superficie del sólido, desplazando o disolviendo impurezas absorbidas ahí, tales como agua u oxígeno.

De no ser así, entre el adhesivo y la superficie a unir estará presente una pequeña capa de aire, que se traducirá en una disminución de la adherencia^{1,2}.

III.4 Mojado y fijado

El proceso por medio del cual el adhesivo, en su estado líquido, tiene contacto íntimo con la superficie del sólido y se extiende libremente sobre ella se llama mojamiento. Se ha podido comprobar^{1,3,4} que existe una clara relación entre el grado con el cual un líquido moja a un sólido y el ángulo de contacto (θ) que se establece entre ambos materiales, fig. III.2. Cuando el ángulo de contacto es grande, el líquido tiende a minimizar su área de contacto con el sólido, lo cual indica que las moléculas del primero “prefieren” interactuar entre ellas en lugar de interactuar con las moléculas del sólido; en cambio, cuando θ tiende a cero, el líquido se extiende libremente sobre la superficie y se dice que ésta está completamente mojada; esto ocurre cuando la atracción molecular entre el líquido y el sólido es mayor que la atracción entre las moléculas del líquido^{1,2,3, 4}. En conclusión, para que exista un buen mojado se requiere que la fuerza de atracción entre las moléculas del adhesivo y la superficie del sustrato sea mayor que la fuerza de atracción entre las moléculas del adhesivo. De no ser así, se presenta un contacto incompleto entre el adhesivo y cada fisura o poro del sustrato debido a la limitada capacidad del adhesivo a fluir y mojar la superficie, que a nivel microescala se manifiestan en un decremento del área disponible para soportar la carga, generando espacios vacíos que actúan como puntos de concentración de esfuerzos, por lo que el adhesivo falla de un espacio vacío a otro y, por lo tanto, en forma cohesiva⁴.

Fig III.2 Ángulo de contacto



El “mojado” y la adhesión están determinados por la viscosidad del adhesivo, la presencia de otros materiales tales como “pegajosantes” (materiales que promueven la pegajosidad del adhesivo) o solventes residuales, la morfología del sistema adhesivo y su polaridad.

III.5 Funciones del adhesivo

La función principal de un adhesivo es la de unir partes o superficies por medio de una distribución uniforme de esfuerzos, proveyendo una estructura mecánicamente más fuerte que con una unión convencional (por medio de tornillos o soldaduras, etc.), ya que la superficie a unir no es dañada.

En general, una unión adhesiva presenta ventajas entre las que pueden mencionarse las siguientes :

La aplicación de una unión adhesiva generalmente mejora la apariencia del producto terminado, ya que al eliminar los remaches o tornillos se logran superficies y contornos suaves. Lo anterior, a su vez, implica una disminución a la fricción del producto o superficies unidas con respecto al aire, con lo cual se explica el empleo de adhesivos en forma significativa para la construcción de aspas de rotor de helicóptero, entre otras.

Por otra parte, los adhesivos ofrecen montajes económicos y rápidos con la posibilidad de desplazar algunas uniones mecánicas, debido a la versatilidad de sus métodos de aplicación, y permitiendo su adaptación a muchos procesos de producción. Por otra parte, la unión adhesiva mejora la resistencia a la fatiga bajo carga debido a que permite una distribución uniforme de esfuerzos sobre toda el área a unir, y se incrementa el área de apoyos. Por otra parte, las cualidades de elongación de muchos adhesivos les permite absorber y distribuir o transferir esfuerzos. Esta es la razón por la que generalmente los adhesivos presentan buenas propiedades como selladores o aislantes, ofreciendo protección contra la humedad y agentes químicos, de tal manera que una capa de adhesivo puede ser un aislante eléctrico, térmico o acústico¹.

Por otro lado, es conveniente tener presente algunas desventajas que se tienen en el empleo de una unión adhesiva, entre las que destacan las siguientes:

La permanencia del adhesivo no depende sólo de sus propiedades sino también del método de preparación de la superficie a unir y del tiempo de curación, lo cual puede complicar el proceso de unión. Además, una unión adhesiva debe de ser cuidadosamente diseñada y empleada bajo condiciones tales que no excedan las limitaciones de operación del adhesivo, tales como la magnitud de esfuerzos (estáticos y dinámicos) y factores ambientales como temperatura, humedad, salinidad y la presencia de vapores o líquidos, ya que es posible que el enlace se degrade por calor, frío, por agentes químicos o biológicos, radiación y otras condiciones. Por otra parte, generalmente las uniones adhesivas son difíciles de inspeccionar y no permiten dismantelar las estructuras unidas para repararlas.

III.6 Clasificación de los adhesivos.

La clasificación de los adhesivos se puede hacer de acuerdo a varios criterios, entre los cuales destacan los siguientes: la forma en que se aplican, su fijación y su composición química^{1,3}.

Los adhesivos, como se ha mencionado con anterioridad, se deben aplicar en forma líquida para mojar completamente la superficie a unir y evitar la presencia de burbujas cuando la superficie es rugosa, lo anterior implica que el adhesivo en el momento de ser aplicado presente una baja viscosidad. Esta forma líquida del adhesivo se puede obtener de tres maneras diferentes: calentándolo, disolviendo el material en un solvente o iniciar con monómeros u oligómeros líquidos que reaccionen (polimericen) una vez que han sido aplicados. De esta manera existen tres formas de fijar los adhesivos, es decir, que se endurezcan alcanzando su máxima fuerza cohesiva: por calentamiento, por eliminación del disolvente o por reacción química o polimerización *in-situ* respectivamente.

De acuerdo a este punto de vista los adhesivos se pueden clasificar en :

Adhesivos termoplásticos: son polímeros termoplásticos que se calientan para tener un fluido, y posteriormente se enfrían para que recuperen su estado sólido. A la mayoría de estos termoplásticos se les incorporan aditivos de bajo peso molecular, con el fin de incrementar la fluidez a la temperatura de aplicación y minimizar costos. La unión adhesiva generalmente se realiza inmediatamente después de haber aplicado adhesivo termoplástico, por lo cual este proceso presenta mejores tiempos de producción ya que la fijación del adhesivo por enfriamiento es más rápida que por evaporación del solvente o por fijación química. Estos sistemas son 100% sólidos por lo que el encogimiento durante su fijación es mucho menor que en el caso de los sistemas a base de solvente; ejemplo de estos materiales son los adhesivos termofusibles.

Adhesivos en solución: son aquellos que como su nombre lo dice se aplican en solución acuosa u orgánica y presentan la característica de tener un contenido de sólidos del 25 al 50%; un ejemplo de este tipo de adhesivos son los elaborados a base de acetatos de vinilo. El adhesivo en solución generalmente se aplica en una de las superficies a unir y el solvente se remueve por evaporación antes de que la segunda superficie se una a la primera. Si los sustratos son porosos, el solvente se difundirá a través de ellos; de no ser así, se requiere de una exposición al aire suficientemente larga, para que el solvente se evapore y el adhesivo adquiera pegajosidad. Los adhesivos a base de solventes orgánicos presentan la desventaja del costo del solvente, ya que éste no se recupera, además de su toxicidad, flamabilidad y principalmente por la contaminación que producen en la atmósfera.

Polimerización *in-situ* o fijación química. En este grupo se encuentran monómeros u oligómeros que forman una estructura entrecruzada durante la fijación; este tipo de proceso implica el uso de agentes de curación o catalizadores. Los primeros son aquellos que se agotan durante el proceso de fijación y toman parte de la estructura final; mientras que los catalizadores tienen la función de aumentar la reactividad de los componentes sin formar parte de la estructura final.

Por otro lado, de acuerdo a su origen, los adhesivos se pueden clasificar en:

1.- Naturales: los cuales son a base de proteínas vegetales y animales, asfaltos, hules naturales, almidones.

2.- Semisintéticos: a base de nitrato de celulosa, derivados de poliamidas y poliuretanos.

3.- Sintéticos, que a su vez pueden clasificarse en:

a) A base de polímeros de adición tipo vinilo y una resina, como es el caso de acetato de vinilo, acrílico, poliésteres insaturados, butadieno-acrilonitrilo, butadieno-estireno, neopreno y poliisobutileno.

b) A base de polímeros formados por condensación u otro tipo de mecanismo, como es el caso de los epóxicos, poliuretanos y productos de reacción de formaldehído con fenol, resorcinol, urea y melamina.

III.7 Adhesivos termofusibles

Los adhesivos termofusibles, como se mencionó previamente, son materiales termoplásticos, es decir, sólidos a temperatura ambiente, que se aplican fundidos y son capaces de recuperar su forma y fuerza cuando se enfrían. Son prácticamente no volátiles, no contienen agua o solventes, generalmente funden en el intervalo de 65-180°C y su temperatura de aplicación puede ser de 140 a 288°C. Estos adhesivos se aplican en "fundido", ya que en este estado presentan una viscosidad baja que les permite fluir y mojar la superficie del sustrajo, seguida de la fijación durante el enfriamiento. Su viscosidad y consecuentemente su composición se ajustan de acuerdo con los equipos de aplicación, ya que si la viscosidad del adhesivo es muy alta se requieren equipos de aplicación mas costosos.

III.7.1 Composición

Un adhesivo termofusible se compone básicamente de un polímero termoplástico y varios aditivos; una composición típica de este tipo de adhesivos se muestra en la tabla siguiente, en donde destacan los pegajosantes y estabilizadores o antioxidantes^{1,2,3,6}.

Tabla III.1 Componentes típicos de un adhesivo termofusible y su función

Componente	Función
Polímero	Proporciona fuerza, propiedades mecánica y adhesión, empleando termoplásticos principalmente.
Pegajosantes	Promueven la adhesión y la capacidad de mojar, contribuyen a la pegajosidad y proporcionan flexibilidad, generalmente se emplean resinas llamadas rosin (mezcla de ácidos orgánicos), rosines modificados, terpenos, terpenos modificados, hidrocarburos e hidrocarburos clorados.
Plastificantes	Promover la flexibilidad y el mojado; generalmente se emplean ftalatos, glicoles, polibutenos y aceites minerales.
Ceras	Evitan la formación de bloques en el adhesivo, aumentan su capacidad de mojado y controlan la velocidad de secado; generalmente se emplean parafinas, ceras sintéticas o vegetales.
Extendedores o cargas	Disminuyen el costo, controlan el flujo en fundido o el color del sólido. Los más empleados son talcos y arenas.
Estabilizantes	Evitan la oxidación y mantienen la viscosidad, el color y el olor del adhesivo; los fenoles estéricamente impedidos son los más comunes.

El polímero termoplástico es considerado el ingrediente principal, ya que además de las funciones antes mencionadas, determina la viscosidad y características del adhesivo. Así, un polímero con bajo peso molecular, produce adhesivos de una viscosidad baja, propiedades mecánicas relativamente pobres y una fuerza interna baja; mientras que un polímero de peso molecular alto, produce adhesivos con buenas propiedades mecánicas, alta viscosidad y fuerza². Por otro lado, son recomendables polímeros con resistencia al calor y que tengan una alta flexibilidad a bajas temperaturas, sin embargo estas propiedades disminuyen en forma directamente proporcional al incremento del peso molecular del polímero y su concentración.

Por otra parte, los aditivos tienen la función en común de servir de diluyente al polímero, facilitando la aplicación del adhesivo al disminuir su viscosidad y hacerlo más flexible. Estos diluyentes permanecen en el sistema

después de la aplicación del adhesivo, no se evaporan o absorben, por lo que su presencia se refleja en el enlace o unión².

Los adhesivos más empleados en la construcción y para el empaque están formados a base de poliamidas y resinas de poliéster, poli(etilen-acetato de vinilo) (EVA por sus siglas en inglés), polietilenos de bajo peso molecular y polipropileno amorfo y ciertos éteres de vinilo. Sin embargo, a partir de 1965⁶, la comercialización de los copolímeros estirénicos en tribloques y la introducción de copolímeros multibloque estireno-butadieno en los ochenta han causado un incremento de la aplicación de adhesivos termofusibles a base de dichos polímeros, a tal grado que en la actualidad no se emplean únicamente en productos de ensamblaje, sino también en pañales y otros productos sanitarios^{1,4,3}. El desarrollo de formulaciones de adhesivos, empleando dichos polímeros, ha sido un éxito en la industria de los adhesivos termofusibles sensibles a la presión debido a que las velocidades de producción son rápidas y a que presentan ventajas tanto económicas como ambientales por el hecho de no tener que remover y recuperar solvente, con un costo de materias primas relativamente bajo. Sin embargo, presentan algunas limitantes tales como riesgos de degradación termomecánica y los límites de calentamiento dependen del adhesivo en particular. Lo anterior implica temperatura de servicio bajas; debido a que presentan flujo a bajo esfuerzo ("creep") al someterse a una carga, quedando limitados a aplicaciones en donde las cargas a soportar son pequeñas.

III.7.2 Clasificación

Los adhesivos termofusibles se pueden clasificar, de acuerdo a la naturaleza del polímero empleado³, como adhesivos de:

Polietileno

Estos materiales se introdujeron a principios de los ochenta. El proceso de fabricación involucra la introducción de un gas, generalmente N₂ o CO₂ en el adhesivo, para incrementar su volumen; de esta manera el volumen del adhesivo se puede incrementar desde un 20 hasta un 70%. Las características de la "espuma" dependerán del tipo de adhesivo empleado. Estos adhesivos pueden aplicarse en los mismos sustratos donde se aplican los adhesivos termofusibles estándares, aunque generalmente presentan un enlace mayor en metales, plásticos y productos de papel; lo anterior se debe a que al aplicarlos en esta forma aumenta su capacidad de expandirse, reduciéndose el tiempo requerido para su fijación e incrementando la penetración. Generalmente se emplea el polietileno en la producción de este tipo de adhesivos y su principal aplicación es como selladores.

Etileno-acetato de vinilo y resinas de poliolefinas

Estos son los materiales más económicos que se emplean en los adhesivos termofusibles; se aplican para unir papel y madera. Los adhesivos a base de EVA y polietilenos representan el mayor volumen de los adhesivos termofusibles empleados, principalmente para empaquetamiento y en el ensamblado de estructuras de madera.

Poliamidas (nylon) y resinas de poliéster

Estos adhesivos son llamados termofusibles de “alto desempeño”, ya que se emplean para ensamblar productos hechos de madera, espumas, vidrio, cuero y algunos metales. Normalmente tienen un intervalo de temperatura de servicio de -40°C a 82°C , sin embargo existen formulaciones que se pueden usar hasta los 93°C . Los adhesivos a base de nylon deben de almacenarse en lugares secos, de lo contrario atraparán humedad que provocará el espumado del adhesivo cuando éste se calienta, lo cual producirá orificios en la capa del adhesivo aplicado reduciendo la fuerza de la unión.

Poliéster

Estos adhesivos son más fuertes y rígidos que los anteriores. Los poliésteres tienen puntos de fusión bien definidos, debido a su alta cristalinidad, lo que le permite al adhesivo termofusible unir rápidamente, generalmente presentan fuerzas de tensión y elongación grandes. Cuando se emplean poliésteres, la humedad penetra en la estructura de la resina, disminuyendo el peso molecular y la viscosidad.

Elastómeros termoplásticos

Los adhesivos a base de elastómeros termoplásticos tales como SBR, SB y BI son empleados básicamente en la aplicación de adhesivos sensibles a la presión, reemplazando a otros adhesivos tales como los cementos de contacto, y evitando los problemas de contaminación por la eliminación del solvente. Estos productos se emplean para la aplicación de cintas y etiquetas, las cuales requieren una fuerza relativamente menor.

Los adhesivos termofusibles a base de elastómeros termoplásticos no son tan fuertes como los elaborados a base de poliésteres, pero son más fuertes que los hules termofijos convencionales. Presentan una buena flexibilidad y resistencia a vibraciones.

III. 8 Adhesivos sensibles a la presión tipo “hot melt”

Los adhesivos sensibles a la presión (PSA, por sus siglas en inglés: pressure sensitive adhesives) son materiales viscoelásticos que se caracterizan por tener una gran pegajosidad permanente a temperatura ambiente y, sólo aplicando la presión que se puede ejercer con un dedo o la mano son capaces de adherirse firmemente a una gran variedad de superficies^{1,2,3,4,5,7}. Y se denominan termofusibles debido a que los dominios de la fase termoplástica del polímero base se debilitan por calentamiento, como posteriormente se explicará.

Los substratos recubiertos con adhesivo termofusibles sensibles a la presión en su estado sólido presentan una pegajosidad permanente a temperatura ambiente y no requieren de activación con agua, solventes o calor para adherirse a una superficie, y a pesar de presentar una gran pegajosidad ellos pueden manejarse con los dedos sin dejar residuos, también se caracterizan por su rápida adhesión a las superficies a unir^{3,5,7,8}.

Los primeros ASP (adhesivos sensibles a la presión) comerciales fueron mezclas de hules naturales y resinas de madera y sus primeras aplicaciones comerciales fueron en cintas quirúrgicas y cintas aislantes para electricidad o plomería y aplicaciones similares, en las cuales los respaldos eran típicamente de tela; y no siempre se desprendía limpiamente; es decir, sin dejar residuos sobre la superficie unida. Posteriormente se fabricaron cintas para uso doméstico y cintas adhesivas tipo “masking” de alta resistencia a la temperatura para su aplicación en pintado de coches³. Con mezclas de hule natural y rosinas se cubrió la necesidad de cintas “masking” para la protección durante el proceso de pintar, dando origen a la industria de los ASP. Al mismo tiempo que se utilizaban otros elastómeros y las rosinas de madera se modificaban químicamente para dar una mayor variedad de pegajosantes.

Originalmente, los adhesivos sensibles a la presión eran en solución, como ya se explicó. En los años 70, debido al incremento en el costo de los solventes y a las restricciones y regulación de emisiones, la industria cambió a adhesivos base agua (emulsiones) a adhesivos termofusibles sensibles a la presión.

Los adhesivos sensibles a la presión para cintas y etiquetas pueden tener una amplia variedad en el material de respaldo, el cual puede ser de papel crepé, hoja o papel aluminio, celofán, acetato de celulosa, película de poliéster, polietileno, poli(cloruro de vinilo) plastificado y otros materiales flexibles³.

Los adhesivos sensibles a la presión pueden incluir, de acuerdo a un orden descendente en volumen y ascendente en precio los siguientes tipos de hules: naturales, butadieno-estireno (SBR), butadieno-acrilonitrilo, elastómeros termoplásticos, poliacrilatos, polivinilalquileteres y silicones.

III.8.1 Composición

Un adhesivo termofusibles sensible a la presión con aplicación en cintas y etiquetas se compone prácticamente de:

- Polímero
- Resina
- Plastificante
- Antioxidante

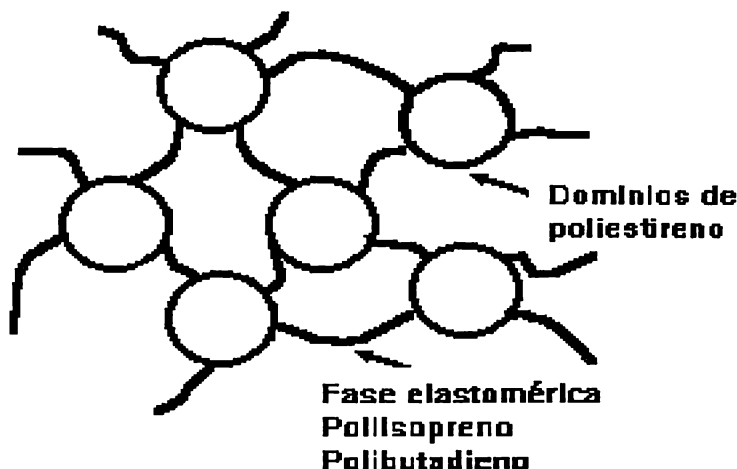
Polímeros

Los polímeros más empleados en la formulación de adhesivos termofusibles sensibles a la presión, son terpolímeros elastoméricos del tipo A-B-A, en donde A es un bloque termoplástico de poliestireno, el cual se encuentra en los extremos del polímero, y B es el bloque elastomérico, dicho bloque puede ser de un hule insaturado en el caso de poliisopreno (SIS) y polibutadieno (SBS) o bien saturado como es el caso de poli(etilen-butileno) (SEBS). Estos copolímeros de grupos estirénicos se conocen en el mercado como hules Kraton de la Shell Chemical Company (serie D y G con fase elastomérica de poliisopreno o polibutadieno, comercializados en 1965 y 1972, respectivamente) y Stereon 40A de la Firestone (multibloque estireno-butadieno). Estos hules S-B-S y S-I-S se preparan mediante polimerizaciones aniónicas en solución empleando un catalizador de alquil litio, tal como n-butil litio, mediante una polimerización secuencial de los tres bloques o bien por una polimerización secuencial de dos bloques seguida de un acoplamiento. Por lo que respecta a los polímeros S-EB-S, éstos se forman a partir de la hidrogenación catalítica del bloque de polibutadieno de copolímeros S-B-S^{3,4,6,8,11,13}.

La principal característica de estos hules termoplásticos es que tienen un bloque elastomérico intermedio, con una T_g menor a la temperatura ambiente y un bloque plástico en cada uno de los extremos, con una T_g mayor a la temperatura ambiente; ambos bloques son termodinámicamente incompatibles. Debido a dicha incompatibilidad los bloques tienden a separarse y a formar dominios rígidos de poliestireno en una matriz continua elastomérica, Fig.III.3. Así, en este sistema de dos fases los dominios de poliestireno, a temperatura ambiente, actúan como un entrecruzamiento físico entre los extremos de los bloques y las cadenas elastoméricas formando una red tridimensional, proporcionando cohesión al sistema. A temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del poliestireno ($T_g=100^{\circ}\text{C}$) dichos dominios empiezan a ablandarse y pierden fuerza, por lo que el sistema empieza a fundirse y puede ser considerado como un líquido viscoelástico; cuando el material se enfría por debajo de dicha T_g , los dominios de poliestireno solidifican, formando nuevamente la estructura tridimensional necesaria para que el sistema tenga rigidez. Lo anterior es la razón por la cual los elastómeros termoplásticos son la

base en la formulación de los adhesivos sensibles a la presión, los cuales son procesados como un sistema termofusible ("hot melt")^{6,7,9,12,13}.

Fig III.3 Esquema del entrecruzamiento físico en un polímero termoplástico



En un sistema de adhesivos sensibles a la presión, el bloque intermedio elastomérico, en combinación con una resina compatible, puede producir pegajosidad; mientras que los bloques de estireno proporcionan resistencia al desgarres; pero nunca contribuyen a la pegajosidad. En la formulación de los adhesivos, los copolímeros o terpolímeros estirénicos pueden tener diferentes variantes moleculares tales como el peso molecular, contenido de poliestireno, número y tipo de bloques en la cadena (dos, tres o multibloques); así como su configuración, la cual puede ser lineal ramificada o radial, y el tipo de bloque intermedio. Un polímero SBS con el mismo contenido de estireno que un SIS es más rígido, por lo que su adhesivo correspondiente presentará una fuerza interna mayor y una menor pegajosidad que el adhesivo a base de un SIS, esta es la razón por la cual los SBS se emplean principalmente en adhesivos no sensibles a la presión, tales como los usados en la construcción y ensamblaje. Por otra parte los copolímeros con isopreno al tener módulos más bajos que los de los SBS o SEBS⁶, por ser más blandos, son empleados ampliamente en la formulación de adhesivos sensibles a la presión debido a que promueven la pegajosidad.

El nivel de dibloques (fracción de copolímeros en bloque que presentan solo un extremo de estireno) es importante cuando se requiere que un adhesivo combine tanto fuerza de delaminado ("peel") como la resistencia al desgarre. Los dibloques no forman el mismo tipo de entrecruzamiento que se presenta en los tribloques, debido a que sólo uno de los extremos del dibloque forma parte de los dominios del estireno, lo cual le permite transferir esfuerzos de manera mas eficiente a la red, y conformarse de manera más sencilla a una superficie que un tribloque. De esta manera, los dibloques promueven un aumento en el mojado y la adhesión³.

Existe una gran diferencia en las características de degradación de los SIS, SBS y SBR. Los dos primeros, SIS y SBS, así como los SBR y hules naturales, por tener un bloque intermedio insaturado, son susceptibles de sufrir un ataque por oxígeno, ozono y luz ultravioleta. Debido a esto, tienen una aplicación satisfactoria en adhesivos que se encuentren protegidos del medio ambiente tales como adhesivos sensibles a la presión en cintas y etiquetas, adhesivos de contacto, adhesivos para la construcción; una vez que se les ha agregado un antioxidante adecuado y en algunos casos pigmentos, que protejan al polímero, se pueden usar los adhesivos en aplicaciones que requieren una exposición a los rayos ultravioleta^{7,6}.

Existe una importante diferencia en el mecanismo de degradación entre los SIS y un SBS. Los polímeros SBS se degradan por un entrecruzamiento en el bloque butadieno, así que un recubrimiento basado en este tipo de polímero tiende a ser frágil y romperse cuando se degrada. Cuando un adhesivo termofusible a base de SBS se mantiene a altas temperaturas durante periodos largos en un mezclador o un tanque de almacenamiento se degrada formando geles. Para los polímeros SIS la degradación se manifiesta por una ruptura en las cadenas del poliisopreno, por lo que cuando un recubrimiento a base de SIS se degrada se vuelve blando, pegajoso y pierde cohesión; así, cuando un adhesivo termofusible se degrada a altas temperaturas experimenta una disminución en su viscosidad, pero no forma geles⁶.

Los polímeros tipo SEBS, por tener un bloque intermedio saturado, exhiben una gran resistencia a la degradación por oxígeno, luz ultravioleta u ozono; debido a esto, son ideales para formulaciones de adhesivo termofusibles de selladores o recubrimientos que requieren de un periodo largo de vida útil y que están expuestos al medio ambiente^{1,3}.

Pegajosantes

Los adhesivos termofusibles sensibles a la presión no contienen solventes o agua que les pudiera ayudar a fluir y efectuar un buen enlace entre el adhesivo y el adherente, por lo que la masa del adhesivo debe mojar el sustrato y deformarse en la interfase para tener un contacto íntimo con el adherente. Para que se lleve a cabo lo anterior se requiere que el adhesivo tenga un módulo elástico relativamente bajo, así como tiempos cortos de relajación, lo cual indica que son capaces de liberar rápidamente esfuerzos internos³¹. En base a lo anterior se establece que una buena resina pegajosa será aquella que modifique las propiedades viscoelásticas del elastómero en este sentido^{7c}.

Los pegajosantes básicamente son resinas. Las resinas son materiales termoplásticos con puntos de ablandamiento en un intervalo muy amplio, ya que a temperatura ambiente pueden ser desde líquidos hasta sólidos rígidos y

quebradizos, que funden arriba de los 190°C ; sin embargo, las resinas más empleadas en formulaciones de adhesivos son aquellas que tienen un punto de ablandamiento entre 60 y 115°C ¹. Son solubles en los típicos solventes orgánicos y sus pesos moleculares van de 200 a 1500 , con estructuras largas y rígidas. Generalmente constituyen del 35 al 50% en peso del adhesivo.

Las resinas pegajosantes se pueden dividir en dos grupos principales de acuerdo a su naturaleza química:

- 1.- Ácidos orgánicos llamados rosin, rosin modificado y derivados de rosin.
- 2.- Resinas de hidrocarburos.

El primer tipo son una mezcla de ácidos orgánicos, los cuales pueden contener un isopropileno o un grupo metilo y vinilo; en su minoría contienen rosin ésteres y anhídridos, materia insaponificable y ácidos grasos. El rosin no modificado generalmente se aplica en adhesivos para la construcción, de relativamente baja calidad, debido a que sufren oxidación y algunas otras reacciones, así como cristalización^{3,6}. Para prevenir este deterioro, la mayoría de los rosin empleados en la producción de adhesivos se modifican mediante una serie de reacciones que disminuyen las insaturaciones con el fin de evitar su oxidación y aumentar su estabilidad térmica. Las principales reacciones en la producción de estos materiales son la disproporcionación, la polimerización, la hidrogenación y la esterificación.⁴ Un ejemplo de ésteres rosínicos que han sido estabilizados contra el ataque de oxígeno por hidrogenación o polimerización son el Foral 85 (rosin hidrogenado de glicerín éster) y Permalyn H o Foral 105 (rosin hidrogenado de pentaeritritol éster).

Las resinas de hidrocarburos se caracterizan por tener bajo peso molecular; químicamente se pueden clasificar en aromáticas, alifáticas, y monómero-diénicas (oleofinas cíclicas); de acuerdo al número de átomos de carbono por molécula de monómero, estas resinas se especifican como C-9, C-5 y $(\text{C}5)_2$, respectivamente, debido al número de átomos de carbono por molécula de monómero.

En general las resinas disminuyen la viscosidad en fundido, facilitando el procesamiento de la mezcla y disminuyendo los costos de producción. El efecto de la resina (en general de todos los componentes de la mezcla) en las propiedades del adhesivo se determina por su interacción con la estructura de dos fases del polímero y su grado de compatibilidad con la fase a modificar^{7,10}, como se muestra en la tabla III.2¹³.

Tabla III.2 Efecto de la resina en las propiedades de la mezcla de acuerdo a su compatibilidad con las fases

	Dominios de poliestireno	Fase elastomérica
Tipo de resina compatible	Tipo C ₉ de carácter aromático	Tipo C ₅ de carácter alifático Rosin éster Politerpenos
Propiedades afectadas	Cohesión Resistencia al "creep" Resistencia al calor	Módulos Elongación Pegajosidad
Adhesivos en las que se emplean	Adhesivos de contacto	Adhesivos sensibles a la presión

Cuando la resina que se usa en una cierta formulación es compatible con los dominios del poliestireno (como por ejemplo resinas de tipo C₉ de carácter aromático), su presencia produce un incremento en la fracción volumen de dichos dominios, comparado con la fracción volumen de la fase elastomérica, lo cual provoca un incremento en los módulos, produciendo materiales poco pegajosos y rígidos.^{6,7} Además, se modifica la temperatura de transición vítrea de dicha fase, pudiendo aumentarla o disminuirla, dependiendo de su propio punto de fusión y de esta manera incrementar o reducir la temperatura de servicio del adhesivo.

Por otra parte, una resina sólida con un carácter alifático (rosin éster o resina de politerpeno, por ejemplo) se combina más fácilmente con la fase elastomérica, incrementando la fracción volumen de dicha fase y simultáneamente disminuyendo la concentración de los extremos del bloque de poliestireno, e inhibiendo la formación de redes continuas de poliestireno; lo que, de acuerdo a Cass y Chu³, se refleja en una disminución del módulo elástico a temperatura ambiente. También modifica la T_g de la fase elastomérica incrementándola en proporción a la T_g específica de la resina^{3,7}.

Además, en el caso de los adhesivos a base de SIS o SBS, la movilidad del bloque intermedio elástico se incrementa con la presencia de una resina compatible con ella, lo cual provoca una movilidad suficiente a temperatura ambiente para que el material presente pegajosidad. Con este tipo de resinas se producen materiales pegajosos, flexibles y suaves.

La adhesión de nitrilos, acrilatos y neoprenos se debe a que su polaridad permite la interacción dipolo-dipolo. Para los adhesivos a base de hules naturales y SBR, que son menos polares que los anteriores, las fuerzas de Van der Waals son de gran importancia para llevar a cabo la adhesión. Debido a que los hules naturales y los SBR son relativamente suaves, pueden establecer muchos puntos de contacto con el substrato, para que tales fuerzas actúen. De esta manera, los pegajosantes pueden aumentar la adhesión de un elastómero no polar al mejorar su habilidad para mojar, incrementando su polaridad y alterando

las propiedades viscoelásticas de la masa adhesiva, reduciendo la recuperación elástica y facilitando la deformación plástica.

Plastificantes

La función de los plastificantes en los adhesivos a base de termoplásticos, es la reducción de la dureza y los módulos, aumentar la pegajosidad sensible a la presión, mejorar la flexibilidad a baja temperatura, reducir la viscosidad en fundido, reducir o incrementar la plasticidad y bajar el costo. Los plastificantes deben ser insolubles con la fase del estireno y miscibles con la fase elastomérica, además de tener una baja viscosidad, densidad y volatilidad, y presentar resistencia a la degradación. Los plastificantes más empleados en la formulación de adhesivos a base de termoplásticos son aceites, los cuales son mezclas de diferentes especies, que se pueden clasificar en aromáticas, nafténicas y parafínicas, concentrándose los aromáticos en la fase de poliestireno.

Los aceites compatibles con la fase de estireno evitan la formación de un entrecruzamiento fuerte entre las moléculas del hule, ya que los dominios del poliestireno formarán una fase separada, pero en lugar de ser rígida a temperatura ambiente será blanda y fluida, por lo que al aplicar un esfuerzo en la red ésta fluirá irreversiblemente⁶.

III.8.2 Aplicaciones

Las aplicaciones de los adhesivos sensibles a la presión se pueden considerar en las siguientes 12 categorías:

Atadura de objetos

Cuando se requiere sujetar objetos con cintas adhesivas para prevenir algún daño, como por ejemplo puertas u objetos poco fijos. Tubos y herramientas son unidas por medio de cintas de adhesivos sensibles a la presión. Cintas reforzadas con hebras han reemplazado a bandas metálicas alrededor de cajas de cartón. Estas cintas se aplican con mayor facilidad debido a su flexibilidad y a que no tienden a maltratar las esquinas de las cajas.

Encubrimiento ("masking")

Las cintas de adhesivos sensibles a la presión se emplean para cubrir superficies que no se desean pintar cuando se pinta con aerosol, por ejemplo. También se emplean para delimitar superficies pintadas de las no pintadas.

Sellado

Las cintas de adhesivos sensibles a la presión se emplean, en forma rápida y eficiente, en muchos trabajos de empaquetado en donde se requiere que las cajas se sellen para que no se abran y se proteja al producto de la humedad y otros elementos.

Protección

Muchos objetos necesitan ser protegidos de daños durante su transportación; objetos de superficie lisa o espejos son cubiertos con cinta adhesivas para evitar que se rayen.

Reforzar

Las cintas de adhesivos sensible a la presión son empleados para reforzar pieles, textiles y productos de papel; tales como mapas, dibujos, fotografías, documentos.

Empalmado

La industria de papel y linóleo utilizan mucho estas cintas para empalmar, mediante las cintas de adhesivo, el final del rollo con el inicio de otro.

Como patrones

En la industria de la decoración se emplean cintas adhesivas sobre las cuales se hacen patrones de letras u otros y que se puedan pegar y despegar de superficies de diferentes tipos: metálica, de vidrio, madera, etc.

Identificación

Generalmente se emplean cintas adhesivas rotuladas o de colores para identificar cables, líneas de tubería, empaques etc.

Empaquetamiento

En muchas industrias se emplean cintas adhesivas para sellar bolsas de sus productos y evitar la contaminación. Generalmente en los Estados Unidos los alimentos se empaacan con cintas.

Aislado

En la industria eléctrica se emplean cintas adhesivas aislantes durante la fabricación de motores y transformadores. Además de un aislamiento eléctrico, las cintas pueden proporcionar aislamiento térmico y acústico, y reducir las

vibraciones, debido a ello las cintas son empleadas en la construcción de aeronaves.

Montado

Cintas de “dobles cara”, es decir, aquellas en las que ambas superficies tienen adhesivo, se emplean para unir un objeto a otra superficie. Por medio de este tipo de cintas se montan objetos sobre las paredes.

Aplicaciones especiales

Cintas con respaldo conductivo o papel Mylar (película de poliéster) aluminizado se emplean como conductores. También se utilizan cintas coloreadas para reflejar la luz con fines decorativos.

III.8.3 Formulaciones típicas para los adhesivos termofusibles sensibles a la presión con aplicación en cintas y etiquetas

La principal aplicación de los adhesivos sensibles a la presión es en forma de cintas y etiquetas las cuales tienen los siguientes requisitos principales :

- Al despegarse o removerse el adhesivo debe de permanecer del lado del respaldo, es decir debe de presentar una falla adhesiva.
- El adhesivo no debe desgarrarse o transferirse a otro lado.

Generalmente en la elaboración de adhesivos sensibles a la presión con aplicación en cintas y etiquetas, se emplean polímeros estireno-isopreno y, en menor grado, polímeros estireno-butadieno. Formulaciones típicas para la aplicación en cintas contienen 45% de polímero, 52% de pegajosante y 3% de plastificante; mientras que, para las etiquetas se emplean formulaciones con 30% de polímero, 55% de pegajosante y 15% de plastificante. A continuación se cita una formulación característica típica que emplea un polímero multibloque de estireno-butadieno de Firestone^{7,14}.

Componente	% en peso
Stereon 840A	47.0
Rosin éster hidrogenado (s.p. 100°C)	31.5
Aceite nafténico	30.0
Antioxidante	1.5

III.8.4 Propiedades físicas

En general, los adhesivos termofusibles sensibles a la presión se caracterizan en términos de los siguientes tres parámetros: 1) pegajosidad, que es la habilidad del materia para unirse instantáneamente al adherente; 2) adhesión, o la capacidad del adhesivo de mantener unidas dos superficies sin que exista una fuerza externa; y 3) cohesión, o resistencia al corte, que representa la resistencia al flujo del adhesivo. Todas estas características están relacionadas con las propiedades viscoelásticas del adhesivo, las que a su vez quedan determinadas por la composición del adhesivo en cuestión.

Por su importancia en este trabajo, en los párrafos siguientes se describen con mayor detalle aspectos relacionados con dichas características.

Pegajosidad

La pegajosidad de un adhesivo termofusible sensible a la presión (ATSP) es la capacidad que tiene el adhesivo para formar enlaces con la superficie de un sustrato, mediante una ligera presión y un tiempo de contacto breve. Para los ATSP con aplicación en cintas y etiquetas la pegajosidad es conocida como pegajosidad inmediata ("quick stick"), y la prueba se caracteriza porque el adhesivo es aplicado al panel de prueba sin ejercer presión y se remueve inmediatamente.

La pegajosidad que tiene un adhesivo frente a un sustrato dado involucra la interacción molecular en la interfase adhesivo-sustrato; dicha interacción se relaciona con la energía de superficie de ambos materiales, de tal manera que para que un adhesivo se expanda libremente sobre la superficie se requiere que su tensión superficial sea menor a la tensión superficial crítica del sólido.

Por otra parte, para que un adhesivo presente una buena pegajosidad se requiere que éste se deforme fácilmente, en orden de segundos, y que dicha deformación en la etapa de enlace sea en su mayor parte viscosa para relajar los esfuerzos creados cuando el adhesivo se enfrenta a las irregularidades de la superficie del sustrato. De no ser así, los esfuerzos almacenados contribuirían a la ruptura del enlace.

Es claro que la pegajosidad que presenta el adhesivo frente a un sustrato depende de las características superficiales (tensión superficial crítica, irregularidades etc.) del sustrato y de la composición del adhesivo que, como ya se mencionó, está compuesto básicamente de resina, aceite, polímero y antioxidante. Con lo que respecta a los componentes mayoritarios de un ATSP (polímero y resina) se ha comprobado que la pegajosidad es función del peso molecular y la flexibilidad de las cadenas del polímero, de la compatibilidad entre el polímero y la resina, así como de la cantidad relativa de ambos. Se ha determinado que en los adhesivos la máxima pegajosidad se obtiene a cierta cantidad de resina, por encima o por debajo de la cual la pegajosidad es menor, y cabe mencionar que esta cantidad está en función del tipo de polímero y resina^{3,6,7}.

Las pruebas mecánicas para determinar la pegajosidad de un adhesivo se pueden clasificar en tres grupos:

a) Pruebas con esferas ("rolling ball tack")

Estas pruebas consisten en hacer rodar una esfera de acero inoxidable de 1.1 cm de diámetro desde una altura determinada sobre un plano inclinado, para hacerla rodar sobre la cinta con adhesivo. La distancia recorrida sobre el adhesivo es una medida de su pegajosidad, la relación entre la distancia y la pegajosidad es inversa, es decir a mayor distancia recorrida la pegajosidad es menor. Esta prueba puede tener variantes tales como el tamaño, composición, textura superficial, densidad y peso de la esfera. Esta prueba fue desarrollada para adhesivos sensibles a la presión a base de hule natural y resinas pegajosas ya que muchos adhesivos a base de acrilatos y otros monómeros no detienen la bola a la distancia máxima establecida.

b) Pruebas de delaminado ("peel") para pegajosidad

Las pruebas de delaminado para determinar la pegajosidad son una extensión de las pruebas estándar de delaminado, y la diferencia entre ellas radica en que éstas se hacen antes de que el enlace se forme completamente, con tiempos de contacto más pequeños y presiones de contacto más ligeras.

En las pruebas para determinar la pegajosidad inmediata del "Pressure-Sensitive Tape Council", la cinta se pone en contacto con la superficie de prueba sin otra presión mas que la de su propio peso, con un ángulo de 90° y a una velocidad de 30.48 cm/min (12 pulg./min). La fuerza de delaminado requerida para romper este enlace se toma como un valor de la pegajosidad. El 1950 se siguió este procedimiento utilizando un lazo de la cinta con adhesivo. Este tipo de prueba es útil ya que se realiza en condiciones muy similares a las condiciones de uso final de las cintas; sin embargo, se debe tener presente que los resultados dependen fuertemente del tipo de respaldo que se cubre con el adhesivo.

c) Prueba de pegajosidad con probeta

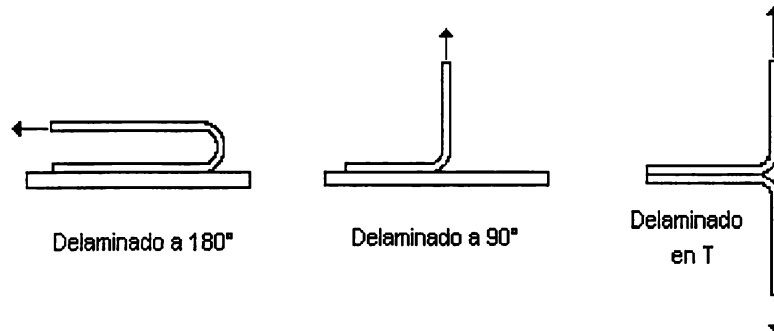
Este tipo de prueba es similar a la que se haría con los dedos, consiste en poner en contacto la punta de una probeta con el adhesivo sometiendo a una pequeña presión y durante un tiempo corto, después separarla a una velocidad controlada, midiéndose la máxima fuerza de separación.

Adhesión de delaminado

La adhesión o fuerza de delaminado denota la fuerza de tensión requerida para separar una cinta adhesiva que se ha unido a una superficie específica, aplicando una presión conocida, con un ángulo y velocidad de separación establecidos. Dicha fuerza es función de las propiedades viscoelásticas del adhesivo, de las características del adherente, velocidad de separación, tipo de respaldo del adhesivo y temperatura, entre otros.

Existen tres geometrías para evaluar la resistencia al delaminado y son las siguientes: delaminado a 180° , delaminado a 90° y finalmente delaminado en T, fig. III.4

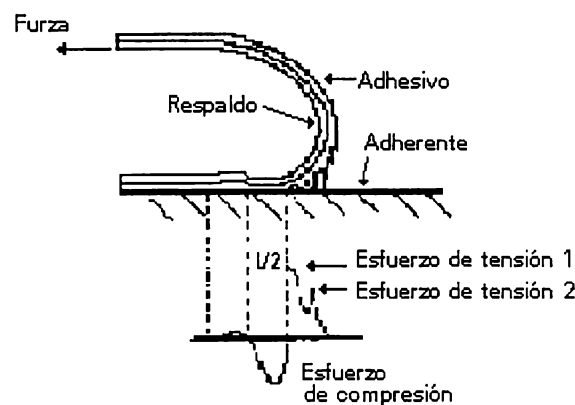
Fig. III.4 Esquema de las pruebas de delaminado⁷



En las pruebas de delaminado a 180° y 90° las cintas adhesivas son aplicadas, mediante una presión conocida, sobre paneles de acero rígidos. La prueba de delaminado a 180° es la más utilizada en la evaluación de adhesivos debido a que, con respecto a la prueba de delaminado a 90° , es menos sensible a la preparación del panel.

Durante la prueba de delaminado a 180° , como se muestra en la siguiente figura, los esfuerzos se localizan prácticamente en el límite de la unión o enlace, y adyacente a este límite se localiza una zona de tensión. Posteriormente se presenta una zona de compresión, de longitud $L/2$, en la que se localizan dos esfuerzos de tensión máximos que se producen debido a la fuerza de palanca del respaldo. Después se observa una zona de bajo esfuerzo tensional y posteriormente el esfuerzo normal cae a cero. Los esfuerzos durante la prueba de delaminado a 90° siguen la misma distribución, con la única diferencia de que en la región de tensión principal se presenta sólo un esfuerzo máximo en lugar de dos.

Fig. III.4 Perfil de esfuerzos durante la prueba de delaminado a 180° ⁷



La prueba de delaminado en T mide la fuerza requerida para separar dos cintas adhesivas; es decir, se mide la fuerza necesaria para romper un enlace adhesivo-adhesivo. Este tipo de prueba no es empleada en la caracterización del adhesivo debido a su naturaleza; sin embargo es de utilidad en la determinación de la permanencia de la masa de adhesivo en el respaldo, o bien para determinar la fuerza requerida en la separación de una cinta de una superficie flexible.

Al observar la dependencia de la fuerza de delaminado con respecto a la temperatura, y la fuerza de delaminado con respecto a la velocidad de prueba se aprecia que son inversas. Tanto la gráfica de fuerza de delaminado vs temperatura (fig. III.5) como la de fuerza de delaminado vs velocidad de separación (fig III.6) presentan una región en la cual la falla cohesiva predomina y ambas presentan una fuerza de delaminado máxima, la cual se presenta en el punto donde la falla cambia a tipo adhesiva. A altas temperaturas o bajas velocidades de separación, el adhesivo se desprende dejando restos del mismo en la superficie de prueba debido a que su respuesta es predominantemente viscosa, mientras que a bajas temperaturas o altas velocidades el adhesivo responde de manera más elástica y falla en forma adhesiva; es decir, sin dejar restos en la superficie de prueba. Un objetivo de las formulaciones comerciales de adhesivos sensibles a la presión es lograr una fuerza de delaminado que a temperatura ambiente se encuentre cerca del punto de inflexión (en donde el tipo de falla cambia de cohesiva a adhesiva), y en la zona de falla adhesiva cuando la cinta es despegada a una velocidad cercana a la empleada en las pruebas estandarizadas (30.48 cm/min). Se ha determinado que la transición de la zona de comportamiento viscoso a un comportamiento elástico ocurre cerca de la temperatura de transición vítrea del material^{7a}, por lo que el punto en la curva de fuerza de delaminado contra temperatura también dependerá de la Tg del adhesivo.

Fig. III.5 Dependencia de la fuerza de delaminado con la temperatura y el cambio en el tipo de falla ⁷

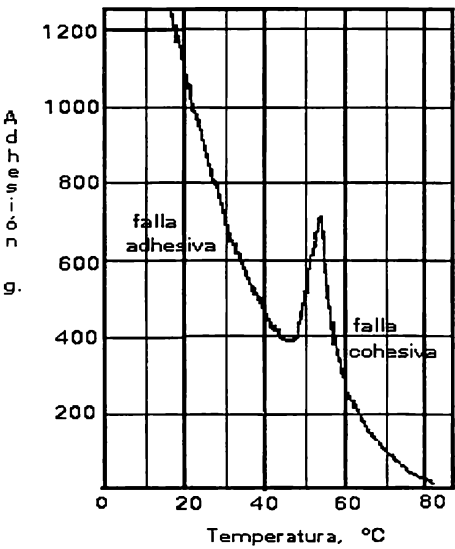
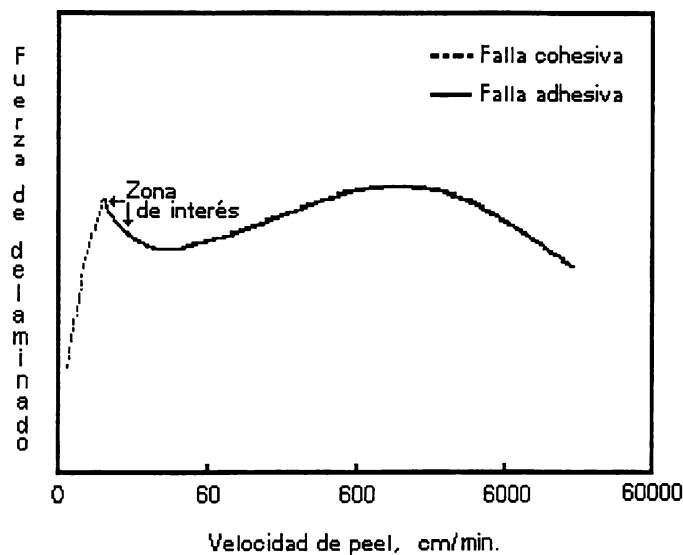


Fig. III.6 Diagrama general de la fuerza de delaminado contra la velocidad de delaminado ⁷



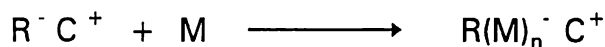
Fuerza cohesiva

Como ya se mencionó, el adhesivo puede fallar durante una prueba o su uso en forma cohesiva (dejando rastros del mismo sobre la superficie), adhesiva (separándose limpiamente de la superficie) o mixta (presenta los dos tipos de falla anteriores); y este tipo de falla depende de la fuerza cohesiva del adhesivo. La fuerza cohesiva se define como la fuerza interna de la masa adhesiva o bien la resistencia al flujo o al deslizamiento cuando se le aplica una carga. En base a lo anterior, un adhesivo que falla cohesivamente presenta poca fuerza cohesiva, mientras que aquel que falla adhesivamente tiene fuerza cohesiva. La fuerza cohesiva también se relaciona con pruebas de permanencia (“holding-power test”), las cuales consisten en medir el tiempo requerido para que una cinta se deslice determinada distancia o caiga de un panel de prueba, cuando se le aplica una carga estática en el plano del respaldo. Para limitar el flujo viscoso del adhesivo e incrementar su fuerza cohesiva es necesario incrementar el peso molecular y promover el entrecruzamiento³.

III.9 Polimerización aniónica

La polimerización aniónica en solución se caracteriza porque las moléculas de monómero sólo pueden reaccionar con los centros activos de propagación (carbanión) y lo hacen de una en una, consumiéndose en forma relativamente lenta^{18,19}. Este tipo de polimerización ofrece un excelente control sobre las variables que afectan las propiedades del polímero¹⁶, como son: microestructura, composición, peso molecular y distribución de peso molecular, y consta básicamente de las siguientes tres etapas:

1) Iniciación: en la etapa de iniciación se emplean compuestos organometálicos, por ejemplo n-Butil litio, como iniciadores. Dicho iniciador puede considerarse integrado por dos partes, una aniónica y otra catiónica; siendo la primera la que se adiciona al monómero, dando lugar a la especie que realiza la etapa de propagación. A continuación se esquematiza esta etapa:



donde: $R^- C^+$ es el carbanión iniciador, generado por la adición del iniciador.

$R(M)_n$ es la cadena enlazada con un catión metálico.

C^+ es el catión.

M es el monómero.

2) Propagación: durante esta etapa se genera una especie polimérica con una unidad adicional debido a que el monómero reacciona con la especie activa, como se esquematiza a continuación.



donde: P_n^- es una unidad polimérica activa de n unidades monoméricas.

C^+ es el catión.

M es el monómero.

P_{n+1} es la unidad polimérica activa de n + 1 unidades monoméricas.

Esta etapa se termina cuando ya no existen unidades monoméricas, obteniéndose un polímero activo o "vivo".

3) Terminación: la terminación de la polimerización no es una reacción espontánea como en el caso de la polimerización por radicales libres; sino que se requiere desactivar la terminación activa o "viva" de la cadena polimérica mediante compuestos donadores de protones H, como por ejemplo agua y amoníaco entre otros, como se esquematiza a continuación:



Lo anterior es la principal ventaja de este tipo de polimerización ya que la cadena polimérica activa se puede hacer reaccionar con diferentes especies, de tal manera que se pueden obtener copolímeros, terpolímeros, homopolímeros y copolímeros funcionalizados, acoplados o de estructura compleja.

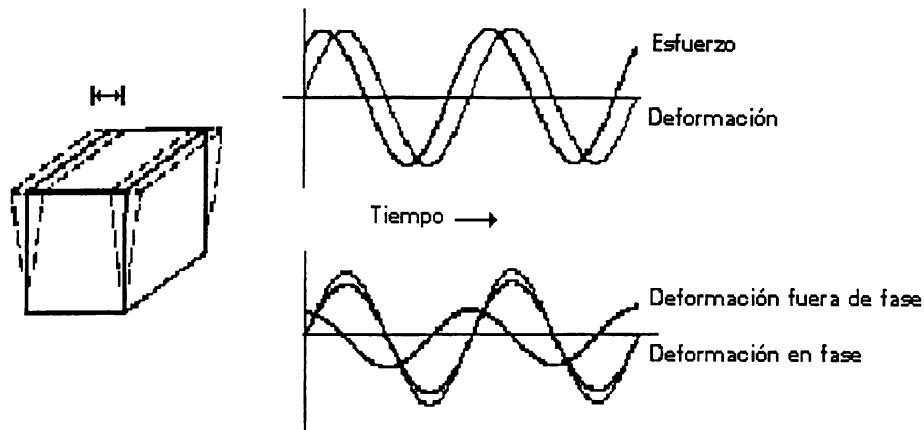
III.10 Fundamentos básicos de Reología

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia, estableciendo relaciones entre esfuerzo y deformación que explican el comportamiento de materiales complejos. Se dice que un sistema es deformado cuando la aplicación de un sistema de fuerzas adecuado cambia la forma o el tamaño del mismo. La deformación puede ser de dos tipo: deformación elástica y deformación viscosa. La deformación elástica es reversible y proporcional al esfuerzo (sigue la ley de Hooke), de tal manera que un material elástico ideal o sólido hookeano es aquel que se deforma reversiblemente en forma proporcional al esfuerzo, e inmediatamente recupera su forma y volumen original cuando el esfuerzo es retirado, debido a que es capaz de transformar la energía mecánica en potencial. La deformación viscosa es irreversible (sigue la ley de Newton), por lo que un material ideal viscoso o líquido newtoniano no es capaz de almacenar la energía cuando se les aplica un esfuerzo y la disipa como calor cuando fluye, por lo tanto no recupera su forma o volumen original cuando el esfuerzo es retirado. La mayoría de los materiales presentan ambos deformaciones, por lo que son llamados materiales viscoelásticos^{20,21,22}.

Comportamiento dinámico

La aplicación de un esfuerzo en forma oscilatoria permite conocer la respuesta elástica y viscosa de un material. Cuando a un material se le aplica un esfuerzo cíclico, se tiene una gráfica de esfuerzo vs tiempo como una onda sinusoidal. La amplitud de la deformación es una respuesta proporcional al esfuerzo; pero siempre está retrasada con respecto a éste por un ángulo δ que va de 0 a 90°, dependiendo del comportamiento del material.

Un sólido hookeano (elástico ideal) tiene una deformación inmediata y se recupera rápidamente cuando el esfuerzo es retirado. Por lo tanto, el esfuerzo y la deformación están en fase $\delta=0$. Para un material viscoelástico, mientras más viscoso y menos elástico sea el comportamiento del material, la diferencia de fase entre la deformación y el esfuerzo será mayor. Un fluido newtoniano da el mayor retraso, por lo que la onda de deformación estará desfasada 90° con respecto a la onda de esfuerzo aplicado, Fig. III.7^{22,23}.

Fig III.7 Prueba dinámica ²³

Para describir el comportamiento de los materiales se requiere un esfuerzo complejo:

$$\tau^* = \tau_0 e^{i\omega t}$$

y una deformación compleja:

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

Descomponiendo el esfuerzo complejo y la deformación compleja en sus partes real e imaginaria se tiene que:

$$\tau^* = \tau' + i\tau''$$

$$\gamma^* = \gamma' + i\gamma''$$

Los módulos de corte también se pueden representar con variables complejas, siendo el módulo dinámico complejo G^* , la relación entre el esfuerzo complejo y la deformación compleja: $G^* = \tau^* / \gamma^*$

Dicho módulo también puede expresarse en su parte real e imaginaria de la siguiente manera:

$$G^* = G' + iG''$$

donde :

$$|G^*|^2 = (G')^2 + (G'')^2$$

y

$$G' = |G^*| \cos \delta$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta$$

El módulo de almacenamiento G' está en fase con el componente real de τ^* y γ^* , y es la medida de la elasticidad. Este se asocia con la energía almacenada en la deformación elástica y es aproximadamente igual al módulo elástico determinado por "creep" en un experimento de relajación de esfuerzos.

Este módulo es elevado cuando el polímero está en estado vítreo y cae cuando la temperatura se incrementa y el polímero pasa por la transición vítrea donde se ablanda. Si el polímero está entrecruzado el módulo de almacenamiento permanecerá constante durante y después de la transición vítrea³⁰.

El módulo de pérdida G'' está fuera de fase con respecto a los componentes de τ^* y γ^* y se asocia con disipación de energía viscosa. La relación entre el módulo de pérdida y de almacenamiento da otro factor conocido como factor de disipación o tangente de pérdida:

$$\tan \delta = G'' / G'$$

De tal manera que la tangente de pérdida indica la relación que existe entre el comportamiento viscoso y el comportamiento elástico del material.

Los materiales viscoelásticos también poseen una viscosidad compleja:

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

y se pueden expresar como:

$$\eta^* = G^* / i\omega$$

$$\text{y} \quad \eta' = G' / \omega$$

$$\eta'' = G'' / \omega$$

Los parámetros de G'' , G' , $\tan \delta$, η' y η'' dependen de la temperatura y la frecuencia a la que se realice la prueba oscilatoria.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el propósito de establecer el efecto de la composición del polímero base en las propiedades de los adhesivos termofusibles sensibles a la presión, se prepararon y caracterizaron adhesivos a base de copolímeros isopreno-butadieno (IB) y terpolímeros isopreno-butadieno-estireno (BIS) de varias composiciones y pesos moleculares, de tal forma que el desarrollo experimental comprendió los siguientes puntos:

- a) Síntesis de polímeros base.
- b) Síntesis de adhesivos.
- c) Caracterización de polímeros base.
- d) Caracterización de adhesivos.

IV.2 Síntesis de los polímeros base

Los polímeros empleados en la formulación de adhesivos se sintetizaron vía polimerización aniónica en solución debido a su excelente control sobre las variables que afectan las propiedades del polímero, como son: microestructura, composición, peso molecular y distribución de peso molecular.⁶ En particular, se cuidaron composición y peso molecular promedio.

IV.2.1 Materias primas

Las materias primas que se emplearon en la síntesis de los polímeros base, así como la función de cada una de ellas se muestra en la siguiente tabla:

Tabla IV.1 Lista de materias primas y su función.

Función	Materia Prima
Nitrógeno de ultra alta pureza	Atmósfera inerte y vehículo para reactivos/productos
Ciclohexano	Disolvente
Butadieno, isopreno y estireno	Monómeros (polimerizables)
n-butil litio	Iniciador
Isopropanol	Desactivante
2,6 diterbutil-p-cresol (BHT)	Antioxidante
Metanol	Coagulante

IV.2.2 Equipo

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio marca Chemco, con capacidad de 1 galón. El reactor tiene una chaqueta y serpentín interno, a través de los cuales fluye el medio de calentamiento y el control de la temperatura interior se lleva a cabo mediante dos baños de temperatura constante. El sistema de agitación es accionado por un motor eléctrico de velocidad variable y puede alcanzar temperatura y presión máximas de trabajo de 150°C y 200 psi respectivamente. El reactor, debido a la naturaleza de la polimerización aniónica debe ser hermético y con atmósfera inerte, libre de humedad y O₂. Se cuenta con un indicador y registrador de la presión del reactor.

IV.2.3 Procedimiento de polimerización

Antes de cargar el disolvente y los monómeros al reactor, el cual tiene una atmósfera inerte de nitrógeno, se pasan a través de una malla molecular # 3 y alúmina activada para eliminarles sustancias capaces de inhibir la reacción de polimerización. Una vez que se han cargado el disolvente y los monómeros, se eliminan los venenos mediante la adición de una cantidad de n-butil litio, determinada mediante una titulación química de venenos. La polimerización se inicia agregando el n-butil litio activo y se deja reaccionar hasta que la temperatura y la presión sean constantes. Una vez terminada la reacción el polímero se desactiva con isopropanol y se le agrega el antioxidante. Posteriormente el polímero se coagula y enjuaga con metanol y se seca a una temperatura de 60°C.

El peso molecular del copolímero deseado se obtiene con cierta precisión de acuerdo a la relación entre los gramos de monómero y los moles del iniciador, los cuales son conocidos:

$$P.M. = \text{g. de monómero} / \text{moles de iniciador.}$$

La relación solvente/monómero se determinó en base peso.

IV.2.4 Condiciones

Las síntesis de los copolímeros y terpolímeros con los pesos moleculares requeridos, en función de la relación monómero solvente, se realizaron a 70°C. Esta temperatura no se mantuvo constante durante la polimerización debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. El tiempo de reacción fue de 20 a 30 minutos, dependiendo de la cantidad de monómeros empleados, y el final de la reacción se consideró cuando la presión del reactor era constante^{16,24}.

IV.3 PREPARACIÓN DE LOS ADHESIVOS

En el siguiente apartado se especifica la formulación base empleada en la preparación de los adhesivos, así como las características de las materias primas empleadas. También se mencionan los experimentos preliminares que se realizaron para determinar el equipo de mezclado utilizado.

IV.3.1 Formulación del adhesivo

Los adhesivos investigados fueron preparados en base a una formulación típica²⁵, recomendada para la evaluación de elastómeros tipo SB y SI. Debido a que el objetivo principal del estudio fue investigar el efecto de la composición del elastómero sobre las propiedades de los adhesivos resultantes, se prepararon dos series de adhesivos, uno a base de IB y otra a base de IBS, variando en cada serie únicamente el tipo y cantidad de elastómero, y dejando constantes la cantidad y el tipo de resina, plastificante y antioxidante. En la tabla IV.2 se presenta de manera genérica la formulación utilizada.

Tabla IV.2 Formulación base de los adhesivos

Componente	% en peso
Polímero	29.14
Resina	51.03
Aceite	18.97
Antioxidante	0.86

IV.3.2 Materias Primas.

Las materias primas que se emplearon para la obtención de los adhesivos ASPHM antes mencionados, así como la función de cada uno de ellos, se presenta en la tabla IV.3, y en los párrafos siguientes se mencionan aspectos relevantes de cada uno de ellos.

Tabla IV.3 Componentes de los adhesivos y su función

Componente	Función
Copolímeros de isopreno y butadieno (IB). Terpolímeros de Isopreno, butadieno y estireno (IBS).	Polímero base
Permalyn 3300	pegajosante
Shellflex 371	Plastificante
Irganox 1010	Antioxidante

Polímeros:

En la siguiente tabla se presentan las características principales de los polímeros empleados en este trabajo y que, como se mencionó con anterioridad, fueron obtenidos mediante una polimerización aniónica.

Tabla IV.4 Polímeros base empleados en la formulación de los adhesivos

Polímero (Clave)	Composición			Peso molecular esperado
	% I	% B	% S	
M0018	100	0	0	120 000
M0020	20	80	0	120 000
M0019	10	90	0	120 000
M0021	5	95	0	120 000
M0022	0	100	0	120 000
M0027	10	90	0	170 000
M0026	5	95	0	170 000
M0028	0	100	0	170 000
M0025B	20	55	25	120 000
M0024B	10	65	25	120 000
M0023	5	70	25	120 000

Cabe mencionar que la microestructura de la parte butadiénica de dichos polímeros fue baja en vinilos, es decir: 10% vinilos, 40% cis y 50% trans aproximadamente¹⁶.

Resina:

Se utilizó la resina Permalyne 330, que es un pentaeritritol (PE) éster de rosin, fabricada por Química Hércules S.A. de C.V. Este tipo de resina se emplea principalmente en la elaboración de adhesivos de copolímeros en bloque no entrecruzados, adhesivos para empaquetamiento a base de EVA, pero sobretodo en adhesivos termofusibles sensibles a la presión a base de copolímeros estireno-butadieno tipo SB o SBS y hules naturales, ya que permite la obtención de adhesivos de alta calidad a un costo económico debido a su alta resistencia térmica y su ligera coloración. En proporciones adecuadas es compatible con hules naturales y sintéticos, hules clorados y copolímeros con alto contenido de acetato de vinilo.

Tabla IV.5 Principales propiedades de la resina

Punto de ablandamiento, °C	103
Color, Gardner máximo	6
Número ácido	15

Aceite:

Se utilizó el aceite Shellflex 371 de la Compañía Shell Chem. que es uno de los aceites plastificantes más empleados en la elaboración de ASPHM, por su alta compatibilidad con la fase elastomérica y su bajo costo; sus principales propiedades se muestran en la tabla IV.6.

Tabla IV.6 Propiedades del aceite empleado

Parámetro de solubilidad	7.60
Peso molecular promedio	410
Gravedad específica, 15.6°C	0.90
Pérdida de volatilidad , 22 hrs. a 107°C, % W	0.90
Aceite absorbido por un S-B-S, PHR	112

Antioxidante:

Con el propósito de prevenir la degradación térmica de los componentes de los adhesivos, principalmente del polímero, durante la preparación y uso de los mismos se adicionó Irganox 1010 de Ciba-Geigy Co a la mezcla, el cual también tiene la función de inhibir los rayos ultravioleta. Su nombre científico es Tetrakis(metilen (3,5-diterbutil-4-hidroxihidrosinamato))metano, $C_{73}H_{108}O_{12}$, con un punto de fusión de 110°C.

IV.3.3 Experimentos preliminares

A continuación se describen brevemente algunos de los experimentos que se realizaron con el objeto de determinar las condiciones de mezclado más adecuadas. Cabe mencionar que, previamente, hubo que seleccionar el equipo de mezclado más apropiado para nuestro propósito; para ello se realizaron pruebas en los dos equipos que se describen a continuación:

1) Haake Buchler Rheomix 600 que consta de las siguientes características:

- Cámara de mezclado (con dos cavidades) de 45 a 65 g. de capacidad.
- Control de temperatura eléctrico mediante (3) termopares que están en contacto directo con el material. Lo anterior permite mantener una temperatura uniforme en la cámara de mezclado y evita puntos calientes, manteniendo una temperatura constante en cada una de las zonas de la cámara de mezclado: en la placa posterior, el cuerpo de la cámara, y la placa frontal.
- Sistema de calentamiento eléctrico; tiene la capacidad de alcanzar una temperatura de 400°C en 15 minutos, pudiendo estabilizarse en un tiempo aproximado de 15 minutos.

- Programa mediante el cual se controla temperatura, R.P.M. de los rotores, y puede registrar tanto la temperatura como el torque en función del tiempo.
- Rotores intercambiables para modificar el corte y la eficiencia del mezclado.

2) Vaso de acero inoxidable, con las siguientes características:

- Capacidad de 1 l.
- Agitador de turbina accionado por un motor eléctrico de velocidad variable.
- Medio de calentamiento a base de una mantilla eléctrica y un baño de aceite.

Los resultados que se obtuvieron con estos dos equipos, probados con una formulación típica de adhesivos adhesivos sensibles a la presión, fueron los siguientes:

Tabla IV.7 Pruebas preliminares para la selección de equipo de mezclado

No. de Experimento	1	2
Equipo	Haake/rotores Roller	Vaso y mantilla
Hule SBR	20 g	40 g
Foral 105	30 g	60 g
Aceite oleofínico	20 g	40 g
Irganox 1076	0.2 g	0.4 g
Resultados		
Pegajosidad, (dinas x10 ⁶)	1.311	1.109
Delaminado a 180°, (dinas x10 ⁶)	0.7311	0.5376
Tiempo de mezclado (min.)	70	85

Estas mezclas se realizaron a 115°C y 70 R.P.M.

El procedimiento que se siguió para la elaboración del adhesivo en la cámara de mezclado fue el siguiente: se adicionó una pequeña cantidad de aceite a la cámara de mezclado, cuya temperatura fue de 115°C. Inmediatamente se agregó el polímero para "masticarlo"; una vez que éste estaba "masticado" se adicionó de manera paulatina la resina y finalmente el resto del aceite. El tiempo total de mezclado se consideró que era aquel en el que el torque registrado en el equipo fue constante. Para el adhesivo elaborado en el vaso de acero inoxidable, se agregaron todas las materias primas, tomando como criterio del tiempo total de mezclado aquel en el que por simple apreciación visual se tuvo una mezcla homogénea.

En base al análisis de los resultados de estos experimentos se apreció que se obtienen mejores resultados en la cámara de mezclado del Haake que en el vaso de acero inoxidable. El control de la temperatura y las R.P.M. es más

eficiente en el Haake que en el vaso; lo cual reduce los tiempos de mezclado y por lo tanto el riesgo de degradar el material, así como los costos de producción.

Posteriormente se realizaron mezclas bajo las mismas condiciones de mezclado y siguiendo el mismo procedimiento en: vaso de acero inoxidable con baño de aceite y cámara de mezclado del Haake con rotores tipo roller y rotores tipo sigma. El objetivo de estos experimentos fue determinar la solubilidad del hule cuando su relación con el aceite es muy alta y establecer con qué equipo es más fácil trabajar este tipo de formulaciones. Los resultados que se obtuvieron son los siguientes:

Tabla IV.8 Pruebas preliminares para la selección de equipo de mezclado

No. de Experimento	4	5	6
Equipo	Vaso y mantilla	Haake/rotores Roller	Haake/rotores Sigma
Hule SBR	40 g	20 g	39 g
Foral 105	60 g	30 g	44.6 g
Shellflex 371	20 g	10 g	19.5 g
Irganox 1010	1 g	0.50 g	0.5 g
Resultados			
Pegajosidad, (dinas $\times 10^6$)	0.7184	0.9179	0.9339
Delaminado, a 180° (dinas $\times 10^6$)	1.4496	0.9056	0.8981
Tiempo de mezclado (min.)	90	70	81

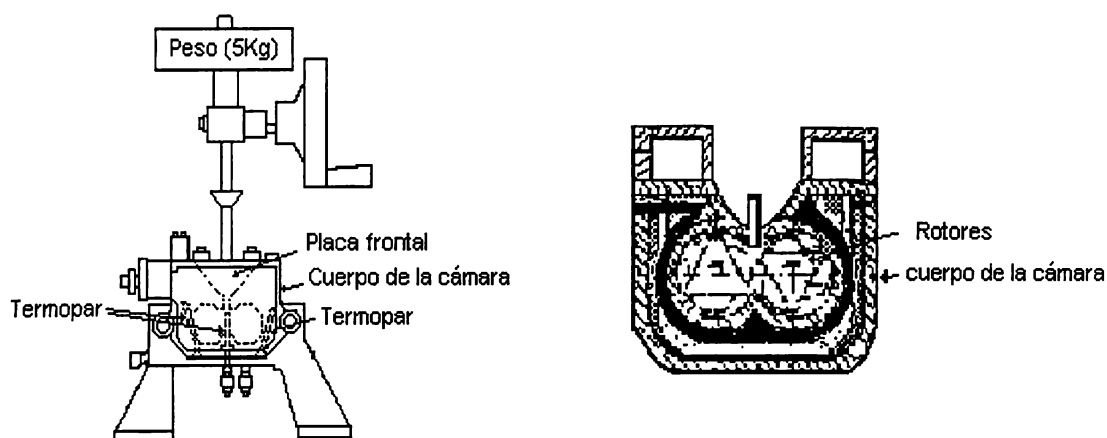
Estas mezclas se realizaron a 115°C y 70 R.P.M.

Se pudo observar que el control de temperatura en el vaso, a pesar de que tiene un baño de aceite, es insuficiente, por lo que el material tiende a apelmazarse alrededor de las aspas y presenta puntos muertos o estáticos en la parte inferior del vaso y en su periferia. Esto provoca que el experimento tenga que ser interrumpido para remover el material con una espátula, por lo que tiempo de mezclado es mayor y el error experimental se incrementa considerablemente. Por otra parte, en el equipo Haake se tiene un mejor control sobre todas las variables y el tiempo de incorporación del aceite es mucho menor, comparado con el del vaso, lo cual reduce el tiempo de mezclado total.

Al comparar los tipos de rotores de la cámara de mezclado del equipo Haake , Exp. 5 y 6, se observa que las propiedades del adhesivo son prácticamente independientes del tipo de rotor. Sin embargo; el tiempo total de mezclado es menor cuando se utilizan rotores tipo Roller.

En base a los resultados anteriores, el equipo de mezclado que se utilizó para producir los adhesivos fue el Haake Buchler Rheomix 600, el cual es por cierto muy usado en la evaluación de materiales termoplásticos, elastoméricos y termofijos.

Fig. IV.1 Esquema de la cámara de mezclado



IV.3.4 Condiciones y procedimiento de mezclado

Para determinar las condiciones de mezclado que permitieran producir mezclas homogéneas, se realizaron varias pruebas con el Haake con base en una formulación típica, variando las R.P.M., temperatura de mezclado y tipo de rotores. Se concluyó que las condiciones de operación más adecuadas son las siguientes:

- 1) Temperatura de mezclado: 115°C
- 2) Tiempo de mezclado de 60 a 80 min.
- 3) Rotores tipo Roller.
- 4) Velocidad de los rotores 70 R.P.M.

Cabe mencionar que se decidió no trabajar a temperaturas mayores de 115°C para minimizar el riesgo de degradar el material térmicamente, ya que como se podrá observar en los análisis por termogravimetría (Capítulo V), la temperatura inicial de degradación es de 153 a 158°C. Por otra parte, a temperaturas menores la dispersión del antioxidante y la resina en la mezcla se dificulta, ya que la Tg para el primero es de 110°C, mientras que el punto de ablandamiento de la resina es de 103°C.

El procedimiento de mezclado también se determinó experimentalmente, explorando cómo afectaban variables tales como la cantidad total de la mezcla, el tiempo de mezclado y el orden de adición de los componentes a la homogeneidad de la mezcla y al tiempo de mezclado necesario para alcanzar la homogeneidad. El procedimiento que resultó ser mas adecuado es el que se describe a continuación:

1. Agregar aproximadamente 0.5 ml del aceite a la cámara, para lubricar ligeramente los rotores.

2. Adicionar de una sola vez (rápidamente) el hule, para “masticarlo”.
3. Una vez que el hule está “masticado”, es decir cuando éste ha formado una película homogénea, agregar poco a poco el resto del aceite, de tal manera que el torque no disminuya bruscamente, con lo cual se asegura la incorporación del hule y el aceite.
4. Una vez mezclados el hule y el aceite, se adicionó la resina, en pequeñas cantidades y en forma continua cada vez, para evitar caídas de torque muy marcadas.
5. Después de haber adicionado todos los componentes se permitieron 20 minutos de mezclado, con la finalidad de tener una mezcla homogénea (tiempo durante el cual se alcanza el torque de equilibrio).

A continuación se mencionan algunos otros aspectos que es conveniente tener en cuenta:

Es importante adicionar una pequeña cantidad de aceite al inicio, ello evita que al agregar el hule, éste se adhiera en los rotores. Por otra parte, la incorporación del resto del aceite se facilita cuando éste se agrega al hule ya “masticado”, de lo contrario el aceite toma la función de lubricante en el sistema dificultando el mezclado. Se deben evitar caídas bruscas de torque al agregar la resina o el aceite, de lo contrario el tiempo de mezclado se incrementa considerablemente debido a que el trabajo mecánico facilita el mezclado.

Una vez que el mezclado ha sido completado se procedió a tomar muestras del adhesivo, desmontando cuidadosamente la cámara de mezclado.

Se inicia retirando la placa frontal y con la ayuda de una espátula se extrae la mayor cantidad de adhesivo posible que se halla en la cámara, guardándose en un frasco de vidrio de boca ancha de 125 ml con tapa metálica, separando una muestra de 8 a 10 gramos en otro frasco con las mismas especificaciones para su caracterización mediante pruebas de funcionalidad

Posteriormente se desmonta el cuerpo de la cámara y se retira el adhesivo de la periferia de éste y de la superficie de los rotores. En esta parte se debe de tener especial atención en observar la existencia de una capa de polímero, sin mezclar en éstas áreas, lo cual es un indicio de un mezclado no uniforme.

Para la toma de muestra, en el caso del material que está en contacto con la placa frontal y el cuerpo de la cámara, únicamente se toma la parte superior de la capa del adhesivo; esto tiene como finalidad evitar la posible contaminación del material.

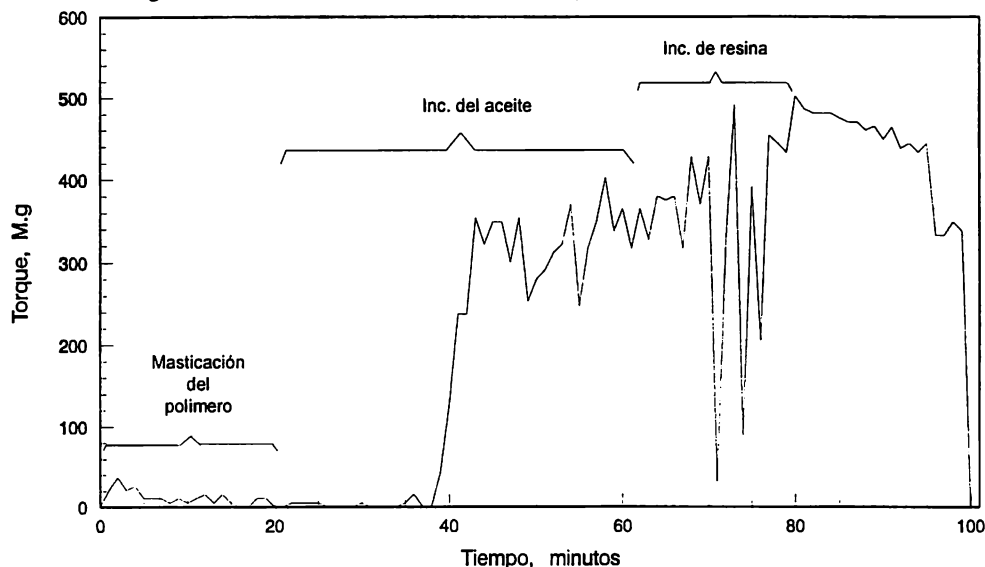
Lo anterior se debe hacer en el menor tiempo posible para poder manejarlo con facilidad, ya que al enfriarse el adhesivo se incrementa su viscosidad considerablemente, dificultando la tarea de muestreo.

IV.3.5 Perfil de torque característico durante el mezclado

A continuación se explica de manera detallada la elaboración del adhesivo, Exp.122, con el fin de apreciar el perfil de torque característico durante el mezclado.

Se agregó una pequeña cantidad de aceite, y posteriormente el polímero (M0024B), con el fin de "masticarlo". Este periodo de "masticación" comprendió 20 minutos y en él se observaron torques muy bajos. Al minuto 23 de haber iniciado el mezclado se inició la incorporación del aceite restante; el torque durante los primeros minutos no presentó cambio; sin embargo, al minuto 42 se presentó un incremento del torque, y el polímero con el aceite incorporado formó una película. Se continuó agregando aceite hasta el minuto 64; en la fig. IV.2 se aprecia cómo al adicionar el aceite el torque cae ligeramente y se recupera en un periodo relativamente corto. Del minuto 65 al 77 se agregó la resina en forma continua y en cantidades pequeñas, apreciándose caídas de torque más marcadas que las que se presentaron en la incorporación del aceite. Después del periodo de adición o incorporación de la resina se permitieron 20 minutos mas de mezclado, periodo durante el cual se apreció una ligera disminución del torque.

Fig. IV.2 Perfil característico del torque durante el mezclado



IV.4 Caracterización

Para efectuar la caracterización de los materiales y su polímero base se emplearon las técnicas que se mencionan en los párrafos siguientes.

IV.4.1 Polímeros

Los polímeros de isopreno-butadieno (IB) y los terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno (IBS) se sometieron las siguientes pruebas: 1) análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC), para determinar su peso molecular; 2) análisis por calorimetría mediante DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), para determinar temperatura(s) de transición vítrea y 3) análisis reológico mediante una

prueba oscilatoria a deformación constante para determinar su comportamiento viscoelástico.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

El método de cromatografía de permeación en gel fue empleado para determinar peso molecular promedio numeral (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w), polidispersidad (P_d) y la distribución de peso molecular de los polímeros base para los adhesivos. El equipo que se utilizó fue un cromatógrafo Waters Power Line WISP-700 con un tren de columnas de 500, 10^3 , 10^4 y 10^6 angstroms, con un flujo de tetrahidrofurano (THF) de 1 ml/min y un detector de índice de refracción (DRI-410). Las muestras fueron disueltas al 4% en peso con THF.

Estas mediciones se realizaron en el Laboratorio de Investigación Analítica del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Lerma Edo. de México y los resultados obtenidos se muestran en la tabla V.1 (pp. 50).

Calorimetría Diferencial de Barrido

Para determinar la(s) temperatura(s) de transición vítrea en los polímeros base, éstos se sometieron a un análisis de calorimetría diferencial en un equipo Du Pont, modelo 910, calibrado previamente con un estándar de indio de 99% de pureza. Las muestras se corrieron en celdas de aluminio con tapa, a una velocidad de barrido de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y en una atmósfera inerte de helio. El intervalo de temperaturas que se manejó fue de -140 a $+130^\circ\text{C}$. Los resultados de este análisis se muestran en las tablas V.2, V.3 y V.4 (pp. 51 y 52).

Estas mediciones se realizaron en el Laboratorio de Investigación Analítica del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Lerma Edo. de México.

Análisis Reológico

Los polímeros se sometieron a una prueba oscilatoria a deformación constante con el fin de determinar su comportamiento viscoelástico y apreciar el efecto de los elastómeros. El equipo empleado fue un Rheometrics Dynamical Spectrometer RDS.11, con una geometría de cono y plato, con un ángulo de 0.1 rad y un diámetro de 25 mm, a una deformación menor del 5%, lo cual nos garantiza que se trabajó en la zona de viscoelasticidad lineal del material.

Preparación de la muestra:

Con el propósito de disponer de películas de polímero de la forma, tamaño y espesor (cilindros de 5.08 cm de diámetro y 0.0508 cm de espesor) adecuadas para su estudio en el reómetro, se procedió de la siguiente manera:

Se colocaron aproximadamente 2 g del polímero entre dos cuadros de papel teflón y se prensaron en un equipo Cover Laboratory Press, a una temperatura constante de 100°C, hasta alcanzar una presión de 2068.4 KPa, la presión sobre la muestra se mantuvo durante 5 minutos; de tal manera que el espesor final de la película fue el deseado. Posteriormente la película se recortó en forma circular.

IV.4.2 Adhesivos

Los adhesivos se caracterizaron por pruebas típicas de estos materiales llamadas de funcionalidad: delaminado ("peel") y pegajosidad ("loop tack"), para determinar sus principales propiedades; análisis térmico por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) y termogravimetría (TGA), para determinar la(s) temperatura(s) de transición vítrea y la temperatura inicial de degradación de los adhesivos, respectivamente; finalmente los adhesivos se sometieron a un análisis reológico, mediante una prueba oscilatoria a un esfuerzo constante para los adhesivos a base de IB y a un intervalo de temperatura de 50 a 90°C; mientras que los adhesivos a base de IBS se sometieron a un análisis de deformación constante con un intervalo de temperatura de 50 a 100°C. La variación en el tipo de análisis al que fueron sometidos los adhesivos se debió a los límites de temperatura que maneja cada equipo, ya que para los adhesivos a base de IBS resulta interesante observar su comportamiento a temperaturas cercanas a la Tg del estireno (100°C).

Pruebas de funcionalidad

Estas pruebas son propias para la evaluación de este tipo de materiales, ya que permiten caracterizar al adhesivo en condiciones muy similares a las de su uso; determinando sus principales propiedades. Las pruebas de funcionalidad a las que se sometieron los adhesivos investigados fueron: delaminado a 180°²⁶ y pegajosidad²⁷, para lo cual se requirieron probetas del adhesivo, cuya preparación se explica a continuación.

Preparación de las probetas de adhesivo

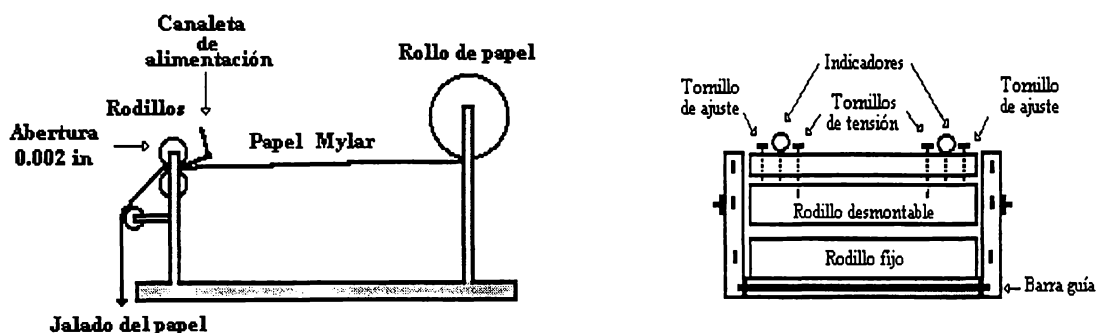
Como respaldo se empleó papel Mylar (película de poliéster) con un espesor de 0.00254 cm de espesor, el cual fue cubierto (una vez que se le aplicó el

adhesivo) con papel Relys (papel con recubrimiento de silicón). Para impregnar el papel Mylar con el adhesivo se empleó un recubridor de laboratorio modelo LC-100 (fig. IV.3), con el cual fue posible obtener un panel de papel Mylar recubierto con una capa de adhesivo constante de 0.00508 cm de espesor; el cual fue cortado para obtener las probetas con las medidas requeridas para cada prueba de funcionalidad.

El recubridor empleado, con el cual se pueden hacer recubrimientos con un espesor de 0.000254 cm hasta 30.48 cm con una precisión de 0.000254 cm, consta básicamente de los siguientes accesorios:

- Dos rodillos de acero inoxidable, de los cuales el inferior se mantiene fijo, mientras que el superior está en una barra desmontable, sobre la cual se encuentran los indicadores, los tornillos de tensión y los tornillos para ajustar la separación entre los rodillos.
- Dos indicadores de manecillas, con los cuales se ajusta la separación entre los rodillos y por lo tanto el espesor de la capa de adhesivo.
- Una canaleta desmontable, en la parte posterior del la barra inferior, por la cual se vierte el adhesivo con el que se va a recubrir.
- En la parte posterior del equipo de tiene una barra de aluminio que soporta el papel Mylar o sustrato a recubrir.

Fig.IV.3 Esquema y vista frontal del recubridor



Deposición del adhesivo en el papel Mylar

El panel de papel Mylar con un recubrimiento de adhesivo se obtiene de la siguiente manera:

- 1.- Se disolvió el adhesivo con tolueno para obtener una solución al 50% en peso de adhesivo; lo cual requiere un periodo de 24 a 30 hrs. previas a la elaboración del panel.
- 2.- Se coloca el papel Mylar a recubrir entre los rodillos y se calibra el recubridor para eliminar el espesor del papel de la capa de adhesivo mediante los tornillos de

tensión, de tal manera que, una vez sujeta la barra, la lectura en el indicador sea cero.

3.- Se fija el espesor de la capa de adhesivo deseado, mediante los tornillos de ajuste, hasta que la lectura del indicador tenga el espesor deseado.

4.- Se coloca el adhesivo en la canaleta y posteriormente se jala el papel Mylar a una velocidad constante de a 30.48 cm/min , apoyándose en la barra guía, la cual nos permite mantener un ángulo constante.

5.- Una vez que se tiene la longitud deseada del panel, aproximadamente 60 o 70 cm, se deja secar el panel durante 5 min a temperatura ambiente.

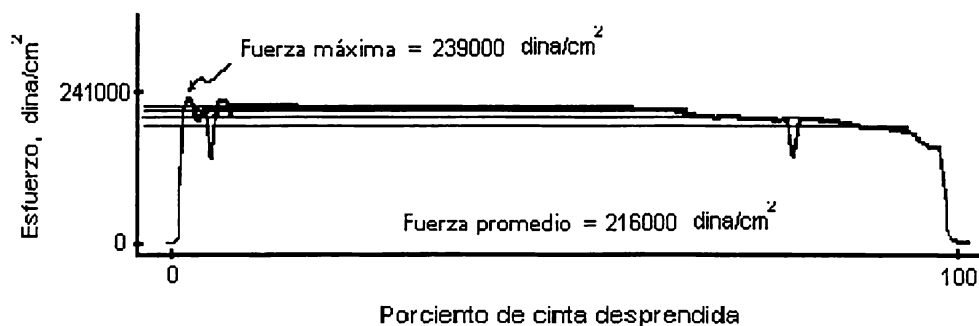
6.- El panel se cubre cuidadosamente con papel Relys, poniendo en contacto la superficie recubierta de silicón el papel Relys con el adhesivo, evitando la formación de pliegues o burbujas de aire.

Una vez que el panel se recubrió, se cortaron probetas de 2.54x13.97 cm con la ayuda de cortadores específicos para este trabajo, y que constan de dos navajas con la separación requerida, montadas sobre un mango.

Prueba de delaminado

Mediante esta prueba de funcionalidad se determina la fuerza promedio requerida para separar una cinta de adhesivo de la superficie del panel de prueba de acero inoxidable con terminación espejo, a una velocidad de separación constante de 30.48 cm/min y con un ángulo de 180°. El equipo empleado fue un dinamómetro marca Zwick modelo 1445, el cual reporta el esfuerzo máximo requerido y proporciona una gráfica de esfuerzo-porcentaje de cinta desprendida, como la que se muestra a continuación.

Fig. III.4 Diagrama esfuerzo-porcentaje de cinta desprendida



En la gráfica se trazan las líneas que corresponden a los esfuerzos predominantes durante la prueba y con el dato del esfuerzo máximo registrado en el equipo se determina el esfuerzo promedio. Dicho esfuerzo se multiplica por el espesor del adhesivo para obtener la fuerza promedio requerida durante el

desprendimiento del adhesivo a evaluar. Los resultados obtenidos en esta prueba se muestran en las tablas V.12, V.13 y V.14 (pp.79,81 y 83); se caracterizan un promedio de 10 probetas por adhesivo con el fin de tener las desviaciones estándares pequeñas (menores del 1%). La prueba a detalle se presenta en el apéndice A.

Prueba de pegajosidad

Esta prueba permite conocer la fuerza máxima requerida para separar una cinta de adhesivo de la superficie del panel de prueba, la cual se ha adherido sin aplicar ninguna otra presión mas que la de su propio peso. La velocidad de adhesión y separación fue de 30.48 cm/min. El equipo empleado para esta prueba fue el dinamómetro antes mencionado. El valor del esfuerzo máximo reportado por él es multiplicado por el espesor del adhesivo para determinar la fuerza. Para esta prueba se caracterizan un promedio de 18 probetas por adhesivo, ya que con este número de probetas se tienen desviaciones estándares menores del 1%, y los resultados se muestran en la tabla V.15; los detalles de la prueba se presentan en el apéndice A.

Análisis térmicos

El análisis térmico consiste en un grupo de técnicas por medio de las cuales se pueden medir propiedades físicas de una sustancia en función de la temperatura cuando dicha sustancia se somete a un programa controlado de calentamiento o de enfriamiento. En el caso de los adhesivos éste análisis consistió en :

Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es un método dinámico mediante el cual se registra la pérdida de peso de una muestra como función de la temperatura, cuando ésta se somete a una velocidad de calentamiento constante; o bien la pérdida de peso en función del tiempo cuando la muestra se mantiene a una temperatura constante (Termogravimetría estática). Este análisis se utiliza principalmente para estudiar la estabilidad térmica de una sustancia, determinar la composición de una mezcla (determinar aditivos, materia volátil y humedad) o bien, como apoyo en análisis químico, relacionando cambios en la masa con cambios químicos.

Generalmente en este tipo de análisis se obtiene la curva termogravimétrica (TG), y su correspondiente derivada termogravimétrica (la primera derivada de la curva termogravimétrica con respecto a cada tiempo o temperatura). El área bajo los picos del diagrama de DTG es proporcional al cambio total de masa de la muestra⁸.

En nuestro caso se realizó la termogravimetría a una velocidad de calentamiento constante, teniendo como principal objetivo determinar la temperatura inicial de degradación de los adhesivos producidos a base de

copolímeros de butadieno- isopreno. Debido a que todos los adhesivos (base IB o IBS) fueron preparados con la misma formulación, ya que únicamente se fueron cambiando el tipo y cantidad de elastómero, se consideró que la temperatura inicial de degradación de los adhesivos a base de IB sería representativo de los que pueden esperarse para los adhesivos a base de IBS. Para esto se tomó como criterio de temperatura de degradación, la temperatura a la cual la muestra pierde el 1.0 % de su peso original²⁹.

- Condiciones de operación y equipo:

El equipo utilizó como material de referencia inerte se usó Al_2O_3 calcinado.

Se corrieron muestras de los adhesivos a base de BI aproximadamente de 15 mg, el intervalo de temperatura que se manejó para este análisis fue de 0 a 400°C, con una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min, en una atmósfera de aire; en la microbalanza se registró continuamente el peso de la muestra, y se tomó como temperatura de degradación aquella a la cual la muestra pierde el 1 % de su peso original. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla V.16 (pp. 86)

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En esta técnica se registra la energía necesaria para establecer a cero la diferencia entre las temperaturas de una muestra y un material de referencia contra la temperatura, cuando ambos están sujetos a las mismas condiciones y a la misma velocidad de calentamiento. Estas mediciones proporcionan información cualitativa y cuantitativa de los cambios químicos que involucran procesos exotérmicos, endotérmicos o cambios en la capacidad calorífica⁴, siendo de gran utilidad para determinar temperaturas de transición vítrea, puntos de fusión y ebullición, temperatura de cristalización, calor de fusión y reacción, velocidad de curación y cinética de las reacciones

La temperatura de transición vítrea en una curva de DSC (flujo de calor vs temperatura) se manifiesta como un cambio endotérmico debido a un incremento en el calor específico, como resultado de la diferencia de temperaturas entre la muestra y el material inerte.

En este caso, la comparación de los termogramas de los adhesivos y su correspondiente polímero base puede permitir obtener información relacionada con la composición, en términos de las temperaturas de transición vítrea de sus componentes mayoritarios, así como de la compatibilidad de dichos componentes.

- Condiciones de operación y equipo:

Estos análisis se llevaron a cabo en un Calorímetro Diferencial de Barrido marca Dupont, modelo 910, con un estándar de indio de 99% de pureza. Las

muestras se corrieron en celdas de aluminio con tapa, a una velocidad de calentamiento constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en una atmósfera inerte de helio. El intervalo de temperaturas que se manejó fue de -140 a $+130^{\circ}\text{C}$, y la temperatura de enfriamiento no fue controlada. En las tablas V.17 y V.19 (pp 87 y 89 respectivamente) se concentran los resultados obtenidos.

Las mediciones fueron realizadas en el Laboratorio de Investigación Analítica del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Lerma Edo. de México.

Análisis Reológico

Las pruebas oscilatorias a las que fueron sometidos los adhesivos (a esfuerzo constante para los elaborados a partir de IB y a deformación constante para los adhesivos a base de IBS por las características y disponibilidad de ambos reómetros) proporcionan información sobre el módulo de almacenamiento (medida del comportamiento elástico del material), módulo de pérdida (determinado por el comportamiento viscoso), tangente de pérdida (relación entre los módulos) y viscosidad compleja. La información anterior permite conocer el comportamiento viscoelástico del material.

En los siguiente párrafos se describe y se presentan las especificaciones de la prueba oscilatoria a esfuerzo constante a la que fueron sometidos los IB (las especificaciones de la prueba a deformación constante se dieron en la caracterización de los polímeros).

Condiciones de prueba:

Las pruebas se realizaron en un equipo Carri-med CSL (localizado en el Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México), bajo las siguientes condiciones:

Tabla IV.9 Condiciones de la prueba oscilatoria a esfuerzo constante

Esfuerzo	1000 Pascales
Temperatura	50, 70 y 90°C .
Barrido de velocidad angular	de 0.1 a 100 rad/s
Sistema	plato y cono
Cono Truncado	4 cm de diámetro ángulo de 2 grados inercia de 70.5

Preparación de la muestra:

La muestra de adhesivo que se caracterizó tiene la misma forma, tamaño y espesor (cilindro de 5.08 cm de diámetro y 0.0508 cm de espesor) de la muestra de polímero y se preparó bajo las mismas condiciones y equipo. La única variante que se tuvo fue el hecho de enfriar el adhesivo, empleando una mezcla de hielo seco y acetona, para facilitar su separación del papel de teflón.

Operación del reómetro

A continuación se describen brevemente los pasos principales del procedimiento de operación del reómetro.

Se genera un colchón de aire para evitar fricciones entre el motor y el resto del equipo, suministrando un flujo de aire a una presión constante de 2.55×10^6 dinas/cm² (37 lb_f/plg²).

Se coloca la geometría deseada (cono) y se regula la temperatura del plato accionando los baños.

Se especifican los parámetros de la prueba (tipo de prueba, intervalo del barrido de frecuencia, temperatura de prueba y el esfuerzo aplicado) mediante el programa del reómetro.

Una vez que se ha alcanzado la temperatura de prueba, se ajusta la abertura entre el cono y el plato a cero por medio del micrómetro, para evitar posibles errores debido a la expansión térmica del material del cono.

Posteriormente se fija la abertura de prueba deseada girando cuidadosamente el micrómetro hasta obtener el valor, el cual generalmente es igual a la truncación del cono (56.7 micrones).

ejemplo:

lectura en la cual abertura = 0	927.0
truncación del cono, abertura	56.7
lectura final en el micras	984.0 micras

Una vez calibrada la separación entre el cono y la placa se coloca la muestra sobre el plato y se esperan 5 min, para lo cual es necesario bajar el plato, es importante eliminar con la ayuda de una espátula posibles burbujas de aire que puedan alterar los resultados finales.

Se eleva la rampa y se permiten 5 minutos antes de iniciar la prueba. Cabe mencionar que el material excedente (alrededor del cono) debe eliminarse cuidadosamente con una espátula. También se debe de cuidar que las lecturas de deformación estén en la región de viscoelasticidad lineal (amplitudes de deformación de 1 a 5×10^{-4}), de lo contrario los datos de módulos y viscosidad obtenidos no son reproducibles.

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSIÓN

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SU DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los trabajos realizados sobre los polímeros investigados y los adhesivos termofusibles sensibles a la presión preparados a partir de dichos polímeros (polímeros base).

V.1 Polímeros base

Como se mencionó en la sección IV.1, los polímeros investigados fueron copolímeros de isopreno-butadieno y terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno, a partir de los cuales fueron producidos los adhesivos a investigar; razón por la cual se les llama polímeros base. A continuación se presentan los resultados de caracterización por cromatografía de permeación en gel, calorimetría diferencial de barrido y análisis reológico de los polímeros base.

V.1.1 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

En la tabla V.1 se presentan los pesos moleculares promedio en peso (M_w) y en número (M_n), así como la polidispersidad correspondiente ($Pd = M_w/M_n$) de los polímeros base.

Tabla V.1 Resultado de los análisis de cromatografía de permeación en gel de los polímeros base.

Polímero	Tipo	Composición			$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Pd
		%I	%B	%S			
M0018	I	100	0	0	78	97	1.23
M0020	IB	20	80	0	188	270	1.43
M0019	IB	10	90	0	156	210	1.35
M0021	IB	5	95	0	154	201	1.30
M0022	B	0	100	0	111	137	1.23
M0025B	IBS	20	55	25	85	98	1.19
M0024B	IBS	10	65	25	158	207	1.31
M0023	IBS	5	70	25	126	155	1.22

Como se puede observar en esta tabla, en general, se trabajó con polímeros aniónicos de peso molecular relativamente grande ($100,000 < M_n < 160,000$ g/gmol), con polidispersidades ligeramente mayores a las que comúnmente se tienen en los homopolímeros de este tipo (> 1.19 vs 1.05^{16}); de tal manera que para los polímeros cuya diferencia en peso molecular no sea mayor al 20%, su comportamiento mecánico será consecuencia de la composición más que del peso molecular. Durante este trabajo nos referiremos a polímeros de dos pesos moleculares: a los polímeros antes mencionados como

polímeros de bajo peso molecular (alrededor de 120,000) y a los polímeros de alto peso molecular (M_n teórico de 170,000 g/gmol.)

Cabe mencionar que la determinación de los pesos moleculares por GPC se hizo mediante un procedimiento común, según el cual se utilizan estándares de poliestireno. Por lo anterior, los valores reportados son relativos a dichos estándares y presentan cierta desviación de los valores reales; sin embargo, esto no limita el estudio de ninguna manera, debido a que se cumple el objetivo de analizar polímeros de pesos moleculares semejantes y composición diferente, siendo válido para fines comparativos.

V.1.2 Calorimetría diferencial de barrido

En las siguientes tablas (V.2, V.3 y V.4) se presentan las temperaturas de transición vítrea detectadas en el análisis térmico de los polímeros investigados. Los resultados que se muestran en las tablas V.2 y V.3 corresponden a los copolímeros de isopreno-butadieno (IB); mientras que la Tabla V.4 corresponde a los terpolímeros isopreno-butadieno-estireno (IBS).

Tabla V.2 Resultados del análisis de DSC de los IB con M_n alrededor de 120000

Clave del copolímero	Composición		Tg, °C experimental	Tg, °C calculada
	% I	% B		
M0022	0	100	-92.05	--
M0021	5	95	-89.91	- 88.67
M0019	10	90	-89.88	- 89.40
M0020	20	80	-87.73	- 86.66
M0018	100	0	-61.5	--

Cada muestra fue barrida dos veces y los resultados reportados corresponden a la etapa de calentamiento del segundo barrido. La Tg tomada es la del punto de inflexión del cambio de pendiente de la línea base del termograma (apéndice C).

En este conjunto de polímeros IB de peso molecular alrededor de 120,000 g/gmol, los homopolímeros de butadieno y de isopreno exhiben temperatura de transición vítrea de -92.05°C y -61.5°C , respectivamente.

Los resultados de los copolímeros muestran que existe una relación directa entre el valor de la temperatura de transición vítrea observada y la cantidad de isopreno en el copolímero, presentando valores que son relativamente cercanos a los que predice el modelo de Fox³⁵. El hecho de solamente se haya observado una sola Tg y que esta se modifique con la composición del copolímero (incrementándose conforme el contenido de isopreno aumenta) confirma que se trata de copolímeros al azar de butadieno e isopreno; lo anterior era de esperarse ya que los monómeros se polimerizaron simultáneamente. Prácticamente, el mismo efecto se observa en los polímeros del mismo tipo (IB); pero de diferente peso molecular (Tabla V.3).

Tabla V.3 Resultados del análisis de DSC de los IB con Mn de alrededor de 170,000

Clave del copolímero	Composición		Tg, °C experimental	Tg, °C calculada
	% I	% B		
M0028	0	100	-94.10	--
M0026	5	95	-91.93	- 92.71
M0027	10	90	-91.55	- 91.30

En la Tabla V.4 se presentan las Tg's de los terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno.

Tabla V.4 Resultados del análisis de DSC de los IBS con Mn alrededor de 120,000

Clave del terpolímero	Composición			Temp. de transición vítrea, °C
	%I	%B	%S	
M0023	5	70	25	-83.69, -12.34, +113.72
M0024B	10	65	25	-82.40, -9.44, +111.79
M0025B	20	55	25	-79.20, 54.58, +122.93

Como se muestra en la tabla anterior, el análisis térmico de los IBS mostró la presencia de tres temperaturas de transición vítrea; la menor correspondiente a la fase elastomérica del terpolímero, la cual fue mayor a la del polibutadieno y menor a la del poliisopreno. Se observa que dicha Tg aumenta a medida que la proporción de isopreno es mayor, lo cual debe reflejarse en el comportamiento mecánico de los polímeros. La Tg mayor, correspondiente a la fase poliestirénica, presentó valores ligeramente mayores a los esperados (100 vs 122°C); sin embargo, estos valores coinciden con otras Tg de estireno reportadas mayores de 100°C³¹. Las temperaturas de transición vítrea intermedias pueden atribuirse a partes del terpolímero constituidas por isopreno, butadieno y estireno, distribuidas al azar en cantidades desconocidas; sin embargo, esas temperaturas de transición vítrea intermedias también se han interpretado como la presencia de dominios de elastómero (polibutadieno-poliisopreno) y poliestireno mezclados macroscópicamente.

V.1.3 Análisis Reológico

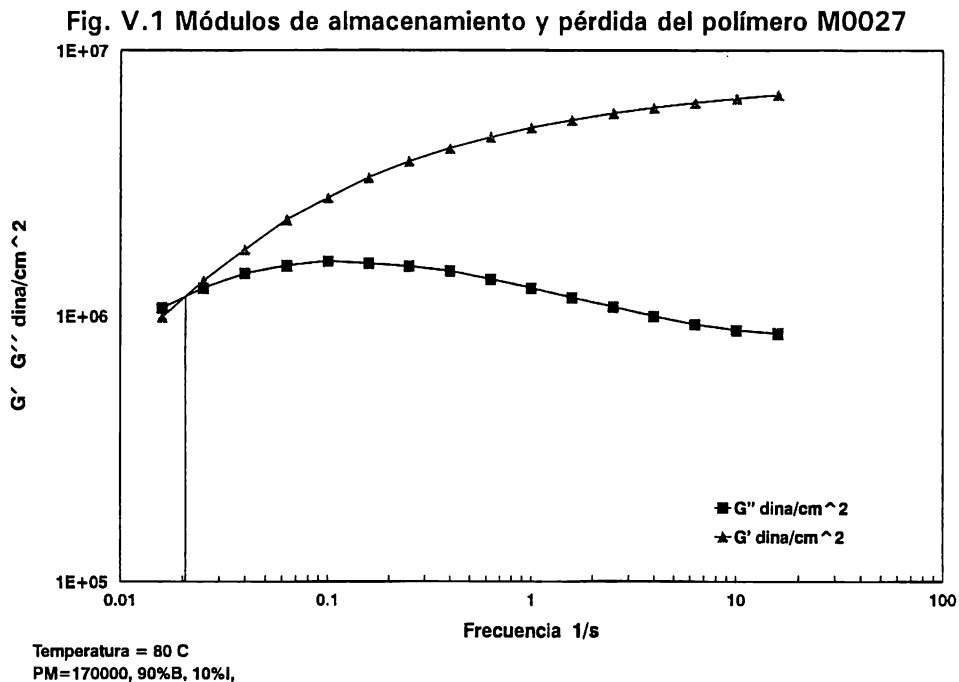
En este apartado se presentan los resultados de la caracterización reológica de los polímeros antes mencionados; la cual, como ya se dijo, consistió en una prueba oscilatoria a deformación constante (menor del 5%), empleando un sistema de cono-plato con un barrido de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s y a diferentes temperaturas. De estas pruebas se obtuvo información de los módulos

de almacenamiento y pérdida, así como de la viscosidad compleja para cada frecuencia y temperatura.

A continuación se detallan los resultados para cada uno de los rubros mencionados:

Tiempos de relajación

En los siguientes párrafos se presentan los tiempos de relajación (λ) de los polímeros a diferentes temperaturas. El tiempo de relajación es aquél que le toma a un material, al que se le ha aplicado un esfuerzo, recuperar su estado original de esfuerzos una vez que el esfuerzo aplicado es retirado. Así se pueden considerar dos casos extremos, el que corresponde a un sólido de Hooke ideal, el cual tiene un tiempo de relajación que tiende al infinito, mientras que en el otro extremo estaría un líquido newtoniano presenta un tiempo de relajación que tiende a cero. Como se acostumbra^{23,35}, el tiempo de relajación se obtuvo como el inverso de la frecuencia a la cual los módulos de almacenamiento y de pérdida son iguales. En la Figura V.1 se muestran a manera de ejemplo los datos del polímero M0027, obtenidos de la prueba de oscilación a deformación constante y a una temperatura de 80°C; en la cual se trazan las líneas en los módulos con el fin de apreciar su cruce y facilitar la lectura del tiempo de relajación. En dicha gráfica, los módulos son iguales a una frecuencia de 0.0206 seg^{-1} ; por lo tanto, el tiempo de relajación para este polímero a 80°C es de 48.409 s.



En la Tabla V.5 se presentan los tiempos de relajación obtenidos a varias temperaturas de copolímeros de diferente composición, las correspondientes gráficas de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia se presentan en el apéndice C. Cabe mencionar que para algunos polímeros no fue posible determinar su tiempo de relajación debido a que en el rango de frecuencias investigado (cuyo límite inferior fue restringido por las características del equipo) no se presentó la igualdad de los módulo G' y G'' . En estos casos, como lo han hecho algunos autores²³, se reporta que el tiempo de relajación es mayor de 62.85 s, correspondiente a una frecuencia menor de 0.1 rad/s ó 0.01591 s⁻¹.

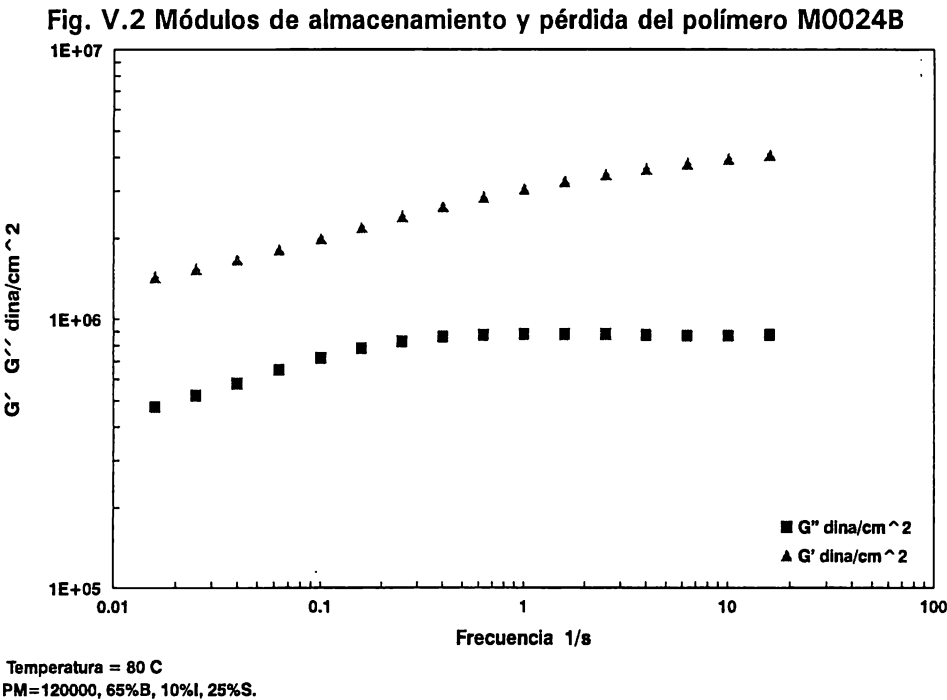


Tabla V.5 Tiempo de relajación para los polímeros base

Tiempos de relajación (λ), segundos									
Polímero	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
M0020 ⁺	20	80	0	--	--	12.72	9.25	6.72	--
M0019 ⁺	10	90	0	--	--	4.00	3.28	3.02	--
M0027 ⁺	10	90	0	>62.83	>62.83	>62.83	48.41	33.33	25.65
M0026 ⁺	5	95	0	28.02	21.91	14.15	10.27	7.58	6.02
M0028 ⁺	0	100	0	16.34	11.44	7.73	5.78	4.47	3.50
M0025B ⁺	20	55	25	>62.83	>62.83	>62.83	>62.83	>62.83	>62.83
M0024B ⁺	10	65	25	>62.83	>62.83	>62.83	>62.83	>62.83	>62.83
M0023 ⁺	5	70	25	>62.83	>62.83	>62.83	>62.83	--	--

⁺ Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada.

En las siguientes Figuras V.3 y V.4 se muestra el efecto del contenido de isopreno en el tiempo de relajación de los polímeros tipo IB, observándose que, independientemente del peso molecular, un aumento en el contenido de isopreno se traduce en un aumento del carácter elástico del material, lo cual se manifiesta en el incremento del tiempo de relajación.

Fig. V.3 Tiempos de relajación para polímeros IB con peso molecular alrededor de 120,000

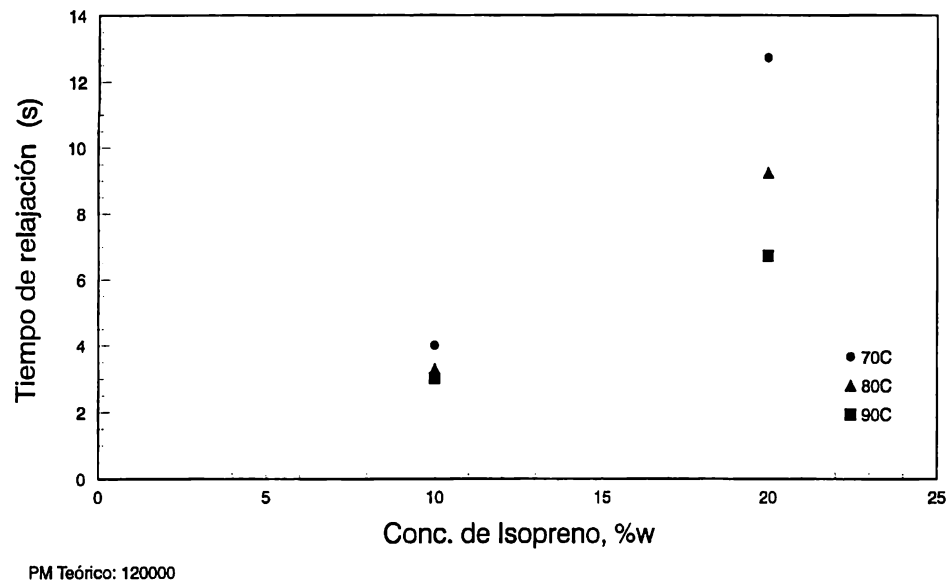
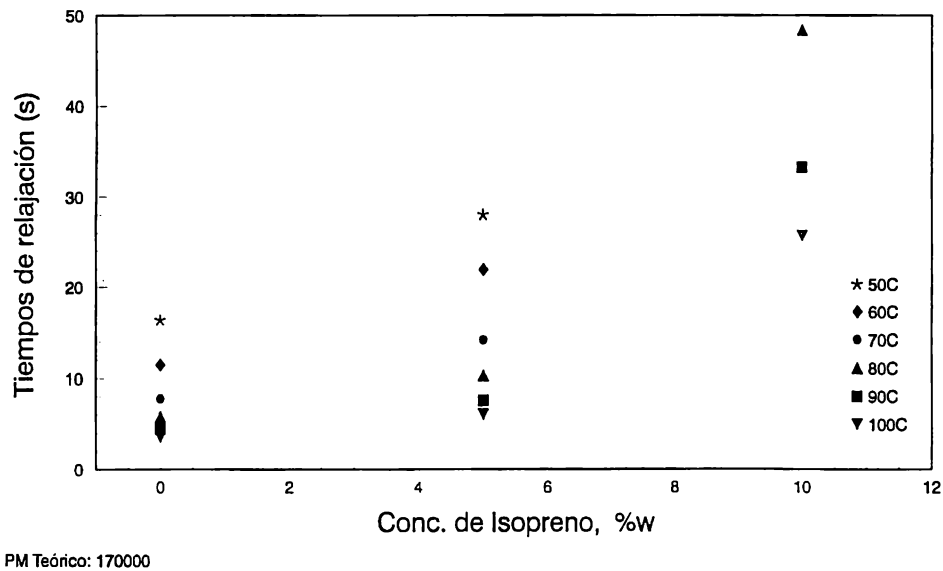
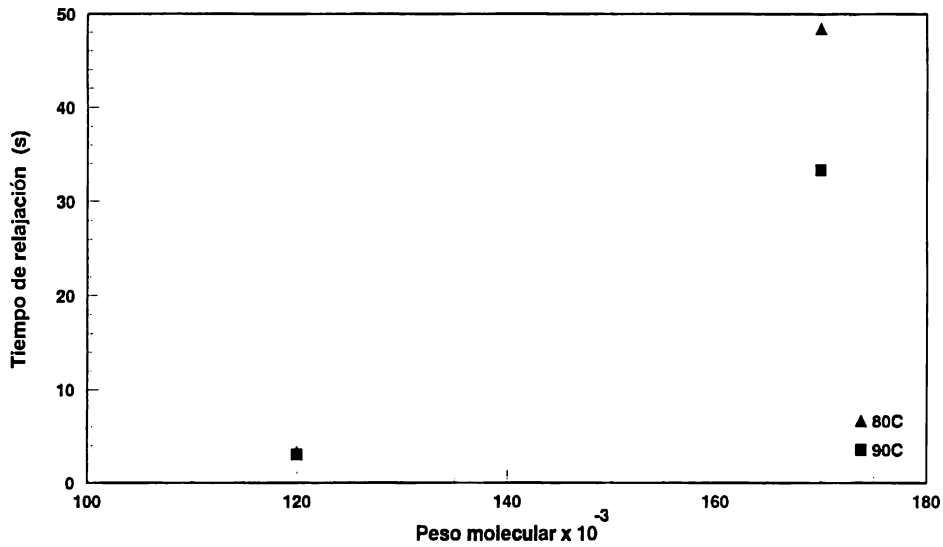


Fig. V.4 Tiempos de relajación para polímeros IB con peso molecular de 170,000



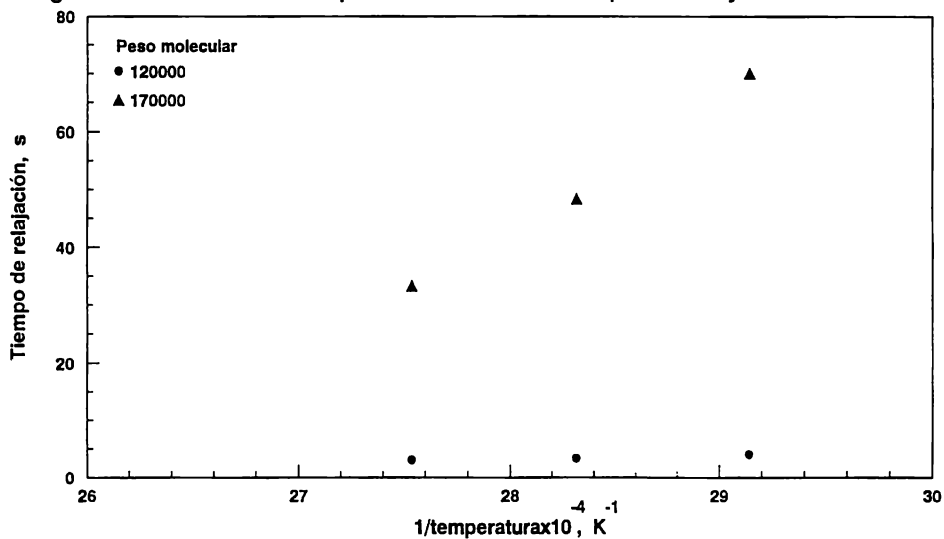
En la figura V.5 se muestra el efecto del peso molecular sobre el tiempo de relajación para copolímeros IB con composición similar (10% en peso de isopreno); como era de esperarse, un aumento en el peso molecular provoca un incremento en el tiempo de relajación del polímero. En la figura V.6 se muestra que el tiempo de relajación en los copolímeros de bajo peso molecular (120,000) disminuye ligeramente conforme la temperatura se incrementa; este efecto se acentúa de una manera considerable en los copolímeros con peso molecular mayor (170,000).

Fig. V.5 Efecto del peso molecular sobre el tiempo de relajación de copolímero IB



10% de isopreno en peso

Fig. V.6 Efecto de la temperatura sobre el tiempo de relajación de los IB



10% de isopreno en peso

Análisis a baja frecuencia

Es conveniente aclarar que los módulos de almacenamiento y pérdida, así como la viscosidad de los polímeros a baja frecuencia reportados corresponden a una frecuencia de 0.1 rad/s ó 0.01591 s⁻¹.

Viscosidad compleja

Una propiedad importante que se obtiene de un análisis oscilatorio es la viscosidad compleja. Esta viscosidad es una medida de la capacidad de fluir que tiene el material, y se expresa como $\eta^* = \eta' - i\eta''$. η' es la relación del esfuerzo en fase con la velocidad de deformación (G'') entre la velocidad de deformación (ω); mientras que η'' es el esfuerzo desplazado 90° con respecto a la velocidad de deformación (G')dividido entre la velocidad de deformación²³ :

$$\eta' = G'' / \omega$$
$$\eta'' = G' / \omega$$

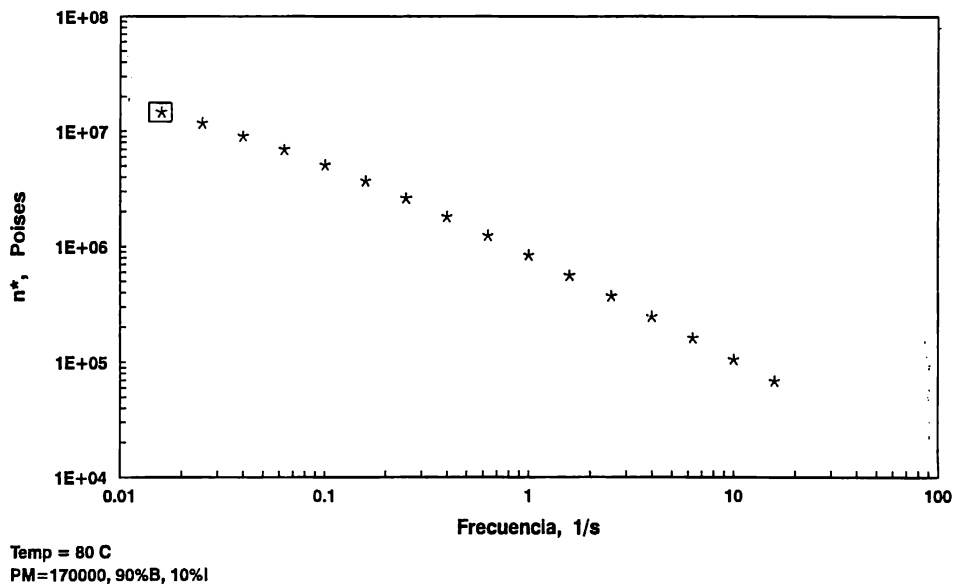
Los resultados de la viscosidad compleja de los polímeros investigados (Tabla V.6), se obtuvieron del análisis oscilatorio a deformación constante, cuyos resultados gráficos se muestran en el apéndice C; un ejemplo es la Fig.V.7, en la cual se marca el valor reportado en la tabla antes citada.

Tabla V.6 Viscosidad compleja de los polímeros base a baja frecuencia

Viscosidad compleja (η^*) x10 ⁻³ , Poises ; frecuencia = 0.015915 s ⁻¹									
Polímero	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
M0020*	20	80	0	--	--	8132	6620	5340	--
M0019*	10	90	0	--	--	5337	6002	4643	--
M0027 ⁺	10	90	0	16400	16100	15400	14600	13100	11700
M0026 ⁺	5	95	0	6690	5860	6320	6500	5960	5490
M0028 ⁺	0	100	0	3260	2910	2560	2270	2060	1890
M0025B*	20	55	25	3070	4070	4350	4460	4230	4530
M0024B*	10	65	25	13400	12500	14400	15200	14400	13100
M0023*	5	70	25	12000	11900	11000	10600	--	--

* Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

Fig. V.7 Viscosidad compleja, η^* , para el polímero M0027



En las siguientes tres figuras (V.8, V.9, V.10) se muestra el efecto del contenido de isopreno sobre la viscosidad compleja del polímero; y puede apreciarse que en el caso de los polímeros de tipo IB, el aumento en el contenido de isopreno se traduce en un aumento de la viscosidad compleja del material. Es claro que en los Ib de peso molecular menor (120000) exhiben una dependencia de η^* inversa con respecto a la temperatura, como era de esperarse; pero que es poco dependiente con respecto al contenido de isopreno. En el caso de los IB de mayor peso molecular, la dependencia de η^* con respecto del contenido de isopreno es mas evidente.

Fig. V.8 Viscosidad compleja para IB con peso molecular de 120,000

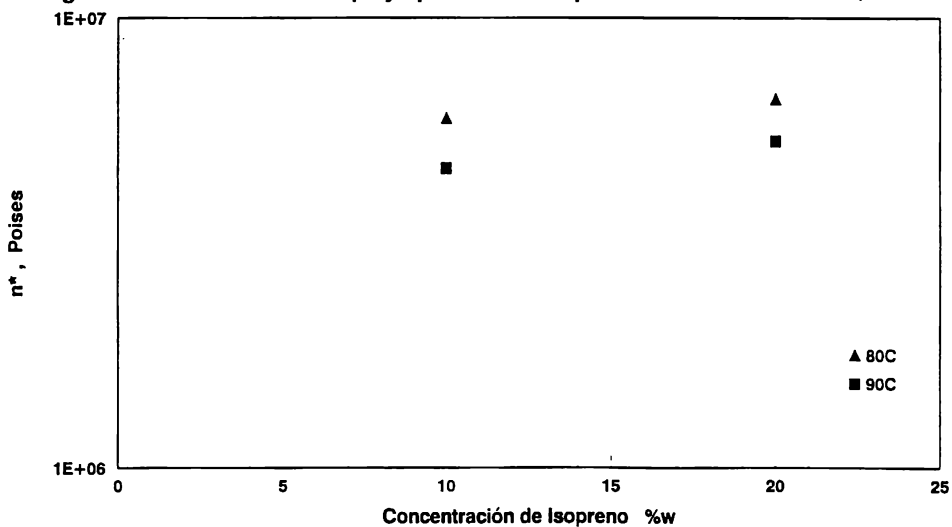
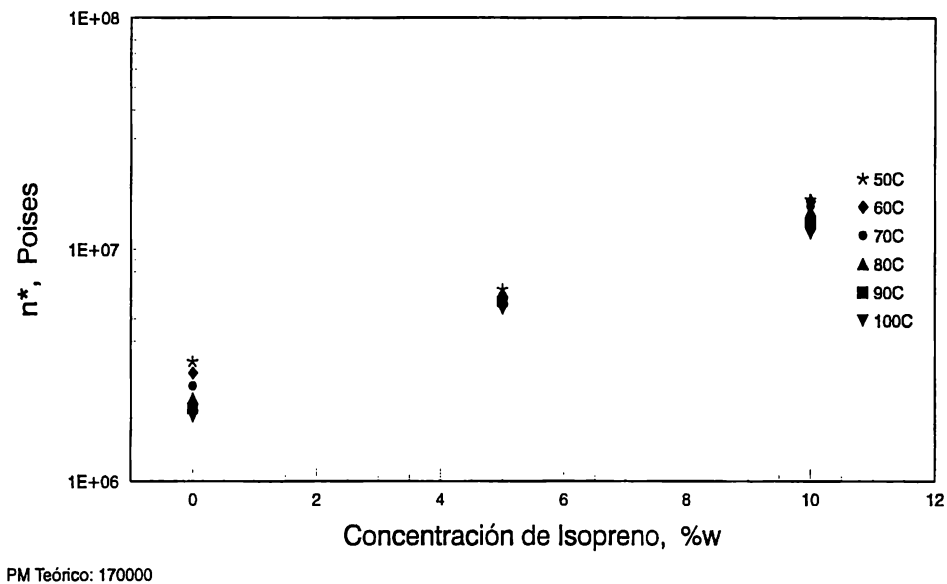
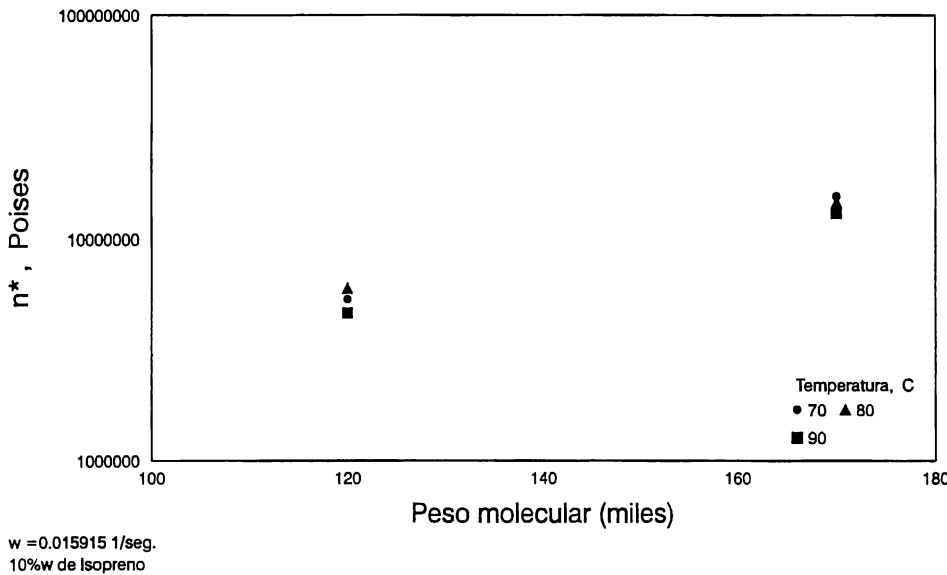


Fig. V.9 Viscosidad compleja para IB con peso molecular de 170,000



En la Fig. V.10 se aprecia que un aumento en el peso molecular de los polímeros tipo IB se traduce en un incremento de la viscosidad compleja, lo cual era de esperarse ya que entre más grande sea la cadena polimérica mayor será su resistencia al flujo.

Fig. V.10 Efecto del peso molecular sobre la viscosidad compleja de los polímeros tipo IB



Por otra parte, en las siguientes dos gráficas (V.11 y V.12) se aprecia, como era de esperarse, que la viscosidad de los IB disminuye conforme la temperatura aumenta. También resulta evidente que la variación de la viscosidad compleja, con respecto a la temperatura, es menos notoria conforme el contenido de isopreno se incrementa.

Fig V.11 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad compleja en BI con PM de 120,000

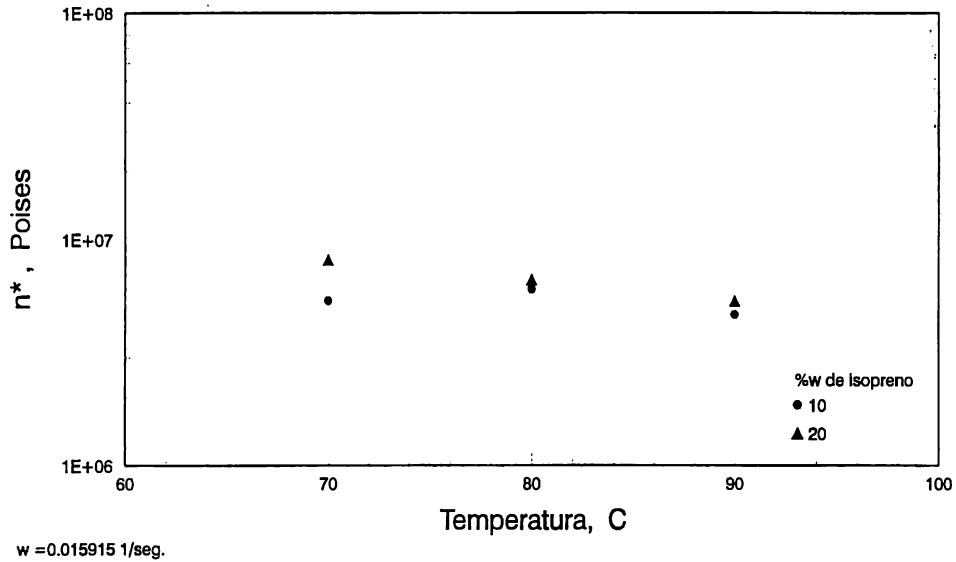
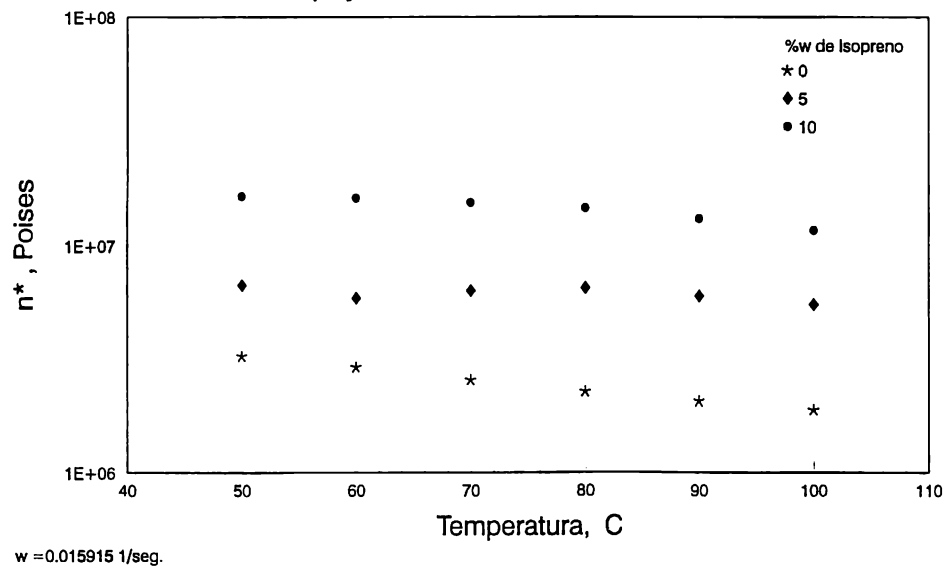
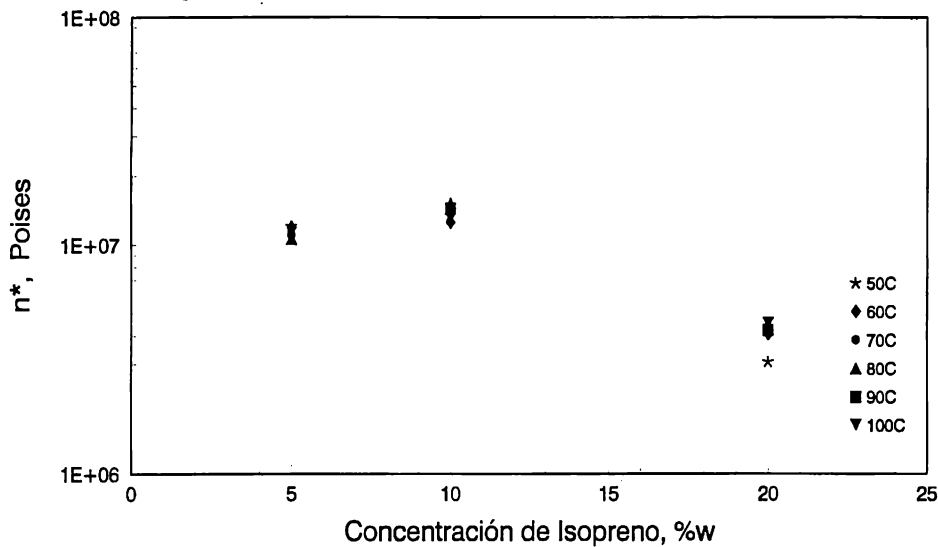


Fig V.12 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad compleja en BI con PM de 170,000



En los terpolímeros (fig. V.13), el incremento de 5 a 10% en peso de isopreno se traduce en un aumento en η^* ; sin embargo, cuando el contenido se incrementa a un 20%w se presenta una caída drástica en dicha propiedad. Este efecto pudiera deberse a la incompatibilidad que existe entre isopreno-estireno, la cual se pone de manifiesto cuando hay cantidades relativamente grandes de isopreno.

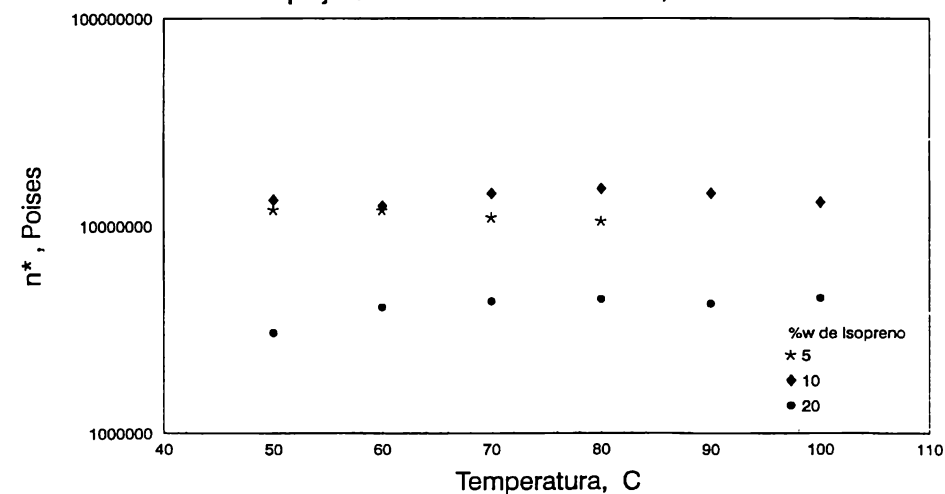
Fig. V.13 Viscosidad compleja para IBS con peso molecular de 120,000



PM Teórico: 120000

Por otra parte, los terpolímeros IBS no muestran una relación inversamente proporcional entre la temperatura y la viscosidad (Fig V.14), sin embargo las variaciones son relativamente pequeñas, en su mayoría menores al 5%, esta variación puede atribuirse al error implícito del aparato, por lo que podemos concluir que la viscosidad de los terpolímeros no es afectada por la temperatura de una manera considerable.

Fig V.14 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad compleja en BIS 's con PM de 120,000



w = 0.015915 1/seg.

Módulos de pérdida

El módulo de pérdida G'' , también llamado módulo viscoso, ha sido definido²³ como el esfuerzo que se encuentra desfasado 90° con respecto a la deformación, dividido entre la deformación misma; y representa la energía disipada en forma de calor cuando el material fluye en ciclo de deformación sinusoidal. Los valores de este módulo a baja frecuencia, 0.1 rad/s ó 0.01591 s^{-1} , se concentran en la Tabla V.7, y fueron tomados de las gráficas se muestran en el apéndice C; siendo la Fig. V.15 un ejemplo de cómo de hicieron las determinaciones de los módulos de pérdida.

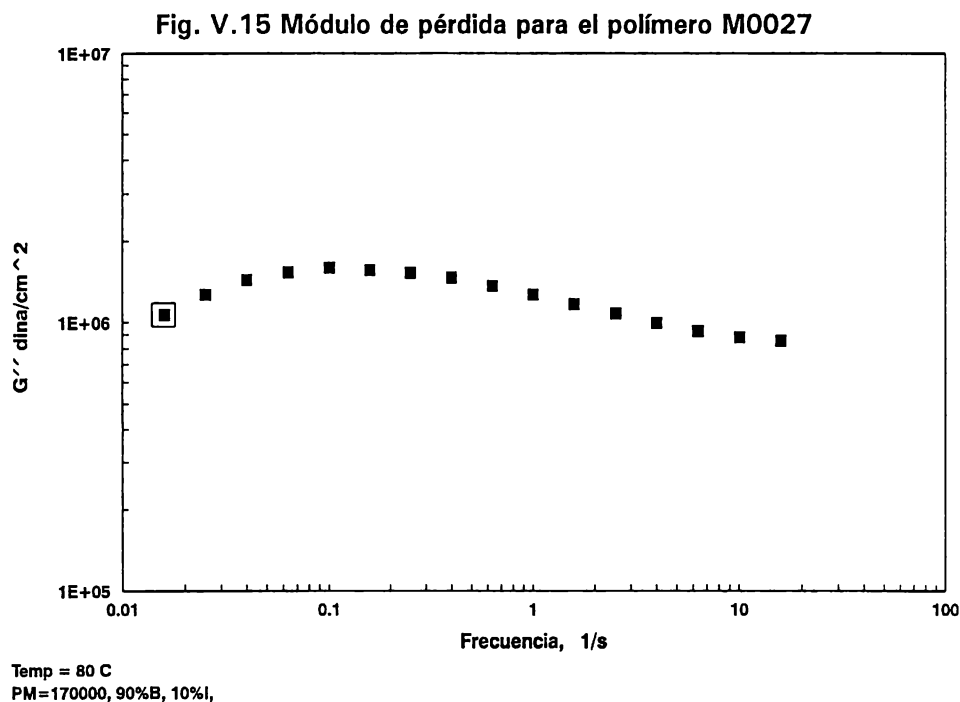


Tabla V.7 Módulo de pérdida de los polímeros base a baja frecuencia

Módulo de Pérdida (G'') $\times 10^{-3}$, dyna/cm ² ; frecuencia = 0.015915 S^{-1}									
Polímero	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
M0020 ⁺	20	80	0	--	--	693	570	455	--
M0019 ⁺	10	90	0	--	--	466	203	366	--
M0027 ⁺	10	90	0	977	1040	1070	1070	1000	924
M0026 ⁺	5	95	0	552	488	559	584	540	501
M0028 ⁺	0	100	0	300	270	246	220	200	185
M0025B ⁺	20	55	25	111	149	163	177	180	204
M0024B ⁺	10	65	25	416	413	458	477	456	420
M0023 ⁺	5	70	25	313	311	275	271	--	--

Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

En las figuras V.16 y V.17 se presenta la variación del módulo de pérdida en los copolímeros tipo IB con respecto al contenido de isopreno. En ambos casos, independientemente del peso molecular, se observa que el material incrementa su capacidad de disipar energía, lo cual se manifiesta con el incremento de la magnitud de G'' , conforme aumenta el contenido de isopreno en el copolímero.

Fig. V.16 Módulo de pérdida para los BI con peso molecular de 120,000

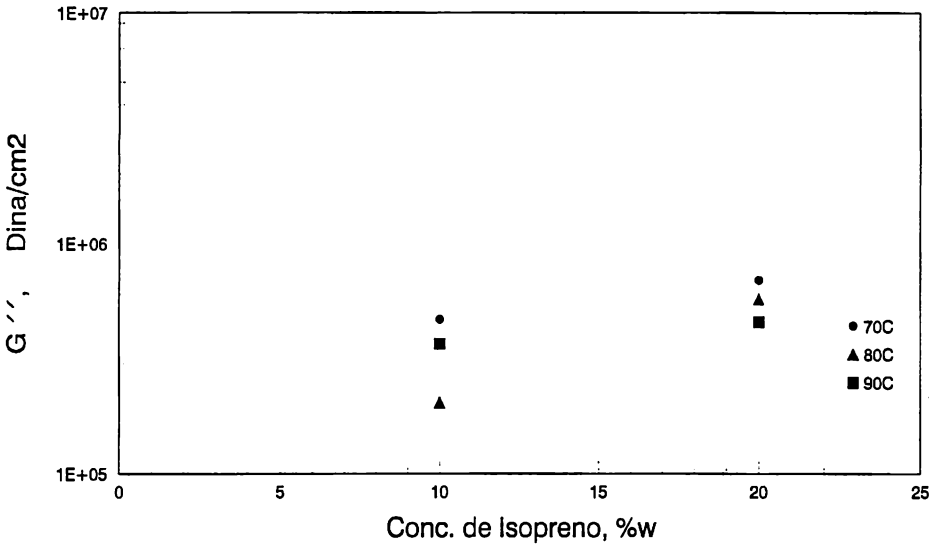
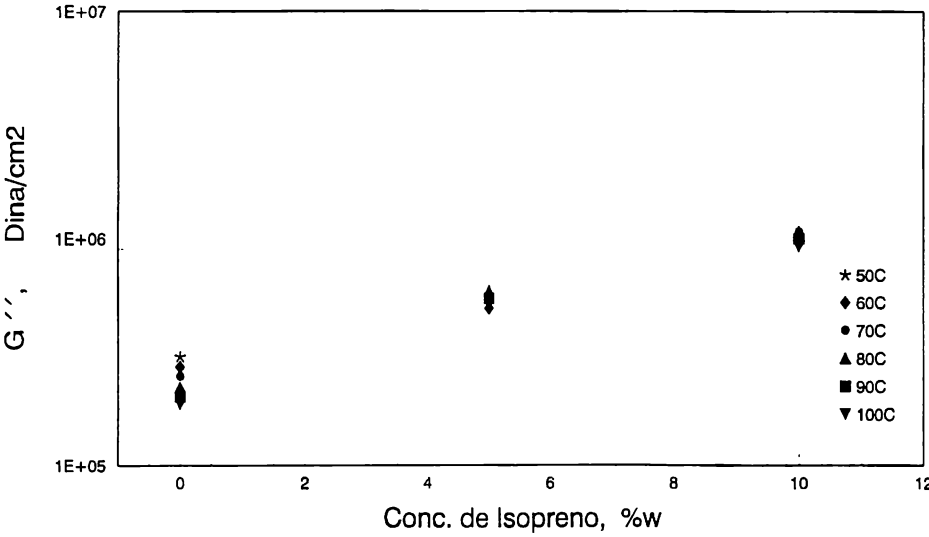
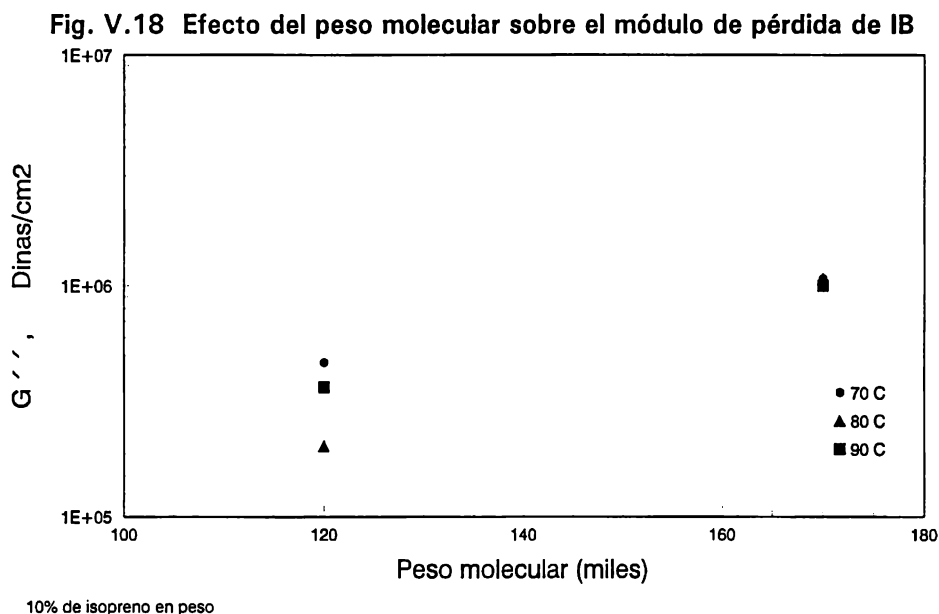


Fig. V.17 Módulo de pérdida para los BI con peso molecular de 170,000

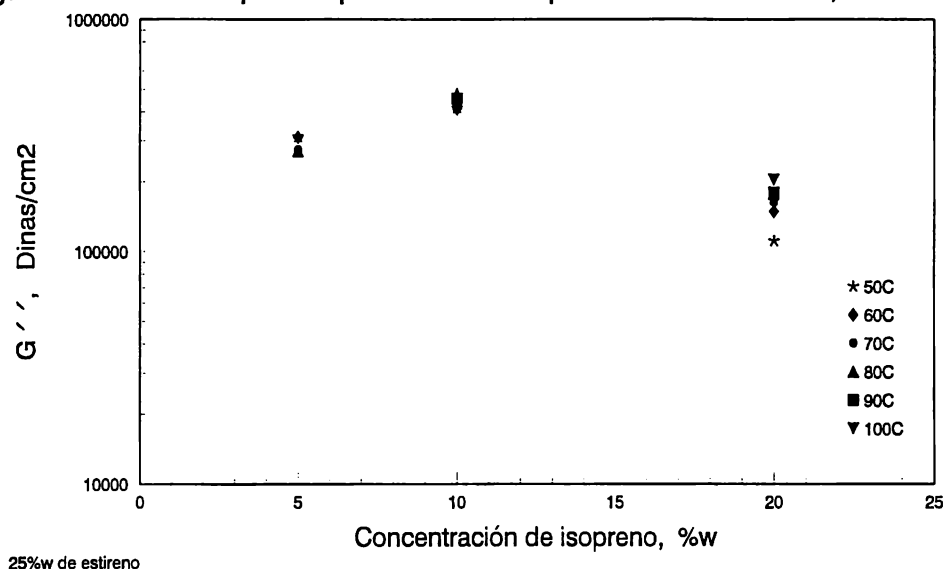


En la figura V.18 se comparan los valores del módulo de pérdida para los copolímeros tipo IB con 10% en peso de isopreno, con el fin de apreciar el efecto del peso molecular, y se observa claramente cómo el incremento del peso molecular se traduce en un aumento de G'' . Por otra parte la relación inversa entre la temperatura y G'' fue evidente sólo en los polímeros de menor peso molecular (120,000); mientras que en los polímeros de mayor peso molecular (170,000) G'' no se ve modificado de una manera considerable por la temperatura.



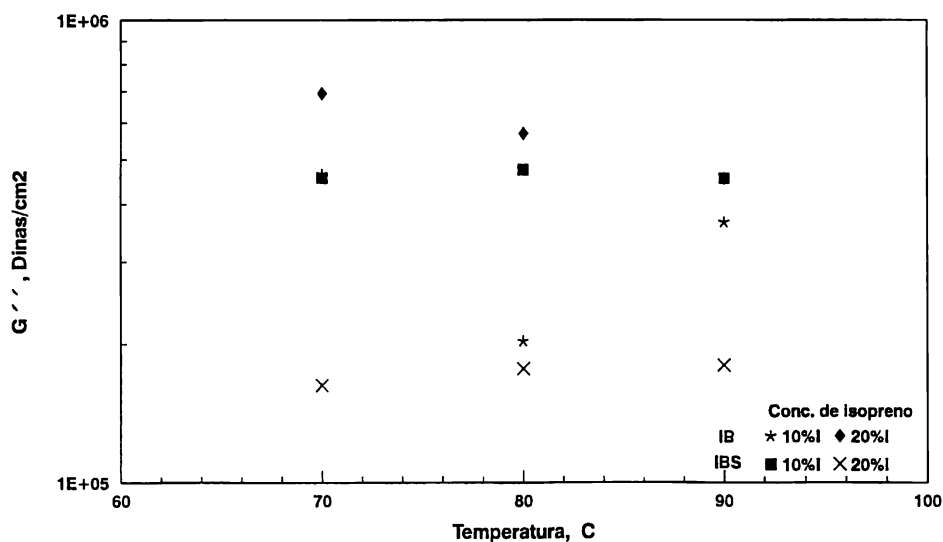
En el caso de los terpolímeros (IBS) el aumento en la concentración de isopreno de 5 a 10%w se manifiesta en el aumento del valor de G'' ; sin embargo, cuando el contenido de isopreno se incrementa hasta el 20%W se presenta una disminución drástica de dicho módulo (Fig. V.19), lo cual coincide con la disminución de η^* . Lo anterior se explica con una incompatibilidad mayor entre el isopreno y el estireno relativa a la existente entre el butadieno y el estireno, es decir, un incremento de isopreno aumenta el peso molecular de la cadena presente entre los entrecruzamientos físicos, provocando que el material fluya con mayor facilidad.

Fig. V.19 Módulo de pérdida para los IBS con peso molecular de 120,000



Por otra parte, en la gráfica V.20 se observa que a una concentración de isopreno y temperaturas relativamente bajas, 10% y 70°C respectivamente, la presencia de estireno en el terpolímero no modifica notoriamente el valor del módulo de pérdida del material con respecto al copolímero IB; sin embargo, a una concentración de isopreno mayor se aprecia una clara disminución de dicho módulo.

Fig. V.20 Efecto de la temperatura sobre los módulos de pérdida de IB e IBS



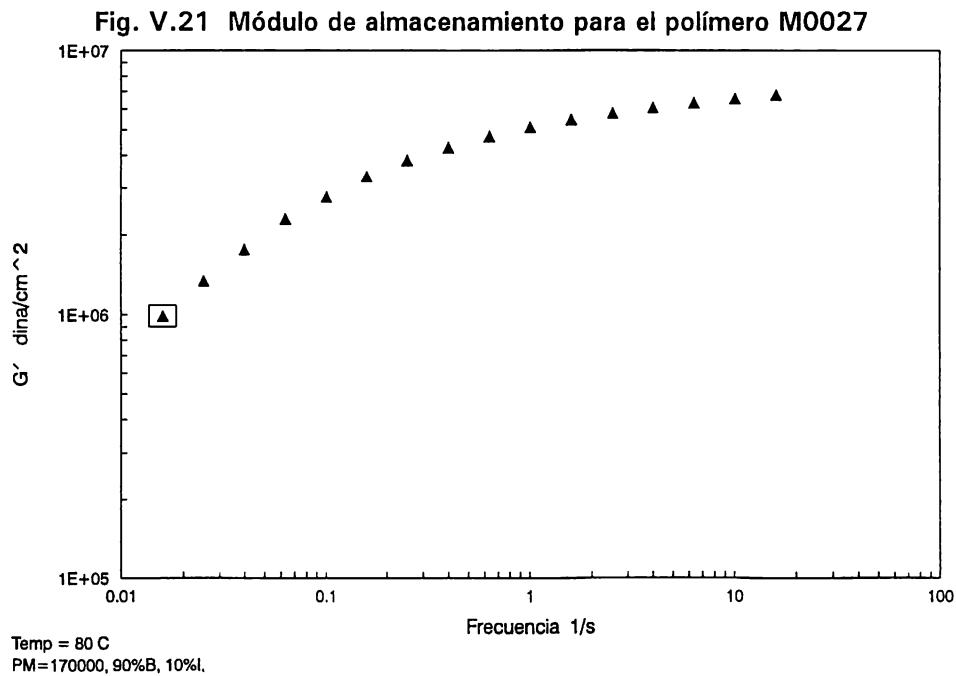
Módulo de almacenamiento

En la Tabla V.8 se presentan los valores del módulo de almacenamiento o módulo elástico de los polímeros base. Este módulo se define como el esfuerzo en fase con la deformación dividido entre la deformación correspondiente y representa la cantidad de energía que el material puede almacenar, y emplearla para recuperar su estado original por ciclo. Los valores reportados, al igual que aquellos para el módulo de pérdida, fueron calculados a partir de los datos de G' y G'' en función de la frecuencia, y se presentan en forma de gráficas en el apéndice C. La fig. 21 es un ejemplo de una de ellas.

Tabla V.8 Módulo de almacenamiento de los polímeros base a baja frecuencia

Módulo de Almacenamiento (G') $\times 10^{-3}$, dina/cm ² ; frecuencia = 0.015915 s ⁻¹									
Polímero	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
M0020 ⁺	20	80	0	--	--	426	342	279	--
M0019 ⁺	10	90	0	--	--	95	46	50	--
M0027 ⁺	10	90	0	1320	1230	1110	990	842	724
M0026 ⁺	5	95	0	377	291	295	285	252	226
M0028 ⁺	0	100	0	128	96	73	58	47	40
M0025B ⁺	20	55	25	287	379	403	409	382	405
M0024B ⁺	10	65	25	1270	1180	1360	1440	1370	1240
M0023 ⁺	5	70	25	1160	1150	1060	1030	--	--

⁺ Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada



En las Figuras V.22 y V.23 se muestra el efecto de la temperatura y la concentración de isopreno sobre el módulo de almacenamiento de los copolímeros IB. En dichas figuras se observa que el incremento del contenido de isopreno se refleja en un aumento de la elasticidad del material, es decir en su capacidad para recuperarse de un esfuerzo aplicado, manifestándose en un aumento del módulo elástico, independientemente del peso molecular.

Fig. V.22 Módulo de almacenamiento de IB con peso molecular de 120,000

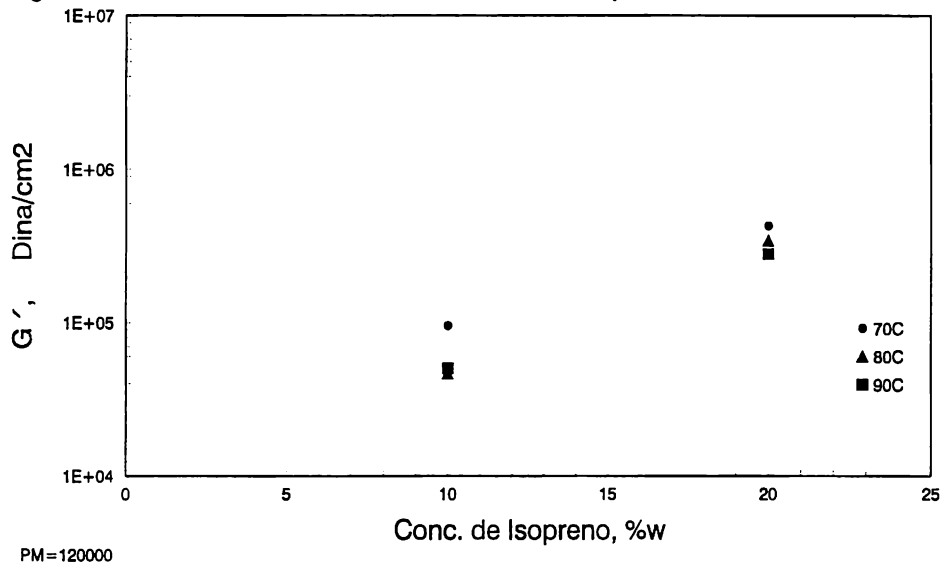
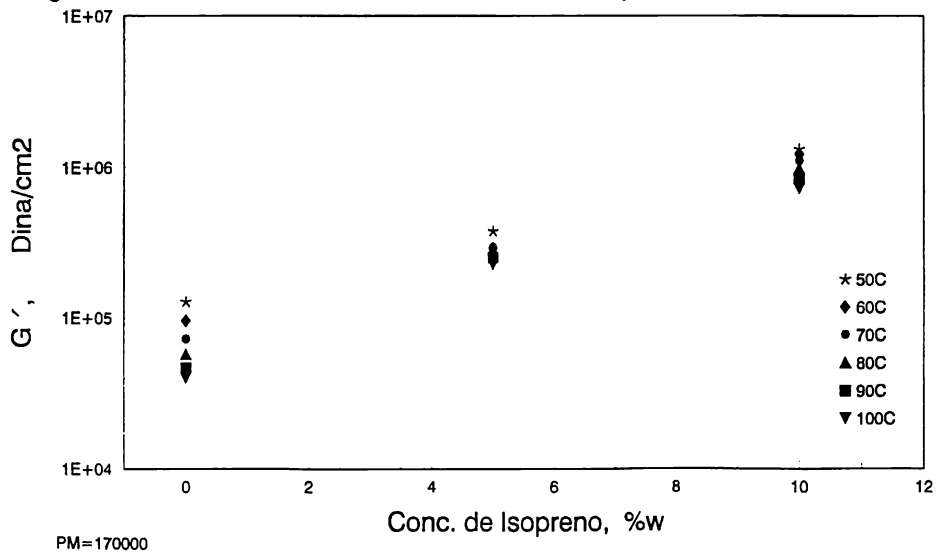
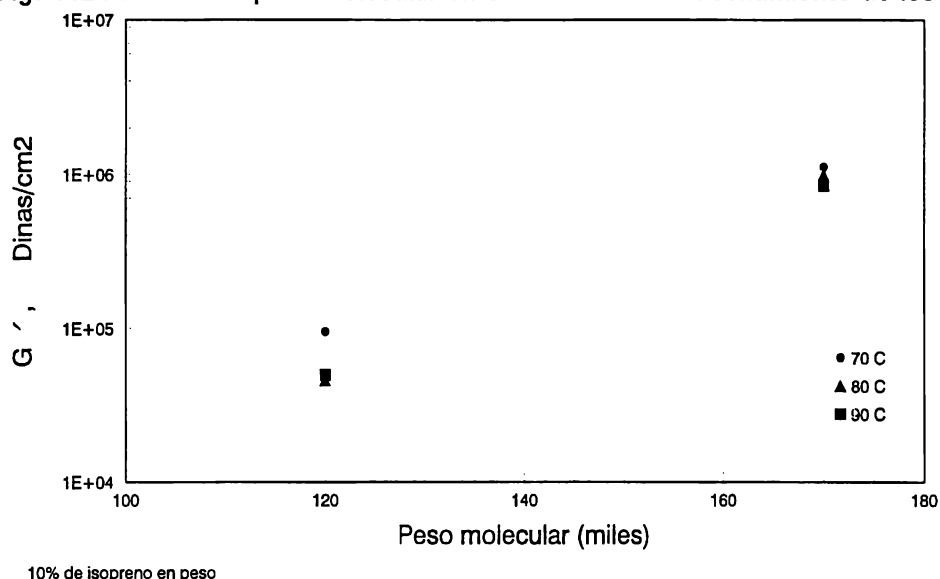


Fig. V.23 Módulo de almacenamiento de IB con peso molecular de 170,000



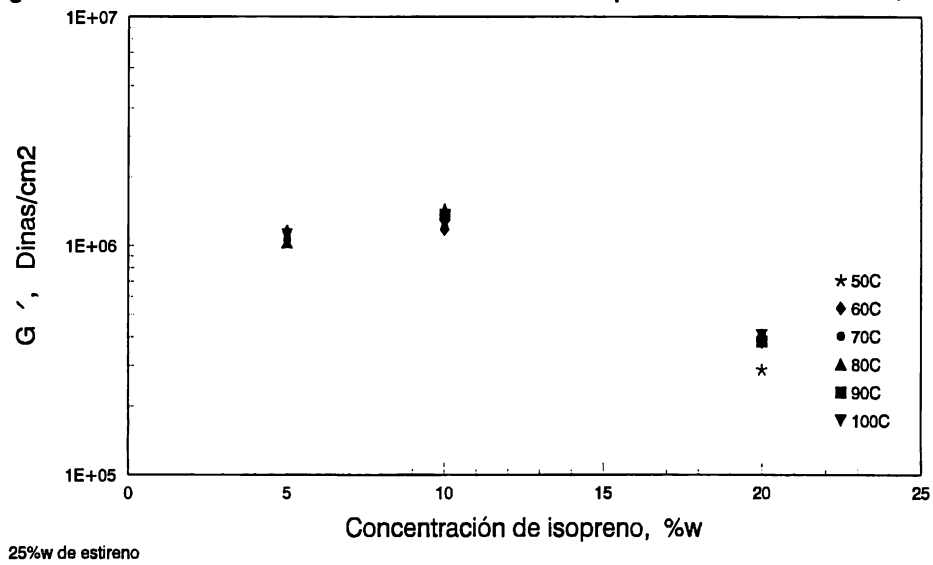
En la Fig. V.24 se presenta el efecto del peso molecular de los polímeros IB sobre G' y se observa que el incremento del peso molecular aumenta la elasticidad del material, incrementándose la magnitud de G' . Lo anterior se explica con el hecho de que al aumentar el peso molecular del polímero, éste tiene mayor probabilidad de formar entrecruzamientos físicos y distribuir mejor el esfuerzo aplicado en los segmentos de la red formada por el material; también se observa una reducción ligera de la dependencia de dicho módulo con respecto a la temperatura.

Fig. V.24 Efecto del peso molecular en el módulo de almacenamiento de los IB



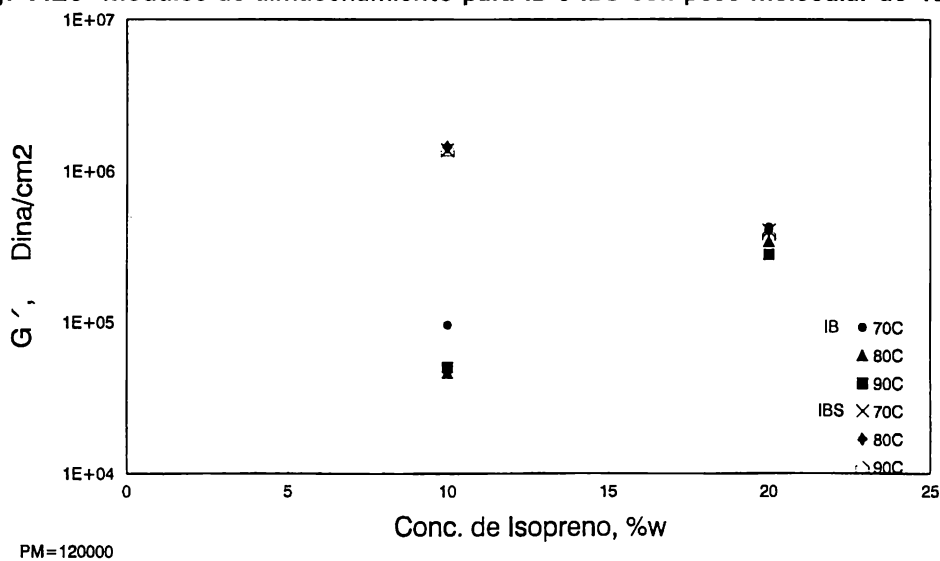
En el caso del módulo de almacenamiento para los IBS, estos presenta la misma dependencia con respecto al contenido de isopreno que los IB a bajas concentraciones (de 5 a 10%w); es decir, la viscosidad del material se incrementa cuando el contenido de isopreno aumenta. Sin embargo, cuando la cantidad de isopreno se modifica de 10 a 20% se observa una caída drástica en el valor de G' y por lo tanto en su elasticidad (Fig. V.25). También se puede observar (Fig. V.25) que la contribución del isopreno sobre G' no es significativa cuando su concentración se modifica de 5 a 10% en peso.

Fig. V.25 Módulos de almacenamiento en IBS con peso molecular de 120,000



En la Fig. V.26 se comparan los módulo de almacenamiento para los IB e IBS con peso molecular de 120,000 con la finalidad de apreciar el efecto de la presencia de estireno en el polímero. En dicha figura se observa que a bajas concentraciones de isopreno (10%w) el estireno provoca que el material sea más elástico, reflejándose en un aumento de G' y disminuye ligeramente la dependencia del módulo con respecto a la temperatura. Mientras que, a una concentración del 20% de isopreno, el efecto de la presencia de estireno no es notorio; lo anterior se puede deber a que la incompatibilidad que existe entre el isopreno y el estireno es mayor a la de isopreno-butadieno.

Fig. V.26 Módulos de almacenamiento para IB e IBS con peso molecular de 120,000



En las gráficas anteriores se pudo apreciar que este módulo varía en forma directamente proporcional con la temperatura.

Tangente de pérdida o Tanδ

La Tanδ es una parámetro adimensional y es una medida de la relación que existe entre la energía perdida y la energía almacenada en un ciclo de deformación; es decir, es el cociente del entre el comportamiento viscoso y el elástico:

Tanδ = G´´/G´

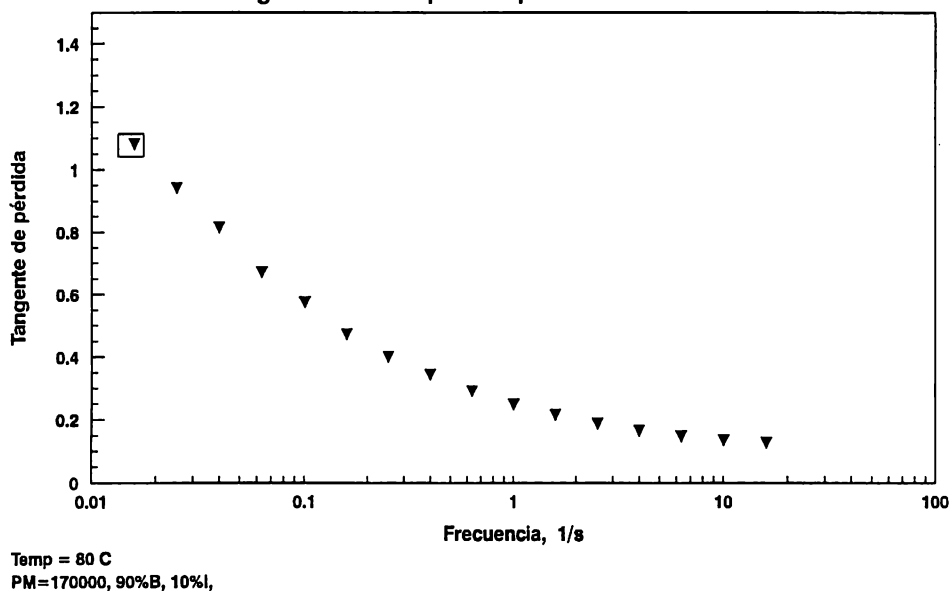
En la tabla V.9 se reportan los valores de Tanδ para los polímeros base a baja frecuencia, 0.01591 s⁻¹ y a diferentes temperaturas. La Fig. V.27 es una muestra del tipo de gráficas, a partir de las cuales fueron obtenidos los datos reportados en la tabla antes mencionada.

Tabla V.9 Tanδ de los polímeros base a baja frecuencia

Tanδ , frecuencia = 0.015915 s ⁻¹									
Polímero	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
M0020*	20	80	0	--	--	1.627	0.166	1.632	--
M0019*	10	90	0	--	--	4.92	4.393	7.377	--
M0027 ⁺	10	90	0	0.740	0.845	0.964	1.081	1.188	1.276
M0026 ⁺	5	95	0	1.464	1.677	1.895	2.050	2.143	2.216
M0028 ⁺	0	100	0	2.343	2.856	3.361	3.819	4.237	4.579
M0025B*	20	55	25	0.387	0.393	0.404	0.433	0.471	0.504
M0024B*	10	65	25	0.327	0.350	0.337	0.331	0.333	0.339
M0023*	5	70	25	0.270	0.270	0.259	0.263	--	--

* Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

Fig. V.27 $\text{Tan}\delta$ para el polímero M0027



En las Fig. V.28 y V.29 se presentan los valores de la $\text{Tan}\delta$ para los polímeros IB con peso molecular de 120,000 y 170,000 (respectivamente), como función del contenido de isopreno. En dichas Figuras se muestra que el comportamiento elástico en los IB predomina sobre el comportamiento viscoso a medida que la concentración de isopreno se incrementa, independientemente del peso molecular, manifestándose en la disminución del valor de $\text{Tan}\delta$.

Fig. V.28 $\text{Tan}\delta$ para copolímeros IB con peso molecular de 120,000

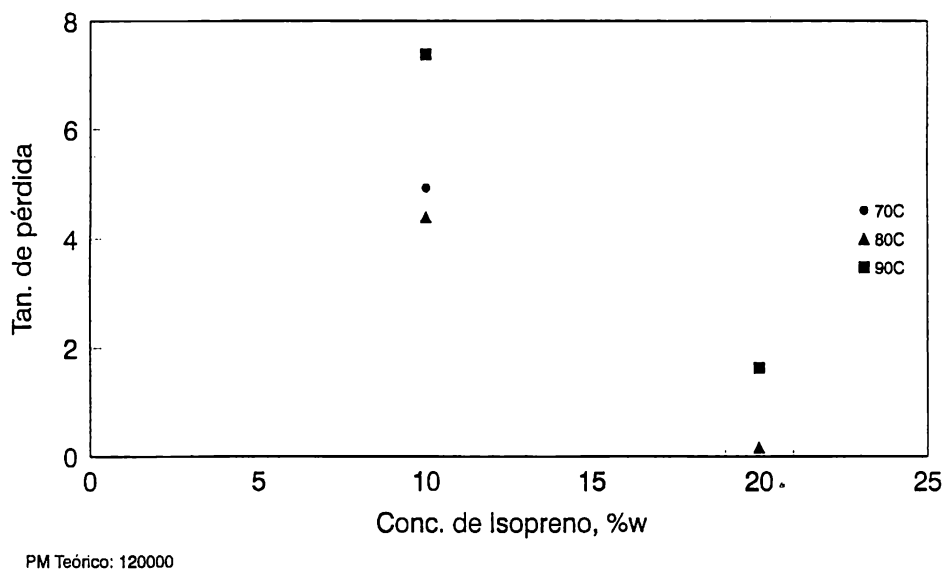
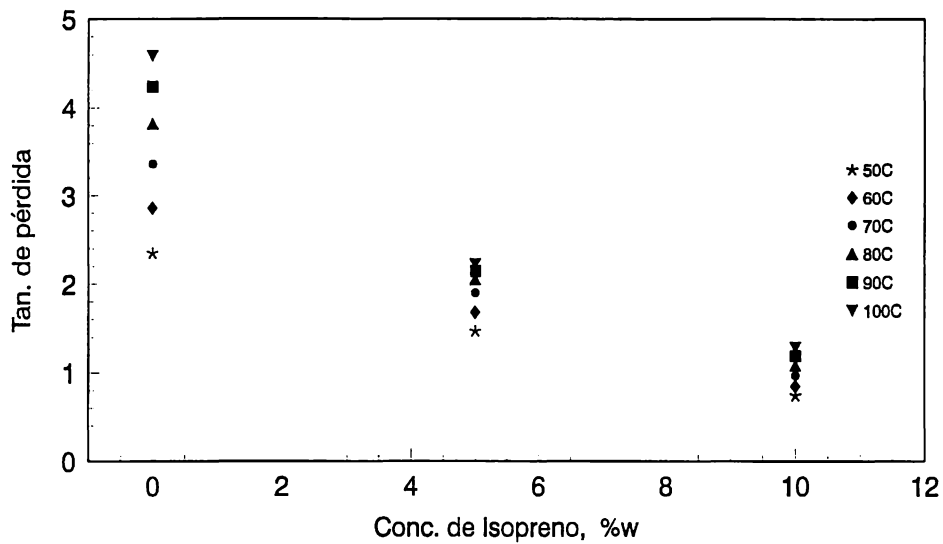


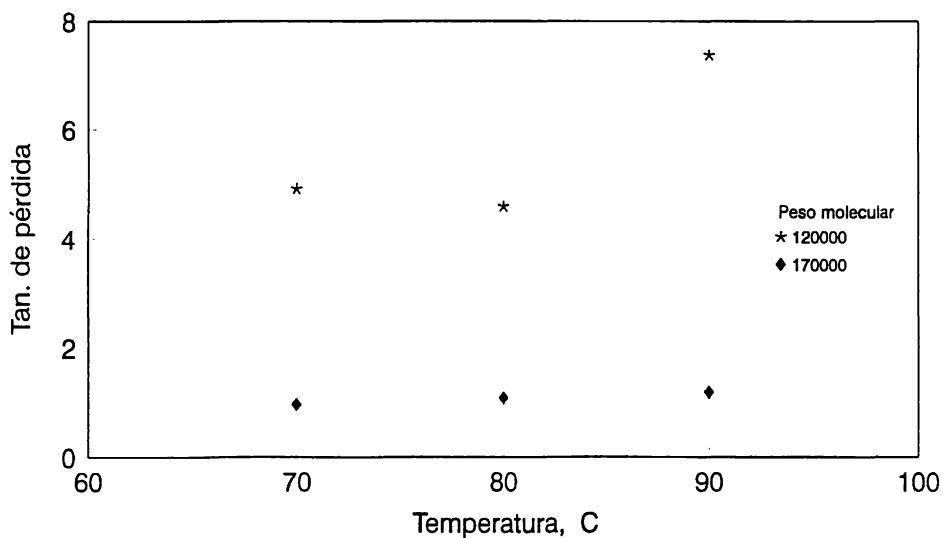
Fig. V.29 Tan δ para copolímeros IB con peso molecular de 170,000



PM Teórico: 170000

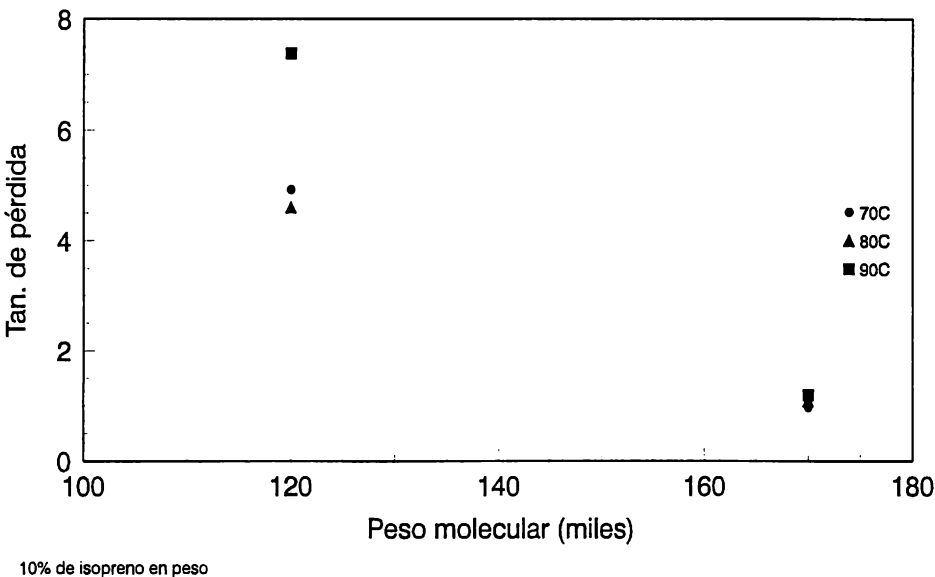
Al analizar el comportamiento de los IB con peso molecular de 120000 y 170000, se observa, tal como era de esperarse, que el comportamiento viscoso predomina ligeramente conforme la temperatura de prueba se incrementa, lo anterior se ve reflejado en un suave aumento en el valor de Tan δ . (Fig. V.30). También cabe mencionar que la dependencia entre la temperatura y el valor de la Tan δ disminuye conforme el peso molecular se incrementa (Fig V.31).

Fig. V.30 Efecto de la temperatura sobre Tan δ de polímeros IB



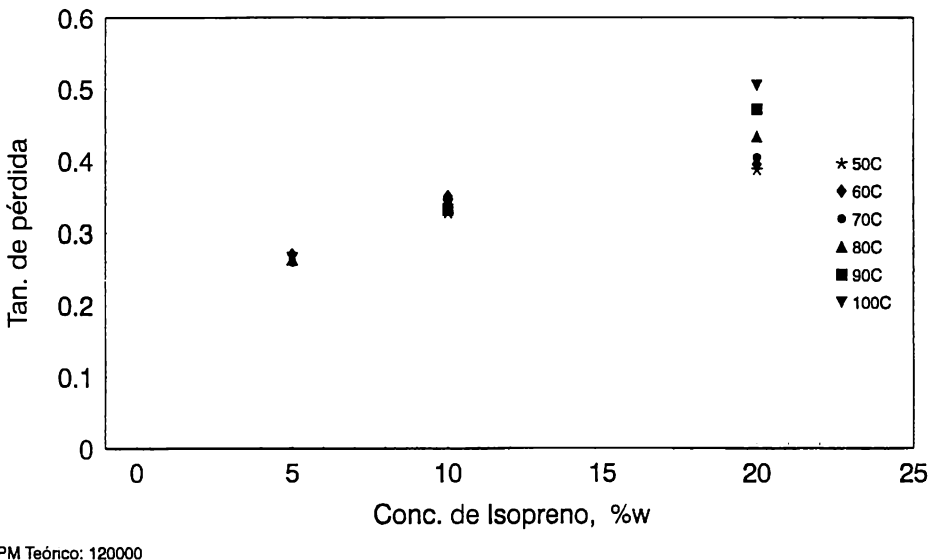
10% de isopreno en peso

Fig. V.31 Efecto del peso molecular sobre Tanδ de polímeros IB



En la Fig. V.32 se presentan los valores de las Tanδ para los terpolímeros IBS en función del contenido de isopreno, a diferentes temperaturas. En esta Fig. se aprecia que al contrario de los copolímeros IB, el aumento en el contenido de isopreno provoca que el comportamiento viscoso del material predomine sobre el elástico, manifestándose en un incremento de Tanδ.

Fig. V.32 Tanδ para los terpolímeros IBS



En dicha figura también se puede apreciar como variación de $\text{Tan}\delta$ con respecto a la temperatura se incrementa conforme el contenido de isopreno aumenta.

Análisis a alta frecuencia

En excitaciones o deformaciones a altas frecuencias, el tiempo que tiene el material para recuperarse del esfuerzo aplicado es menor que a bajas frecuencias; por lo que el material tiene más de un modo de vibración, es decir, se mueve por segmentos sin dar tiempo a que el entrecruzamiento físico del material desaparezca. Por lo anterior, el valor del módulo de almacenamiento a alta frecuencia se relaciona en forma inversamente proporcional a la longitud de los segmentos de la cadena que conforma el entrecruzamiento físico. (ec. de)³⁵, siendo también inversamente proporcional al peso molecular de dicho segmento; por lo tanto mientras menor sea el valor de G' menor será la densidad de la red, sin importar de manera considerable el peso molecular del polímero.

En la Tabla V.10 se presentan los resultados del módulo de almacenamiento, de los polímeros base a alta frecuencia (100 rad/s. o 15.9154 s^{-1}) y a varias temperaturas, los cuales fueron tomados del análisis oscilatorio a deformación constante de dicha muestras. Un ejemplo del tipo de gráficas que se obtienen es la Fig. V.33, en la cual se encuentra marcado el valor reportado en la tabla antes mencionada.

Fig. V.33 Módulo de almacenamiento para el polímero M0027

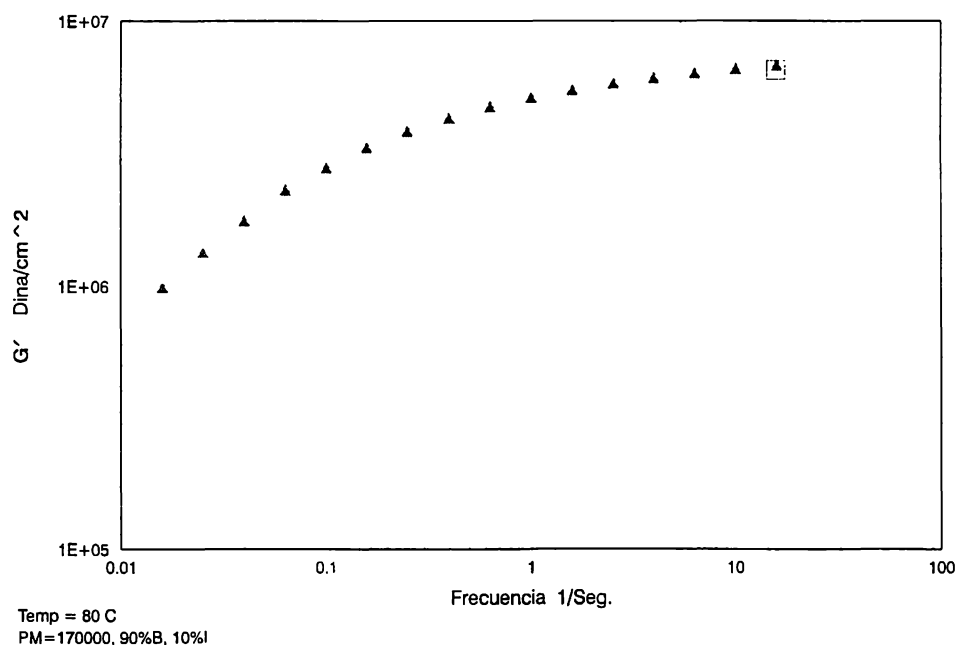


Tabla V.10 Módulo de almacenamiento de los polímeros base a alta frecuencia

Módulo de Almacenamiento (G') $\times 10^{-3}$, dina/cm ² , Frecuencia = 15.9154 s ⁻¹									
Polímero	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
M0020*	20	80	0	--	--	7772	7670	7386	--
M0019*	10	90	0	--	--	8292	8527	8634	--
M0027 ⁺	10	90	0	4090	7820	6200	6800	7290	7620
M0026 ⁺	5	95	0	2390	2990	3920	6190	7240	7880
M0028 ⁺	0	100	0	1980	2310	2640	2940	3530	3980
M0025B*	20	55	25	970	1520	1690	1850	1990	2380
M0024B*	10	65	25	2610	3020	3790	4070	4110	4100
M0023*	5	70	25	2560	2870	2740	2920	--	--

* Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

En la Fig. V.34 se muestra cómo en los IB con peso molecular de 120,000, un aumento en el contenido de isopreno provoca una ligera disminución en la densidad del entrecruzamiento físico del polímero, lo cual se manifiesta en una disminución de G' . Mientras que para los IB con peso molecular de 170,000, un aumento en el contenido de isopreno provoca un aumento en la densidad del entrecruzamiento físico del material, dicha contribución es relativamente poco significativa cuando el por ciento en peso de isopreno aumenta de 0 a 10% y a temperaturas bajas (Fig. V.35).

Fig. V.34 Módulo de almacenamiento para los IB con peso molecular de 120,000

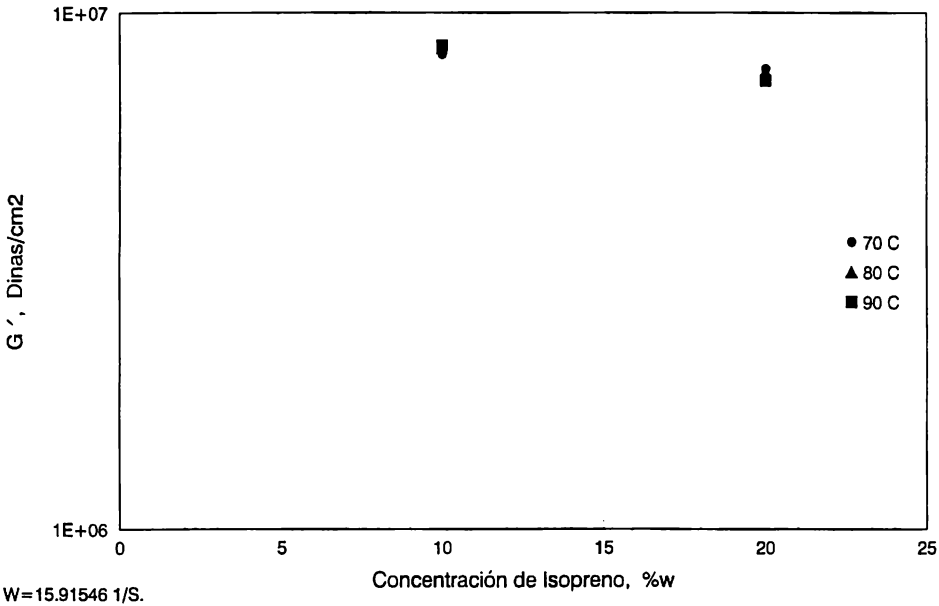
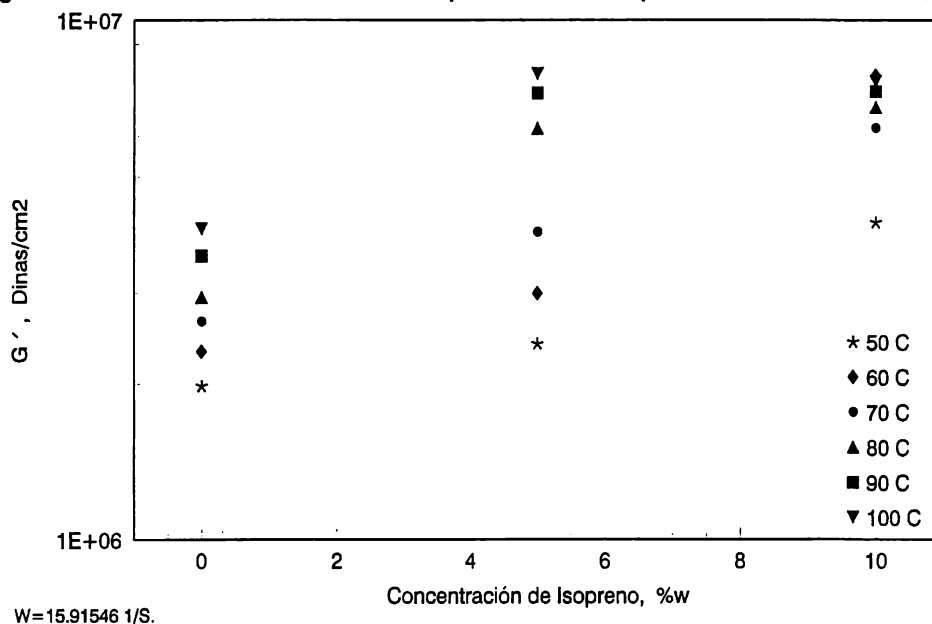
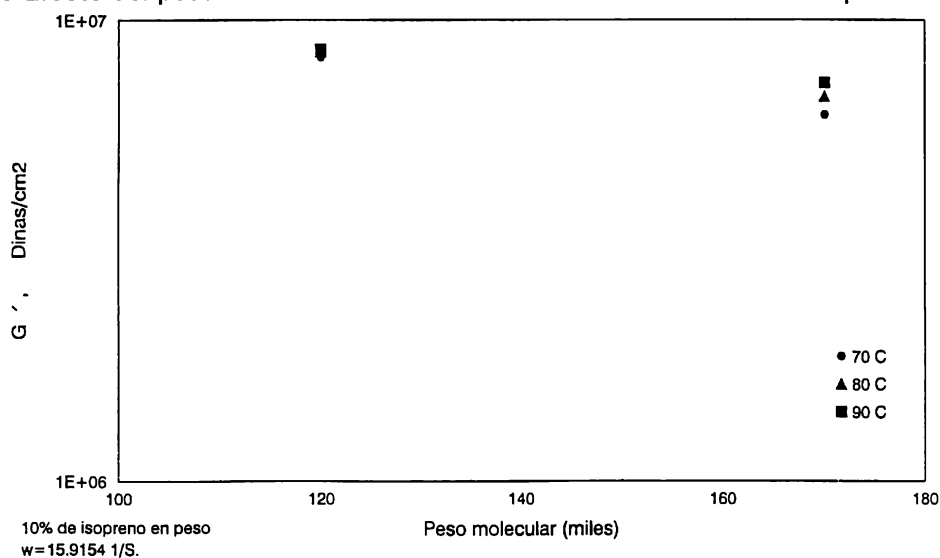


Fig. V.35 Módulo de almacenamiento para los IB con peso molecular de 170,000



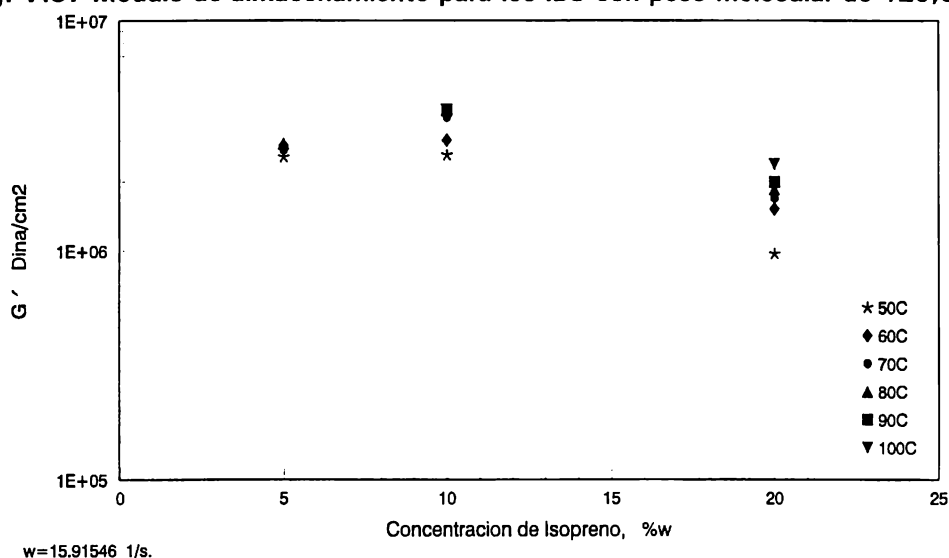
En la Fig V.36 se muestran los valores de G' para los polímeros tipo IB de diferente peso molecular y a varias temperaturas, apreciándose que para un intervalo de temperatura de 70 a 90°C, un incremento en el peso molecular se traduce en una mayor dependencia con respecto a la temperatura y una ligera disminución del valor de dicho módulo, lo cual indica la disminución de la densidad del entrecruzamiento físico.

Fig V.36 Efecto del peso molecular sobre el módulo de almacenamiento de polímeros tipo IB



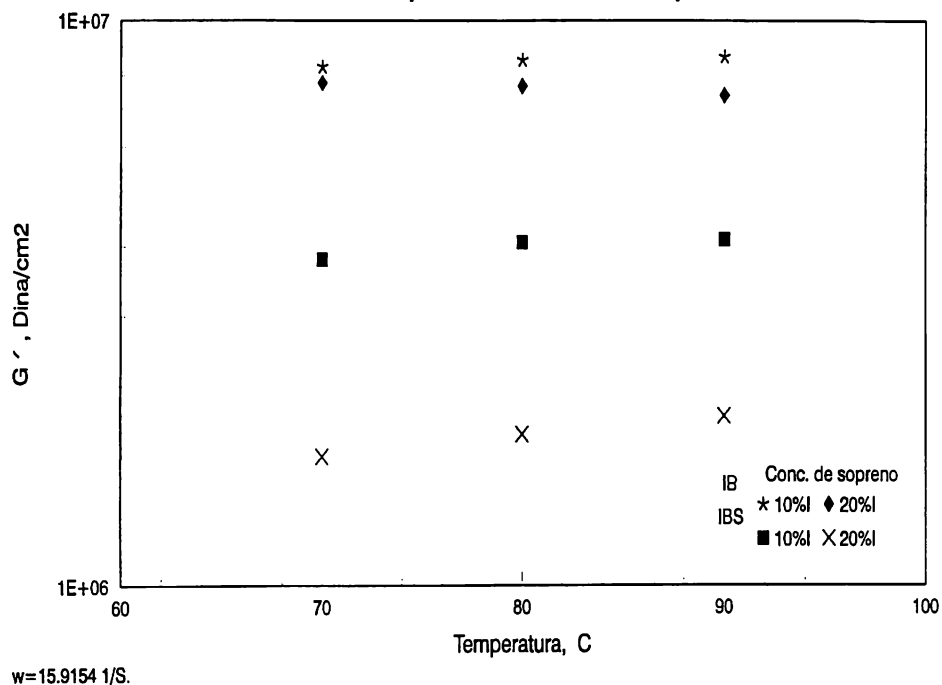
En la Fig. V.37 se presentan los módulos de almacenamiento de los polímeros de tipo IBS con peso molecular de 120,000 en función de la concentración de isopreno, y a varias temperaturas. En esta figura se observa que un incremento de 5 a 10% en peso de isopreno provoca un aumento en la densidad de la red, manifestándose en un aumento de G' . Sin embargo, debido a la incompatibilidad existente entre el isopreno y el estireno, cuando el primero alcanza una concentración del 20% en peso, el valor de G' disminuye drásticamente indicando una disminución considerable en el entrecruzamiento físico del material.

Fig. V.37 Módulo de almacenamiento para los IBS con peso molecular de 120,000



En la Figura V.38 se muestra la diferencia en los valores de G' para los polímeros tipo IB y tipo IBS, apreciándose claramente que los copolímeros (IB) presentan una mayor densidad de entrecruzamiento que los terpolímeros IBS al presentar valores de G' mayores que los. Lo anterior se explica con la incompatibilidad que existe entre estireno e isopreno y/o butadieno, por lo que la presencia de estireno se manifiesta en un aumento del peso molecular de los segmentos que se encuentran entre cada entrecruzamiento físico, disminuyendo la densidad del entrecruzamiento.

Fig. V.38 Módulo de almacenamiento para los IB e IBS con peso molecular de 120,000



V.2 Adhesivos

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los análisis de funcionalidad, térmicos y reológicos, a los que fueron sometidos los adhesivos termofusibles sensibles a la presión a base de copolímeros de tipo IB y terpolímeros de tipo IBS.

IV.2.1 Análisis de Funcionalidad

En los siguientes párrafos se muestran los resultados de las pruebas de funcionalidad, las cuales consistieron básicamente en delaminado ("peel") a 180° y en pegajosidad ("loop tack") de los adhesivos obtenidos con la fórmula base que se especifica en la Tabla V.11

Tabla V.11 Formulación de los adhesivos

componente	gramos	% en peso
Polímero	33.8	29.14
Resina	59.2	51.03
Aceite	22.0	18.97
Antioxidante	1.0	0.86

Pruebas de delaminado a 180°

Los adhesivos obtenidos con dicha formulación base se sometieron a pruebas de delaminado a 180° de acuerdo al procedimiento No. A-010 del Consejo de Cintas y Etiquetas²⁶; en la cual se determina la fuerza promedio requerida para desprender una cinta del adhesivo de la superficie de una placa de acero inoxidable, a un ángulo de 180° y velocidad constante. En seguida se presentan los resultados de los adhesivos preparados a partir de IB e IBS con peso molecular de 120,000 y 170,000

Adhesivos a base de IB con peso molecular de 120000:

Al probar los adhesivos elaborados a base de copolímeros isopreno-butadieno con peso molecular aproximado de 120000, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla V.12 Resultado de delaminado a 180°C para los adhesivos
a base de IB con peso molecular de 120,000

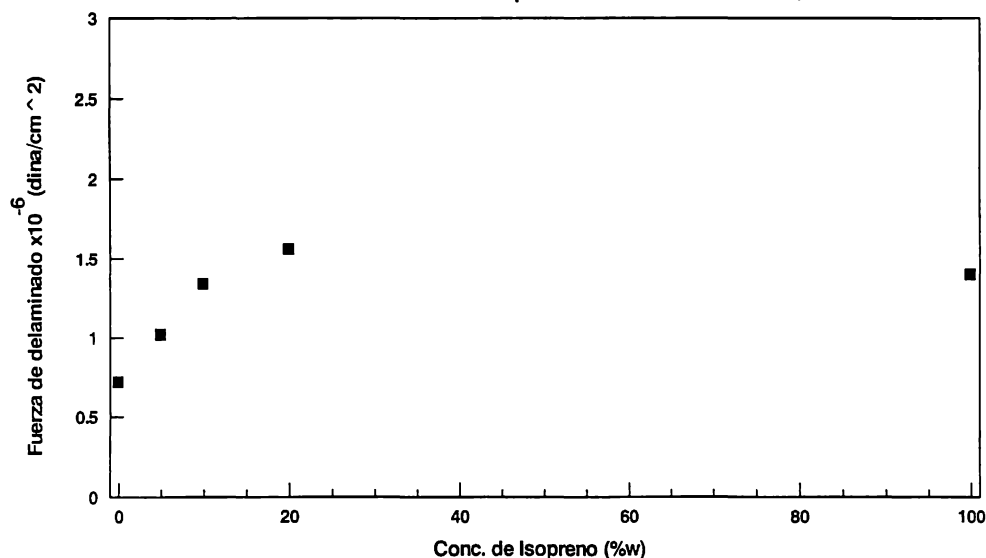
	Exp. 118 (0%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp. 117 (5%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp. 115 (10%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp.116 (20%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp.114 (100%w I) dina x 10 ⁻⁶
Valor máximo	0.73751	1.10671	1.46079	1.61114	1.39896
Valor mínimo	0.67879	1.07513	1.29888	1.51017	1.36560
Promedio	0.717586	1.01815	1.34113	1.56577	1.39260
Tipo de falla	Cohesiva	Cohesiva	Cohesiva	Cohesiva	Cohesiva
Desviación estándar	0.0349	0.0536	0.0447	0.0383	0.0280

La falla cohesiva se presentó al 100%

De la Tabla V.12 se observa que el adhesivo a base de polibutadieno presenta una fuerza de delaminado pobre, e incluso menor a la que mostró el adhesivo a base de poliisopreno (0.71758 vs 1.3926 dinas x10⁶, respectivamente). Por otra parte, es conveniente mencionar que la falla que presentaron los adhesivos fue 100% cohesiva, lo cual nos indica que el aumento de contenido de isopreno en los copolímeros de peso molecular de 120,000 no afecta considerablemente la fuerza de cohesión del adhesivo.

En la figura V.39 se presentan los valores de la fuerza de delaminado a 180° como función de la concentración de isopreno en los copolímeros IB con peso molecular de alrededor de 120,000; en dicha figura se puede ver que el aumento en el contenido de isopreno en el copolímero provoca un incremento en la fuerza de delaminado, hasta alcanzar una concentración crítica (alrededor del 20% w de isopreno), a partir de la cual, la fuerza de delaminado sigue un comportamiento asintótico con respecto a la concentración de isopreno. Como ya se mencionó en el inicio (capítulo IV.2), estos copolímeros fueron producidos haciendo reaccionar simultáneamente los monómeros de butadieno e isopreno, y se comprobó en el análisis por calorimetría diferencial de barrido que tienen una composición al "azar", es decir, que no existen bloques de poliisopreno o polibutadieno. Por lo tanto, la relación directamente proporcional entre el contenido de isopreno y la fuerza de delaminado. Por otra parte, el valor asintótico que se observa parece indicar que las propiedades adhesivas de estos materiales se modifican con cantidades relativamente pequeñas de isopreno ($< 20\%$ en peso) por encima de las cuales ya no hay ninguna ventaja en incrementar dicho monómero.

Fig. V.39 Efecto de la concentración de isopreno en la fuerza de delaminado en adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000



Adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000:

Con la finalidad de aumentar la fuerza cohesiva del adhesivo, para evitar que queden restos de éste en la superficie del panel de prueba, y apreciar el efecto del incremento del peso molecular en el comportamiento de este tipo de

copolímeros, se estudiaron adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000; los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla V.13.

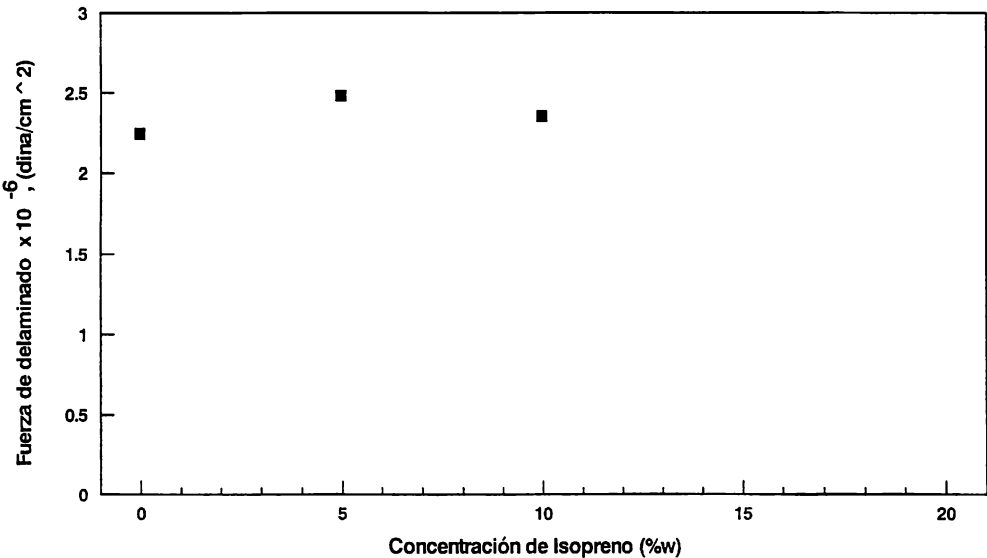
Tabla V.13 Resultado de los adhesivos a base de IB
con peso molecular alrededor de 170,000

Número de probeta	Exp. 127 (0%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp.125 (5%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp.126 (10%w I) dina x 10 ⁻⁶
Valor máximo	2.31173	2.61066	2.49781
Valor mínimo	2.13959	2.33931	2.17162
Promedio	2.24123	2.48513	2.33660
Tipo de falla	Cohesiva	Cohesiva hasta 89%	Cohesiva hasta 20%
Desviación estándar	0.0539	0.0601	0.1078

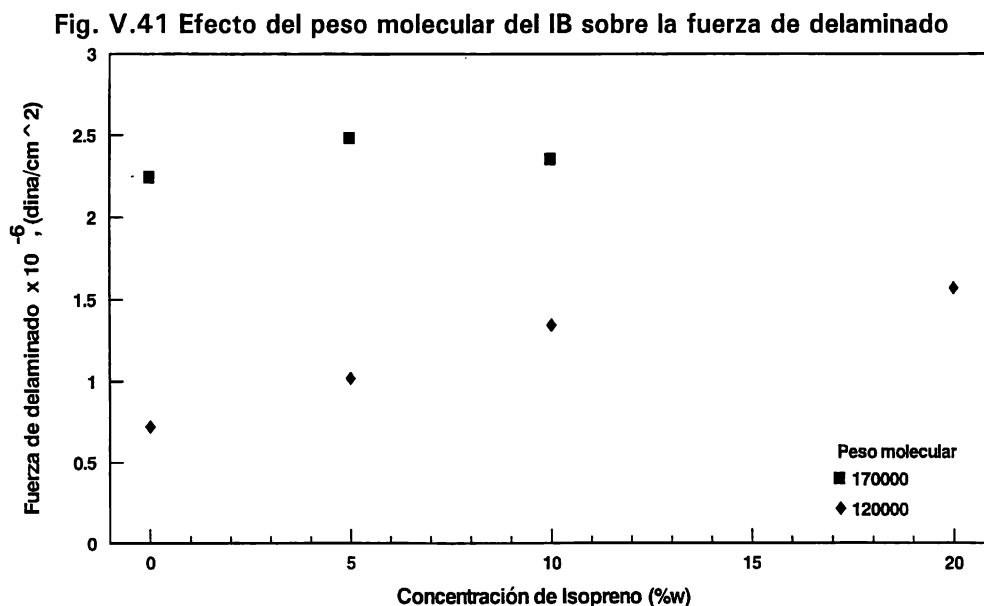
Donde: el porcentaje representa la extensión de la superficie en que se presentó éste tipo de falla

En la figura V.39 se presentan los valores de la fuerza de delaminado a 180° como función de la concentración de isopreno en estos copolímeros; en esta serie de copolímeros IB también se observa que un aumento en el contenido de isopreno produce un aumento en la fuerza de delaminado; sin embargo, el efecto de la composición de las cadenas de los polímeros de peso molecular relativamente grande (170,000) no es tan evidente como fue en el caso de copolímeros similares, pero de peso molecular menor.

Fig. V.40 Efecto de la concentración de isopreno en la fuerza de delaminado
en adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000



Por otra parte el incremento del peso molecular del copolímero base provoca un aumento en la fuerza de delaminado y en la cohesión del adhesivo debido a que altos pesos moleculares favorecen la distribución de esfuerzos. Cabe hacer notar que el efecto de la composición del copolímero base, sobre la fuerza de delaminado, es más notorio en los adhesivos a base de copolímeros de peso molecular menor, como se muestra en la siguiente figura:



El valor máximo en la fuerza de delaminado para los adhesivos a base de IB con peso molecular grande (170,000), comparándolo con el observado en los adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000, se presenta a una concentración de isopreno menor. En el análisis del tipo de falla, se observa que el isopreno del copolímero base tiene la función de incrementar la cohesión del adhesivo, lo cual se refleja en un incremento de la falla adhesiva conforme el contenido de isopreno aumenta.

Este tipo de comportamiento ya se ha reportado en copolímeros SBR, en los que su Tg puede llegar a depender más fuertemente del peso molecular del copolímero que de su composición²⁴.

Adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000:

En la Tabla V.14 se muestran los resultados obtenidos en la prueba de delaminado para los adhesivos a base de terpolímeros de isopreno-butadieno-estireno, con 25% en peso de estireno y diferentes contenidos de isopreno.

Tabla V.14 Resultado de los adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120000

	Exp. 124 (5%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp.122 (10%w I) dina x 10 ⁻⁶	Exp.121 (20%w I) dina x 10 ⁻⁶
Valor máximo	2.34287	2.35177	2.12847
Valor mínimo	2.19697	1.92963	2.06397
Promedio	2.27877	2.12856	2.09933
Tipo de falla	Cohesiva	Cohesiva hasta 50%	Cohesiva
Desviación estándar	0.0702	0.1556	0.0271

Donde: el porcentaje representa la extensión de la superficie en que se presentó éste tipo de falla

En la figura V.42 se presenta la fuerza de delaminado para esta serie de adhesivos, en función de la concentración de isopreno en los terpolímeros IBS con una concentración constante de estireno; 25% en peso. Se observa que el incremento del contenido de isopreno en el terpolímero, en un intervalo de 5 al 20% en peso, disminuye ligeramente la fuerza de delaminado (de 2.279 a 2.099 dinas x10⁶). Por otra parte, comparando estos resultados con los de los adhesivos a base de IB de 120,000 (Fig. V.43), se puede ver que la presencia del estireno en los adhesivos se traduce en un incremento de la fuerza de delaminado. Sin embargo, respecto al incremento de isopreno se observa que en los adhesivos a base de IB el incremento de isopreno produce un aumento en la fuerza de delaminado; mientras que en los adhesivos elaborados a partir de IBS se tiene un efecto mínimo y contrario. Esto último se puede atribuir, principalmente, a cierta incompatibilidad entre los bloques de estireno y de isopreno.

Fig. V.42 Efecto de la concentración de isopreno en la fuerza de delaminado en adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000

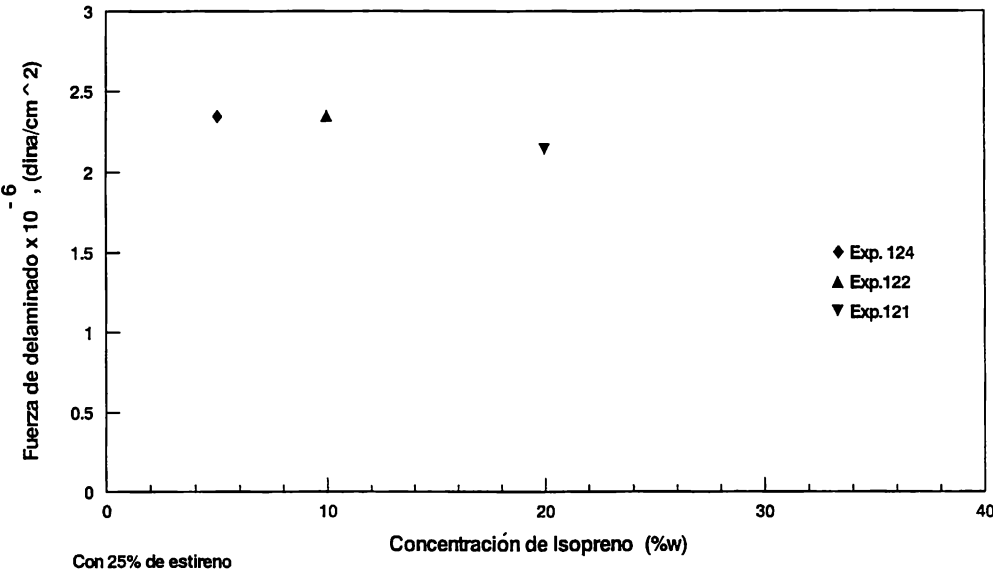
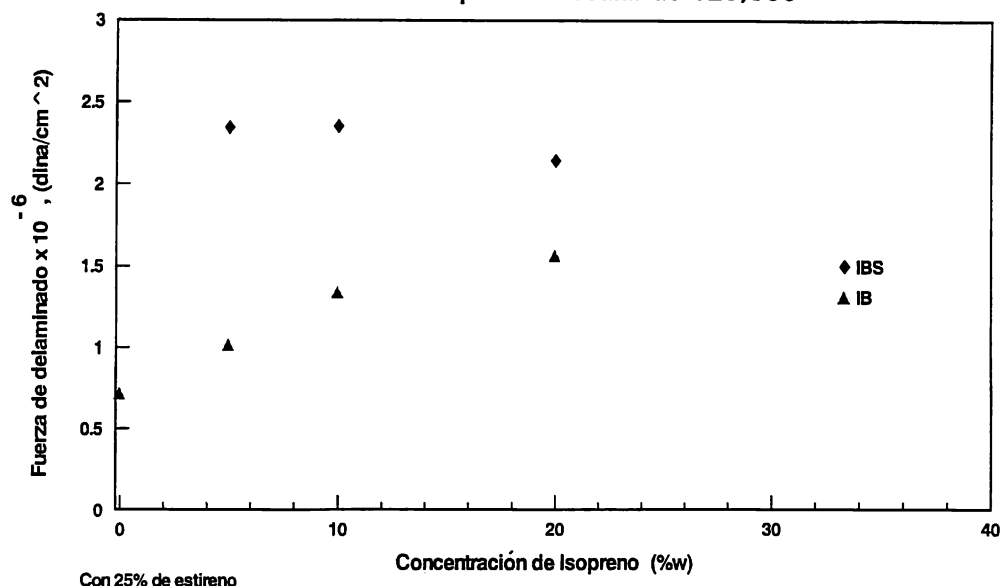


Fig. V.43 Efecto de la concentración en la fuerza de delaminado en adhesivos a base de IB e IBS con peso molecular de 120,000



Pruebas de pegajosidad

Las pruebas de pegajosidad se realizaron de acuerdo al procedimiento No. A-013 del Consejo de Cintas Adhesivas Sensibles a la Presión²⁷ con el objetivo de determinar la pegajosidad de los adhesivos obtenidos. De acuerdo con este método, se forma un lazo con la cinta del adhesivo y se registra la fuerza máxima requerida para separar el adhesivo de la superficie de prueba de acero inoxidable. Cabe mencionar que el adhesivo se adhiere sin aplicar ninguna otra presión más que la de su propio peso, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla V.15.

Tabla V.15 Resultado en la prueba de pegajosidad en adhesivos a base de IB e IBS

Adhesivo (clave)	Composición %I %B %S			Promedio dina x 10 ⁻⁶	Desviación estándar	tipo de falla
Exp. 114 [*]	100	0	0	2.14715	0.156	Adhesiva, F.H
Exp. 116 [*]	20	80	0	2.89356	0.117	Adhesiva
Exp.115 [*]	10	90	0	2.30551	0.215	Adhesiva
Exp. 117 [*]	5	95	0	2.73387	0.950	Mixta: cohesiva de 40-70%
Exp. 118 [*]	0	100	0	2.27393	0.104	Cohesiva
Exp.126 ⁺	10	90	0	2.63601	0.199	Adhesiva
Exp. 125 ⁺	5	95	0	2.39047	0.0827	Adhesiva
Exp. 127 ⁺	0	100	0	2.75433	0.154	Adhesiva
Exp. 121 ⁺	20	55	25	0.71883	0.227	Adhesiva
Exp. 122 ⁺	10	65	25	2.30373	0.124	Adhesiva
Exp. 124 ⁺	5	70	25	2.27304	0.131	Adhesiva

^{*} Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000

Estos resultados muestran claramente que no hay correlación entre las fuerzas implicadas en la prueba de pegajosidad y la composición de los materiales, lo cual se puede atribuir a los múltiples factores que afectan la prueba como es el caso de la colocación del lazo en la mordaza del equipo, la precisión en la longitud del lazo, o la posición del panel de prueba. Sin embargo, sí se observaron diferencias en cuanto al tipo de falla, ya que para los adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000 se aprecia que el incremento en la concentración de isopreno en el copolímero favorece la fuerza cohesiva del material, de tal manera que cuando el adhesivo es a base de polibutadieno, la falla que presenta es totalmente cohesiva, mientras que para el adhesivo con 10% de isopreno o más, la falla es totalmente adhesiva. Cuando el peso molecular se incrementó a 170,000 la falla que presentó el material fue de tipo adhesiva, independientemente de la concentración de isopreno (intervalo de estudio: 0-20% de isopreno), al igual que para los adhesivos a base de IBS con un contenido de estireno del 25% (intervalo de estudio: 5-20% de isopreno).

De estas pruebas se aprecia que tanto el incremento del peso molecular como del contenido de isopreno en los adhesivos a base de IB, se manifiestan en un aumento del por ciento de la falla adhesiva y de la fuerza de delaminado. Por otra parte, la presencia de estireno se traduce en un incremento de la fuerza de delaminado. Por ello resulta interesante el estudio de adhesivos variando estas dos propiedades para encontrar un copolímero adecuado para la elaboración de este tipo de adhesivos. De igual forma resulta evidente la existencia de una concentración crítica de isopreno a partir de la cual la presencia de éste no se refleja de manera significativa en las propiedades del adhesivo.

V.2.2 Análisis Termogravimétrico

Los adhesivos formulados a partir de copolímeros isopreno-butadieno con peso molecular de 170,000 fueron sometidos a un análisis termogravimétrico con el fin de determinar su temperatura de degradación (temperatura a la cual el material pierde el 1% de su peso original) y el efecto del contenido de isopreno sobre dicha temperatura inicial de degradación.

Este análisis consistió en someter a la muestra a un calentamiento con un incremento de la temperatura de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 400°C y registrar continuamente su peso por medio de una microbalanza. De esta manera los resultados del análisis de las curvas termogravimétricas de los adhesivos (Apéndice B), se muestran en la tabla V.16.

Tabla V.16 Resultados de TGA en adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000

Experimento	127	125	126
Clave del polímero base	M0028	M0026	M0027
% en peso de isopreno	0	5	10
Temperatura inicial de degradación, °C	158	153	157.77
Tiempo total de mezclado, min.	83	95	80

De esta manera se establece que los adhesivos a base de IB con peso molecular alto (170,000) tienen un intervalo de temperatura de degradación que va desde 153 hasta 158°C.

Los adhesivos con un contenido de poliisopreno de 0 y 10 % en peso tienen un comportamiento similar hasta una temperatura de 260°C, a temperaturas superiores se observa una mayor velocidad de pérdida de peso para el adhesivo a base de polibutadieno, en comparación con los adhesivos a base de IB con 5 y 10% en peso de poliisopreno, mientras que los adhesivos a base de copolímero con 5 y 10% tienen la misma velocidad de pérdida de peso hasta los 300°C. Por lo anterior se consideró que la temperatura inicial de degradación (153°C), no está afectada considerablemente por la composición del copolímero base.

En base a los análisis termogravimétricos se puede corroborar que una temperatura de mezclado de 115°C es adecuada, ya que es menor a la temperatura de degradación del adhesivo, lo cual permite suponer que la degradación térmica de la mezcla es mínima en el proceso de mezclado.

Debido a que las diferencias en la composición del copolímero base del adhesivo no afectan considerablemente la temperatura de degradación, se decidió no realizar más termogramas.

V.2.3 Calorimetría Diferencia de Barrido

A continuación se presenta los resultados del estudio vía DSC de los adhesivos a base de copolímeros de IB de diferente composición (de 0 a 20% en peso de poliisopreno), con peso molecular bajo. Los termogramas correspondientes que se obtuvieron con una velocidad de calentamiento de 10°C/min³⁶ y se encuentran en el apéndice B.

En la tabla V.17 se observa que los adhesivos a base de IB, con peso molecular de 120,000, presentan dos temperaturas de transición vítrea. La menor corresponde a la fase de polibutadieno, la cual aumenta conforme la concentración de polibutadieno en el copolímero disminuye y es mayor comparada con la observada en la de su copolímero precursor (Tablas V.2 y V.17) debido a la compatibilidad de la resina con el copolímero. La segunda

temperatura de transición vítrea se atribuye a una zona de mezclado que existe entre la resina y la fase elastomérica (butadieno e isopreno).

En el adhesivo a base de poliisopreno (exp.114) también se observan dos temperaturas de transición vítrea. La menor corresponde a la fase de poliisopreno, la cual es mayor a la Tg del poliisopreno base; este corrimiento corrobora la compatibilidad de la resina con el poliisopreno. La segunda temperatura de transición vítrea se relaciona con una zona e mezclado entre el poliisopreno y la resina.

Tabla V.17 Resultado de DSC en adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000

Adhesivo (clave)	Composición del copolímero		Temp. de transición vítrea, °C
	% I	% B	
Exp. 118	0	100	-66.49, -19.62
Exp. 117	5	95	-58.20, +20.47
Exp. 115	10	90	-53.22, +00.37
Exp. 116	20	80	-57.18, -10.23
Exp. 114	100	0	-42.41, -2.99

En el caso de los adhesivos a base de terpolímero (Tabla V.18) se observan dos temperaturas de transición vítrea; la Tg menor que corresponde a la fase elastomérica (polibutadieno-poliisopreno), la cual, al igual que en los copolímero IB, aumenta conforme la concentración de polibutadieno disminuye y es mayor comparada con la de su correspondiente terpolímero debido a la compatibilidad parcial de la resina con el butadieno. Se presenta una zona de mezclado entre la fase de polibutadieno-poliestireno-resina la cual se manifiesta por una Tg intermedia entre el polibutadieno y el poliestireno, y esta Tg aumenta conforme el contenido de isopreno se incrementa. La temperatura de transición vítrea que correspondería a la fase de poliestireno no se aprecia, debido a que se encuentra en proporciones relativamente pequeñas en la masa del adhesivo final.

Tabla V.18 Resultado de DSC en adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000

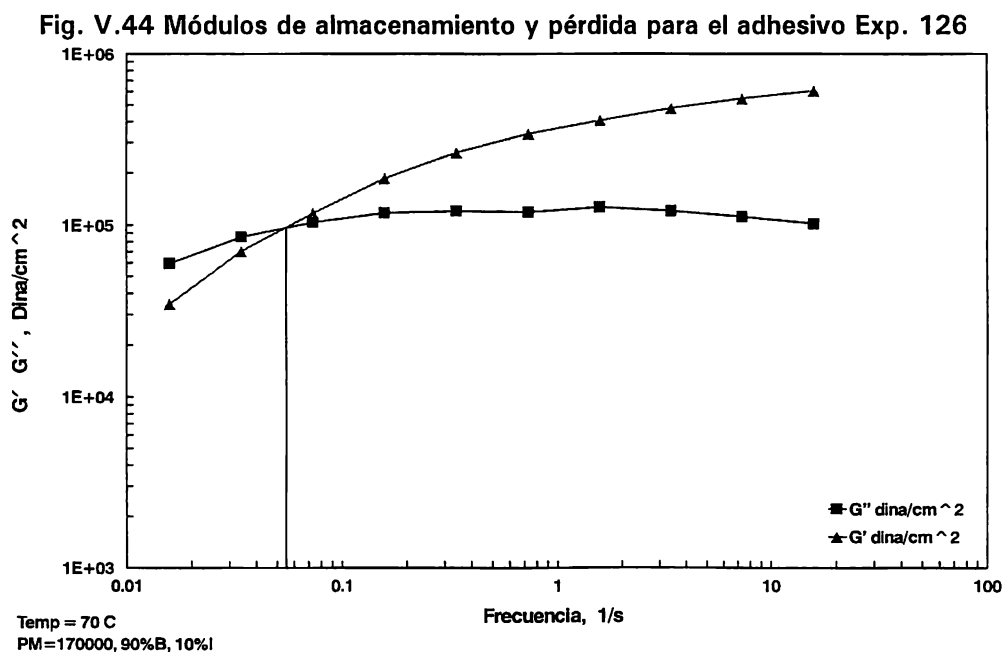
Adhesivo (clave)	Composición del terpolímero			Temp. de transición vítrea, °C
	% I	%B		
	%S			
Exp. 124	5	70	25	-50.37, -13.18
Exp. 122	10	65	25	-51.86, -5.34
Exp. 121	20	55	25	-44.58, -4.32

Análisis Reológico

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización reológica de los adhesivos. Dicha caracterización consistió de una prueba de oscilación empleando un sistema de cono-plato en un barrido de frecuencias de 0.1 a 100 rad/s, a diferentes temperaturas de prueba y aplicando un esfuerzo constante de 1000 pascales, para los adhesivos a base de IB, y a una deformación constante (menor del 5%) para los elaborados a partir de terpolímeros IBS (la variación en las pruebas se debió, como ya se mencionó, a las características de los equipos). De esta manera se obtuvo información, al igual que en el caso de los polímeros base, sobre el comportamiento viscoelástico de los adhesivos a cada una de las temperaturas de prueba. Los resultados se presentan en términos de viscosidad compleja, módulos de almacenamiento y de pérdida, así como los tiempos de relajación (a diferentes temperaturas), como función de la concentración de isopreno, a baja y a alta frecuencia; así como el módulo de almacenamiento a alta frecuencia.

Tiempos de relajación

El tiempo de relajación (λ), como ya se mencionó con anterioridad, es el tiempo que tarda el material en recuperarse de un esfuerzo que se le ha aplicado; y está definido como el inverso de la frecuencia en la cual los módulos de almacenamiento y de pérdida son iguales. A manera de ejemplo en la Fig. V.44 se muestran los datos para el adhesivo identificado como exp. 126, obtenidos de la prueba oscilatoria a esfuerzo constante y a una temperatura de 70°C. Cabe aclarar que el trazo de las líneas se realizó para facilitar la lectura de λ y no porque indiquen modelo alguno. En base a esta gráfica se determinó que los módulos se igualaron a una frecuencia de 0.05410 s⁻¹; por lo tanto, a 70°C dicho adhesivo presenta un tiempo de relajación de 18.4818 s.



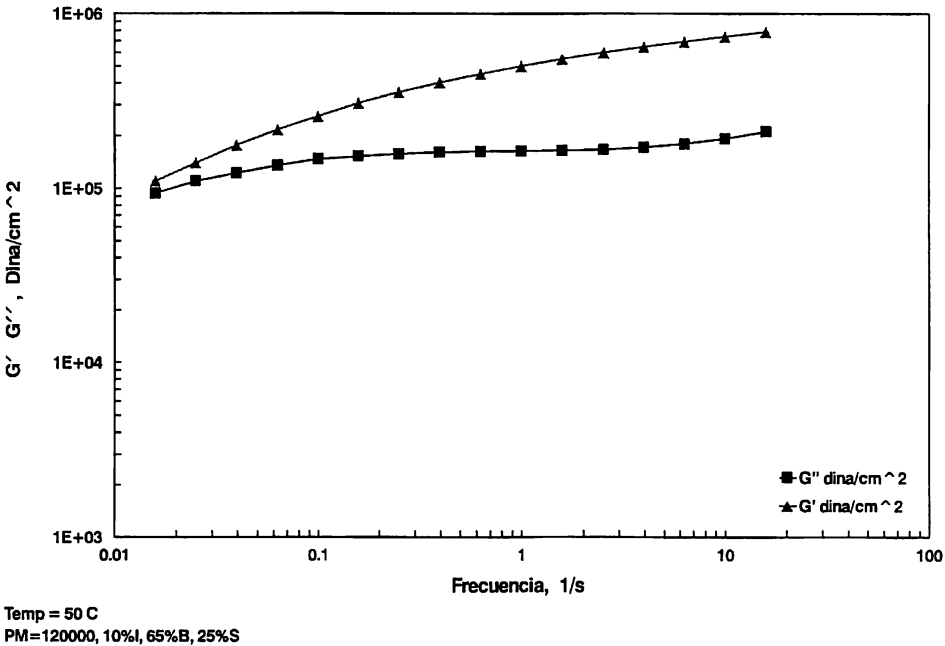
De esta manera se determinaron los tiempos de relajación para los adhesivos a diferentes temperaturas, los cuales se muestran en la Tabla V.19; las gráficas correspondientes se encuentran en el apéndice C. Es conveniente aclarar que para algunos adhesivos elaborados a partir de IBS no fue posible determinar su tiempo de relajación debido a que la supuesta intersección de los módulos se presentó fuera del intervalo de frecuencia investigado, en ese caso se reporta como un tiempo de relajación mayor de 62.83 s, que corresponde a una frecuencia menor de 0.1 rad/s ó 0.01591 s⁻¹ (límite inferior del intervalo de frecuencia investigado). Un ejemplo de estos adhesivos es el Exp.122, y su gráfica se muestra en la Fig. V.45.

Tabla V.19 Tiempo de relajación para los adhesivos

Adhesivo	Composición			Tiempos de relajación, s					
	%I	%B	%S	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
Exp.115 [*]	10	90	0	11.438	--	3.308	--	1.319	--
Exp.117 [*]	5	95	0	9.817	--	5.173	--	1.250	--
Exp.118 [*]	0	100	0	3.025	--	0.888	--	0.370	--
Exp.126 ⁺	10	90	0	59.926	--	18.481	--	6.787	--
Exp.125 ⁺	5	95	0	34.532	--	10.776	--	4.845	--
Exp.127 ⁺	0	100	0	15.032	--	4.210	--	1.736	--
Exp.121 [*]	20	55	25	20.000	8.664	4.102	2.062	0.902	0.483
Exp.122 [*]	10	65	25	>62.83	>62.83	45.161	27.174	13.497	6.383
Exp.124 [*]	5	70	25	>62.83	>62.83	>62.83	47.945	22.599	11.363

Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

Fig. V.45 Módulos de almacenamiento y de pérdida para el adhesivo Exp.122



En las figuras V.46 y V.47 se muestra el efecto del contenido de isopreno sobre el tiempo de relajación de los adhesivos a base de IB, a diferentes temperaturas. En dicha figura puede verse que, al igual que en los copolímeros base, el aumento del contenido de isopreno se tradujo en un incremento de la elasticidad del material, lo cual se manifiesta en un aumento en el tiempo de relajación.

Fig. V.46 Tiempos de relajación para adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000

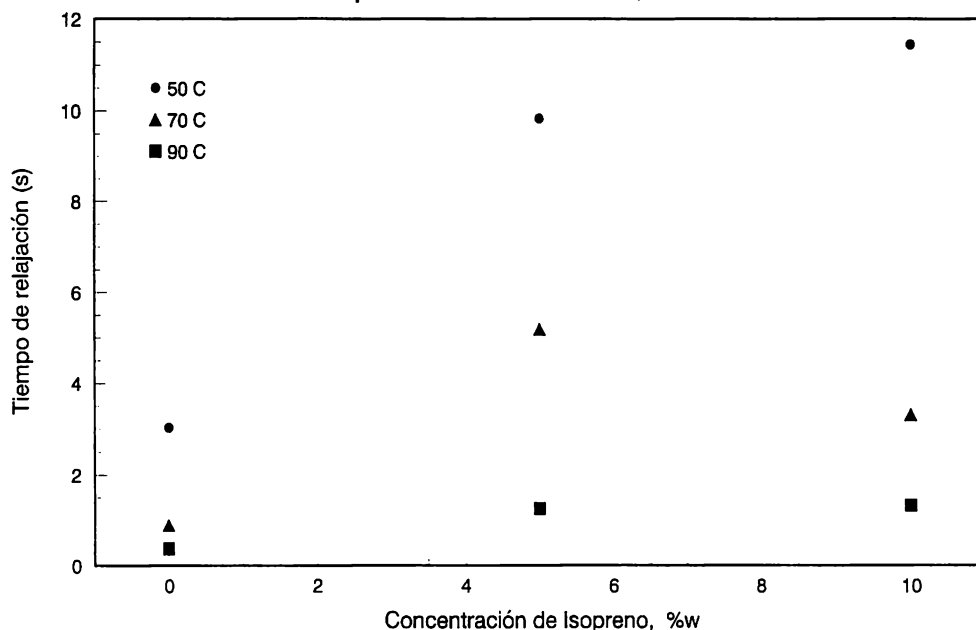
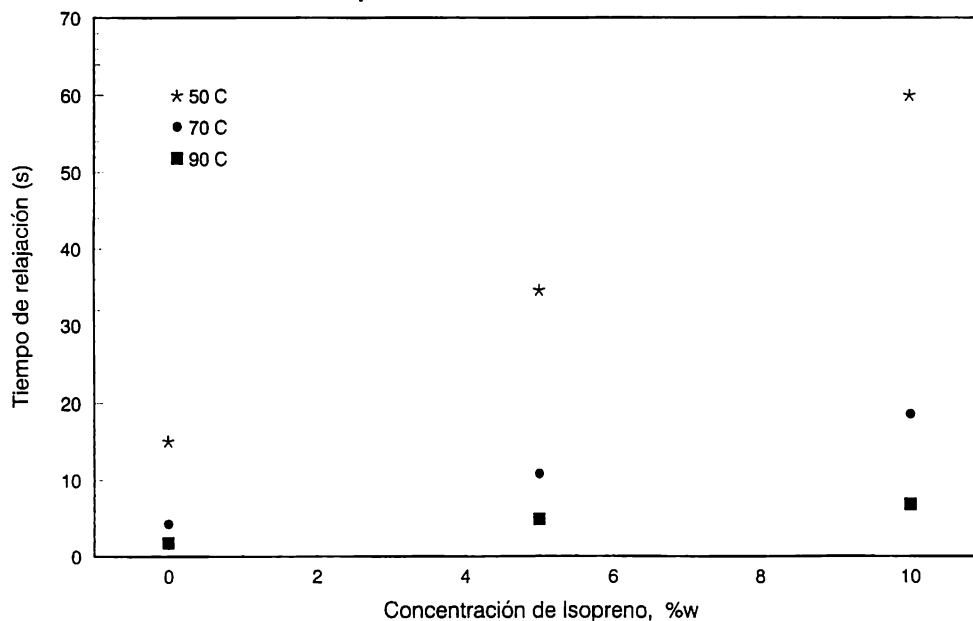


Fig. V.47 Tiempos de relajación para adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000



Al analizar la variación del tiempo de relajación, para los adhesivos a base de IB con diferente peso molecular (Fig. V.48), se comprueba que la elasticidad del material se incrementa cuando el peso molecular del copolímero base aumenta. Por otra parte, al igual que en los copolímeros base, se presenta una relación inversa entre la temperatura de prueba y el tiempo de relajación del adhesivo a base de IB, siendo menos evidente dicha relación a peso molecular bajo (120,000). Lo anterior puede apreciarse en la Fig. V.49.

Fig. V.48 Efecto del peso molecular sobre el tiempo de relajación de adhesivos a base de IB

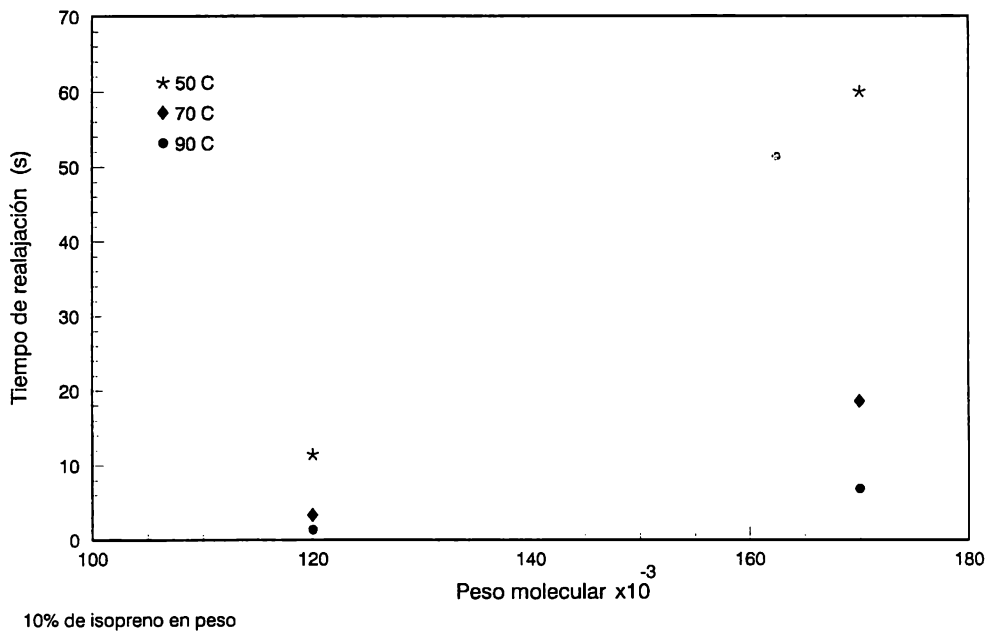
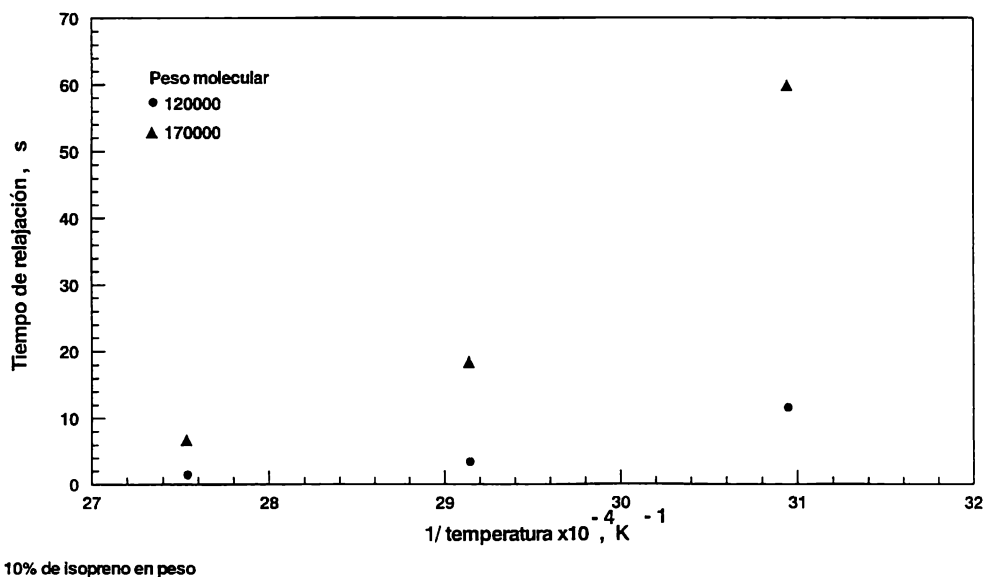
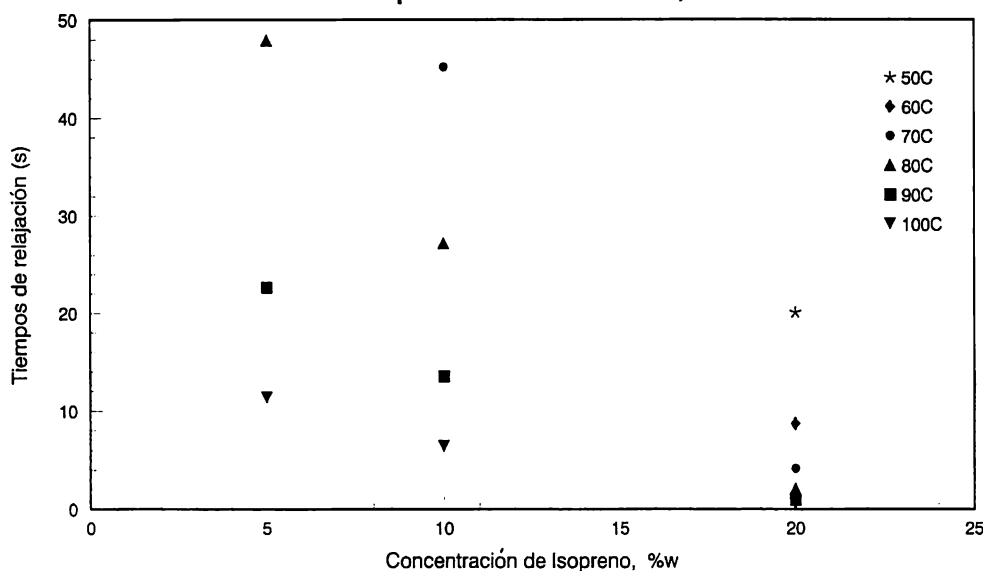


Fig. V.49 Efecto de la temperatura sobre el tiempo de relajación en los adhesivos a base de IB



Por otra parte, en los adhesivos a base de terpolímeros IBS se observa el efecto contrario, es decir, un incremento en el contenido de isopreno provoca un aumento en el comportamiento viscoso del material, disminuyendo el tiempo de relajación (Fig. V.50). Lo anterior se puede explicar considerando que la incompatibilidad entre isopreno-estireno es mayor que la que existe entre butadieno-estireno, de tal forma, que al aumentar la concentración de isopreno se incrementa el peso molecular de los segmentos que se encuentran entre cada entrecruzamiento físico, acercándose más al comportamiento de un líquido.

Fig. V.50 Tiempos de relajación para los adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000



Análisis a baja frecuencia

En los siguientes párrafos se presentan la información de la viscosidad compleja y los módulos de almacenamiento y pérdida a baja frecuencia (0.1 rad/s ó 0.01591 s⁻¹) para los adhesivos a base de IB o de IBS.

Viscosidad compleja

La viscosidad compleja de los adhesivos, como ya se mencionó (pp. 57), es una medida de la capacidad que tienen los materiales para fluir. Los valores de la viscosidad compleja a baja frecuencia de los adhesivos se obtuvieron, siguiendo el mismo procedimiento (apéndice C). Los resultados obtenidos de esta manera se presentan en la Tabla V.20; y en la Fig. V.51 se muestra a manera de ejemplo la viscosidad compleja para el adhesivo exp. 122 a 70°C.

Fig. V.51 Viscosidad compleja para el adhesivo Exp. 122

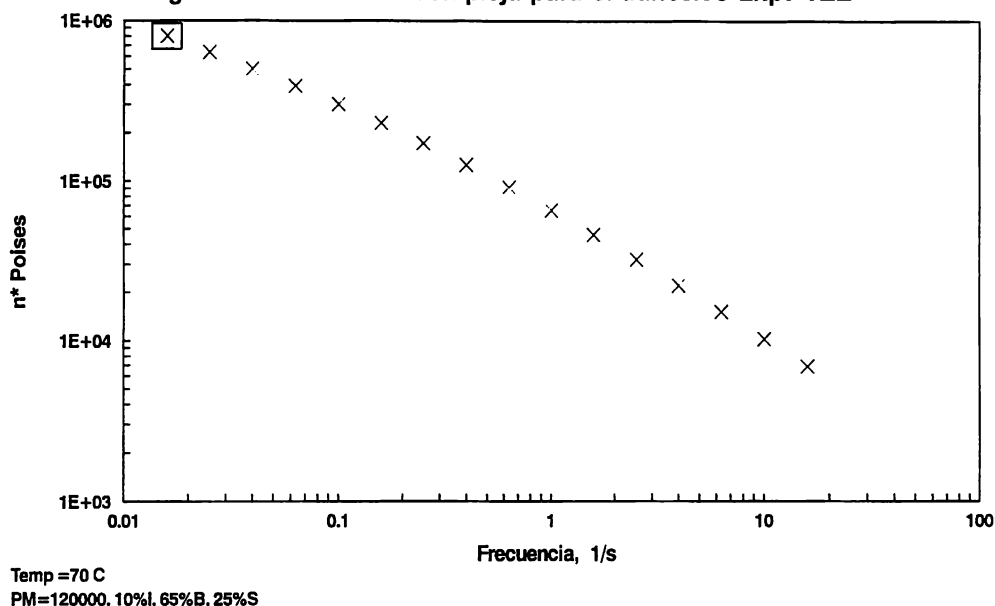


Tabla V.20 Viscosidad compleja de los adhesivos a baja frecuencia

Viscosidad compleja (η^*) $\times 10^{-3}$, Poises , frecuencia = 0.015915 s ⁻¹									
Adhesivo Clave	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
Exp.115*	10	90	0	754	--	281	--	121	--
Exp.117*	5	95	0	578	--	216	--	98	--
Exp.118*	0	100	0	218	--	78	--	32	--
Exp.126 ⁺	10	90	0	1398	--	688	--	338	--
Exp.125 ⁺	5	95	0	1368	--	662	--	327	--
Exp.127 ⁺	0	100	0	526	--	209	--	90	--
Exp.121*	20	55	25	491	309	190	124	86	60
Exp.122*	10	65	25	1450	1080	801	601	447	322
Exp.124*	5	70	25	1340	1060	816	626	471	343

* Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

Las Fig. V.52 y V.53, fueron construidas a partir de los datos de la Tabla V.20, y muestran el efecto del contenido de isopreno sobre la viscosidad compleja de los adhesivos a base de IB. A baja frecuencia (0.01591 s⁻¹), se aprecia que el incremento en el contenido de isopreno provoca un incremento en la viscosidad compleja del material; sin embargo, este efecto no es tan significativo cuando el contenido de isopreno varía de 5 a 10% en peso Por otra parte, el la Fig. V.54 se muestra el efecto del peso molecular sobre la viscosidad,

apreciándose cómo la viscosidad compleja del adhesivo se incrementa cuando el peso molecular del polímero base es relativamente grande (170,000).

Fig. V.52 Viscosidad compleja para los adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000

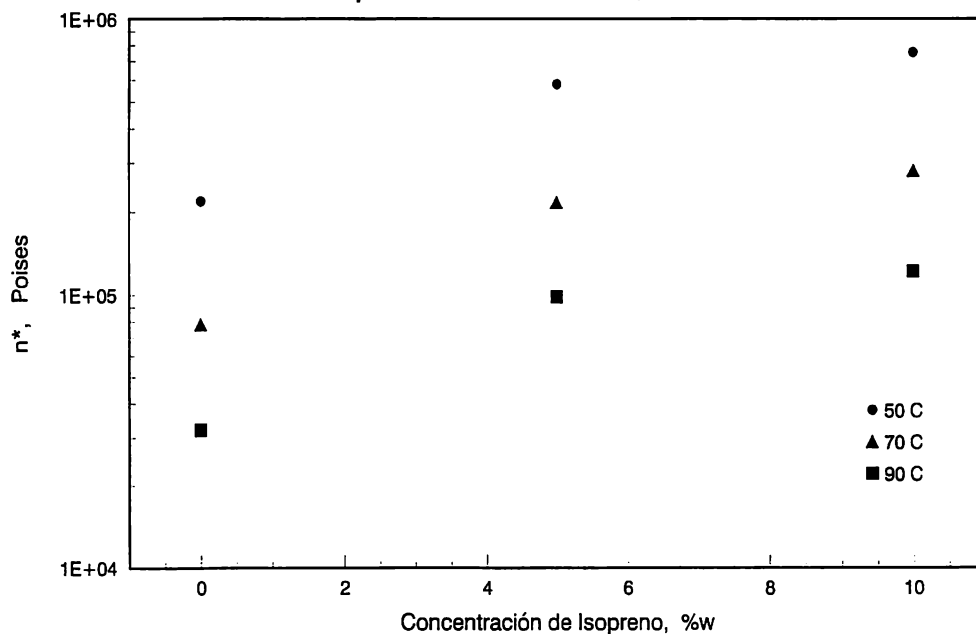


Fig. V.53 Viscosidad compleja para los adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000

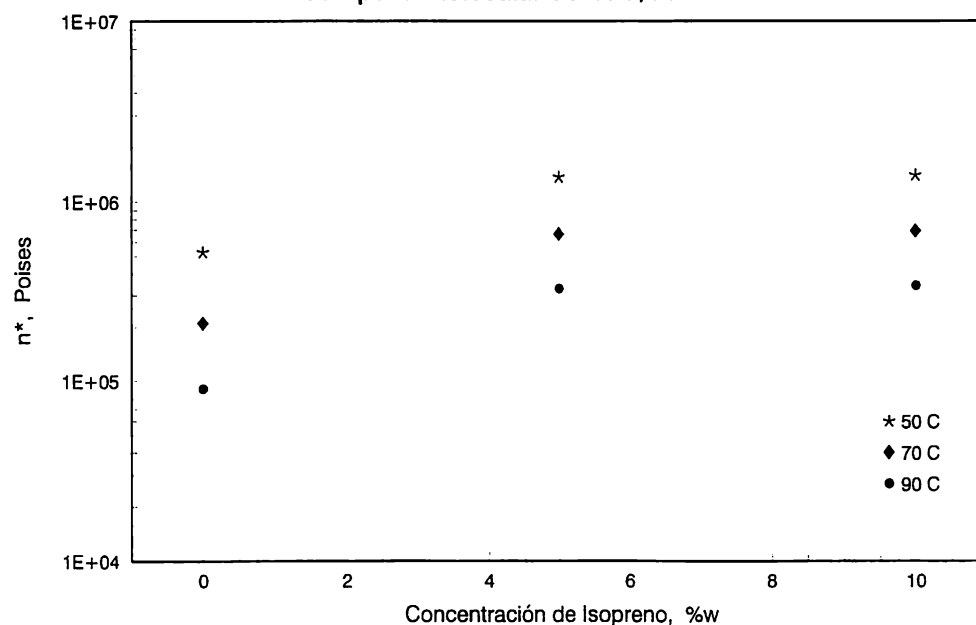
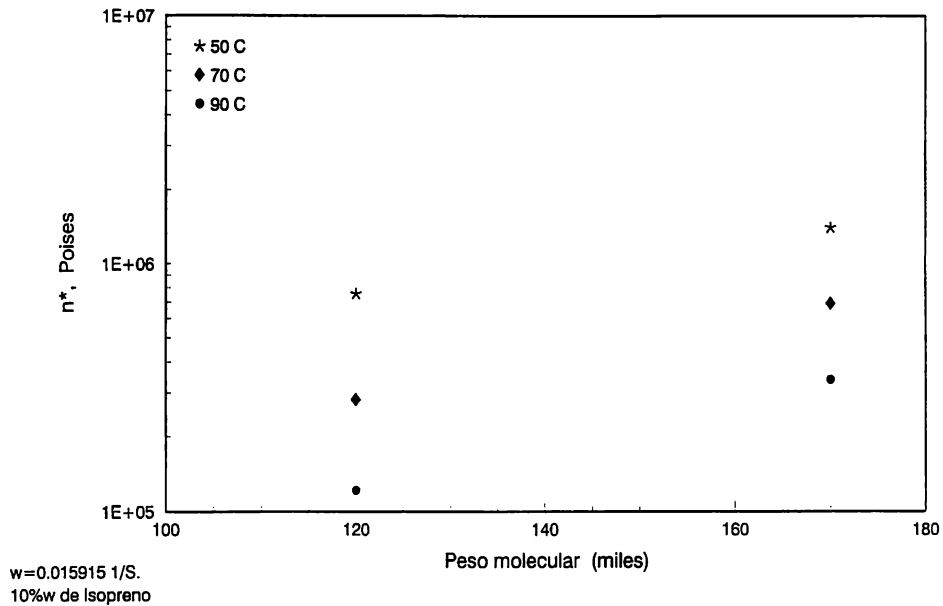


Fig. V.54 Efecto del peso molecular sobre la viscosidad compleja de adhesivos a base de IB



En las Fig. V.55 y V.56 se aprecia que existe una relación inversa entre la viscosidad compleja de los adhesivos a base de IB y la temperatura de prueba. Por otra parte se observa como la adición de 5% de isopreno aumenta considerablemente la viscosidad compleja, independientemente del peso molecular y la temperatura de prueba; sin embargo, un incremento de isopreno de 5 a 10%, no cambia sustancialmente dicha viscosidad. Lo anterior debe estar relacionado con la compatibilidad que se logra entre isopreno-butadieno y los demás componentes de la mezcla; por lo que, puede decirse que existe una cantidad de isopreno que optimiza la formulación.

Fig. V.55 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad compleja de adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000

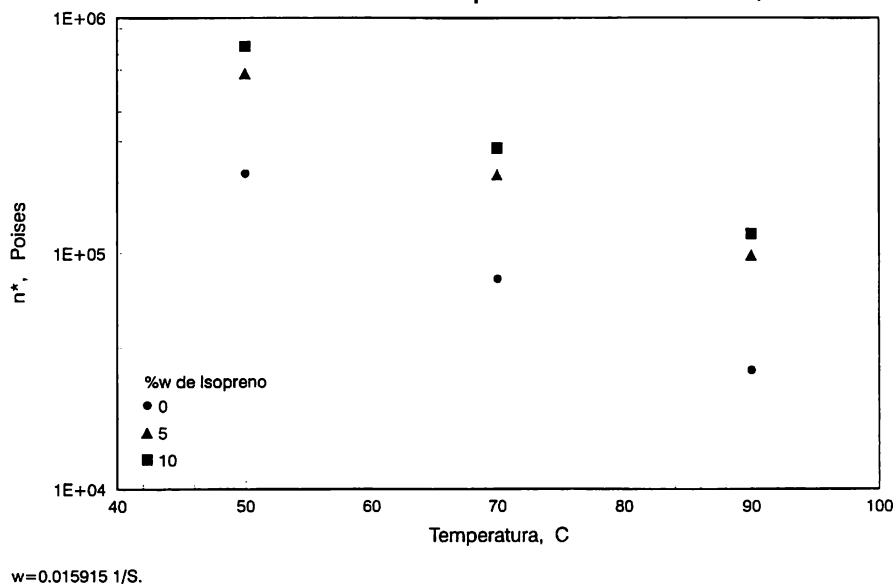
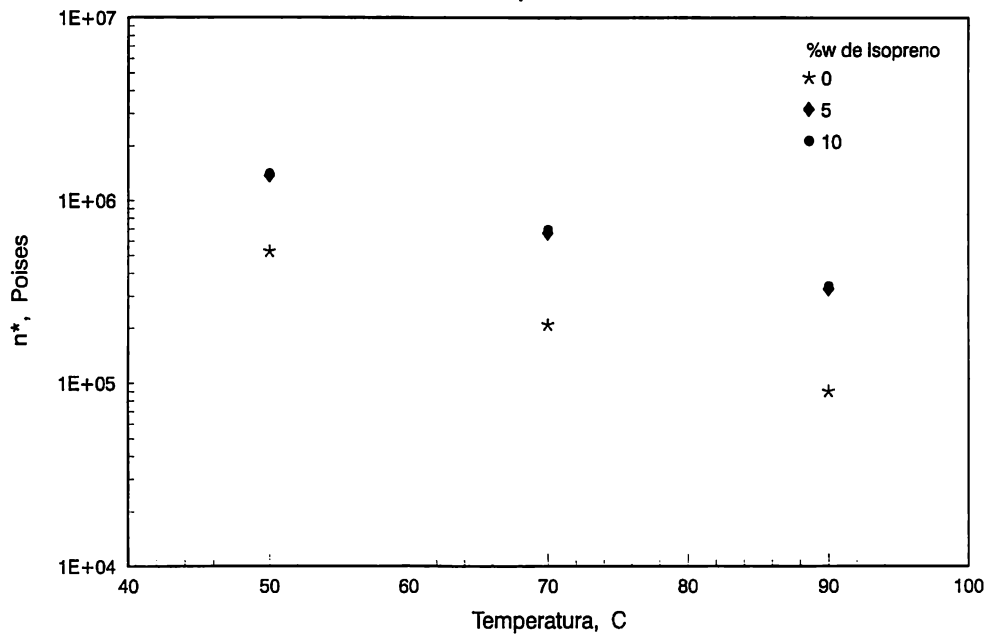


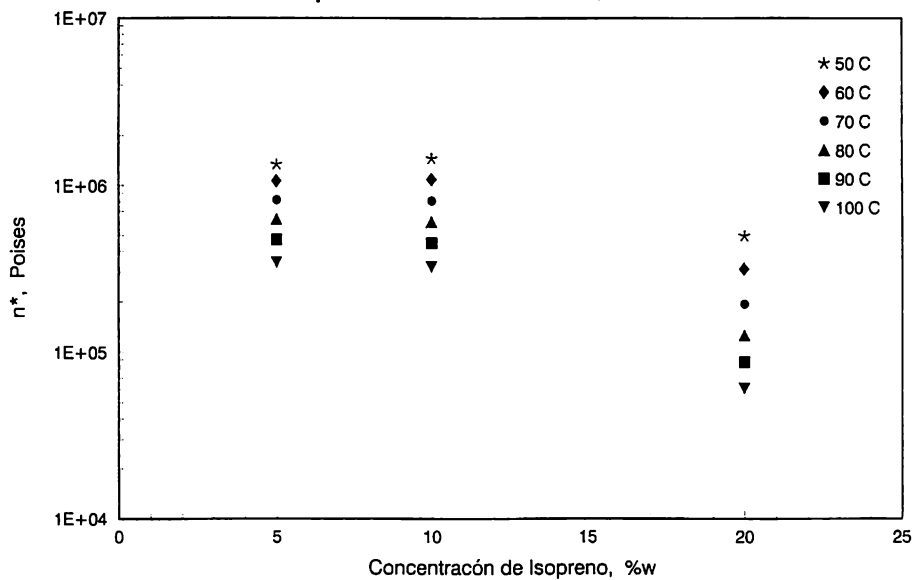
Fig. V.56 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad compleja de adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000



w=0.015915 1/S.

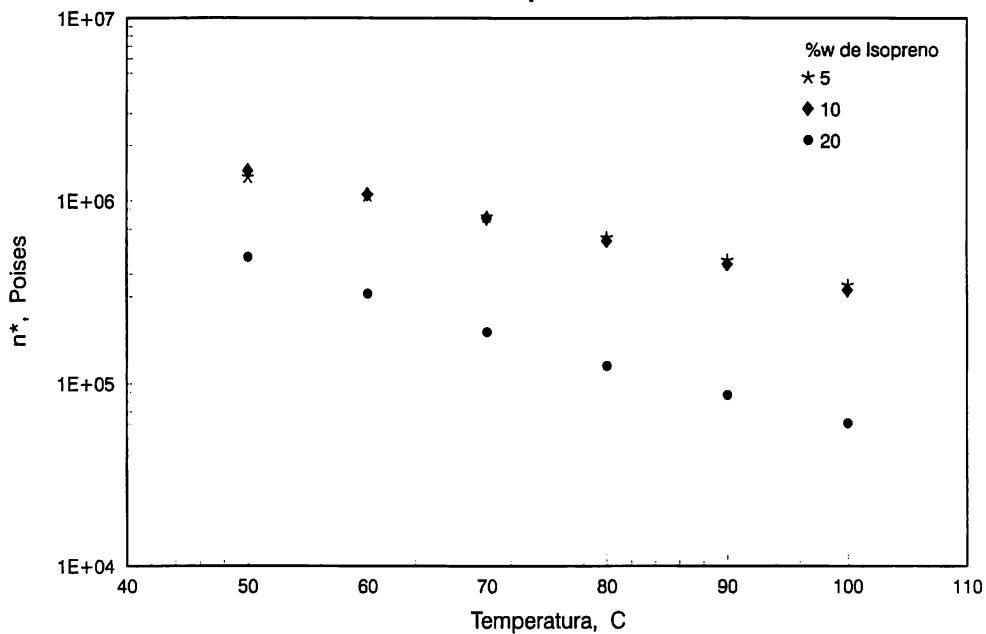
Al igual que en sus terpolímeros, en los adhesivos a base de IBS el incremento del contenido de isopreno, de 5 a 10%, no provoca un cambio importante en la viscosidad compleja del adhesivo; sin embargo, cuando el contenido de isopreno varía de 10 a 20% se observa una disminución considerable en dicha viscosidad (Fig. V.57). Dicha disminución se puede atribuir a la baja densidad del entrecruzamiento físico del material, debida a la menor compatibilidad existente entre isopreno-estireno en comparación con la de butadieno-estireno.

Fig. V.57 Viscosidad compleja de los adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000



De los datos mostrados en la Fig. V.58 se comprueba que, en efecto, el incremento en el porcentaje de isopreno (del 10 al 20%) en la formulación del adhesivo reduce la viscosidad compleja del material; mientras que concentraciones de isopreno del 5 al 10% no afectan la viscosidad compleja de los adhesivos.

Fig. V.58 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad compleja de adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000



w=0.015915 1/S.

Módulo de pérdida

El módulo de pérdida (G''), como ya se mencionó, es una medida de la energía que disipa el material en forma de calor cuando se le somete a una excitación. Los valores de estos módulos a baja frecuencia (0.1 rad ó 0.01591 s⁻¹) para cada uno de los adhesivos, a varias temperaturas, se presentan en la Tabla V.21. Cabe mencionar que estos datos se obtuvieron del análisis oscilatorio; cuyos resultados gráficos se muestran en el apéndice C. A manera de ejemplo, en la Fig. V.59 se muestran los módulos de pérdida para el adhesivo exp.122 a 70°C.

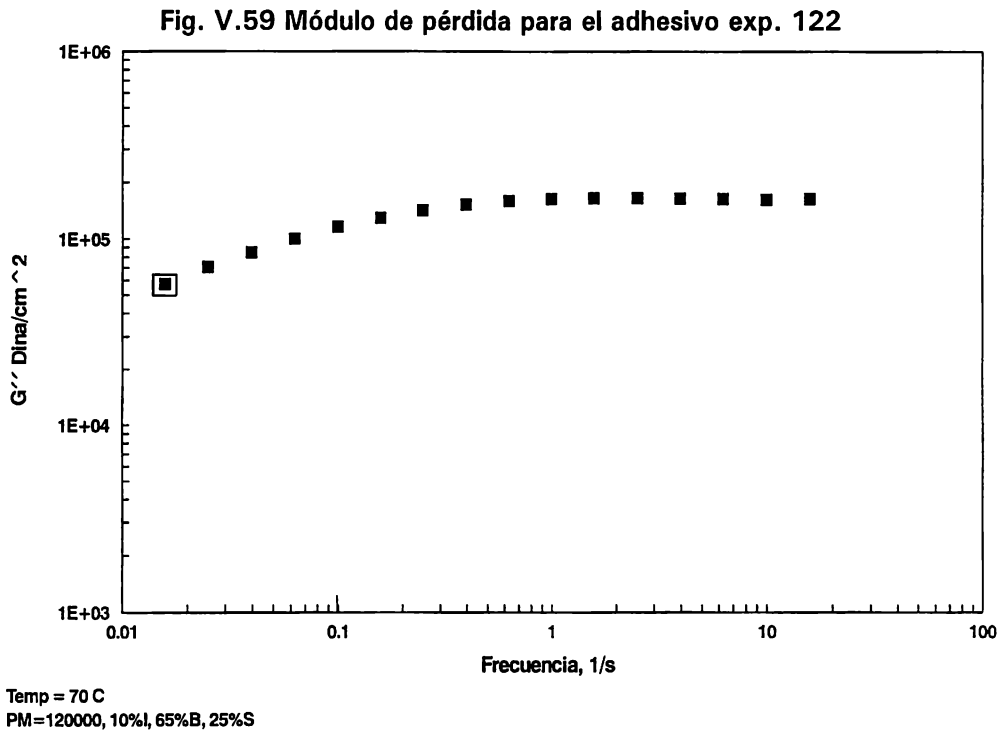


Tabla V.21 Módulo de pérdida de los adhesivos a baja frecuencia

Módulo de Pérdida (G'') $\times 10^{-3}$, dina/cm ² , frecuencia = 0.015915 s ⁻¹									
Adhesivo	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
Exp.115 ⁺	10	90	0	70	--	28	--	1	--
Exp.117 ⁺	5	95	0	50	--	19	--	8	--
Exp.118 ⁺	0	100	0	22	--	8	--	3	--
Exp.126 ⁺	10	90	0	88	--	59	--	32	--
Exp.125 ⁺	5	95	0	110	--	57	--	29	--
Exp.127 ⁺	0	100	0	46	--	20	--	9	--
Exp.121 ⁺	20	55	25	39	26	16	10	6	4
Exp.122 ⁺	10	65	25	93	74	57	44	35	26
Exp.124 ⁺	5	70	25	85	69	56	45	36	28

⁺ Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

En las Fig. V.60 y V.61 se muestra el efecto de la concentración de isopreno sobre el módulo de pérdida de los adhesivos a base de IB. Se observa que el incremento del contenido de isopreno, de 0 a 5% en peso, provoca que el material incremente su capacidad para disipar energía durante su deformación, lo cual se manifiesta con un aumento del valor de G'' , independientemente del peso molecular; sin embargo, no se aprecia una marcada diferencia en el comportamiento del material cuando la concentración de isopreno varía de 5 a 10%, independientemente del peso molecular del polímero.

Fig. V.60 Módulo de pérdida para los adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000

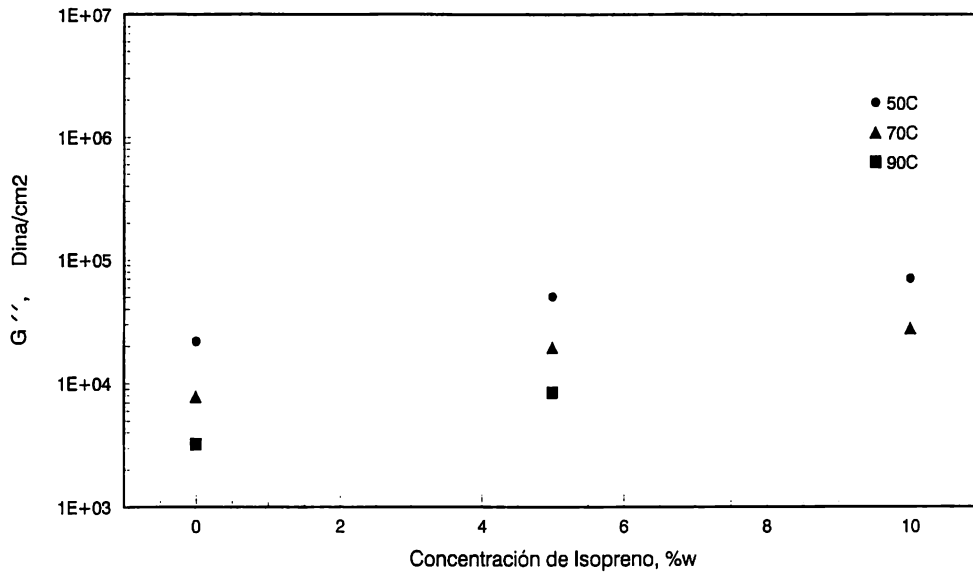
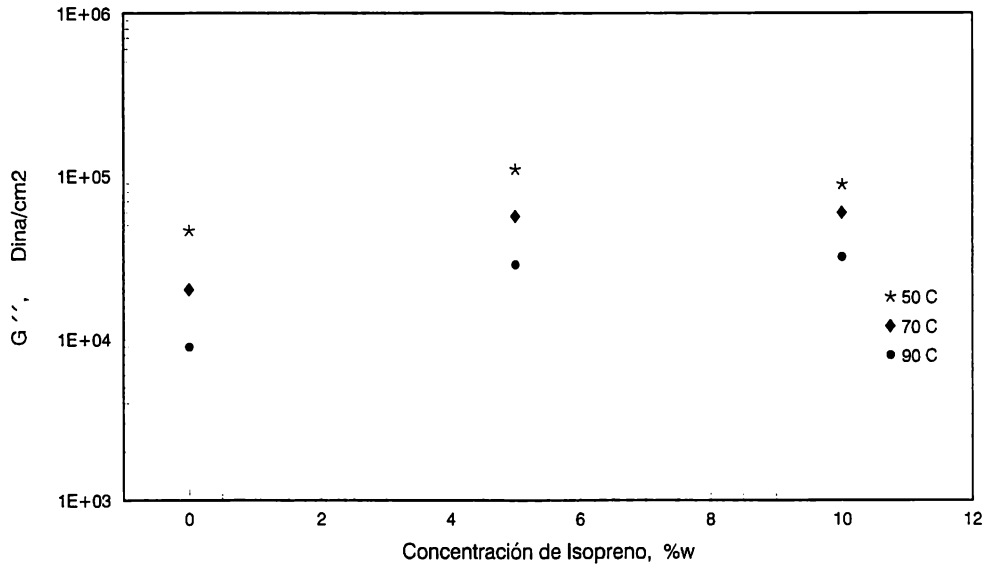
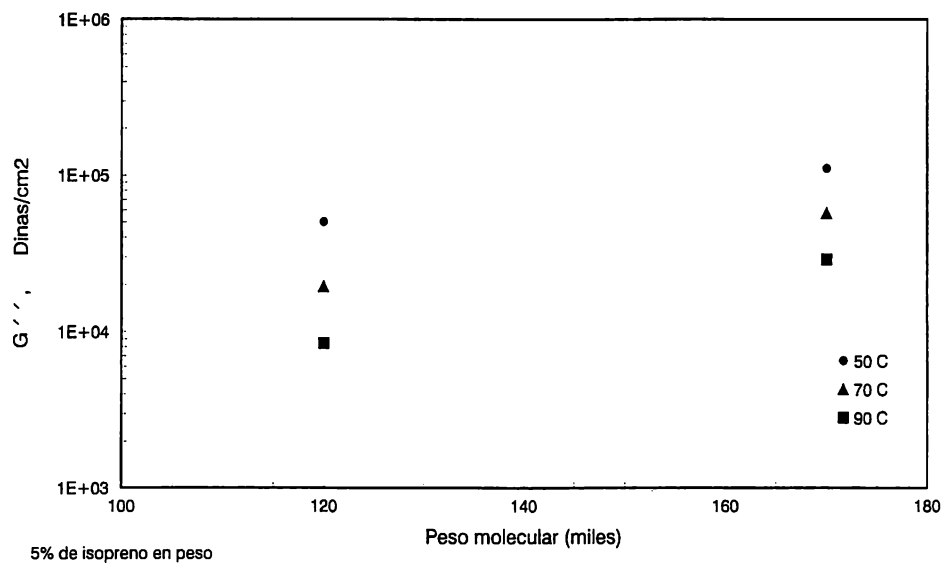


Fig. V.61 Módulo de pérdida para los adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000



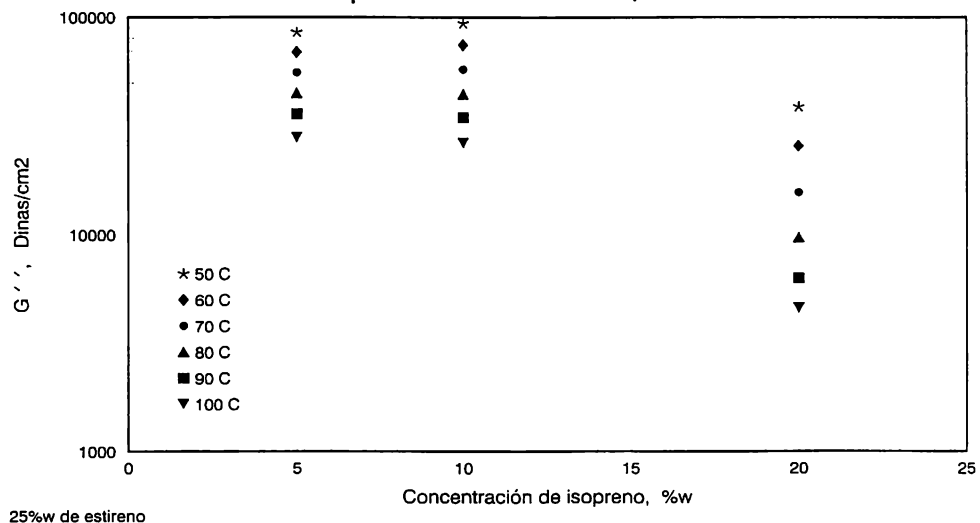
En la Figura V.62 se muestra el módulo de pérdida de los adhesivos a base de IB, a diferentes temperaturas, como función del peso molecular; observándose claramente que un incremento en el peso molecular del copolímero provoca un incremento en G'' , y por lo tanto en su comportamiento viscoso. Cabe mencionar que la relación entre la temperatura y el módulo de pérdida es independiente del peso molecular del copolímero base, lo cual es distinto del comportamiento seguido por los polímeros (Fig. V.18), en los cuales no existe variación del módulo de pérdida con respecto a la temperatura para los polímeros con peso molecular de 170,000. Lo anterior se puede explicar por la influencia de los componentes del adhesivo, resina y aceite.

Fig. V.62 Efecto del peso molecular sobre el módulo de pérdida de adhesivos a base de IB



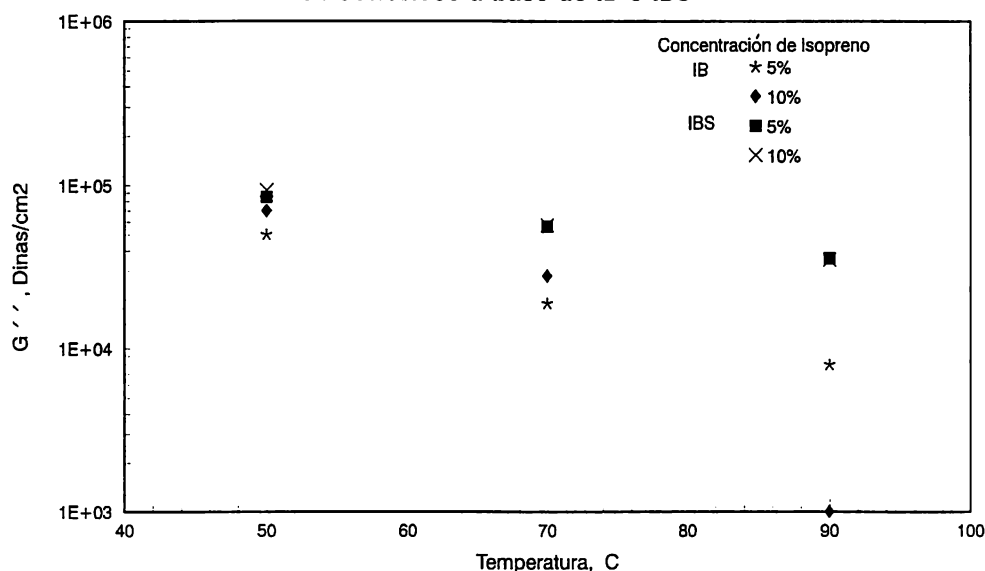
En la Fig. V.63 se muestran los módulos de pérdida para los polímeros a base de IBS para diferentes concentraciones de isopreno, y a varias temperaturas. En esta gráfica se observa que en el caso de los adhesivos a base de IBS, el incremento del contenido de isopreno, de 5 a 10% en peso, se traduce en un incremento prácticamente despreciable del módulo de pérdida; sin embargo cuando el contenido de isopreno varía de 10 a 20% en peso, el módulo cae drásticamente. Este efecto indica que la incompatibilidad que existe entre el isopreno-estireno es mayor que la presente entre butadieno-estireno, de tal manera, que con una concentración de isopreno de 20%w el peso molecular del segmento presente entre cada entrecruzamiento físico se incrementa notoriamente, haciendo que el material fluya con mayor facilidad y su comportamiento sea cercano al de un líquido.

Fig. V.63 Módulo de pérdida para los adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000



Por otra parte, al comparar el efecto de la temperatura sobre los módulos de pérdida de adhesivos a base de IB e IB con peso molecular de 120,000 (Fig V.64), se observa que a concentraciones del 10% de isopreno y baja temperatura (50°C) no es tan significativa la variación entre el adhesivo a base de IB y el adhesivo a base de IBS. Mientras que, a altas temperaturas (70 y 90°C) la presencia de estireno da mayores módulos de pérdida y por lo tanto mayor viscosidad, lo cual representa una gran ventaja para el adhesivo ya que su temperatura a la que se puede aplicar se incrementa, pudiéndose emplear a temperaturas mayores que un adhesivo a base de IB (con el mismo contenido de isopreno e igual peso molecular) sin que sufra una deformación considerable con respecto al tiempo ("creep").

Fig. V.64 Efecto de la temperatura sobre los módulos de pérdida de adhesivos a base de IB e IBS



Módulo de almacenamiento

El módulo de almacenamiento, es una medida de la capacidad del material para almacenar energía. Al igual que los módulos de pérdida, en la Tabla V.22 se concentra la información de los módulos de pérdida a baja frecuencia (0.1 rad); los cuales fueron obtenidos de los resultados gráficos de la prueba de oscilación (apéndice C); siendo la Fig. V.65 un ejemplo de ellos, y en la cual está marcado el valor reportado.

Fig. V.65 Módulo de almacenamiento para el adhesivo exp.122

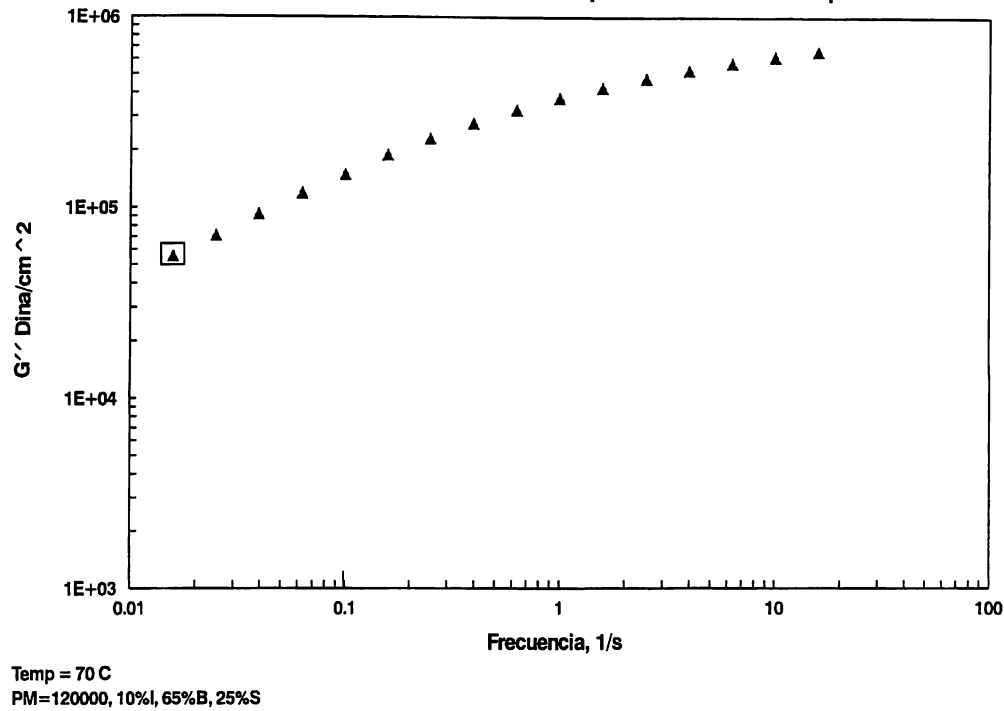


Tabla V.22 Módulo de almacenamiento de los adhesivos a baja frecuencia

Módulo de Almacenamiento (G´) x10 ⁻³ , dina/cm ² , Frecuencia = 0.015915 s ⁻¹									
Adhesivo	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
Exp.115 [*]	10	90	0	27	--	5	--	1	--
Exp.117 [*]	5	95	0	16	--	3	--	0.600	--
Exp.118 [*]	0	100	0	3	--	0.432	--	0.075	--
Exp.126 ⁺	10	90	0	83	--	34	--	11	--
Exp.125 ⁺	5	95	0	75	--	20	--	6	--
Exp.127 ⁺	0	100	0	25	--	5	--	1	--
Exp.121 [*]	20	55	25	30	17	11	8	6	4
Exp.122 [*]	10	65	25	110	79	56	40	28	18
Exp.124 [*]	5	70	25	103	80	60	43	30	20

^{*} Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

En las figuras V.66 y V.67 se muestra como el incremento en el contenido de isopreno, en los adhesivos a base de IB, se traduce en un aumento de su elasticidad del material, manifestándose en un aumento del módulo; sobre todo cuando la concentración de isopreno varía de 0 a 5 % en peso

Fig. V.66 Módulo de almacenamiento de adhesivo a base de IB con peso molecular de 120,000

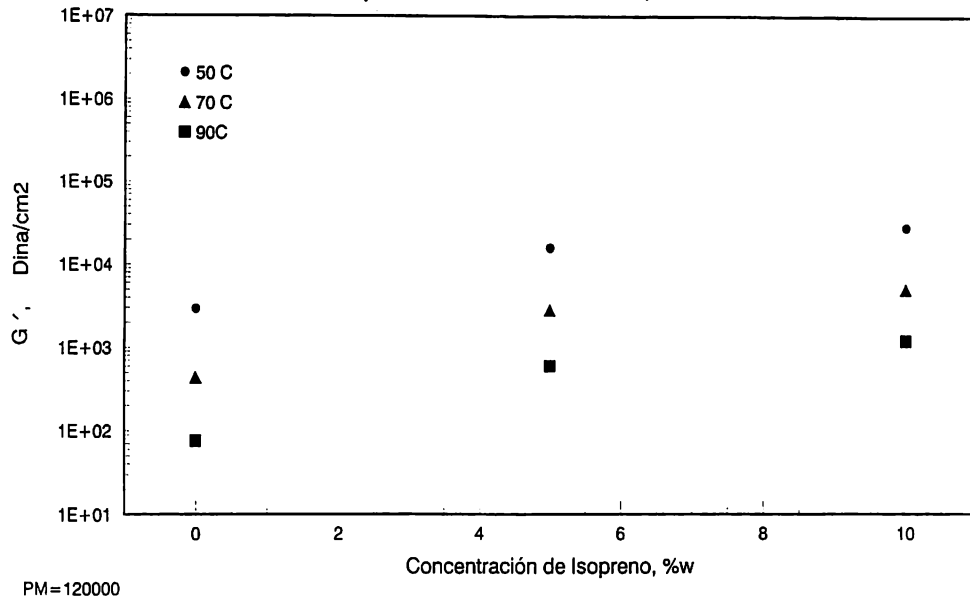
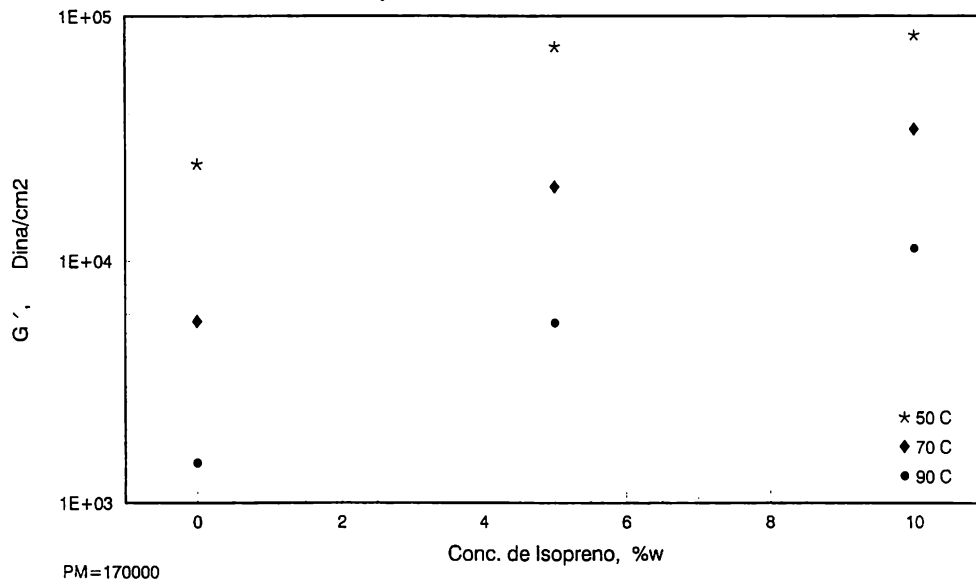
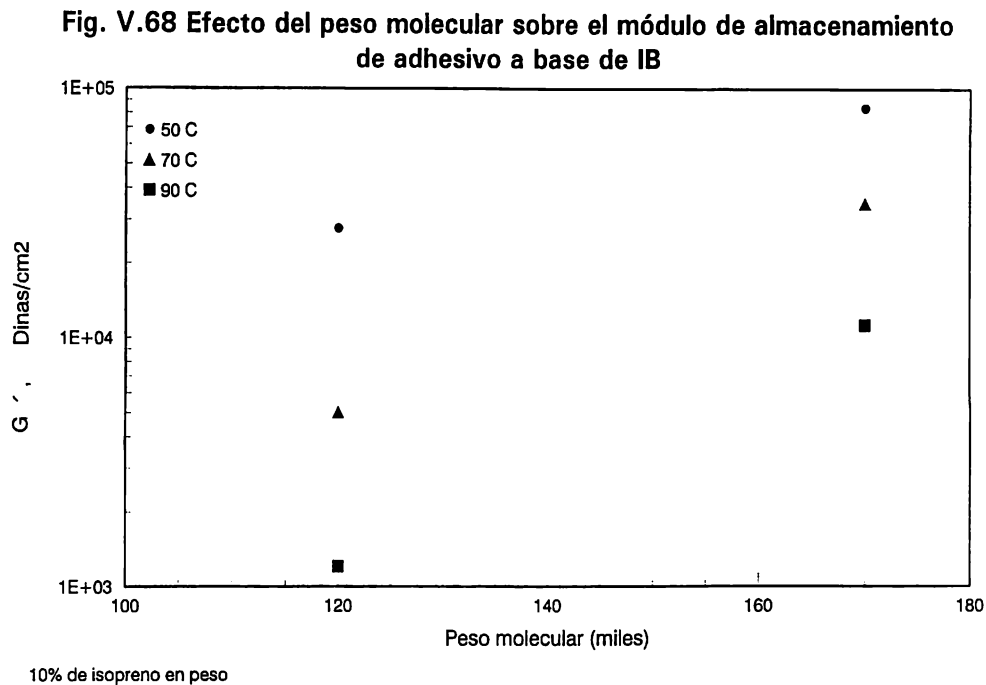


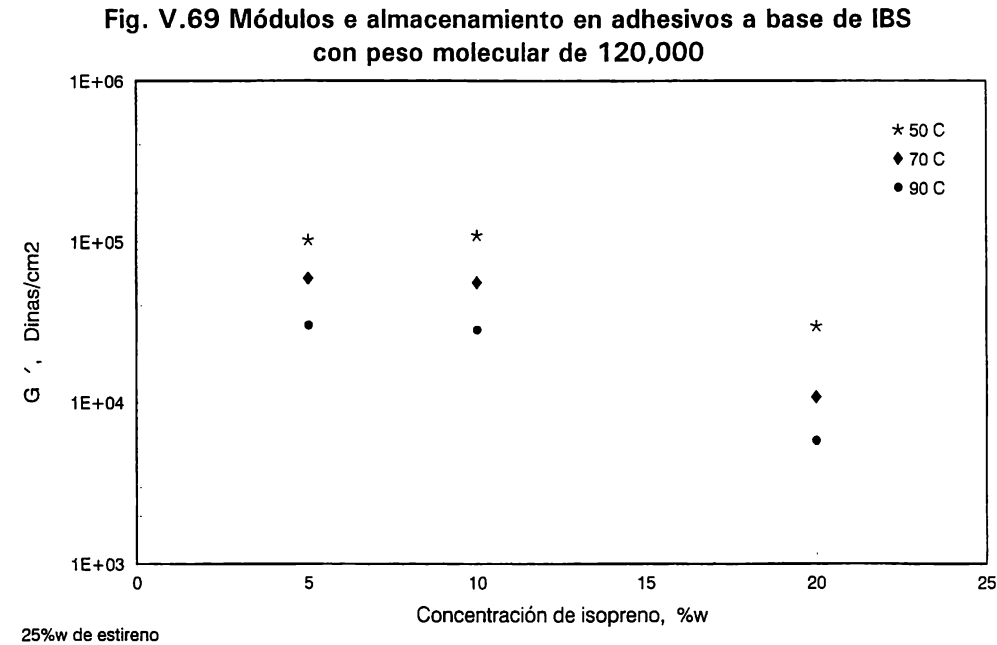
Fig. V.67 Módulo de almacenamiento de adhesivo a base de IB con peso molecular de 170,000



Por otra parte, un incremento en el peso molecular del copolímero base provoca un aumento de la elasticidad del adhesivo (Fig. V.68); lo cual nos indica que pesos moleculares altos favorecen la distribución de esfuerzos.

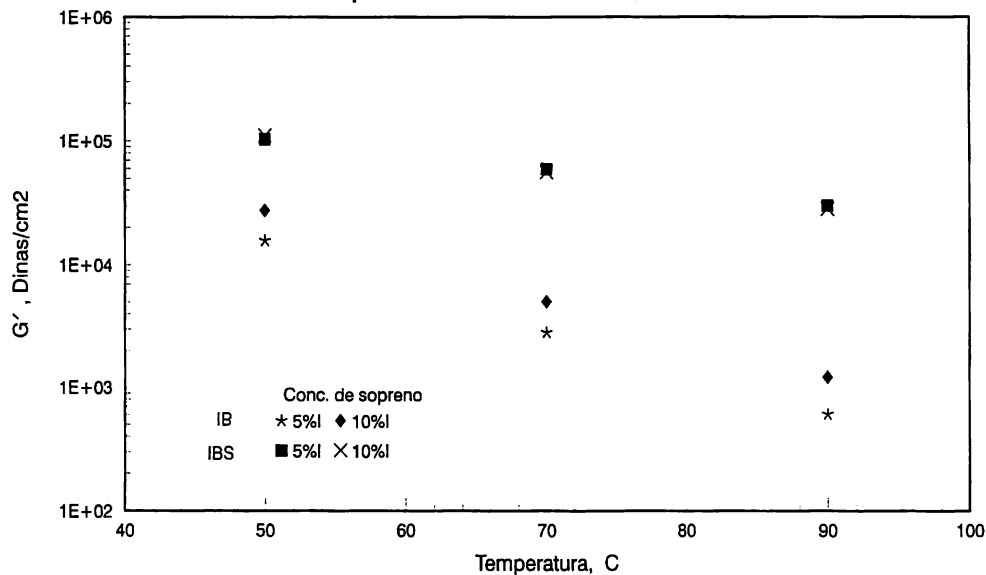


En la Fig. V.69 se presentan los módulos de almacenamiento en función de la concentración de isopreno y a varias temperaturas. De esta figura se observa que el módulo de almacenamiento no se ve afectado de una manera considerable cuando el contenido de isopreno se incrementa de 5 a 10% en peso; sin embargo, cuando la concentración alcanza el 20%w se presenta una caída drástica del módulo, lo que nos indica que el material pierde elasticidad.



Al comparar los módulos de almacenamiento para los adhesivos a base de IB e IBS (fig. V.70), se observa que la presencia de estireno en el adhesivo incrementa su elasticidad, y por lo tanto su módulo; además de reducir la dependencia de la elasticidad del adhesivo con respecto a la temperatura.

Fig. V.70 Módulos de almacenamiento para adhesivos a base de IB e IBS con peso molecular de 120,000



Tangente de pérdida o Tan δ

En la Tabla V.23 se concentran los valores de la Tan δ a baja frecuencia (0.1 rad); siendo este parámetro la relación entre el comportamiento viscoso y el comportamiento elástico del material (G''/G').

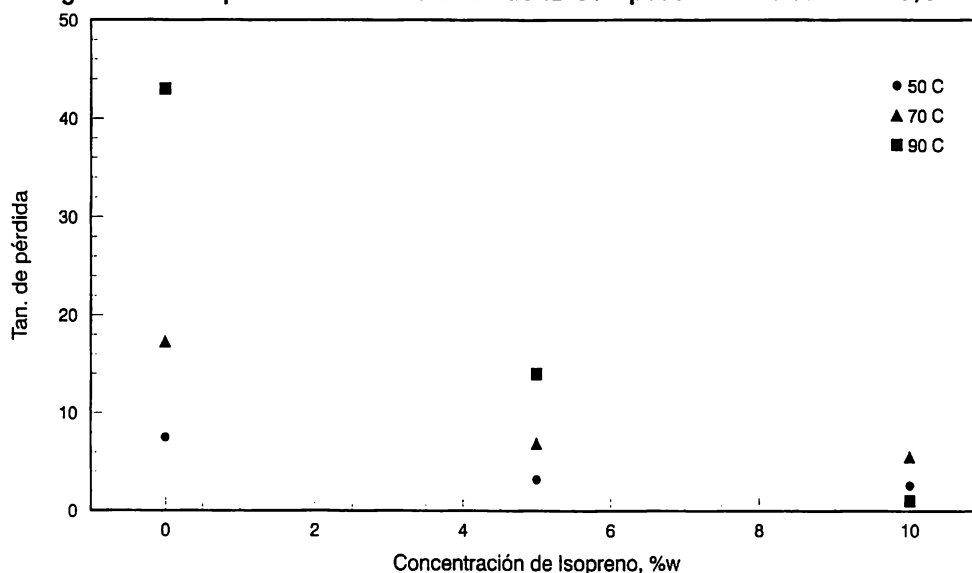
Tabla V.23 Tan δ de los adhesivos a baja frecuencia

Tan δ , frecuencia = 0.015915 S ⁻¹									
Adhesivo	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
Exp.115*	10	90	0	2.55	--	5.53	--	1.00	--
Exp.117*	5	95	0	3.18	--	6.90	--	14	--
Exp.118*	0	100	0	7.46	--	17.94	--	43	--
Exp.126 ⁺	10	90	0	1.06	--	1.72	--	2.85	--
Exp.125 ⁺	5	95	0	1.46	--	2.83	--	5.22	--
Exp.127 ⁺	0	100	0	1.87	--	3.61	--	6.13	--
Exp.121*	20	55	25	1.30	1.48	1.44	1.24	1.09	1.19
Exp.122*	10	65	25	0.85	0.94	1.03	1.10	1.23	1.43
Exp.124*	5	70	25	0.82	0.86	0.93	1.04	1.19	1.41

* Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

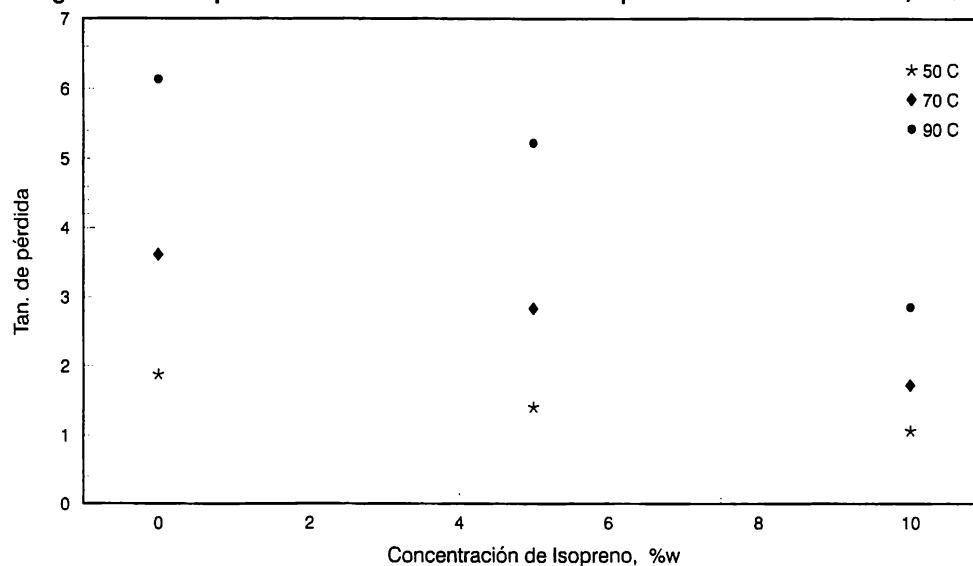
En las figuras V.71 y V.72, se aprecia cómo el comportamiento elástico de los adhesivos a base de IB predomina a medida que el contenido de isopreno se incrementa, independientemente del peso molecular.

Fig V.71 Tan δ para adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000



PM Teórico: 120000

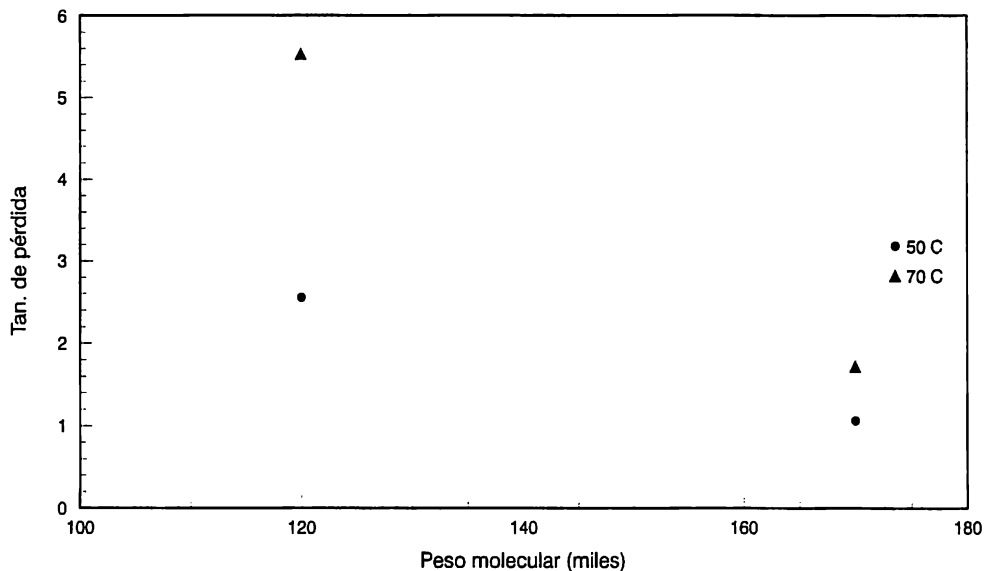
Fig V.72 Tan δ para adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000



PM Teórico: 170000

En la Fig. V.73 se muestra cómo el aumento del peso molecular del copolímero base provoca el mismo efecto que un incremento en la concentración de isopreno; por lo que, un incremento en el peso molecular provoca que predomine la respuesta elástica del material.

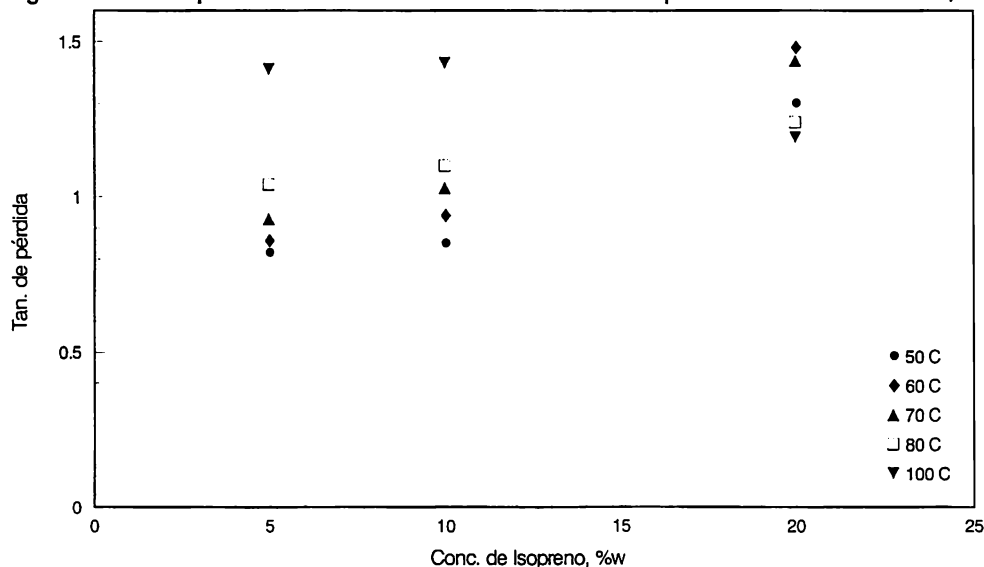
Fig. V.73 Efecto del peso molecular sobre $\text{Tan}\delta$ de adhesivos a base de IB



10% de isopreno en peso

La Fig V.74 muestra el valor de la tangente de pérdida para los adhesivos a base de terpolímeros IBS; observándose que al igual que para sus polímeros, el aumento del contenido de isopreno de 5 a 10%w se traduce en un ligero aumento del predominio del comportamiento viscoso. Este comportamiento se acentúa cuando la concentración se incrementa hasta un 20% y se manifiesta con una disminución del valor de $\text{Tan}\delta$.

Fig. V.74 $\text{Tan}\delta$ para los adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000



25% de estireno en peso

Análisis a alta frecuencia

El análisis del módulo de almacenamiento a bajas frecuencias, por el tipo de movimiento que pueden tener las cadenas del polímero, se relaciona de manera inversa con el peso molecular y por lo tanto con la longitud de los segmentos de las cadenas que conforman el entrecruzamiento físico (ver la sección correspondiente a los polímeros, pp 74). En la Tabla V.24 se concentran los valores de los módulos de almacenamiento a alta frecuencia (100 rad ó 15.915 s⁻¹) para los adhesivos estudiados. La Fig. V.75 es un ejemplo de estas gráficas, y en ella se marca el valor reportado para el adhesivo exp.122 a 70°C.

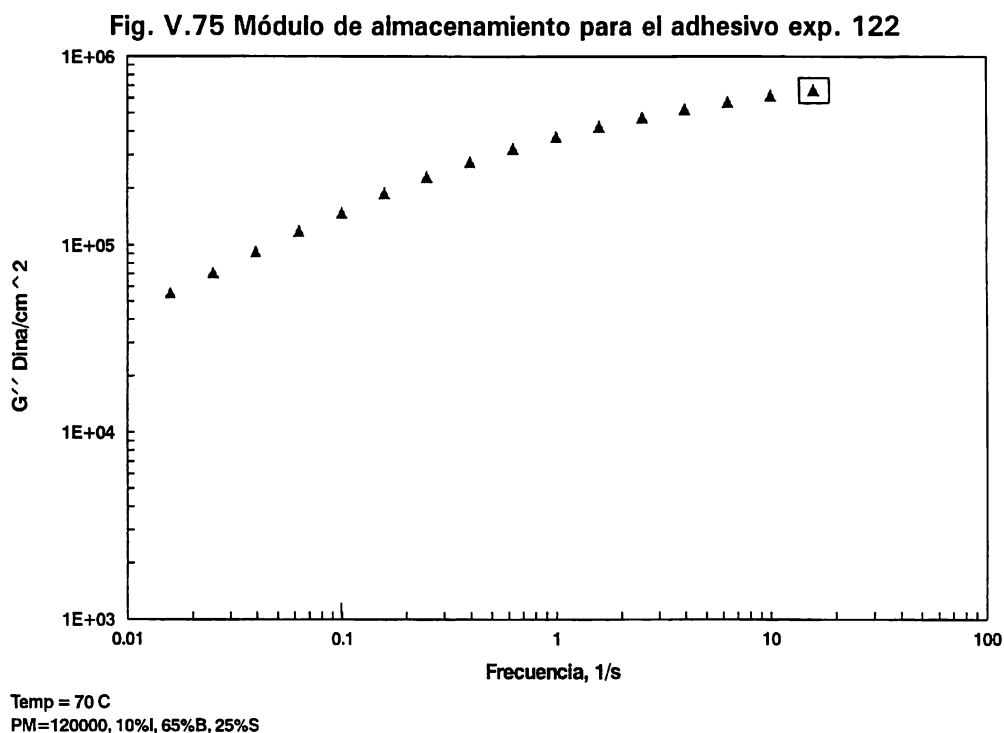


Tabla V.24 Módulo de almacenamiento de los adhesivos a alta frecuencia

Módulo de Almacenamiento (G´) x10 ⁻³ , dina/cm ² , frecuencia = 15.9154 s ⁻¹									
Adhesivo	Composición			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
	%I	%B	%S						
Exp.115 [*]	10	90	0	733	--	664	--	577	--
Exp.117 [*]	5	95	0	816	--	721	--	595	--
Exp.118 [*]	0	100	0	553	--	630	--	394	--
Exp.126 ⁺	10	90	0	672	--	607	--	523	--
Exp.125 ⁺	5	95	0	589	--	569	--	750	--
Exp.127 ⁺	0	100	0	533	--	438	--	341	--
Exp.121 [*]	20	55	25	539	470	413	359	305	256
Exp.122 [*]	10	65	25	787	719	667	616	562	512
Exp.124 [*]	5	70	25	795	728	676	627	576	523

^{*} Mn de 120,000 ⁺ Mn de 170,000 -- Prueba no realizada

En las Fig. V.76 y V.77 se muestra el efecto del contenido de isopreno sobre el entrecruzamiento físico de los adhesivos a base de IB de diferente peso molecular. En dichas figuras se aprecia cómo un incremento de isopreno de 0 a 5%w favorece el entrecruzamiento, aumentando la densidad de la red, lo cual se manifiesta en un incremento del valor de G' . Sin embargo, cuando el contenido de isopreno varía de 5 a 10%w, se presenta una ligera disminución de la densidad del entrecruzamiento físico del adhesivo, lo cual se manifiesta en una pequeña disminución de G' , lo anterior confirma la hipótesis de una cantidad mínima necesaria de isopreno.

Fig. V.76 Módulos de almacenamiento para adhesivos a base de IB con peso molecular de 120,000

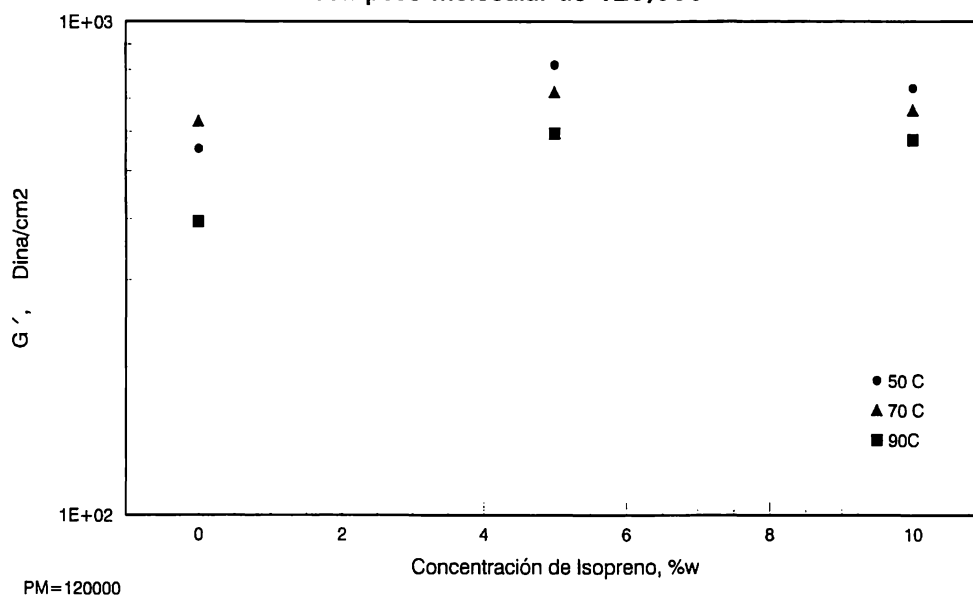
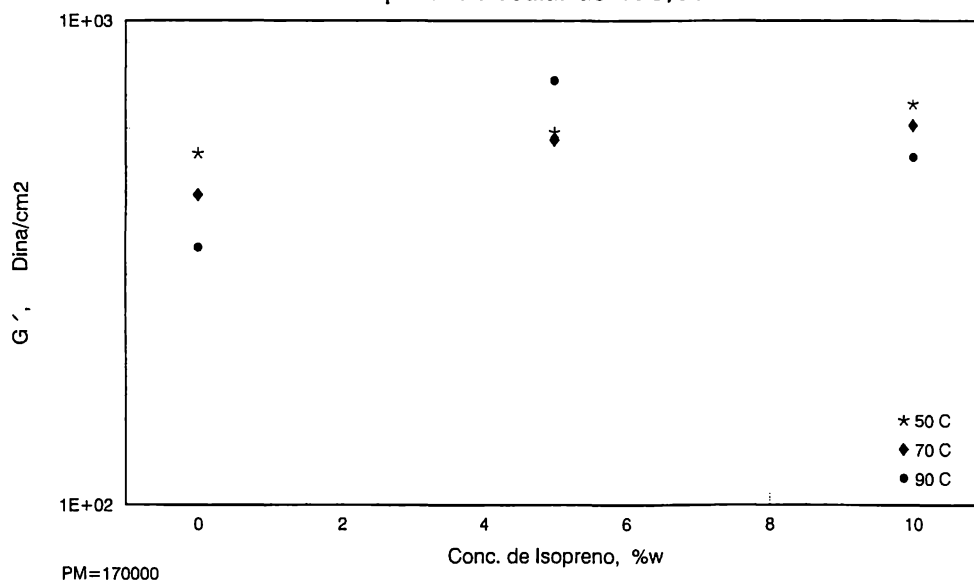
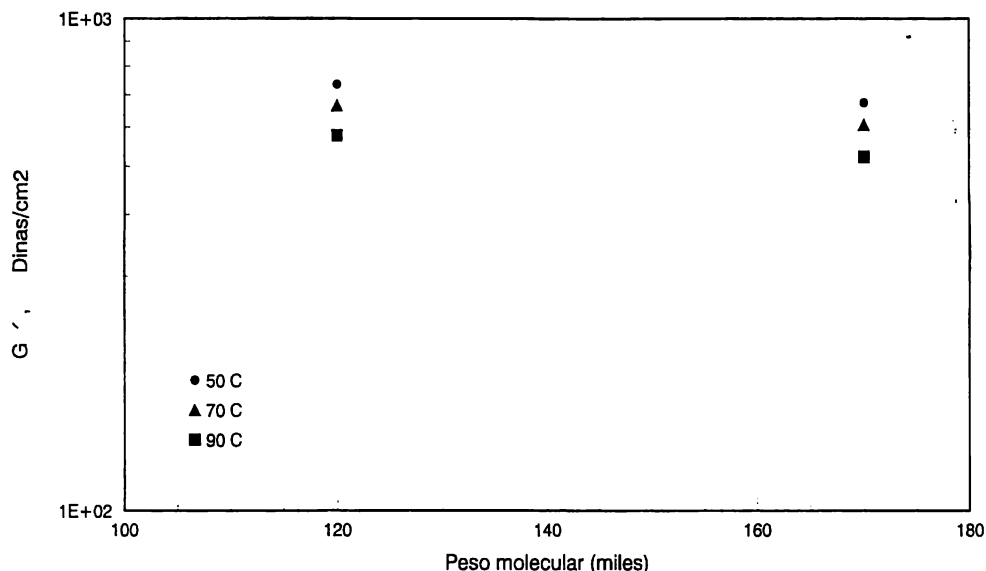


Fig. V.77 Módulos de almacenamiento para adhesivos a base de IB con peso molecular de 170,000



En la fig. V.78 se muestra la variación de G' para los adhesivos a base de IB con respecto a su peso molecular; y en la cual se aprecia que no es tan significativo el incremento del peso molecular del copolímero base sobre el entrecruzamiento físico del adhesivo.

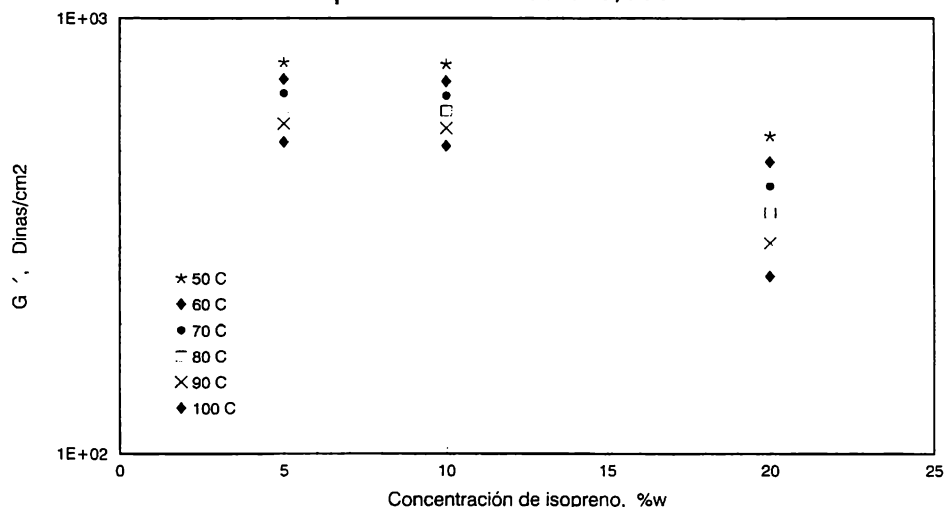
Fig. V.78 Efecto del peso molecular sobre el módulo de almacenamiento de adhesivos a base de IB



10% de isopreno en peso

Por otra parte, en los adhesivos a base de terpolímeros IBS (Fig.V.79), el incremento del contenido de isopreno de 5 a 10%w no modifica notoriamente la densidad del entrecruzamiento físico del material; sin embargo, cuando el contenido de isopreno varía de 10 a 20%w, en el adhesivo se presenta una disminución considerable de la densidad del entrecruzamiento, manifestándose en un decremento apreciable de G' .

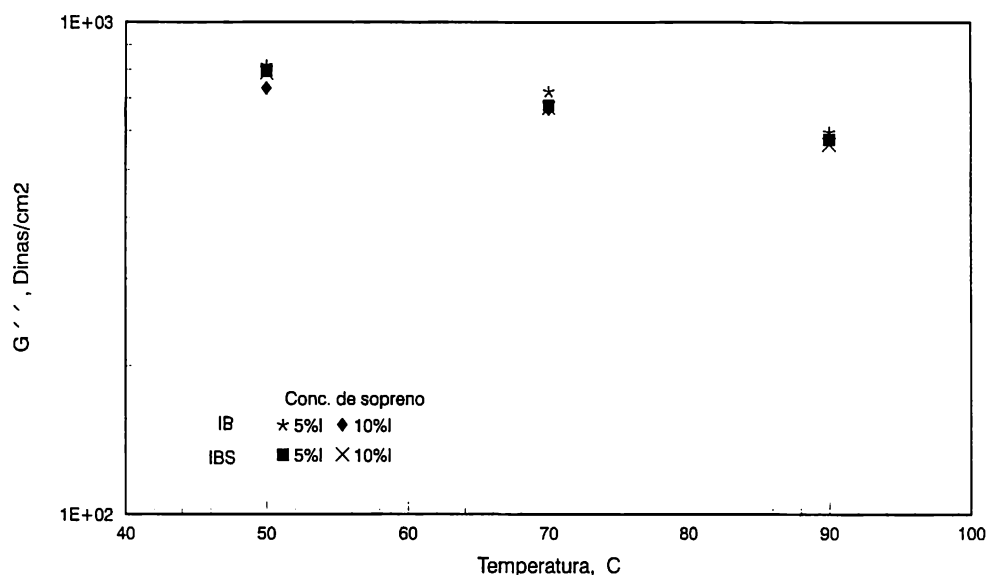
Fig. V.79 Módulo de almacenamiento para los adhesivos a base de IBS con peso molecular de 120,000



25% de estireno en peso

En la Fig V.80 se comparan los adhesivos a base de IB e IBS con el mismo peso molecular (120,000) y se observa que no se aprecia una diferencia considerable que manifieste el beneficio del estireno en la estructura del adhesivo, a diferencia de los polímeros base (Fig V.38). Lo anterior se puede explicar en función del efecto del resto de los componentes del adhesivo.

Fig. V.80 Módulos de almacenamiento para los adhesivos a base de IB e IBS con peso molecular de 120000



Correlación entre las propiedades viscoelásticas y funcionalidad

Se sabe que la temperatura de transición vítrea (T_g) y los módulos (G' principalmente) son parámetros que reflejan el desempeño de los adhesivos. Los valores del módulo elástico, a baja frecuencia, están relacionados con la capacidad del adhesivo de extenderse en la superficie del sustrato (capacidad de mojado), fenómeno que involucra tiempos cortos; mientras que la temperatura de transición vítrea del adhesivo se relaciona con su comportamiento durante la separación del adhesivo de dicha superficie, fenómeno que presenta una velocidad de deformación relativamente grande. A continuación se muestran los resultados de módulo de elasticidad (G'), $\tan\delta$, y módulo de deformación lenta ("creep compliance", J) a baja frecuencia (0.01591 s^{-1}), así como también los resultados de las pruebas de delaminado (Tabla V.25). Cabe mencionar que el módulo de deformación lenta se obtuvo en base a la siguiente expresión³¹:

$$J(t) \cong \frac{1}{G'(\omega)} \frac{1}{(1 + \tan^2 \delta(\omega))^{1/2}} \quad (\text{V.1})$$

Tabla V.25 Efecto de las propiedades viscoelásticas en el desempeño del adhesivo

Adhesivo (clave)	Composición			G´x10 ⁻³ dina/cm ²	Tanδ	J x 10 ⁻⁵ cm ² /dina	Fuerza delaminado dina x 10 ⁻⁶	Tipo de falla
	% I	%B	%S					
Exp.115 [*]	10	90	0	27	2.55	1.35	1.341	Cohesiva
Exp.117 [*]	5	95	0	16	3.18	1.87	1.018	Cohesiva
Exp.118 [*]	0	100	0	3	7.46	4.42	0.717	Cohesiva
Exp.126 ⁺	10	90	0	83	1.06	0.894	2.336	Cohesiva hasta 20%
Exp.125 ⁺	5	95	0	75	1.46	0.731	2.485	Cohesiva hasta 89%
Exp.127 ⁺	0	100	0	25	1.87	1.90	2.241	Cohesiva
Exp.121 [*]	20	55	25	30	1.30	2.04	2.099	Cohesiva
Exp.122 [*]	10	65	25	110	0.85	0.693	2.128	Cohesiva hasta 50%
Exp.124 [*]	5	70	25	103	0.83	0.748	2.278	Cohesiva

El % indica la superficie en que se presentó dicha falla. Los valores de G´ corresponden a una temperatura de 50°C. * Mn de 120,000 y + Mn de 170,000

En los adhesivos a base de IB un incremento en el contenido de isopreno y/o en el peso molecular del copolímero base provoca que el comportamiento elástico del material predomine, sobre el comportamiento viscoso; lo cual se manifiesta en una disminución de su relación (tan δ). Estos incrementos también se traducen en un aumento de la elasticidad del adhesivo, lo cual se refleja en un aumento de G´, y consecuentemente disminuyen el valor de J. Lo anterior se refleja el incremento de la fuerza cohesiva del material (Exp. 125, 126 y 127); valores pequeños de la tan δ y de J favorecen la fuerza cohesiva del material, y por lo tanto, la falla adhesiva del mismo durante su separación de una superficie. Por otra parte, los adhesivos a base de IBS presentan un comportamiento similar a los elaborados a base de IB a bajas concentraciones de isopreno (menores o iguales al 10% en peso); sin embargo, cuando la concentración de isopreno se incrementa de un 10 a 20% se observa una caída drástica en la elasticidad del material y un aumento en el módulo de deformación lenta (J). En base a lo anterior se aprecia cómo los adhesivos a base de IB que presentan valores bajos de J y altos módulos elásticos presentan mayor fuerza cohesiva, como es el caso de los adhesivos exp.25, 26 y 22; es decir, adhesivos a base IB con un valor de J menor de 9x10⁻⁶, presentan fuerza cohesiva. Mientras que los adhesivos a base de IBS requieren valores del módulo de deformación lenta menores a 7x10⁻⁶ para presentar fuerza cohesiva.

V.2.4 Efecto de los componentes del adhesivo

En éste párrafo se muestra el efecto de los componentes del adhesivo (resina y aceite principalmente) sobre las propiedades viscoelásticas y la(s) temperaturas de transición vítrea de los polímeros base. En la Fig. V.81 se muestra el módulo elástico para el adhesivo exp.126 y su polímero base (M0027), en un intervalo de frecuencia de 0.01591 a 15.915 s⁻¹. En esta gráfica se aprecia cómo la presencia de resina y aceite disminuyen notoriamente tanto el módulo elástico como el módulo viscoso del polímero original y aumenta la Tg de la fase elastomérica (Fig. V.82); lo cual indica que existe compatibilidad con el elastómero³¹. Lo anterior permite considerar que la función de la resina y el plastificante es la de disminuir la interacción entre las moléculas del polímero original, lo cual provoca una disminución de los módulos a baja frecuencia, promoviendo la pegajosidad del material.

Fig. V.81 Efecto de la resina sobre los módulos del polímero base

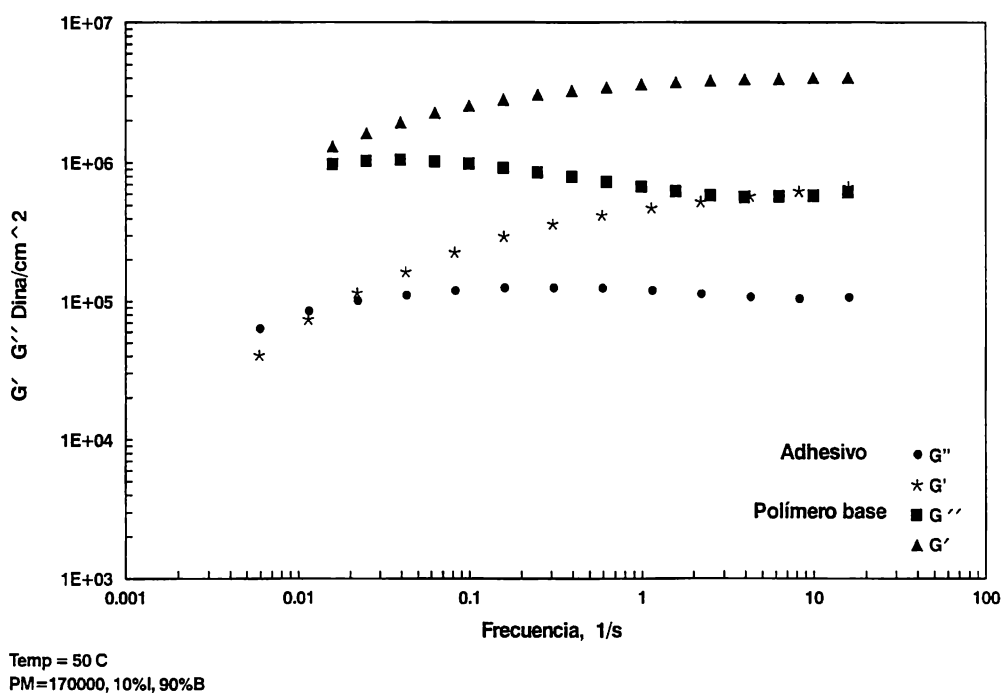
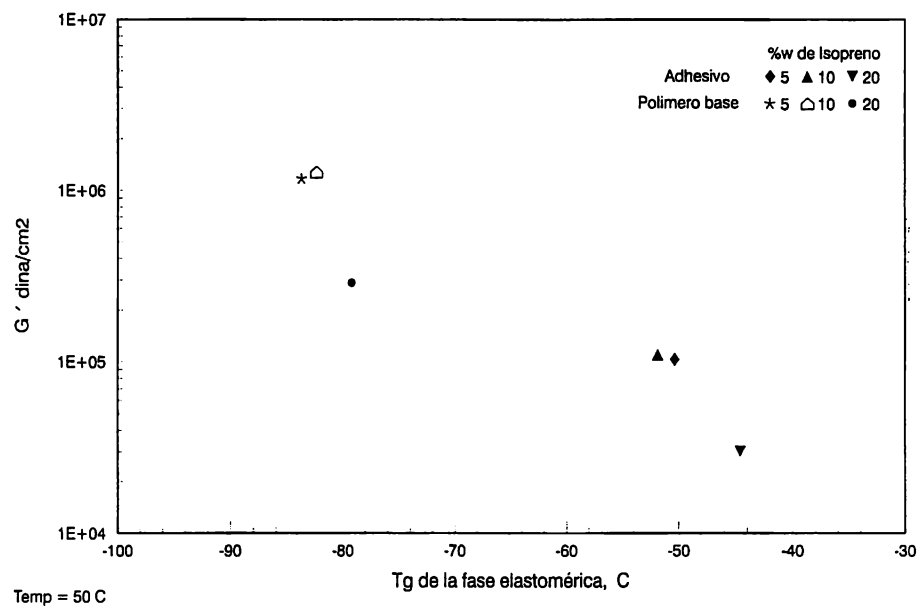


Fig. V.82 Efecto de la resina sobre el módulo elástico y la Tg de la fase elastomérica



VI. CONCLUSIONES

Conforme a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se concluye lo que a continuación se enuncia:

- El contenido de isopreno modifica de manera considerable las propiedades viscoelásticas de los copolímeros de isipreno-butadieno (IB) y de los terpolímeros isopreno-butadieno-estireno (IBS), y por consiguiente las características mecánicas de los adhesivos obtenidos a partir de éstos.
- El incremento del contenido de isopreno, en los copolímeros de IB, se traduce en un aumento del comportamiento elástico del material respecto del polibutadieno, lo cual se refleja en un mayor módulo de almacenamiento así como del tiempo de relajación; también se presenta un incremento en el comportamiento viscoso lo que se comprueba con un aumento del módulo de pérdida; cabe mencionar que a medida que el contenido de isopreno se incrementa en el copolímero, el comportamiento elástico del material predomina sobre el viscoso.
- Altos pesos moleculares ($M_n \cong 170,000$ aprox.) de los copolímeros de IB favorecen la distribución de esfuerzos e incrementan la elasticidad del material.
- Los terpolímeros IBS presentan un comportamiento similar al de los copolímeros a bajas concentraciones de isopreno (10% en peso), sin embargo, después de dicha concentración ($\geq 20\%$ en peso) el terpolímero sufre una disminución en los módulos viscoso y elástico así como en la viscosidad compleja; esto podría deberse a que la incompatibilidad que existe entre el isopreno y el estireno es mayor a la que se presenta entre el butadieno y el estireno, de tal manera que el incremento del contenido de isopreno provoca que el peso molecular de las cadenas presentes entre los entrecruzamientos físicos en el material aumente, disminuyendo la densidad de reticulación y por lo tanto su viscosidad.
- En los adhesivos a base de IB el incremento del contenido de isopreno ó del peso molecular del polímero base, se traduce en un aumento de la elasticidad y viscosidad del material, favoreciéndose el comportamiento elástico; en tanto que los adhesivos a base de IBS presentan esta misma tendencia aunque a bajas concentraciones de isopreno, 10%w, ya que arriba de dicha concentración se produce una caída tanto de la elasticidad como de la viscosidad, esto puede deberse a que la incompatibilidad existente entre el isopreno y el estireno es mayor que la que se presenta entre el butadieno y el estireno.
- En los adhesivos a base copolímeros de IB existe una relación directamente proporcional entre el contenido de isopreno y la fuerza de delaminado; sin

embargo, se llega a un valor asintótico a partir de una concentración $\geq 20\%$ en peso de isopreno en el copolímero con peso molecular de 120,000). Es decir, las propiedades adhesivas de estos materiales se modifican con cantidades relativamente pequeñas de isopreno ($< 20\%$ en peso) por encima de la cual ya no hay ninguna ventaja en utilizar dicho monómero. Por otra parte, el incremento del peso molecular del copolímero base da lugar a un incremento en la fuerza de delaminado y en la fuerza cohesiva del material, ya que se favorece la reticulación física del material y se mejora la distribución del esfuerzo aplicado.

- En el caso de los adhesivos a base de terpolímeros de IBS se presenta una relación inversamente proporcional entre el contenido de isopreno y la fuerza de delaminado, lo cual podría deberse a que la presencia de estireno da lugar a una menor densidad de reticulación y menor viscosidad del material, parámetros que influyen en la adhesividad, como ya se mencionó en el marco teórico. Por otra parte, la presencia de estireno en los adhesivos a base de IBS se traduce en un aumento de la fuerza de delaminado, con respecto a los adhesivos a base de IB, teniendo el mismo contenido de isopreno.
- La temperatura inicial de degradación de los adhesivos a base de IB no es afectada de manera considerable por la composición del copolímero base; y la velocidad de pérdida de peso de dichos adhesivos es menor a medida que el contenido de isopreno se incrementa.
- Los adhesivos a base de IB o IBS presentan dos temperaturas de transición vítrea; la menor de éstas corresponde a la fase elastomérica (isopreno-butadieno) y la mayor se atribuye a una zona de mezclado de la fase elastomérica con la resina; la T_g de la fase elastomérica en los adhesivos es mayor que la observada en su copolímero base; dicha modificación de las temperaturas de transición vítrea es una evidencia de la compatibilidad que existe entre la resina empleada y la fase elastomérica. Este incremento de la temperatura de transición vítrea de la fase elastomérica puede considerarse benéfico ya que aumenta la temperatura de aplicación del adhesivo.
- Adhesivos a base de IB con valores del módulo elástico grandes y del módulo de deformación lenta (J) menor de $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dina}$ presentan mayor fuerza cohesiva; mientras que los adhesivos a base de IBS requieren valores del módulo de deformación lenta, menores a 7×10^{-6} para tener fuerza cohesiva.
- Los componentes del adhesivo (resina y aceite principalmente) reducen tanto el módulo de almacenamiento (G'), como el módulo de pérdida (G'') del polímero base, promoviendo la pegajosidad del material y modificando la T_g de la fase elastomérica, como ya se mencionó.

- Resulta evidente que el desempeño de los adhesivos está regido principalmente por sus propiedades viscoelásticas: módulo de almacenamiento, $\tan\delta$, módulo de deformación lenta (J) a baja frecuencia. Dichas propiedades son susceptibles de modificarse con la variación del peso molecular y la composición del copolímero base; es decir, se podrían conseguir el mismo desempeño de un adhesivo a base de IB con alto peso molecular (M_n mayor a 120,000) y con un contenido de isopreno relativamente alto (superior al 20% en peso) comparado con un adhesivo a base de IBS con un peso molecular menor ($M_n < 120,000$) y con un contenido de isopreno relativamente bajo ($< 10\%$); lo cual indica que es conveniente buscar un balance adecuado entre propiedades y procesabilidad.
- Asimismo sería conveniente efectuar microscopías electrónicas en los polímeros base y sus adhesivos correspondientes a fin de visualizar la distribución de fases y su modificación con la presencia de estireno y/o isopreno.

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. Landroch H. Arthur, *Adhesives Technology Handbook*, Noyes Publications, N.Y., (1988).
2. Cagle Charles V., *Handbook of adhesive bonding*, Mc. Graw-Hill, N.Y., (1973).
3. Skeist Irving, *Handbook of adhesives*, 3a. Ed., Van Nostrand Reinhold, N.Y., (1970).
4. Skeist Irving, *Handbook of adhesives*, 2a. Ed., Van Nostrand Reinhold, N.Y., (1968).
5. Shields, *Handbook adhesives*, 3a. Ed, N.Y.,(1984).
6. "Thermoplastic Rubber Kraton" , Shell Chemical Company.
7. Donas Satas, "*Handbook of pressure sensitive adhesive technology*, 2a. Ed., Van Nostrand Reinhold, (1989).
8. Mark, H. F. et al, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* ,Vol. 13, 2a. Ed., Wiley-Interscience, N.Y.(1990).
9. Bruce W. Toig y Paul A. Mancinelli, "Selecting styrenic block copolymers for a variety of adhesive applications", *Elastomerics*, October 1990.
10. Chétien Donker, Roelof Luth y Koos van Rijn, " A new resin for hot-melt pressure-sensitive adhesives", *European adhesives & sealants*, pp. 9, March 1995.
11. Geert Vermunicht y Noël De Keyzer, "Styrene-isoprene-styrene block copolymers for hot melt adhesives",. *European adhesives & sealants*, pp.16, April 1994
12. Coker G.T., Lauck J.E. y St. Clair, " Hot melt pressure sensitive adhesives", *European adhesives & sealants*, pag 19, April 1995.
13. J. Karger K. y P. Hedvig "Styrenic block copolymers: the quality choice for solventless adhesives", *European adhesives & sealants*, pag 9, September 1992.
14. Michel e Irene Ash, " *A formulary of adhesives and others sealants*", Chemical Publishing Co. Inc., (1991).

15. Baker T.E., Fix G.L., P. Ganas y J.S. Judge, " Characterization of a hot melt adhesive system for severe environments", *Adhesives Age*, February 1980.
16. Escobar V. A., *Síntesis de polibutadienos y copolímeros de butadieno-estireno con microestructura controlada*, Tesis licenciatura, F.E.S.C.-U.N.A.M., México, (1992).
17. Escobar V. A., *Hidrogenación de polibutadienos obtenidos vía solución aniónica*, Tesis maestría, U.N.A.M., México, 1996.
18. Stevens, M.P., *Polymer Chemistry: an Introduction*, 2a. Ed., Oxford Student Edition Press, (1990).
19. Ref. 8, Vol 3, pp. 274-288.
20. García A. y Rejón G., " Introducción a la reología de los polímeros", *plasti-noticias* , Septiembre 1987.
21. Ref. 8, Vol 14.
22. Bryant W. Rossitier y Roger C. Baetzold, *Physical Methods of Chemistry*, Vol. VII, 2a. Ed., Wiley-interscience publication, N.Y.(1988).
23. Ferry John D., *Viscoelastic properties of polymers*, 3a. Ed., John Willey & Sons, N.Y.(1980).
24. De Moraes E., *Relación estructura-propiedades de homopolímeros y copolímeros de estireno y/o butadieno, caracterizados mediante cromatografía por permeación en gel y temperatura de transición vítrea*, Tesis de licenciatura, F.E.S.C.-U.N.A.M., México, 1996.
25. Herrera R., Angel del M., "Adhesivos tipo hot melt", documento interno de Hercules/INSA, 1996.
26. Procedimiento A-0.10.0, "Pressure Sensitive Tape Council", 23 de Febrero de 1987.
27. Procedimiento A-0.013, "Pressure Sensitive Tape Council", 30 de Enero de 1987.
28. Ref. 8, Vol. 17.

-
29. Manero F., *Formulación de adhesivos termofusibles base SEBS*, Tesis licenciatura, U.N.A.M., México, (1994).
30. Odian G., *Principles of polymerization*, 3a. Ed., John Wiley & Sons Inc, N.Y., (1991).
31. Nakajima N., B. Barrowicz y E.R. Harrell, " Rheology, composition and peel-mechanism of copolymer-tackifier-based pressure sensitive adhesives", *J. Appl. Polym. Sc.*, vol.44 1437, (1992).
- 32.Karger J. Kocisis y Hedving P., "Thermomechanical study of hot melt adhesives", *Adhesives Age*, July 1981.
33. Karger J. Kocisis, Senyei y Hedving P., " Comparative thermal and thermomechanical properties of hot melt adhesives", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 1980.
34. "Thermal methods for quality control in adhesives manufacture", *Adhesive Age*, March 1975.
- 35.Brydson J.A. , *Rubbery Materials and their compounds*, Elsevier Applied Science, N.Y.,(1991)
36. Kroschwitz J.I., *Polymer: Polymer Characterization and Analysis*, John Wiley & Sons, N.Y., (1990)

VIII. APÉNDICES

APENDICE A

Pruebas de Funcionalidad

Prueba de delaminado a 180°

Mediante esta prueba se determina la fuerza promedio necesaria para separar una cinta adhesiva de prueba (probeta), que ha sido adherida aplicando una presión conocida.

Material:

- Probetas de 13.97x2.54 cm acondicionadas previamente de 18 a 30 hrs.
- Rodillo metálico recubierto de goma de un peso de 2 kg.
- Cinta adhesiva para reforzar un extremo de la probeta
- Metil etil cetona.
- Algodón
- Placa de prueba de acero inoxidable de 5.08x15.24 cm
- Tiras de cinta adhesiva de 20.32x2.54 cm

Equipo:

El equipo que se utilizó para hacer esta prueba fue un dinamómetro marca Zwick, modelo Universalprüfmaschine, tipo 144503. Mediante el cual se pueden hacer pruebas mecánicas de tensión, elongación y compresión.

Preparación de la probeta:

Limpiar la placa de prueba con un algodón impregnado con metil etil cetona.

De uno de los extremos remover el papel Relys una distancia de 2.54 cm y se coloca, sobre éste extremo libre de papel Relys, la tira de cinta adhesiva.

Reforzar el extremo de la cinta y la probeta con cinta adhesiva.

Desprender totalmente el papel Relys y colocar cuidadosamente la superficie de la probeta con adhesivo sobre la placa de acero inoxidable (Fig. A.3), evitando la formación de burbujas de aire.

Pasar tres veces el rodillo sobre la probeta, sin aplicar mayor presión que la del propio peso del rodillo.

Preparación del equipo:

Calentar el equipo y programarlo con los siguientes parámetros:

Espesor de la probeta: 0.00254 cm

Área de la probeta: 2.54 cm

Precarga: 0.09 kg

Velocidad de la precarga: 0.27 cm/min

Velocidad de la prueba: 30.48 cm/min

Poner el línea la impresora para el registro de resultados.

Procedimiento:

Colocar el extremo de la placa de prueba que tiene la cinta adhesiva en la mordaza móvil del equipo.

Doblar la cinta adhesiva 180°, de tal manera que quede alineada con la probeta.

Sujetar el extremo de la cinta con la mordaza móvil (Fig. A.4).

Bajar la mordaza móvil a la velocidad programada, 30.48 cm/min, separando la probeta de la superficie de prueba.

El equipo registra el esfuerzo máximo para despegar o separar la probeta de la superficie de prueba; así como el perfil de esfuerzos con la ayuda del graficador. Con estos datos se determina el esfuerzo promedio aplicado.

La fuerza promedio requerida se obtiene multiplicando el esfuerzo por el espesor del adhesivo en la probeta de prueba.

Limpiar la placa antes de realizar otra determinación.

Se requiere de 12 prueba como mínimo, o hasta que se observe una tendencia en los resultados.

Aspectos a cuidar:

Es muy importante que durante la separación los extremos de la probeta y de la cinta adhesiva permanezcan alineados, de lo contrario se tendrán resultados erróneos y poca reproducibilidad.

Se debe de verificar que el panel de acero inoxidable no se deslice durante de prueba.

Fig. A.3 Preparación de la probeta para la prueba de delaminado a 180°

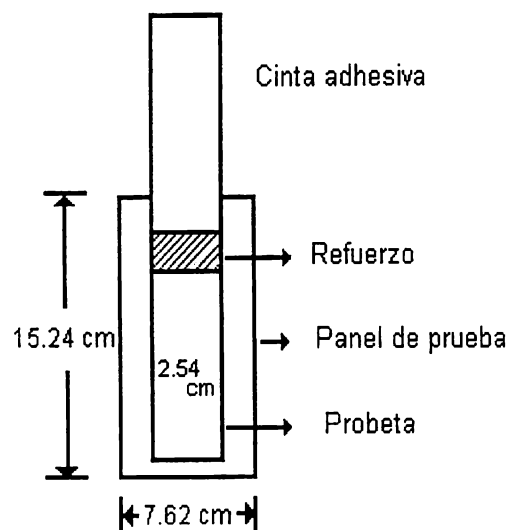
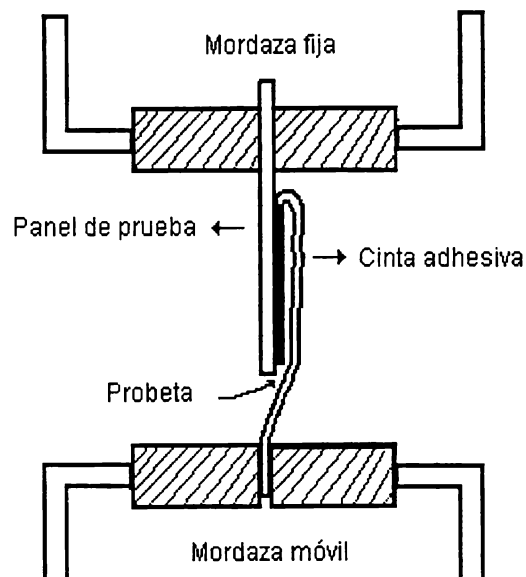


Fig. A.4 Colocación de la placa en la prueba de delaminado



Prueba de pegajosidad

Mediante esta prueba se determina la pegajosidad, “pegajosidad inmediata”, en una capa de adhesivo sensible a la presión.

Material:

Probetas de 13.97x2.54 cm acondicionadas previamente de 18 a 30 hrs.
Cinta adhesiva para formar el “lazo”.
Metil etil cetona.
Algodón
Placa de prueba de acero inoxidable de 5.08x15.24 cm, con una agarradera rectangular de 10.16x1.27 cm en una de sus superficies.

Equipo:

El equipo que se utilizó para hacer esta prueba fue un dinamómetro marca Zwick, modelo Universalprüfmaschine, tipo 144503. Mediante el cual se pueden hacer pruebas mecánicas de tensión, elongación y compresión

Preparación de la probeta:

De cada uno de los extremos remover el papel Relys una distancia de una pulgada .

Hacer un “lazo” con la probeta de tal forma que el papel Relys quede en la parte externa de dicho lazo.

Una vez que se han alineado los extremos, se fijan con una tira de cinta adhesiva de aproximadamente 2.54x7.62 cm.

Preparación del equipo:

Calentar el equipo y programarlo con los siguientes parámetros:

Espesor de la probeta: 0.00254 cm.

Área de la probeta: 2.54 cm.

Precarga: 0.09 kg

Velocidad de la precarga: 1.27 cm/min.

Velocidad de la prueba: 30.48 cm/min.

Poner en línea la impresora para el registro de resultados.

Sujetar con la mordaza fija la agarradera de la placa de prueba, del tal manera que la superficie de prueba quede fija, viendo hacia abajo y perfectamente horizontal.

Distancia mínima entre mordaza móvil y placa de prueba: 1.27 cm.

Ajustar el equipo a su máxima sensibilidad.

Poner en línea la impresora para el registro de resultados.

Procedimiento:

Limpiar la placa de prueba con un algodón humedecido con metil etil cetona.

Remover el resto del papel Relys de la probeta, con la cual previamente se ha hecho un lazo, y colocarla cuidadosamente en la mordaza móvil del equipo de tal manera que el borde superior de la cinta adhesiva se encuentre alineado con el borde superior de la mordaza.

Subir la mordaza móvil a una velocidad constante de 30.48 cm/min, como ya se había fijado. Al pararse la mordaza, 1.27 cm antes de llegar a la placa de prueba, la parte superior de la probeta en forma de lazo se pondrá en contacto con la superficie de dicha placa.

Inmediatamente bajar la mordaza móvil, a la misma velocidad, separándose la probeta de la superficie de prueba.

Se registra la fuerza máxima para despegar o separar la probeta de la superficie de prueba, la cual es una medida de la pegajosidad del adhesivo.

Limpiar la placa antes de realizar otra determinación.

Se requiere de 8 pruebas como mínimo, o hasta que se observe una tendencia en los resultados.

Aspectos a cuidar:

Es muy importante que las medidas de la probeta, así como la que los costados de la probeta en forma de lazo empalmen, de lo contrario se tendrán resultados erróneos ya que el área de contacto variará.

Se debe corroborar que el panel de prueba conserve su posición después de cada prueba.

De preferencia se debe formar el lazo y probarlo antes de formar otro.

Fig. A.1 Preparación de la probeta en la prueba de pegajosidad

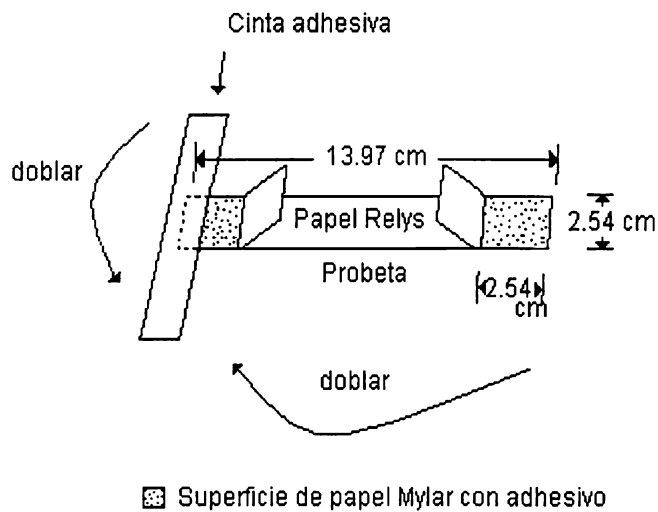
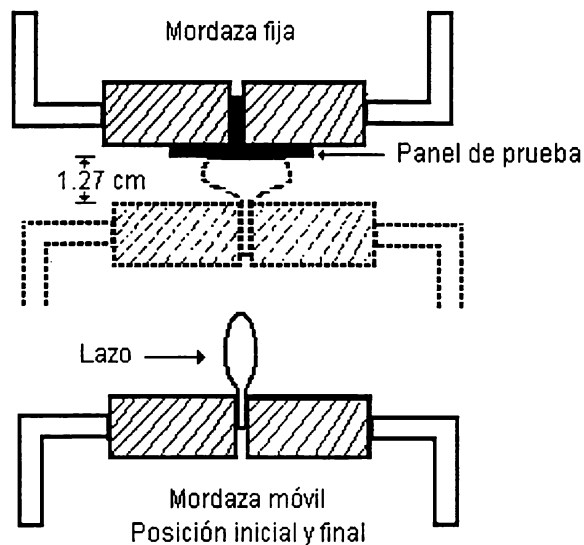


Fig. A.2 Colocación de la probeta en la prueba de pegajosidad



APENDICE B

Análisis Térmico

Termogramas obtenidos por Termogravimetría

Adhesivo: 125

Polímero base: M0026

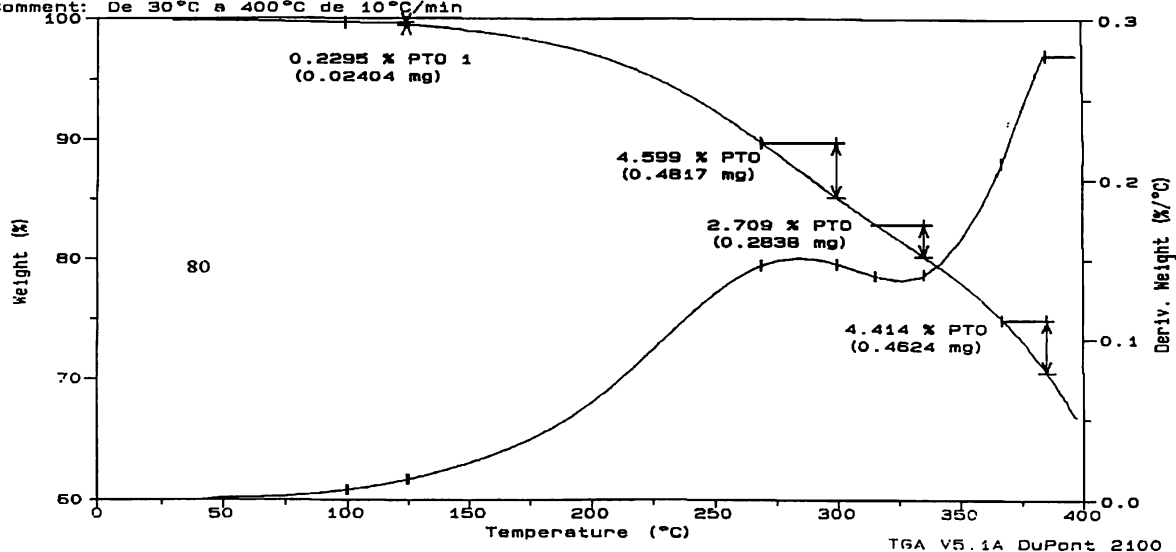
Composición: 5%I, 95%B

Peso molecular: 170,000

Sample: EXP 125
Size: 10.4760 mg
Method: Carac. Sist.
Comment: De 30°C a 400°C de 10°C/min

TGA

File: C:\EXP125.001
Operator: BELEM MENDIETA
Run Date: 28-Mar-95 08:49



Adhesivo: 127

Polímero base: M0028

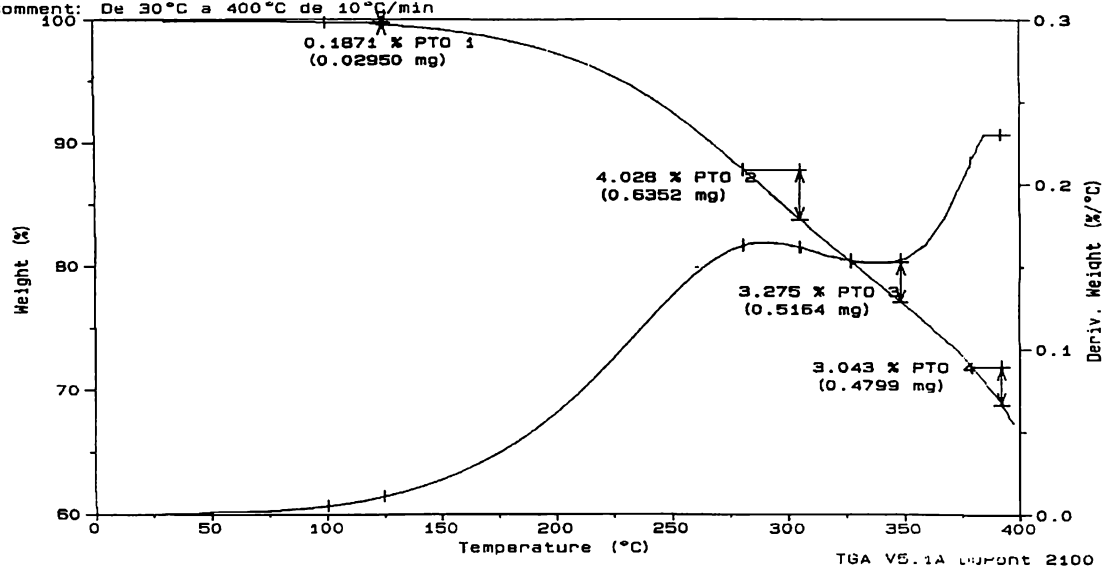
Composición: 0%I, 100%B

Peso molecular: 170,000

Sample: EXP 127
Size: 15.7680 mg
Method: Carac. Sist.
Comment: De 30°C a 400°C de 10°C/min

TGA

File: C:\EXP127.001
Operator: BELEM MENDIETA
Run Date: 28-Mar-95 10:17

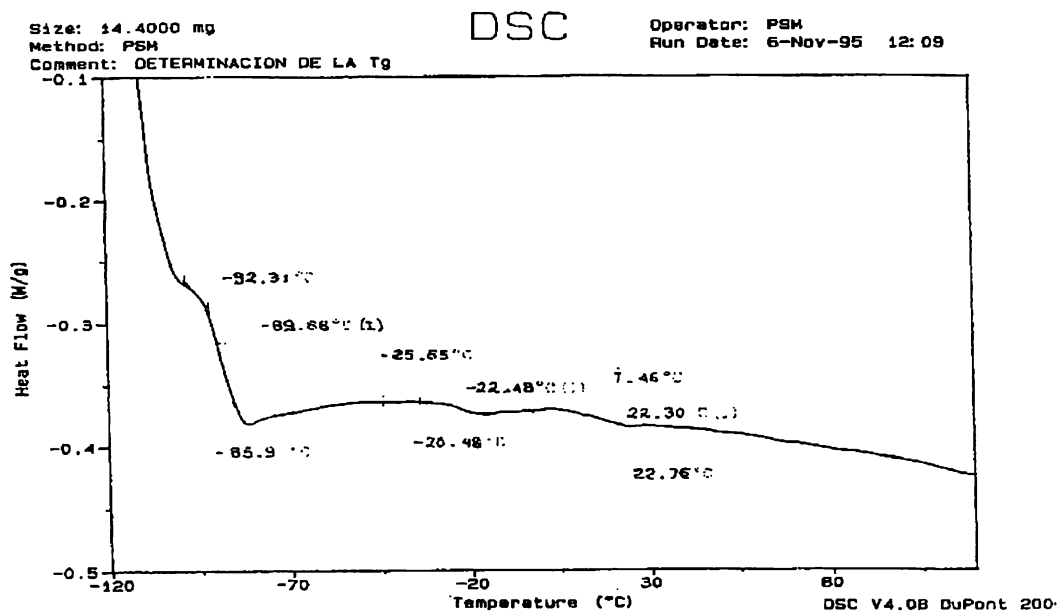


Termogramas obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido

Polímero: M0019

Composición: 10%I, 90%B

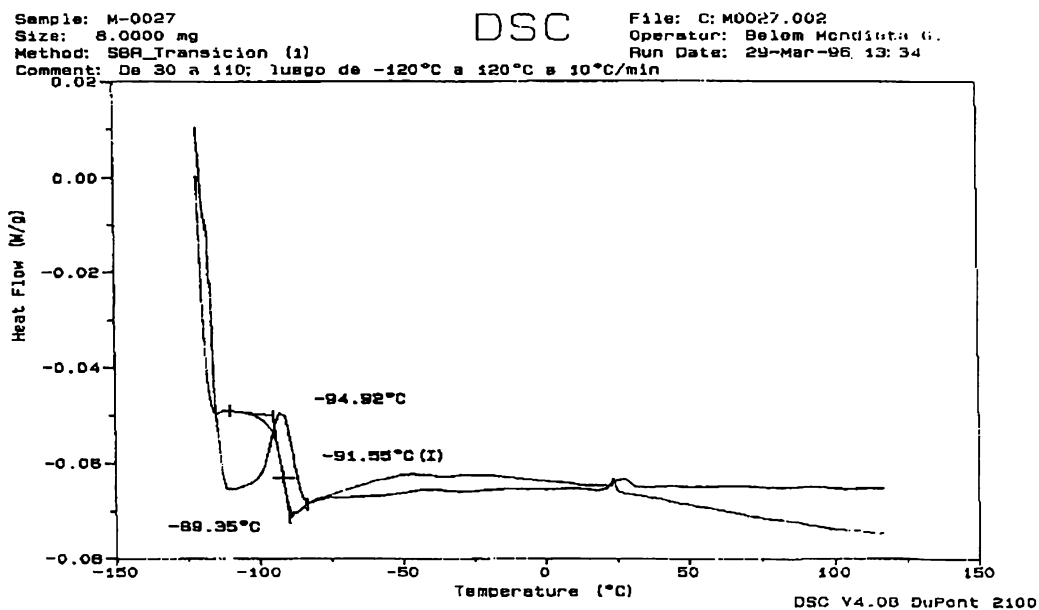
Peso molecular: 120,000



Polímero: M0027

Composición: 10%I, 90%B

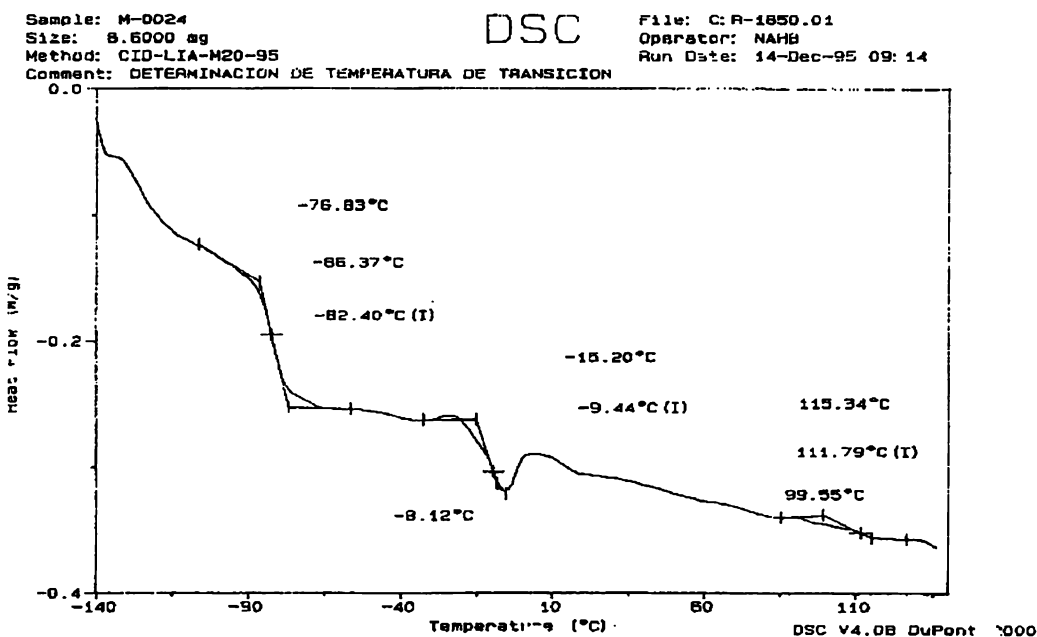
Peso molecular: 170,000



Polímero: M0024B

Composición: 10%I, 65%B, 25%S

Peso molecular: 120,000

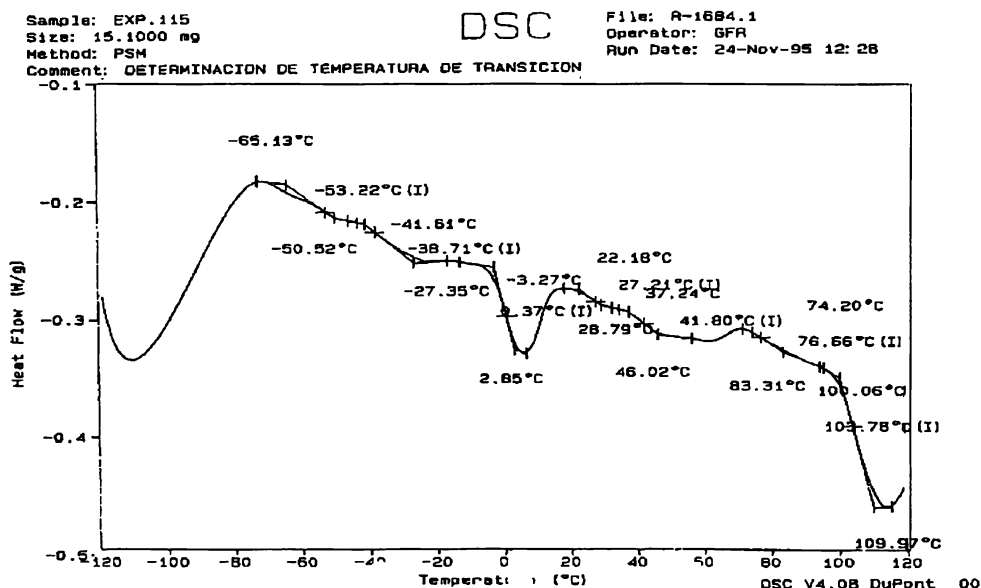


Adhesivo: 115

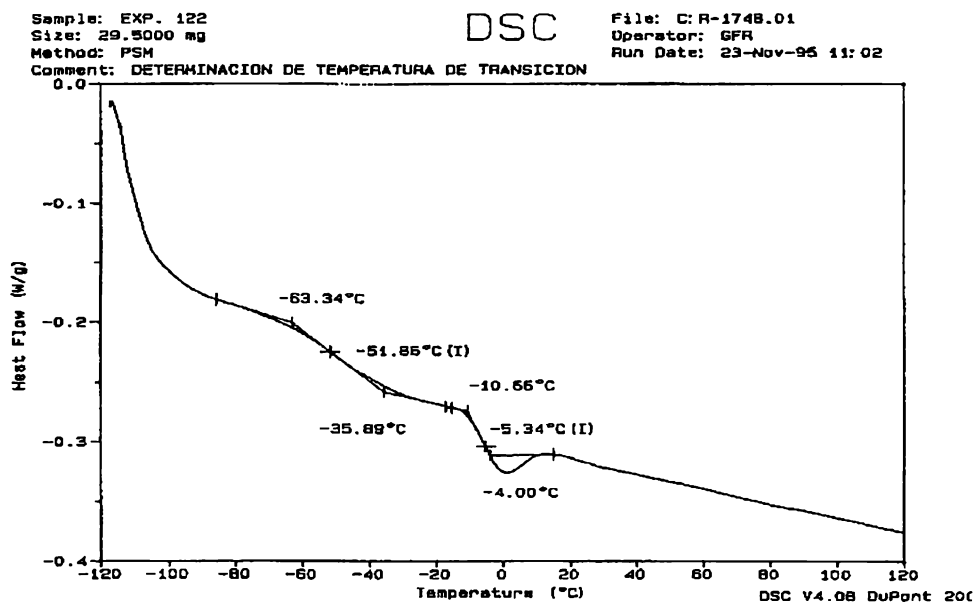
Polímero base: M0019

Composición: 10%I, 90%B

Peso molecular: 120,000



Adhesivo: Exp. 122
 Polímero base: M0024B
 Composición: 10%I, 65%B, 25%S
 Peso molecular: 120,000



APENDICE C

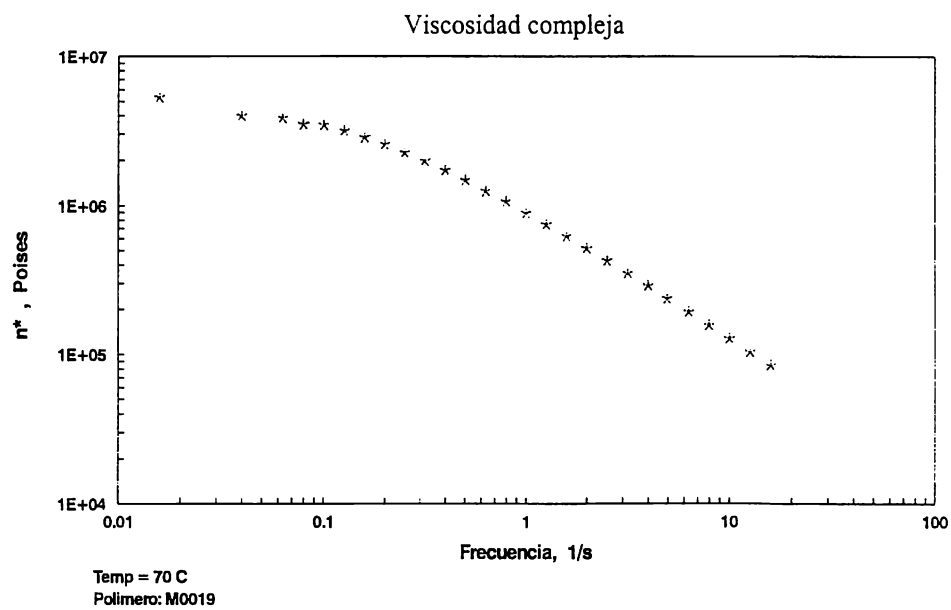
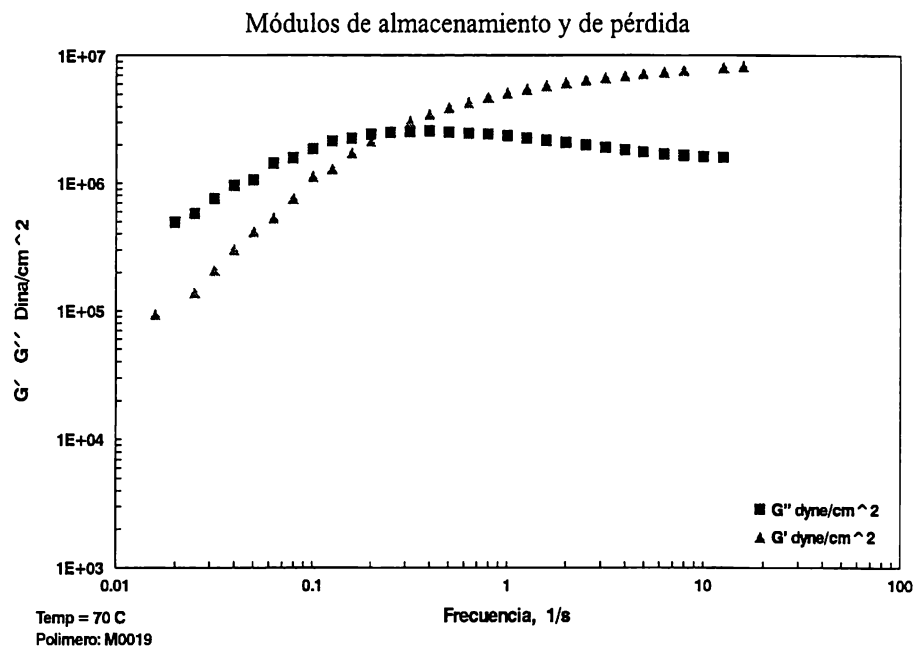
Análisis Reológico

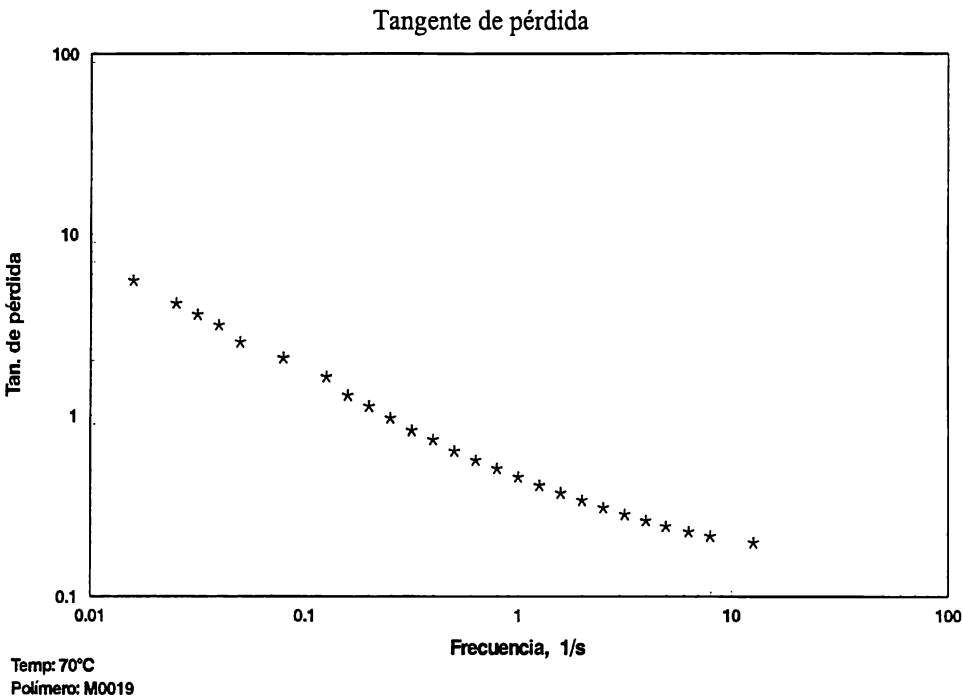
Gráficas obtenidas en el análisis reológico

Polímeros

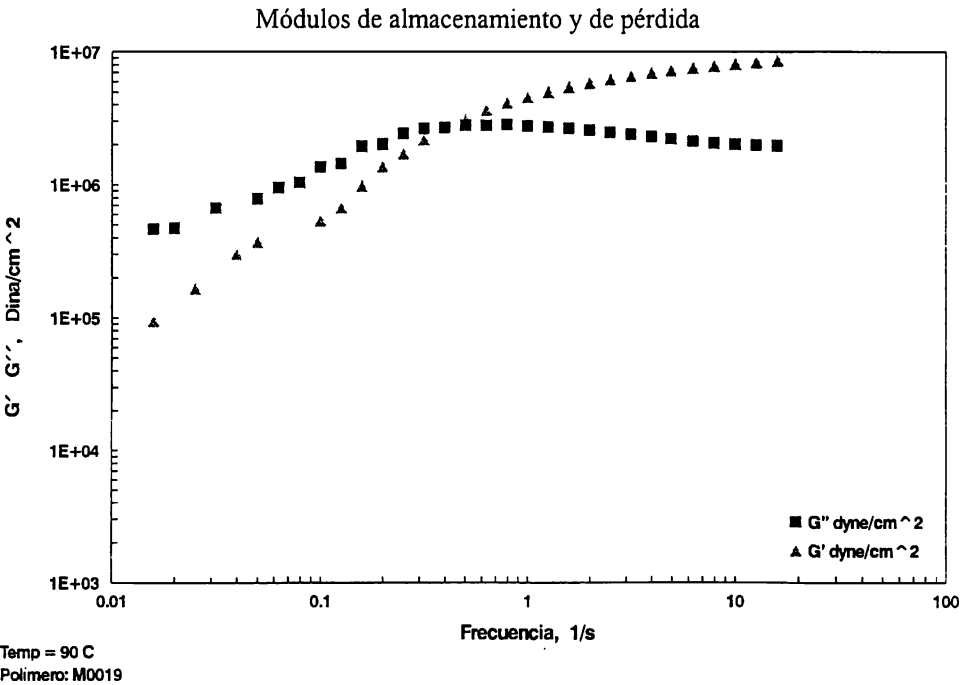
Polímero: M0019
Composición: 10%I, 90%B
Peso molecular: 120,000

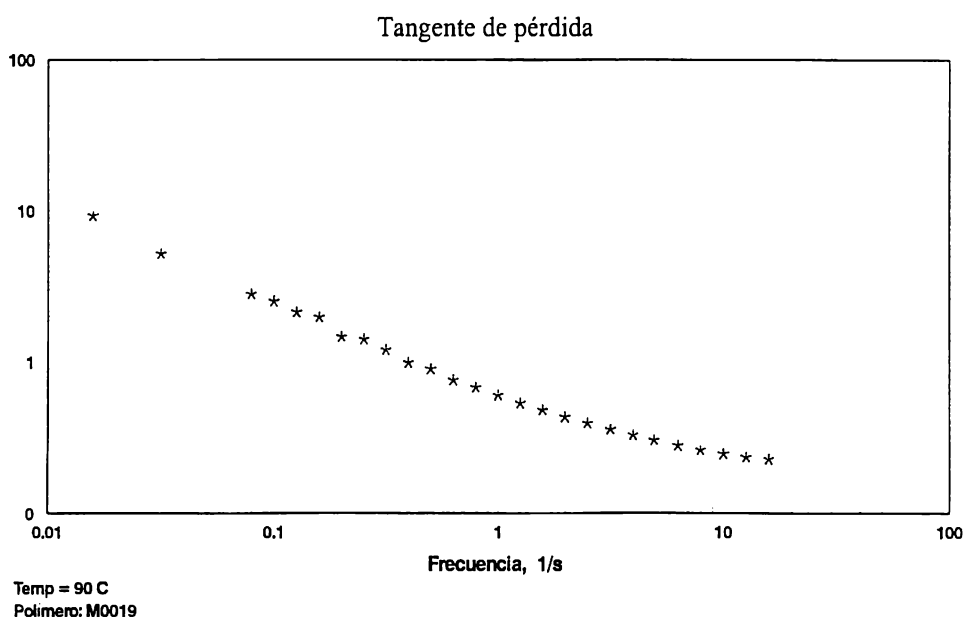
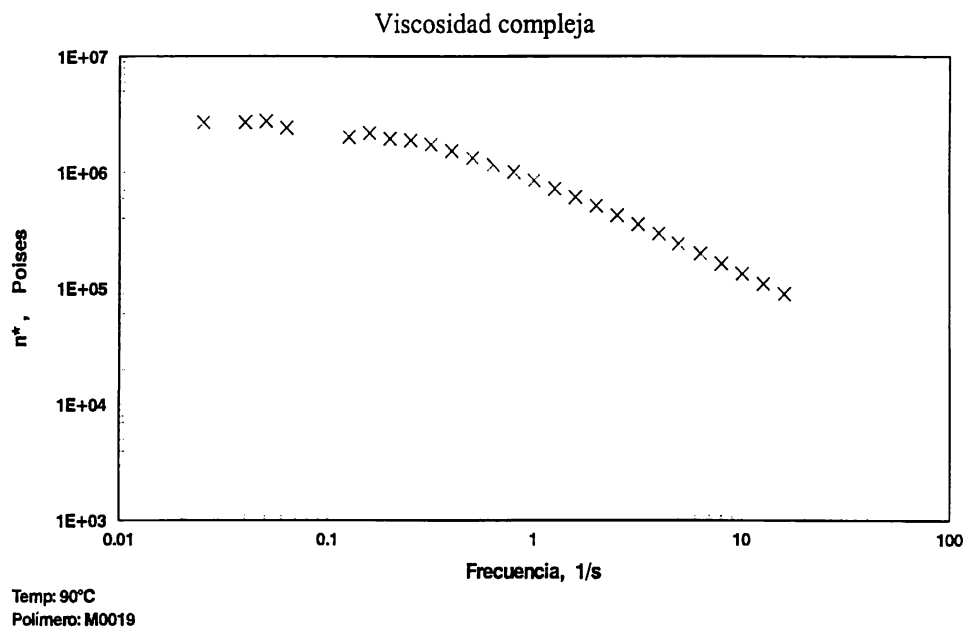
Temperatura: 70°C





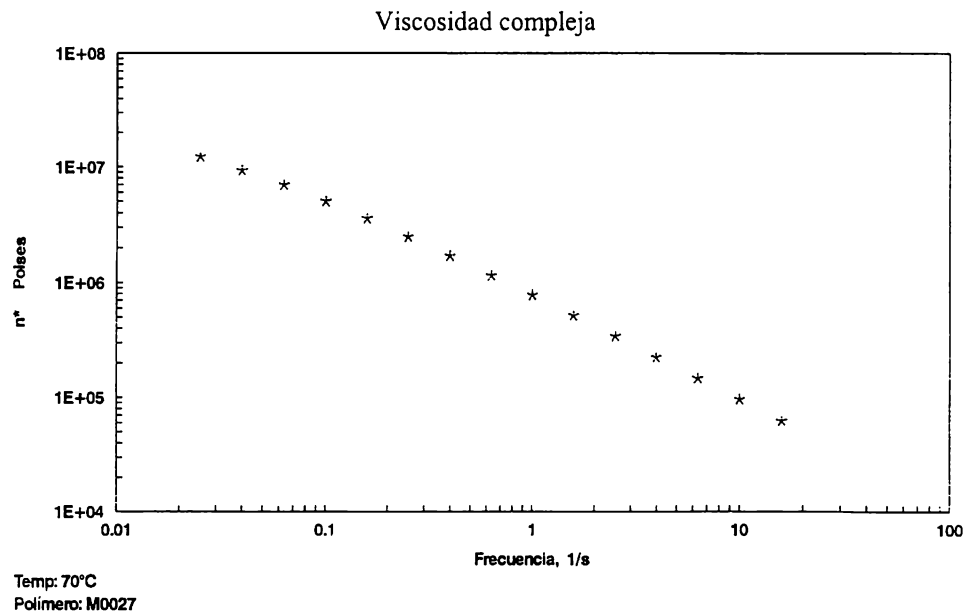
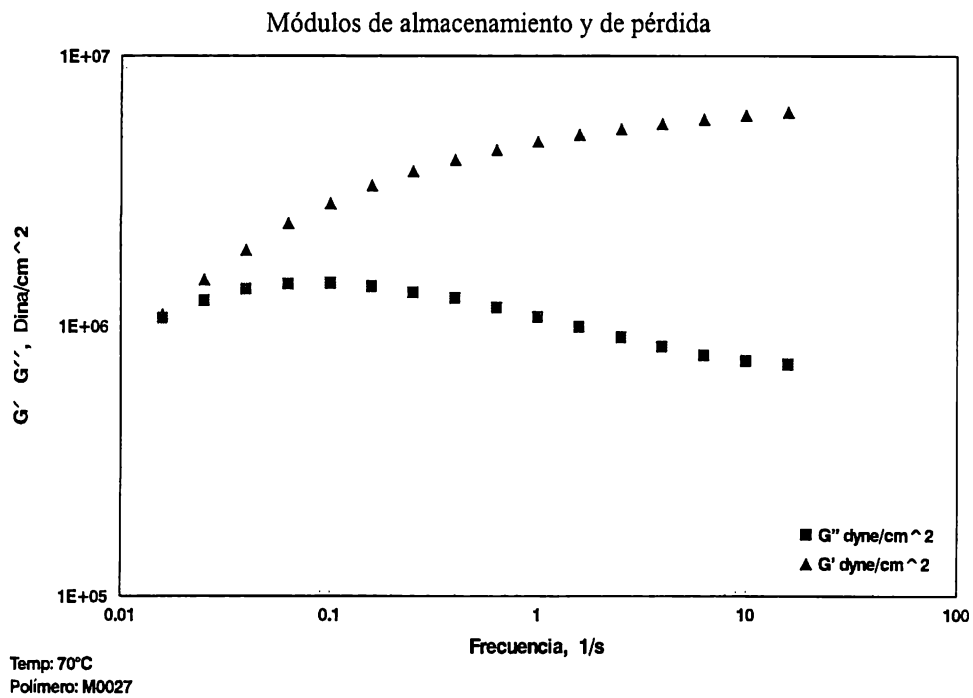
Temperatura: 90°C

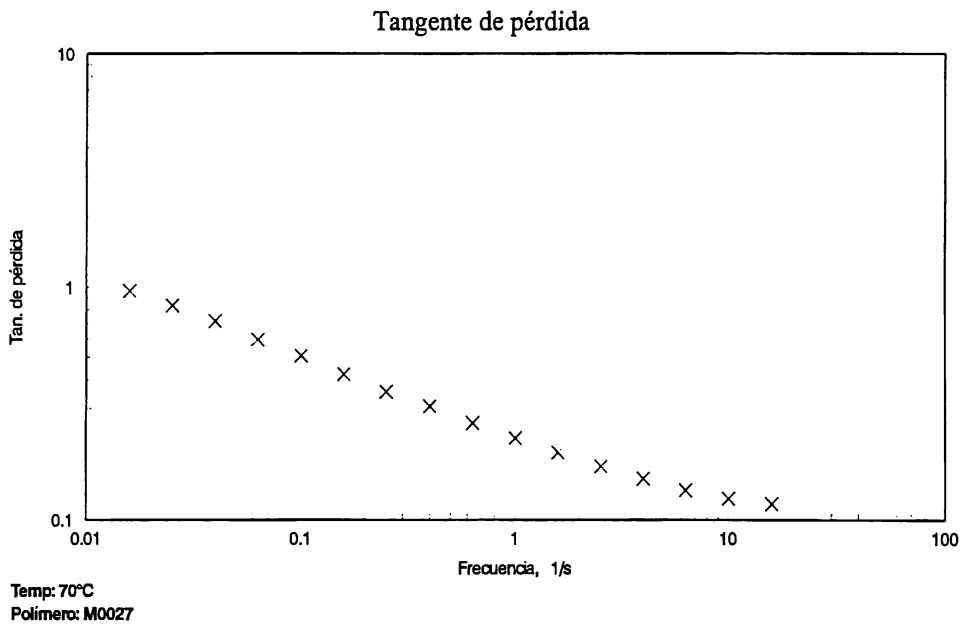




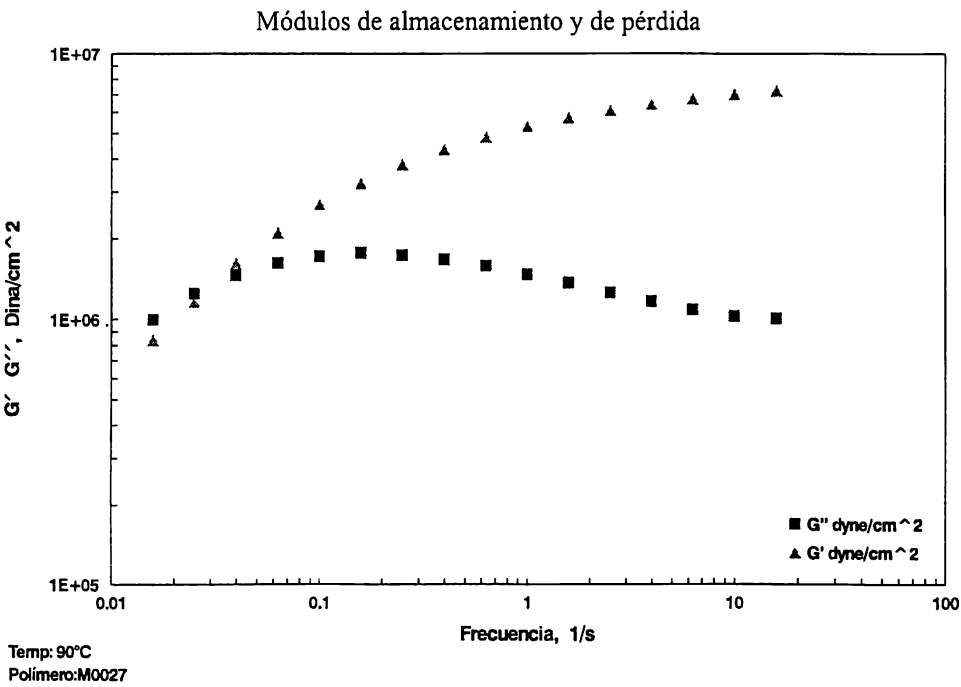
Polímero: M0027
Composición: 10%I, 90%B
Peso molecular: 170,000

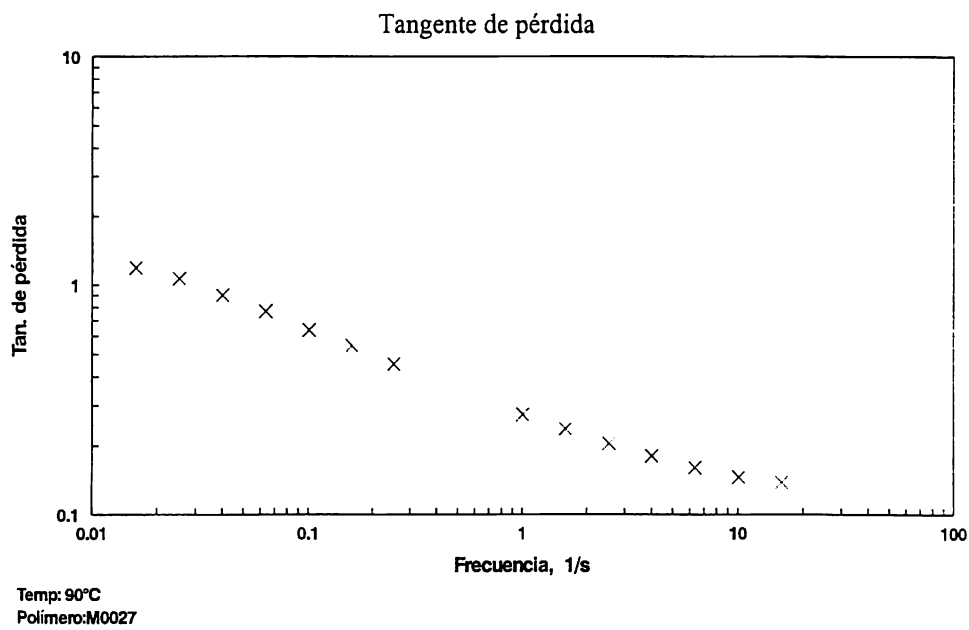
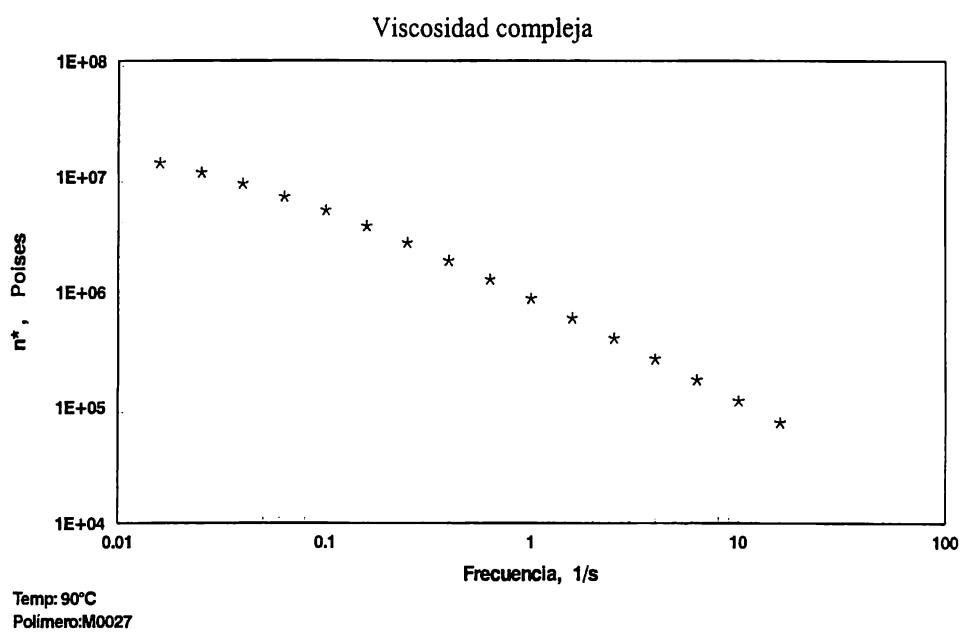
Temperatura: 70°C





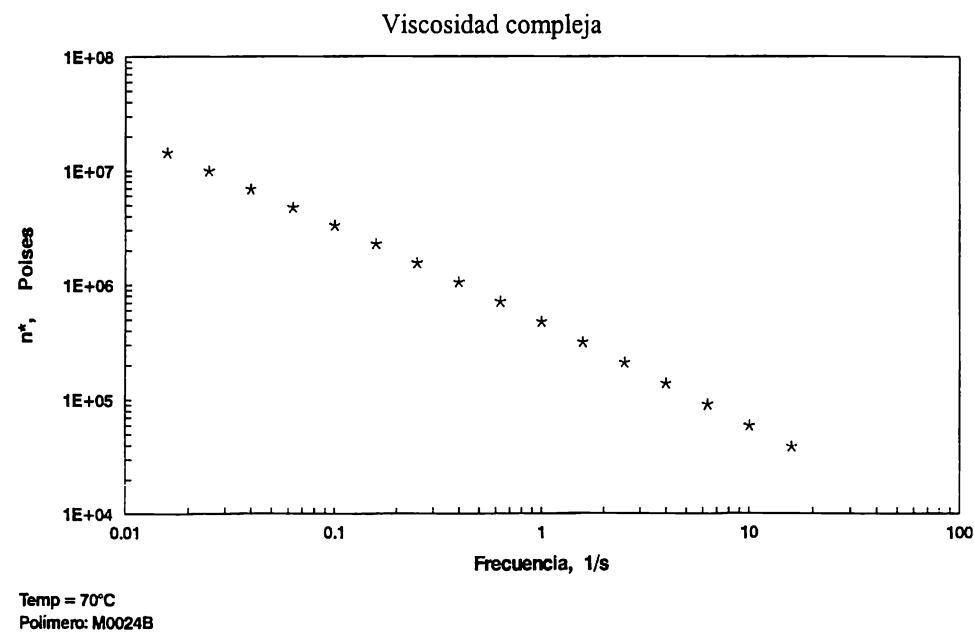
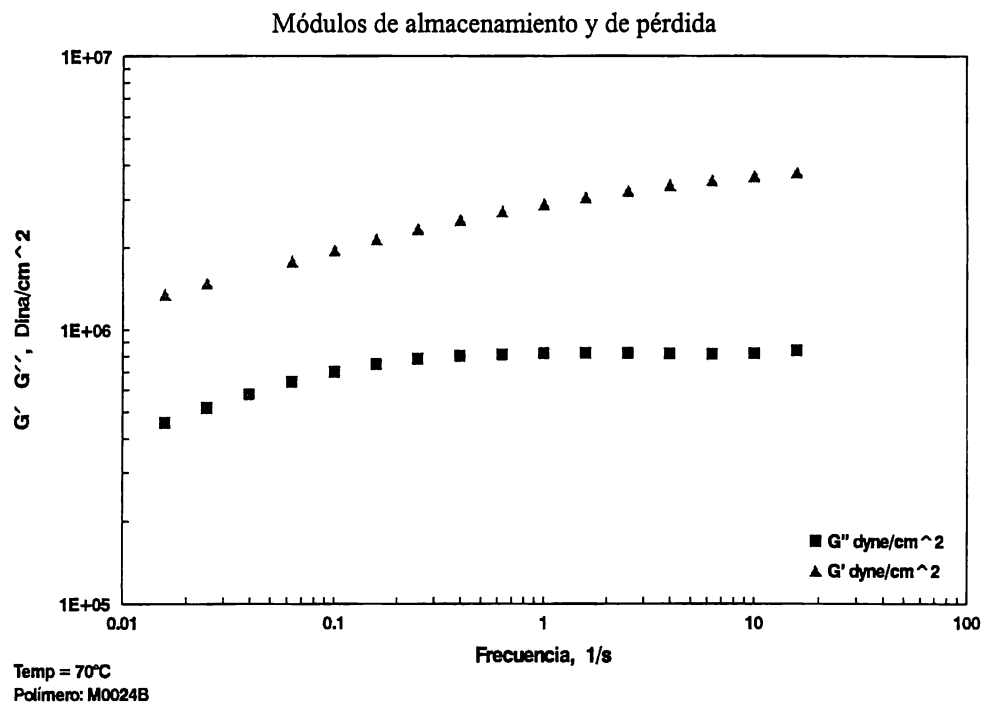
Temperatura: 90°C

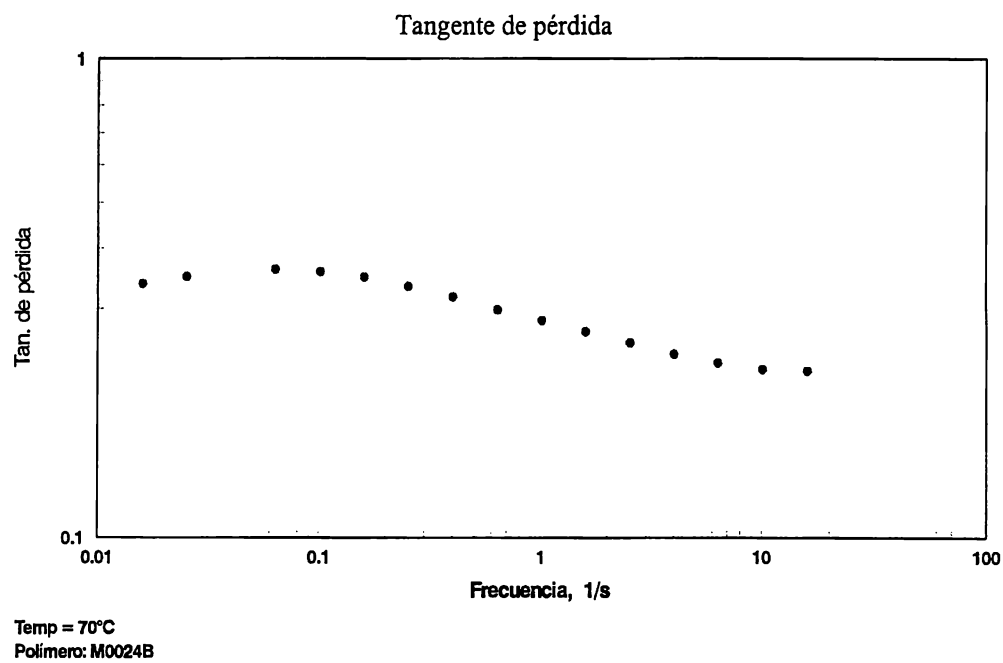




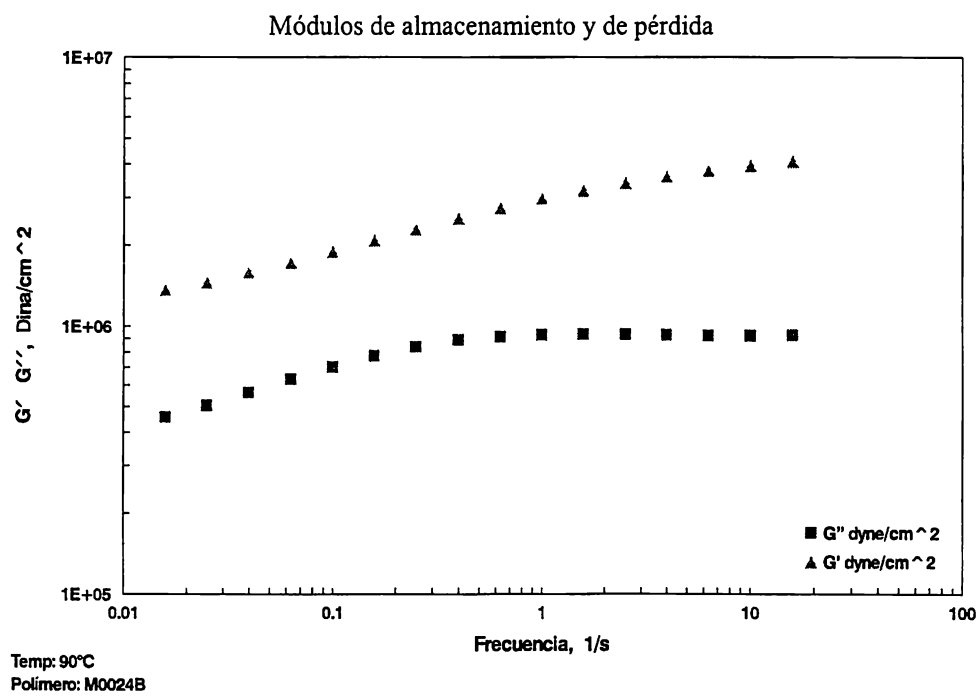
Polímero: M0024B
Composición: 10%I, 65%B, 25%S
Peso molecular: 120,000

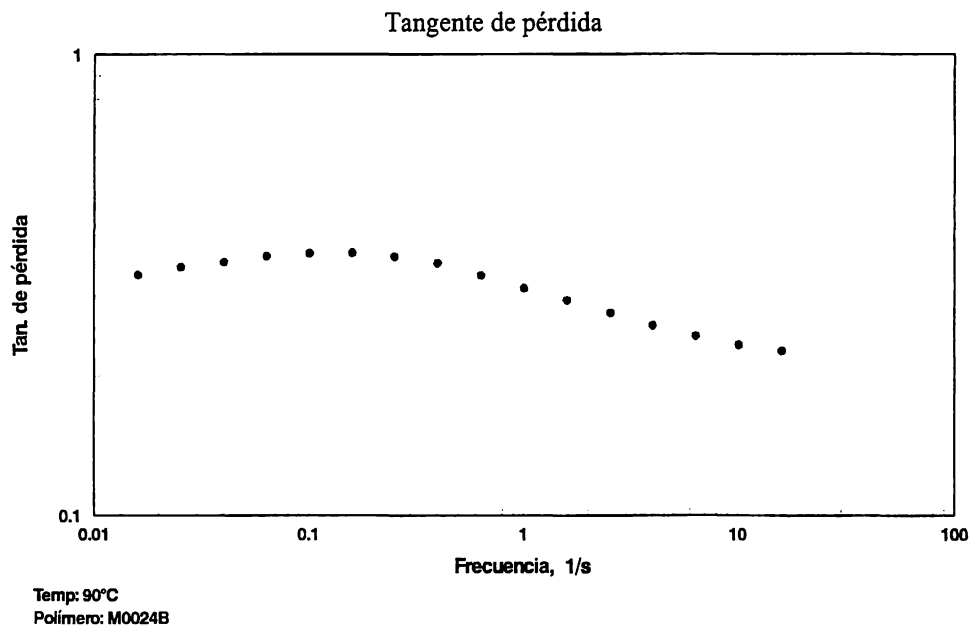
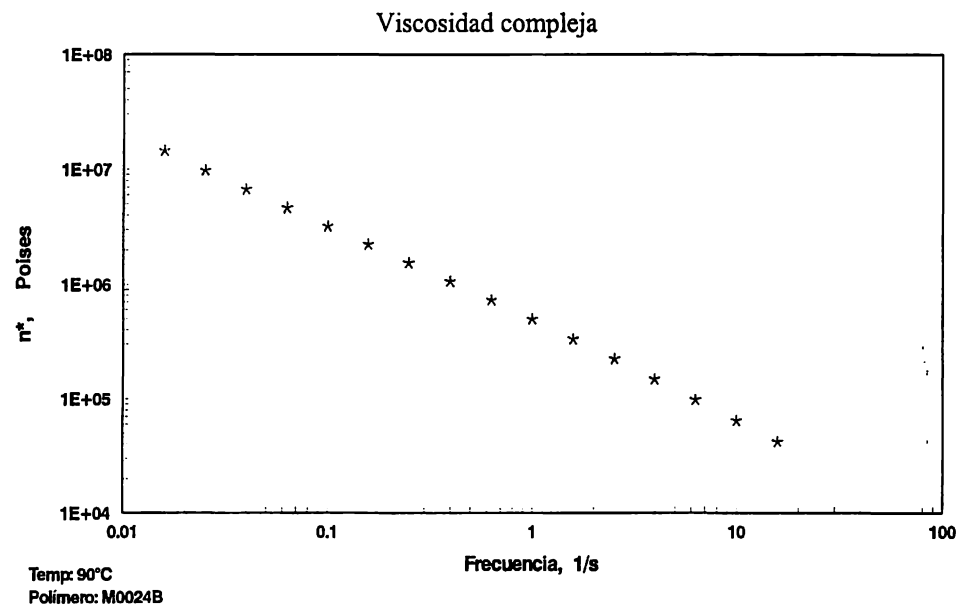
Temperatura: 70°C





Temperatura: 90°C

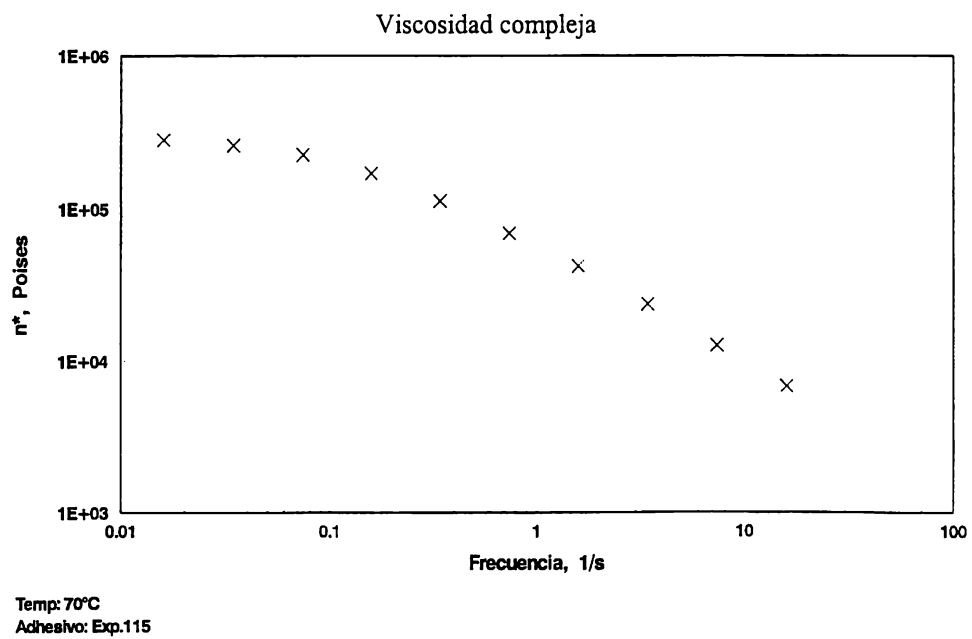
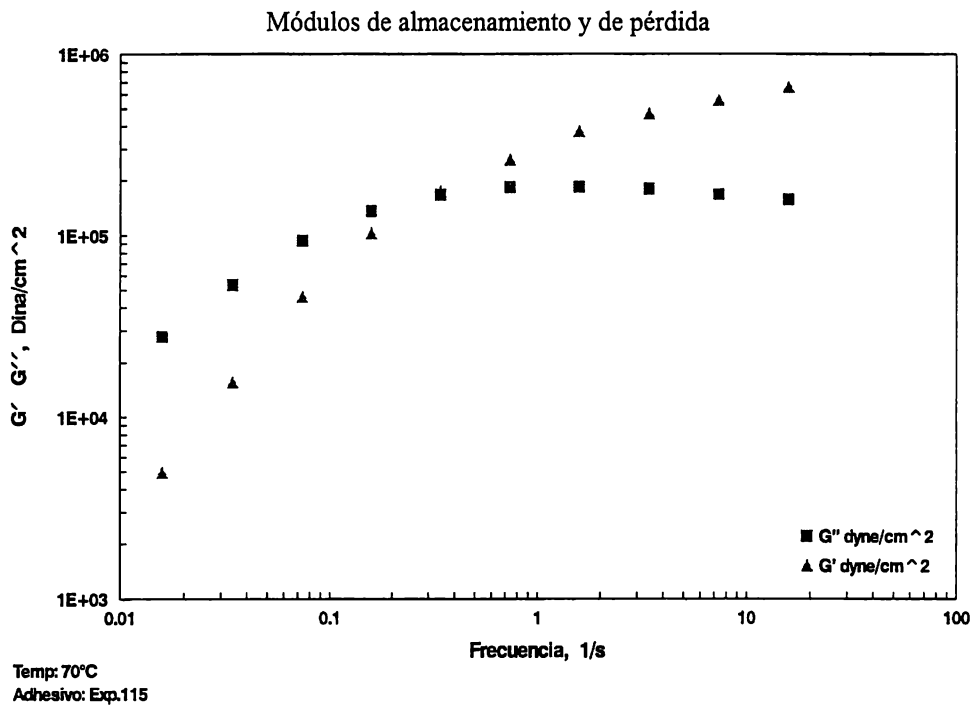


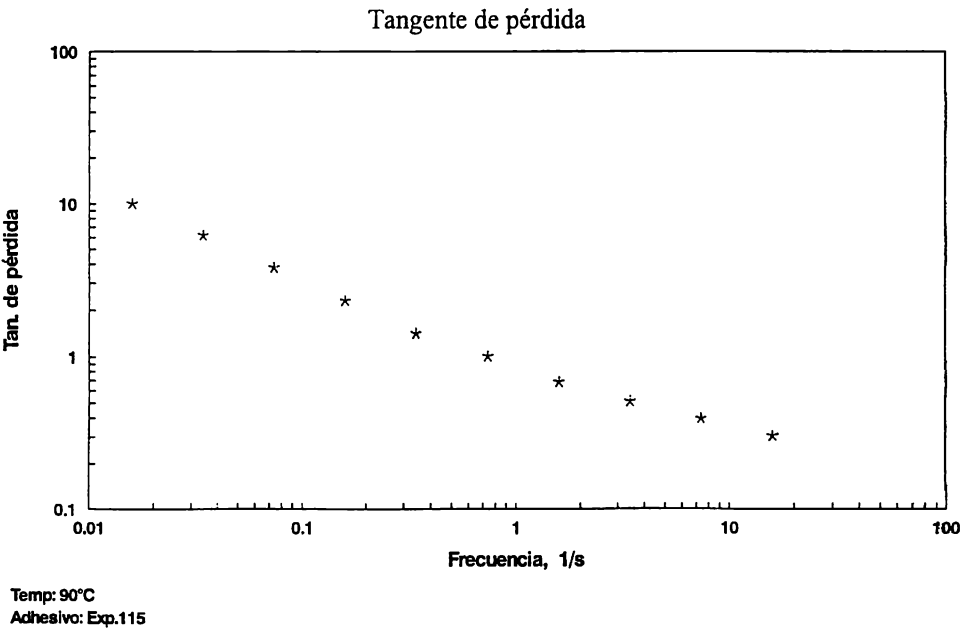
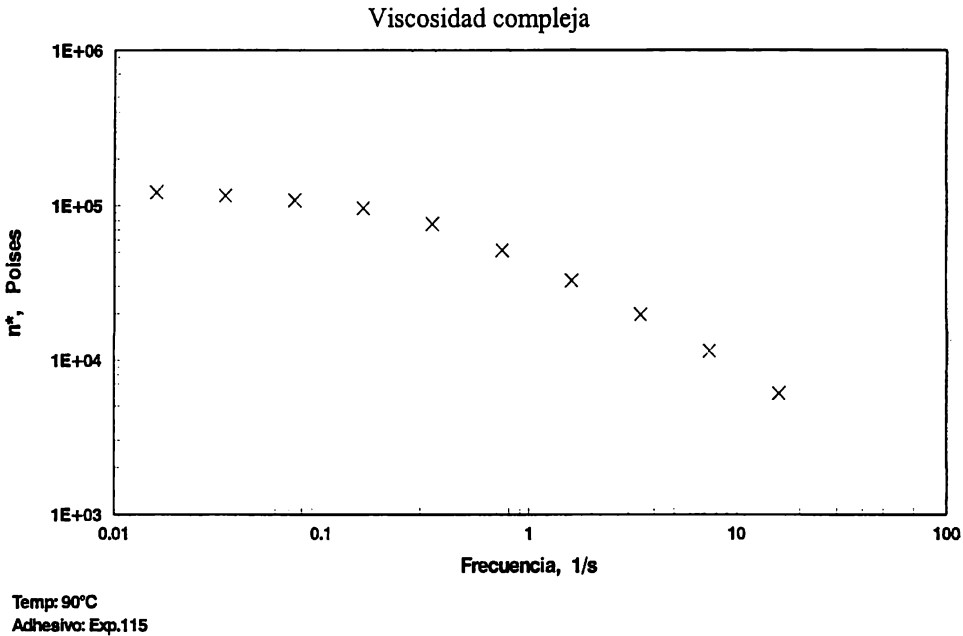


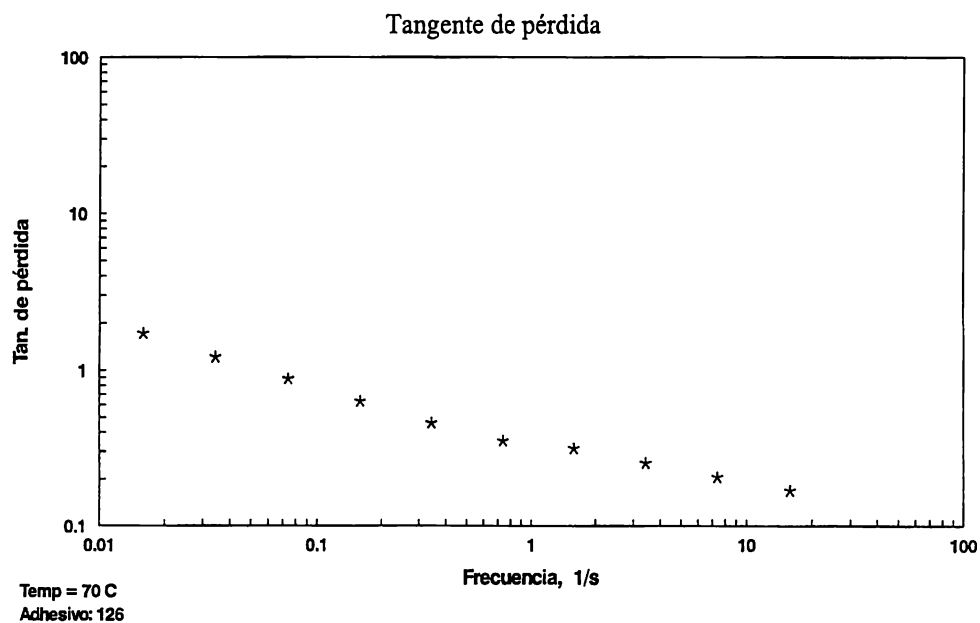
Adhesivos

Adhesivo: Exp.115
Polímero base: M0019
Composición: 10%I, 90%B
Peso molecular: 120,000

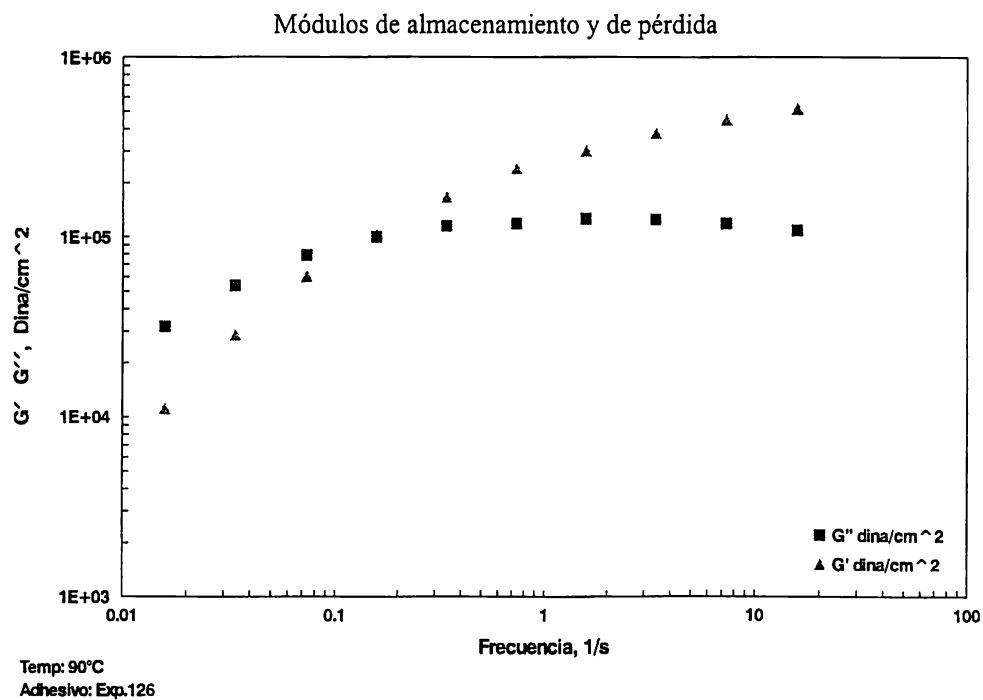
Temperatura: 70°C

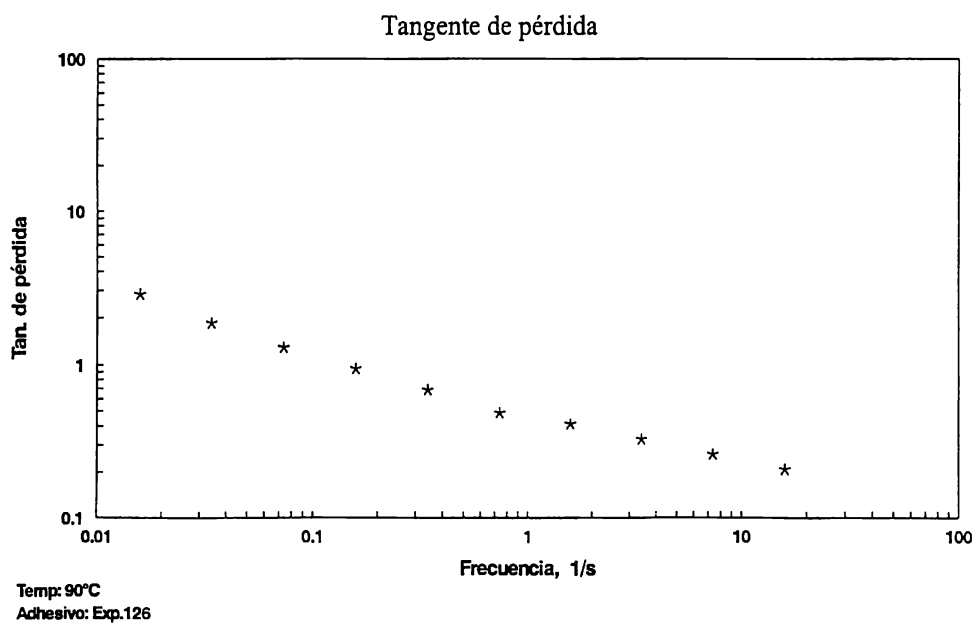
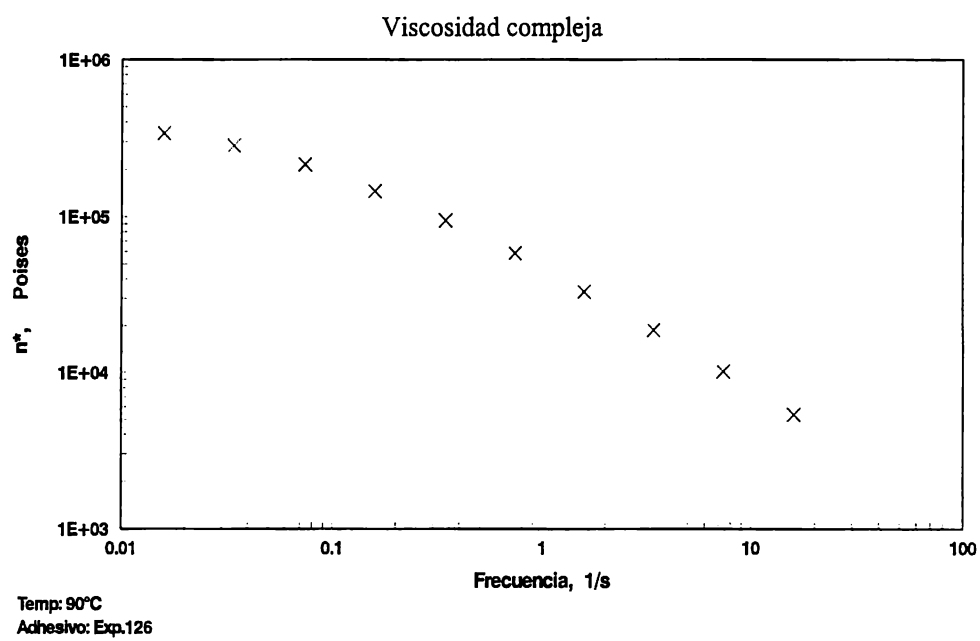






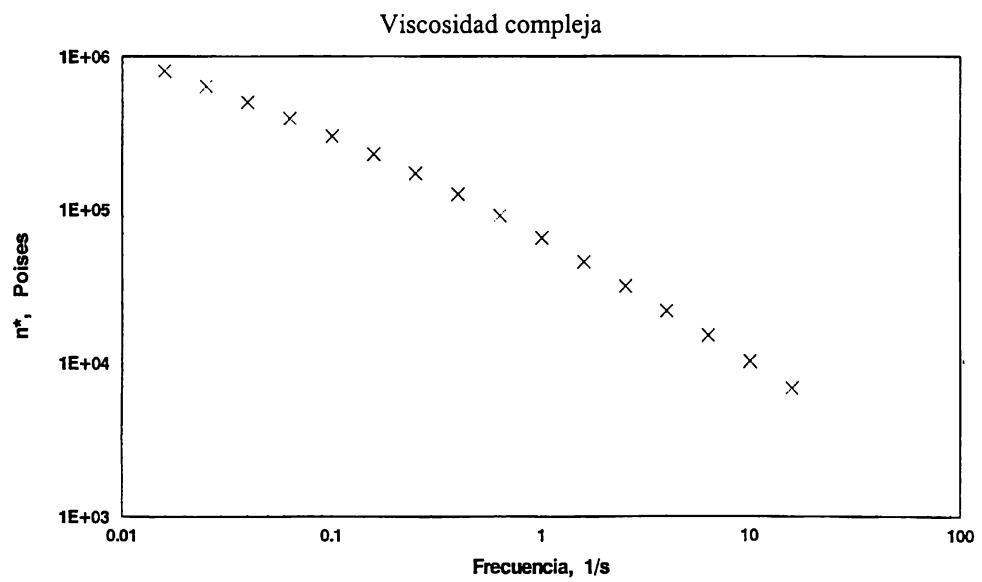
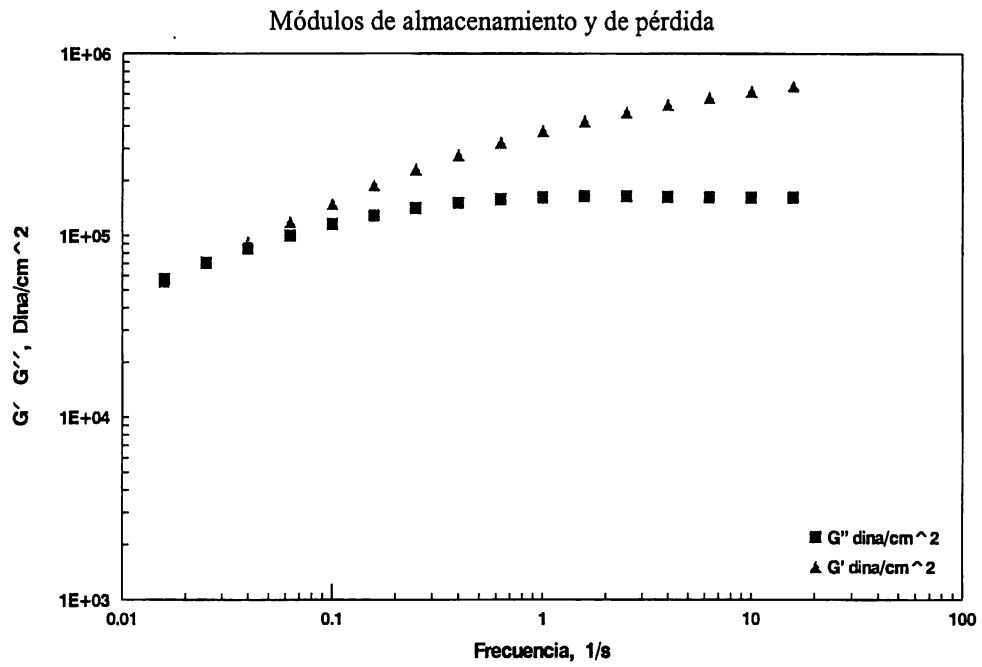
Temperatura: 90°C

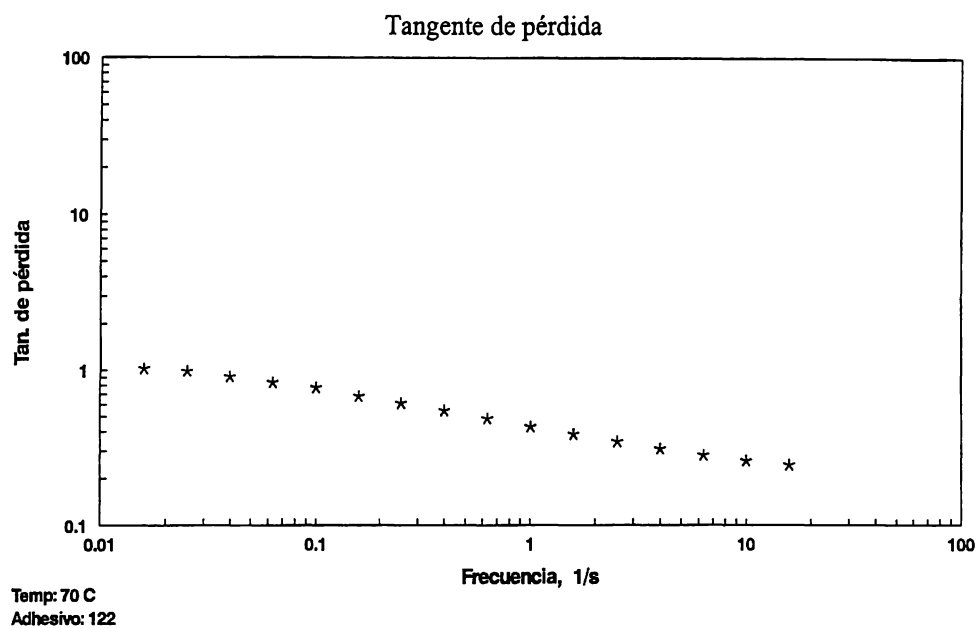




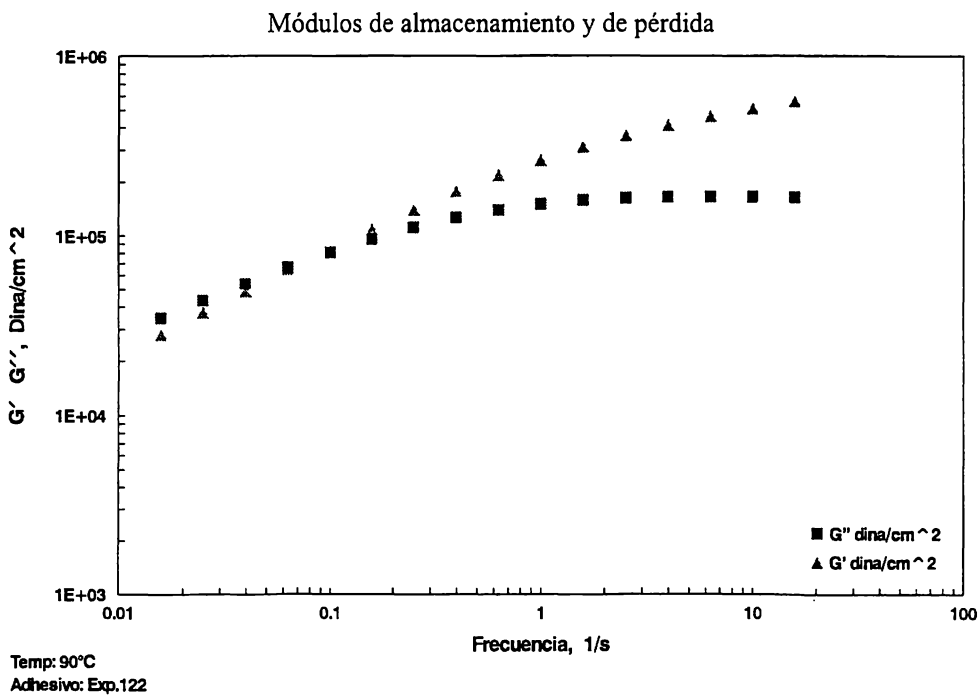
Adhesivo: Exp.122
 Polímero base: M0024B
 Composición: 10%I, 65%B, 25%S
 Peso molecular: 120,000

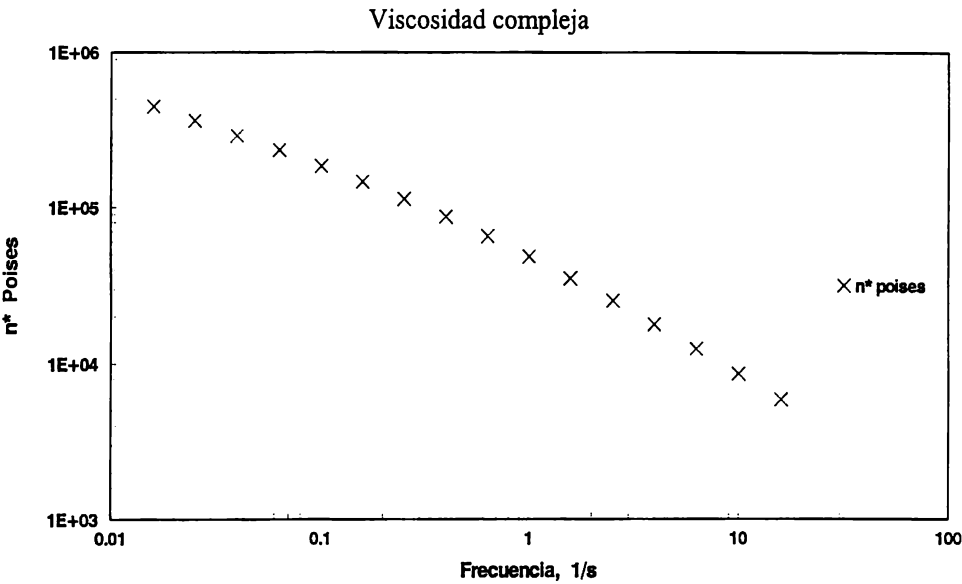
Temperatura: 70°C



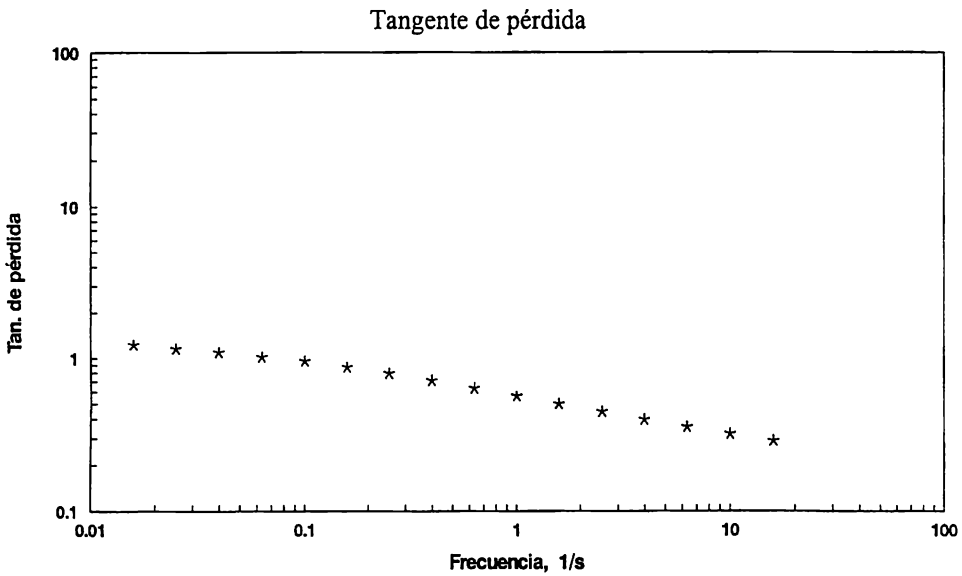


Temperatura: 90°C





Temp: 90°C
Adhesivo: Exp.122



Temp: 90°C
Adhesivo: Exp.122