



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Nuevos adhesivos termofusibles
sensibles a la presión de
copolímeros de etileno con
propiedades inteligentes

Sara Sancho Querol



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA
Unidad de Digitalización UA

**Departamento de Química inorgánica
Instituto de Universitario de Materiales de Alicante**

Universidad de Alicante

**Nuevos adhesivos termofusibles
sensibles a la presión de
copolímeros de etileno con
propiedades inteligentes**

Sara Sancho Querol

**Tesis presentada para aspirar al grado de Doctora por la Universidad de
Alicante.**

Programa de doctorado : Ciencia de los Materiales

Dirigida por:

José Miguel Martín Martínez

Andrés Jesús Yáñez Pacios

José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica, y Andrés Jesús Yáñez Pacios, Investigador, del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante

HACEN CONSTAR:

Que Sara Sancho Querol ha realizado en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, bajo nuestra dirección, el trabajo titulado “**Nuevos adhesivos termofusibles sensibles a la presión de copolímeros de etileno con propiedades inteligentes**” para aspirar al grado de Doctora en Ciencia de Materiales.

Alicante, 15 de Diciembre de 2017



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Fdo. Prof. José Miguel Martín Martínez
Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento Química Inorgánica
Universidad de Alicante

Fdo. Dr. Andrés Jesús Yáñez Pacios
Laboratorio de Adhesión y Adhesivos
Departamento Química Inorgánica
Universidad de Alicante

A mis padres, a mi abuela y a mi hermana
A pesar de la distancia, siempre tengo vuestro apoyo.
Gracias por confiar en mí y hacer que cada día crezca como
persona.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer al Profesor José Miguel Martín Martínez por la confianza depositada en mí para poder formarme en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, he aprendido mucho en este tiempo, y esto ha sido gracias a ti. A Andrés, mi co-director de tesis, mi supervisor de trabajo, y un buen amigo del que he podido aprender mucho en este tiempo, gracias por la ayuda que me has dado, y por hacer que un mal día se convierta en un buen día. A Toñy, por poner ese toque de humor en cualquier situación, y sobre todo por el apoyo recibido cuando me ha surgido algún percance.

Agradecerle a todos los que han sido mis compañeros, los que estaban en mis inicios (Alejandra, Juan y Bea), por los consejos y los buenos momentos que compartimos, a los que estuvieron conmigo a lo largo de estos dos años y a los que llegaron después (Mónica, Jofre, Olga, Noemí, Dolo, Andrés y Alfonso). Como no, también agradecer a Jaime, por estar siempre a disposición para poner a punto cualquier equipo. A Jofre, por las largas “charradetas” a última hora del día y por tenderme la mano siempre que la he necesitado en lo laboral y en lo personal. A Olga por estar siempre con una sonrisa, y darme su apoyo. A Dolo, mil y una gracias, por estar ahí dentro y fuera del laboratorio, por sus consejos y su serenidad. También agradecer a Noemí, por estar ahí en mis mejores y peores momentos. Gracias a las dos por ser tan buenas compañeras, pero mejores amigas, que sigan nuestras quedadas de carreras, de café y buenos ratos. Finalmente, mi pilar más importante, Alfonso, mi mejor compañero de viaje, no hay nadie que me pueda entender mejor que tú, elegimos un camino difícil pero el poder mejorar juntos, ha sido lo mejor de todo, gracias por estar conmigo en estos últimos 7 años.

Como no, agradecer a mi familia, esto también ha sido también gracias a vuestro esfuerzo, aunque nos veamos muy poco, para mí sois y seréis imprescindibles. Gracias por apoyarme en todas las decisiones que he tomado.

Este trabajo de Tesis Doctoral se encuadra dentro del marco de un proyecto de investigación entre el Centro de Tecnología de REPSOL (Móstoles, Madrid) y la Universidad de Alicante, aunque no presenta los contenidos del mismo. Por ello, deseo expresar mi agradecimiento a REPSOL

Gracias a todos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

I.1. GENERALIDADES SOBRE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES SENSIBLES A LA PRESION (HMPSAs)	3
I.2. COMPOSICIÓN DE LOS ADHESIVOS HMPSAs	7
I.2.1. Copolímeros de etileno.....	8
I.2.2. Resinas tackificantes	13
I.2.3. Antioxidante.....	25
I.3. COMPATIBILIDAD RESINA/POLIMERO.....	26
I.4. PROPIEDADES CARACTERISTICAS DE LOS ADHESIVOS HMPSAs.....	31
I.5. MECANISMOS DE ADHESIÓN.....	39
I.6. ESTADO DEL ARTE DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESION DE COPOLIMEROS DE ETILENO Y ANTECEDENTES DEL TRABAJO.....	40
I.7. ESTADO DEL ARTE DE ADHESIVOS DE POLIHIDROXIALCANOATO.....	45
I.8. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	47

CAPÍTULO II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.1. MATERIALES	51
II.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS HMPSAs	55
II.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	56
II.3.1. Viscosidad Brookfield	56
II.3.2. Temperatura de reblandecimiento	57
II.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	58
II.3.4. Difracción de rayos X (DRX).....	59
II.3.5. Análisis dinámico térmico-mecánico (DMA).....	60
II.3.6. Reología plato-plato	60
II.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	61
II.3.8. Pegajosidad (tack).....	62
II.3.9. Evaluación de la adhesión.....	64
II.3.10. Microscopía láser confocal	69

CAPÍTULO III. COPOLÍMEROS DE ETILENO (EBA Y EVA) CON DIFERENTE CONTENIDO DE CO-MONÓMERO E ÍNDICE DE FLUIDEZ

III.1. INTRODUCCIÓN.....	73
III.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO.	73

III.3. CRISTALINIDAD DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO.....	80
III.4. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO..	83
III.5. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO	100
III.6. CONCLUSIONES.....	106

CAPÍTULO IV. HMPSAs DE MEZCLAS DE EBA27 CON DIFERENTES CANTIDADES DE ÉSTER DE COLOFONIA Y GLICEROL HIDROGENADO

IV.1. INTRODUCCIÓN.....	111
IV.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH	113
IV.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH.....	118
IV.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH.....	120
IV.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH.....	126
IV.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH...	127
IV.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH	132
IV.7. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSAs DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH.....	143
IV.8. CONCLUSIONES	145

CAPÍTULO V. HMPSAs DE MEZCLAS DE EBA27 CON RESINAS DE DIFERENTE NATURALEZA

V.1. INTRODUCCIÓN.....	151
V.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.	152
V.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.	157
V.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+43% RESINA.	160
V.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.	167
V.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA. ..	169
V.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.	172
V.8. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSAs DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH.	185
V.9. CONCLUSIONES.....	189

CAPÍTULO VI. HMPSAs DE MEZCLAS EBA+RESINA DE ESTER DE COLOFONIA Y GLICEROL HIDROGENADO: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ACRILATO DE n-BUTILO

VI.1. INTRODUCCIÓN.....	193
VI.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.....	194
VI.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.....	198
VI.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.....	199
VI.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.....	203

VI.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA.....	204
VI.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.	207
VI.8. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSAs DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH...	214
VI.9. CONCLUSIONES.....	217

CAPÍTULO VII. HMPSAs DE MEZCLAS EBA O EVA CON RESINA DE ESTER DE COLOFONIA Y GLICEROL HIDROGENADO

VII.1. INTRODUCCIÓN	221
VII.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH	222
VII.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH	225
VII.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH.	227
VII.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH.....	231
VII.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH	232
VII.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH.	236
VII.8. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSAs DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH.	242
VII.9. CONCLUSIONES.....	245

CAPÍTULO VIII. HMPSAs DE MEZCLAS DE COPOLIMERO EVA Y POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) CON PROPIEDADES DE ADHESIÓN INTELIGENTES

VIII.1. INTRODUCCIÓN.	249
VIII.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EVA+PHB.....	250
VIII.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EVA+PHB.	256
VIII.4. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LAS MEZCLAS EVA40+PHB.....	259
VIII.5. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EVA40+PHB.....	266
VIII.6. CONCLUSIONES.....	271

CAPÍTULO IX. CONCLUSIONES GENERALES

IX.CONCLUSIONES GENERALES.....	275
--------------------------------	-----

CAPÍTULO X. BIBLIOGRAFÍA

X.BIBLIOGRAFÍA.....	281
---------------------	-----

ANEXO

ANEXO.....	295
------------	-----

LISTADO DE TABLAS

LISTADO DE TABLAS.....	309
------------------------	-----

LISTADO DE FIGURAS

LISTADO DE FIGURAS.....	315
-------------------------	-----



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN

Los adhesivos hot melts sensibles a la presión (*Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives* - HMPSAs) se caracterizan por no contener disolventes (100 % sólidos), y su formulación base consta principalmente de polímero y resina. La base polimérica es la que proporciona la fuerza cohesiva interna al adhesivo, y la resina proporcionan la fuerza de unión adhesiva. Adicionalmente, las formulaciones pueden contener una pequeña cantidad de distintos aditivos, tales como antioxidantes, estabilizantes, aceites, etc. La cualidad más relevante de un adhesivo HMPSA es que posee la capacidad de formar enlaces a temperatura ambiente al aplicar una ligera presión durante un corto tiempo, presentando pegajosidad permanente y permitiendo realizar uniones adhesivas reposicionables y reversibles. En este trabajo se propone desarrollar nuevas formulaciones de adhesivos HMPSAs basados en copolímeros de etileno (EVA y EBA) ya que presentan excelente procesabilidad y flexibilidad a baja temperatura, así como poseen alta compatibilidad con otros polímeros, aditivos o cargas. Además, los copolímeros de etileno presentan un buen balance entre cohesión y adhesión, gracias a su estructura en dominios constituida por dominios de etileno (apolares) y dominios de co-monómero (acetato de vinilo, acrilato de n-butilo) polares.

En lo que respecta a aplicaciones que requieren temperaturas de uso inferiores a la ambiental, los adhesivos HMPSAs se emplean en etiquetas de envasado de productos alimenticios que se conservan en frigorífico (5-10 °C). Los adhesivos HMPSAs actuales son de caucho sintético SBS (estireno-butadieno-estireno), pero contienen aceites y/o

plastificantes, que debido a su bajo peso molecular, pueden migrar a la superficie lo que limita su uso. Para solventar esta limitación, en la actualidad se propone el empleo de adhesivos sensibles a la presión (PSAs) acrílicos, los cuales presentan un buen comportamiento a baja temperatura, pero poseen limitada pegajosidad y contienen pequeñas cantidades de disolventes orgánicos. Por ello, se precisa el desarrollo de nuevas formulaciones de adhesivos HMPSAs que superen estas limitaciones, siendo las basadas en copolímeros de etileno las que presentan una potencial y prometedora alternativa.

En este estudio, en primer lugar, se ha evaluado el potencial *per se* de diferentes copolímeros de etileno como adhesivos HMPSAs, considerándose tanto copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo (EBA) con diferente contenido de co-monómero (27 y 33% en peso), como copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con diferente contenido de co-monómero (18-40 % en peso) y distintos índices de fluidez (15-800 g/10min). Tras realizar el estudio, se concluyó que los copolímeros EBA27 (27 % en peso de acrilato de n-butilo; índice de fluidez : 150 g/10min), EVA27.150 (27 % en peso de acetato de vinilo; índice de fluidez : 150 g/10min) y EVA40.55 (40 % en peso de acetato de vinilo; índice de fluidez : 55 g/10min) son los que presentan mayores valores de tack. Sin embargo, su adhesión de pelado a 180° no es suficiente, por lo que no son buenos adhesivos HMPSAs, aunque podrían ser una buena base para el desarrollo de formulaciones de HMPSAs con las propiedades deseadas.

Para obtener adhesivos HMPSAs con propiedades adecuadas, se prepararon mezclas de copolímero EBA27 con diferentes cantidades (20-62% en peso) de una resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH), proporcionando propiedades adhesivas optimizadas, ya que se obtienen buenos valores de tack (tack se mantiene hasta 5 °C, y el tack a 25 °C es 1329 kPa), buena adhesión de pelado a 180° tanto a film de PET como de PP, buena adhesión a cizalla simple y buena resistencia al *creep* a 25 °C. Una vez establecido un 43% en peso de resina como cantidad óptima, se prepararon mezclas de copolímero EBA27 con 43 % en peso de resinas de diferente naturaleza química y temperatura de reblandecimiento, concluyendo que las resinas más polares y con menor temperatura de reblandecimiento incrementaban el tack, y lo extendían a temperaturas más bajas (5°C).

Por otra parte, se prepararon mezclas de copolímeros EBA con diferente contenido de acrilato de n-butilo (27 y 33 % en peso) y 20, 30 y 43% en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH), mostrándose que el tack de las mezclas

EBA33+resina ECH aparece a menores temperaturas y que el máximo de tack se obtiene a temperaturas inferiores que en las mezclas EBA27+resina ECH.

Adicionalmente, se realizaron mezclas de copolímeros de etileno con co-monómeros de diferente naturaleza química (EBA27 - copolímero de etileno y 27 % en peso de acrilato de n-butilo -; EVA27 (copolímero de etileno y 27 % en peso de acetato de vinilo) y 20, 30 y 43 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (resina ECH). Las mezclas EVA27+resina ECH eran más compatibles y presentaban mayor tack, pero menores valores de fuerzas de pelado a 180° y de cizalla que las mezclas EBA27+resina ECH.

En un intento de desarrollar nuevas formulaciones de adhesivos HMPSAs con potencial biodegradabilidad, se realizaron diferentes mezclas de copolímero EVA con 40% en peso de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min, con diferentes cantidades de poli-3-hidroxibutirato (PHB) como alternativa a las resinas tackificantes naturales y derivadas del petróleo. A diferencia de lo que cabía esperar, debido a que PHB es un biopolímero carente de adhesión, las mezclas de ambos polímeros mostraron propiedades de adhesión mejoradas. Por ello las mezclas que contienen 60 % en peso o más de PHB no muestran tack, pero se obtiene alto tack a partir de 25 °C, incluso superior al que presenta el copolímero EVA, en la mezcla de EVA y 30% de PHB debido a su peculiar cristalinidad, estructura e interacciones interfaciales entre los dominios de EVA40 y PHB. También se han encontrado propiedades de adhesión mejoradas en ensayos de pelado a 180° en uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PP realizadas con las mezclas que contienen 20 y 30% en peso de PHB, siendo estas mayores que las obtenidas para el copolímero EVA.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen las características más relevantes de los adhesivos termofusibles, estableciendo sus ventajas frente a los adhesivos líquidos (tanto en base solvente como en base acuosa). Posteriormente, se describen los *Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives* (HMPSA) - adhesivos termofusibles sensibles a la presión -, los cuales constituyen el objeto de esta tesis doctoral. Se describen los principales polímeros que se emplean para formular HMPSAs, prestando particular atención a los copolímeros de etileno y a su compatibilidad con resinas tackificantes. A continuación, se realiza el estudio del estado del arte de los HMPSAs basados en copolímeros de etileno, presentando posteriormente los objetivos de este trabajo de tesis doctoral.

I.1. GENERALIDADES SOBRE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES SENSIBLES A LA PRESION (HMPSAs)

En este trabajo se sintetizan y caracterizan diferentes formulaciones de HMPSAs obtenidas con diferentes copolímeros de etileno, tanto copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVAs) como copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo (EBAs), con diferentes cantidades de resinas tackificantes de diferente naturaleza química. En este apartado se describen los adhesivos termofusibles y sus propiedades más relevantes, así como las características particulares de los HMPSAs.

Los adhesivos termofusibles o más comúnmente conocidos con el anglicismo "*hot melts*", se caracterizan por ser adhesivos 100 % sólidos. Los adhesivos termofusibles se formulan en base a tres componentes principalmente, polímero, resina y cera. La base polimérica es la que proporciona la fuerza cohesiva interna al adhesivo. Las resinas son las que proporcionan la fuerza de unión adhesiva, y las ceras son las encargadas de regular la viscosidad y el tiempo abierto de los adhesivos. Adicionalmente, las formulaciones pueden contener una pequeña cantidad de distintos aditivos, tales como antioxidantes, estabilizantes, aceites, etc. [1].

Estos adhesivos son termoplásticos, siendo sólidos a temperatura ambiente, y cuando se calientan por encima de su punto de fusión reblandecen y se pueden aplicar a distintos sustratos. Una vez aplicados los adhesivos termofusibles, se enfrían y solidifican, dando lugar a la formación de uniones de alta cohesión y con excelente elasticidad [2].

En comparación con otra familia de adhesivos, como los adhesivos líquidos, en los adhesivos hot melts la unión se produce por enfriamiento tras haber sido fundido, en lugar de producirse un curado químico o la evaporación de un disolvente, lo que permite

la formación de una unión adhesiva en un corto periodo de tiempo. Consecuentemente, el uso de los adhesivos hot melts conlleva dos ventajas añadidas, ya que, por un lado, no precisan la evaporación de agua o de disolvente, y, por otro lado, debido a su fraguado rápido, se pueden aplicar con maquinaria de alta velocidad, lo que simplifica la formación de uniones adhesivas [3]. Además, frente a los adhesivos líquidos que contienen disolventes, los adhesivos termofusibles son más aceptables en base a las regulaciones medioambientales, de salud y seguridad en el trabajo. Por otro lado, desde el punto de vista de la adhesión, los adhesivos hot melts unen una gran variedad de sustratos, tanto porosos como no porosos, proporcionando buenas resistencias adhesivas.

En la Tabla I.1 se muestran las ventajas y las limitaciones de los adhesivos hot melts respecto a los adhesivos en base agua y disolvente orgánico [4]. Los adhesivos hot melts destacan por su mayor rapidez en la formación de las uniones adhesivas comparados con los adhesivos de base acuosa o solvente, en los que es necesario esperar un tiempo para que se evaporen los disolventes. Además, este tipo de adhesivos no generan problemas de contaminación debido a la ausencia de componentes volátiles orgánicos (VOCs), y su adhesión es suficiente con respecto a la que se obtiene con los adhesivos de base acuosa y base solvente. Por otro lado, los adhesivos en base solvente pueden perder 50-70 % de masa durante el secado, mientras que no se produce ninguna pérdida en los adhesivos hot melts, los cuales, además, pueden rellenar espacios vacíos en las uniones adhesivas [5].

Tabla I.1. Comparativa de propiedades de adhesivos hot melts respecto a adhesivos líquidos [4].

	Hot melt	Adhesivo en base acuosa	Adhesivo en base solvente
Velocidad de unión	+++	+	+
Contenido VOCs	+++	+++	-
Rentabilidad económica	+++	++	+
Adhesión	++	++	+++

+++ : Excelente ; ++ : Bueno; + : Regular; - Deficiente.

Por lo tanto, los adhesivos hot melts son una buena alternativa a los adhesivos líquidos, e imparten propiedades funcionales sin sufrir cambios en su estructura química y dando lugar a uniones de alta cohesión, resistentes y con buena elasticidad [3].

Un tipo concreto de adhesivo hot melt, es el HMPSA (*Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive*) el cual es un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente, cuya cualidad más relevante es que conserva la capacidad para formar enlaces al aplicar una ligera presión durante un corto tiempo [6]. La principal diferencia entre los HMPSAs y los adhesivos hot melts reside en que los HMPSAs no endurecen completamente al enfriarse tras su aplicación a un sustrato, de tal manera que a temperatura ambiente mantienen una pegajosidad permanente, permitiendo realizar uniones adhesivas incluso cuando el adhesivo ya ha solidificado.

Generalmente, los adhesivos sensibles a la presión están basados en polímeros acrílicos, caucho natural, varios tipos de cauchos sintéticos de estireno-butadieno y estireno-isopreno, copolímeros de etileno, y poliuretanos, entre otros [5]. Este trabajo de tesis doctoral se centra en HMPSAs basados en copolímeros de etileno, por lo que solamente se consideran éstos en este trabajo.

El copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA, *ethylene-co-vinyl acetate*) es uno de los más empleados en las formulaciones de adhesivos hot melts, pero minoritariamente en adhesivos sensibles a la presión [7]. Más recientemente, se están empleando los copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo (EBA, *ethylene-co-n-butyl acrylate*) en la formulación de adhesivos. Actualmente los copolímeros de etileno se utilizan en muchas aplicaciones en el sector del calzado, mangueras flexibles, en parachoques de automóviles o piezas de automóviles moldeadas, en juguetes y artículos deportivos, así como en el sector de embalaje, entre otras aplicaciones [8]. Entre los beneficios de los copolímeros de etileno se encuentran su excelente estabilidad térmica, buena adherencia a distintos sustratos (polietileno, polipropileno, poliestireno), buena resistencia química, buenas propiedades elásticas, y excelente comportamiento mecánico a bajas temperaturas [9]. Por otra parte, los copolímeros EVA y EBA presentan excelente procesabilidad y flexibilidad, así como poseen alta compatibilidad con otros polímeros, aditivos y cargas, además la presencia de grupos polares en su estructura imparte tanto buena cohesión como adhesión a diversos sustratos polares y apolares en distinta magnitud, dependiendo del contenido de comonomero [10].

Los adhesivos HMPSAs se emplean en cintas adhesivas para el cerrado de cajas de cartón común o corrugado, en etiquetas para botellas de bebidas carbonatadas, en cintas de embalaje alimentario, en la construcción de pañales desechables..... En cuanto al campo médico, los adhesivos HMPSAs se encuentran en los apósitos, y, en aplicaciones donde la temperatura de uso es inferior a la ambiental, por lo que se usan en etiquetas

médicas para botes de medicamentos, bolsas de sangre, e identificación de muestras. También se utilizan para unir piezas o cables en los dispositivos electrónicos, donde el uso de adhesivos en base solvente puede afectar a los circuitos o componentes electrónicos, así como también se emplean en el sector automovilístico para la unión de algunas piezas del interior. En lo que respecta a aplicaciones donde la temperatura de uso es inferior a la ambiental, los adhesivos HMPSAs se emplean en el ámbito alimenticio en etiquetas de envasado de productos que se conservan en frigoríficos entre 5-10 °C (carne, pescado...) o en contacto directo con alimentos (fruta). En aplicaciones a baja temperatura, se suelen usar adhesivos HMPSAs en base SBS, pero éstos contienen en su formulación aceites nafténicos y plastificantes, lo que limita su uso en contacto directo con la piel o los alimentos, ya que, debido a su bajo peso molecular, pueden migrar a la superficie y transferirse a la piel o al alimento [11]. Para solventar esta limitación en cuanto a aplicaciones a baja temperatura, en la actualidad se usan adhesivos sensibles a la presión (PSAs) acrílicos para aplicaciones en frío, los cuales presentan un buen comportamiento a baja temperatura, pero contienen pequeñas cantidades de disolventes orgánicos.

La mayoría de los adhesivos termofusibles sensibles a la presión (HMPSAs) se basan en cauchos termoplásticos, y son ampliamente utilizados, pero están limitados en cuanto a pegajosidad, e insuficiente resistencia al calor y durabilidad (envejecen con cierta rapidez). Además, los HMPSAs de caucho presentan limitaciones en cintas y etiquetas, incluso con las nuevas formulaciones basadas en cauchos SIS (estireno-isopreno-estireno), en combinaciones de cauchos SIS, SBS (estireno-butadieno-estireno), o en cauchos hidrogenados SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) y SIBS (estireno-isopreno-butileno-estireno). Por otro lado, se ha mejorado la resistencia al calor de los HMPSAs de caucho mediante adición de aceites parafínicos o de resinas tackificantes de alto punto de reblandecimiento, presentando una elevada resistencia a la cizalla a altas temperaturas (SAFT), pero perdiendo elasticidad a temperaturas bajas. Para conseguir un mejor balance de propiedades, se pueden adicionar resinas tackificantes en estado líquido o polímeros de alto índice de fluidez, consiguiendo reducir la temperatura de transición vítrea, T_g , y reduciendo por tanto la temperatura de servicio, lo que produce una disminución de la resistencia al calor del HMPSA [12]. Por todo ello, se precisa el desarrollo de nuevas formulaciones de adhesivos HMPSAs, siendo las basadas en copolímeros de etileno una buena alternativa.

I.2. COMPOSICIÓN DE LOS ADHESIVOS HMPSAs

Un adhesivo HMPSA es esencialmente una mezcla de un polímero y una resina tackificante, además de contener una pequeña proporción (generalmente 0.2-0.5% en peso) de un antioxidante [13]. Desde un punto de vista industrial, la fabricación de los adhesivos HMPSAs se realiza mediante un proceso de co-extrusión, obteniéndose piezas conocidas como “pillows” (Figura I.1) que poseen una cubierta de un film de plástico llamado protector (hot melt no-PSA) en una proporción no superior al 2% del peso total, perfectamente adherido al HMPSA; la cubierta garantiza la protección del adhesivo durante su almacenamiento y transporte [1].



Figura I.1. Formato comercial de “pillows” de los adhesivos HMPSAs [14].

A la hora de formular un adhesivo HMPSA se deben considerar diferentes aspectos tales como una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura de servicio. El grado de cristalinidad también es un factor importante, ya que un mayor grado de cristalinidad, no solo hace que el adhesivo HMPSA tienda a ser más rígido y posea mayor cohesión, sino que también transfiere más tensión a la interfase adhesivo-sustrato; así, los adhesivos amorfos se deforman con una mayor facilidad, lo que hace que las tensiones en la interface se disipen. Otras características requeridas por el adhesivo HMPSA dependen de su aplicación final, tales como la resistencia al agua en la industria textil, la resistencia a disolventes en el campo de la limpieza, y la ausencia de toxicidad y olores para el envasado de alimentos [5].

A continuación, se describe con detalle cada uno de los componentes básicos de un adhesivo HMPSA, done principalmente está compuesto por el polímero y las resinas tackificantes, además del antioxidante.

I.2.1. Copolímeros de etileno

El polímero constituye la estructura básica de la formulación de un adhesivo HMPSA y proporciona cohesión. En general, un aumento del contenido de polímero en la formulación del adhesivo HMPSA da lugar a un incremento en la viscosidad, un aumento de la flexibilidad a bajas temperaturas, y un incremento de la tenacidad (Figura I.2).

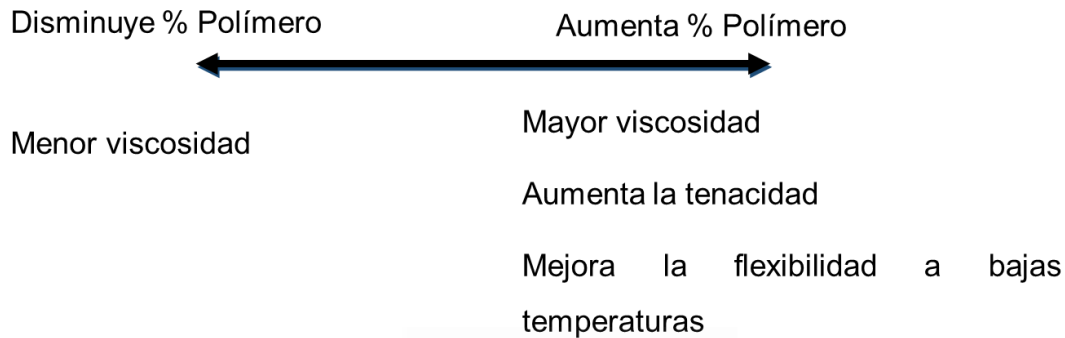


Figura I.2. Variación de las propiedades de adhesivos HMPSA con la cantidad de polímero.

Por tanto, el contenido de polímero es un parámetro clave para ajustar el balance adhesión/cohesión en la formulación de un adhesivo HMPSA, así como su comportamiento a bajas o altas temperaturas. En lo que respecta a los copolímeros de etileno, presentan un buen balance entre cohesión y propiedades adhesivas, el cual depende de su contenido de comonomero y, por tanto, de su grado de cristalinidad; por ejemplo, un copolímero más cristalino muestra mejores propiedades mecánicas pero peores propiedades adhesivas [9].

Entre los copolímeros de etileno se distinguen los copolímeros vinílicos (dentro de los cuales se encuentran los copolímeros EVA), y los copolímeros acrílicos (dentro de los cuales se encuentran los copolímeros EBA, EMA – copolímero de etileno y acrilato de metilo -, EAA - copolímero de etileno y ácido acrílico). Este trabajo se va a centrar en el copolímero vinílico EVA y en el copolímero acrílico EBA. Ambos copolímeros son altamente flexibles, compatibles con muchos polímeros y aditivos, además de ser fáciles de procesar, ofrecen una amplia ventana de operación, permitiendo cubrir un amplio rango de requisitos técnicos que incluyen tanto un tiempo abierto largo, un tiempo de fraguado rápido, una buena resistencia a temperaturas muy bajas (-40 °C) o a altas temperaturas (80 °C), y, además, poseen una alta estabilidad térmica y buena resistencia a la radiación UV.

Los parámetros que determinan las propiedades de los copolímeros de etileno son la naturaleza química del copolímero, el contenido del co-monómero (acetato de vinilo –

VA – o acrilato de n-butilo – BA), y el índice de fluidez (IF). A continuación, se consideran cada uno de estos aspectos de manera independiente.

Naturaleza del copolímero. Tanto los copolímeros EVA como EBA poseen excelente procesabilidad, flexibilidad, son altamente compatibles con la mayoría de los componentes de la formulación de los adhesivos HMPSAs, y presentan buena adhesión a diferentes sustratos [9].

El copolímero EVA está constituido por bloques de etileno y de acetato de vinilo (Figura I.3).

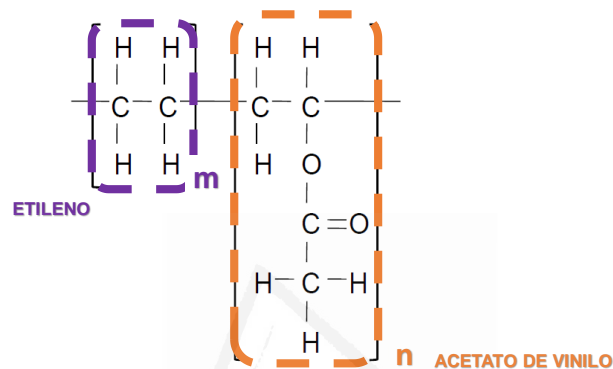


Figura I.3. Estructura del copolímero EVA.

El copolímero EBA está constituido por bloques de etileno y acrilato de n-butilo (Figura I.4), posee una baja temperatura de transición vítrea, lo que les aporta extraordinarias propiedades mecánicas a bajas temperaturas, aportando un gran potencial para la fabricación de films de envasado de alimentos congelados y adhesivos HMPSAs para bajas temperaturas.

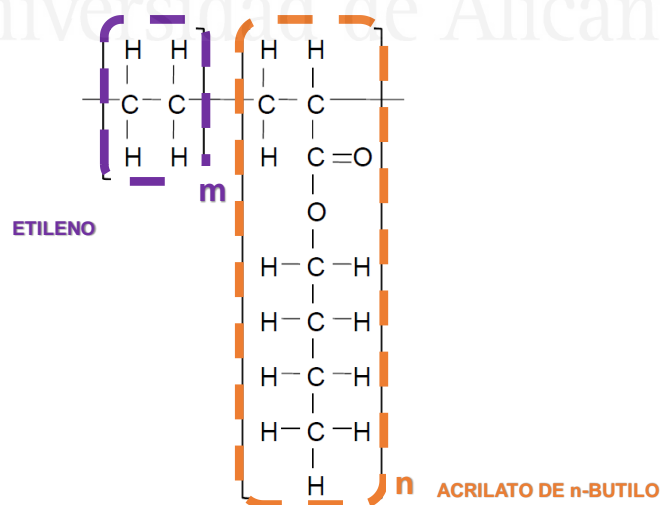


Figura I.4. Estructura del copolímero EBA.

Comparando las características de los copolímeros EVA y EBA, se pueden señalar las siguientes:

- EBA presenta mayor estabilidad térmica que EVA.
- EBA presenta mejor comportamiento a bajas temperaturas, ya que su T_g (-50 °C) es inferior a la de EVA (-30 °C).
- EBA presenta menor capacidad de absorción de agua que EVA.
- EBA presenta una densidad prácticamente constante al aumentar el contenido de comonomero de acrilato de n-butilo (BA).
- Para porcentajes molares de co-monómero similares, EBA es menos polar y tiene menor densidad, posee menor alargamiento a la rotura y menor resistencia a la tracción que EVA [15]

Actualmente existen copolímeros EVA con índice de fluidez entre 0.3 y 5000 g/10min, y por lo general, con contenidos de acetato de vinilo entre 5 y 40 % en peso. Respecto a los copolímeros EBA, se comercializan grados con contenido de acrilato de n-butilo comprendido entre 3 y 40% en peso, y con índices de fluidez entre 0.3 y 150 g/10min, existiendo una menor variabilidad de este.

Contenido de co-monómero. Los copolímeros EVA y EBA están constituidos por regiones cristalinas y amorfas. Los co-monómeros de acetato de vinilo o acrilato de n-butilo se distribuyen al azar constituyendo los dominios amorfos del copolímero, mientras que los monómeros de etileno se encuentran agrupados, constituyendo los dominios cristalinos del copolímero. Cada co-monómero, por su naturaleza química, dota al adhesivo HMPSA de diferentes propiedades, de manera que la parte amorfa es la responsable de la flexibilidad a bajas temperaturas e incluso del tack o pegajosidad, así como también dota de polaridad al copolímero. Por su parte, la región cristalina es responsable de la resistencia a la temperatura y de las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la tracción), a la vez que es la parte apolar del copolímero. Por tanto, la estructura de los copolímeros EBA y EVA es semicristalina, en la que los segmentos o dominios elásticos son los de acrilato de n-butilo o acetato de vinilo (representados mediante líneas negras en la Figura I.5), mientras que, por su linealidad, los dominios de etileno se organizan en lamelas, generando estructuras ordenadas.

El aumento de la cantidad de co-monómero produce cambios en las propiedades de los copolímeros EVA y EBA, las cuales se muestran en la Tabla I.2. El aumento del contenido de co-monómero da lugar a un aumento de la polaridad y de la adhesión a

sustratos polares. Un aumento del contenido de co-monómero también reduce la cristalinidad, reduciendo la rigidez y aumentando la flexibilidad. Por ejemplo, el copolímero EBA no se vuelve frágil hasta temperaturas muy bajas (en torno a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), y de hecho, su elongación a rotura a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ es 500 %. Sin embargo, al aumentar el contenido de acrilato de n-butilo, disminuye la resistencia a los productos químicos [16].

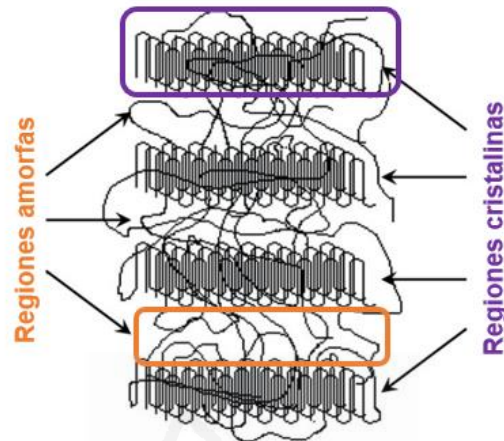


Figura I.5. Estructura segmentada de los copolímeros semicristalinos EVA y EBA.

Tabla I.2. Variación de las propiedades de copolímeros EVA y EBA dependiendo de la cantidad de co-monómero.

Disminución %BA o %VA	Aumento %BA o %VA
Módulo elástico	Alargamiento a la rotura
Dureza	Elasticidad
Resistencia a la tracción	Adhesión
Punto de fusión	Flexibilidad a bajas temperaturas
Temperatura de reblandecimiento	Polaridad
Resistencia química	Compatibilidad con aditivos
Cristalinidad	

En cuanto a los copolímeros EVA, los que contienen pequeña cantidad de acetato de vinilo – VA - (<5 % en peso) se consideran como polietilenos de baja densidad (PEBD) modificados y presentan un aspecto translúcido. Para cantidades entre 5 y 15 % en peso de VA, los copolímeros EVA presentan muy baja cristalinidad y una gran transparencia, además de ductilidad y tenacidad. Por otro lado, cuando la cantidad de VA está comprendida entre 20 y 40 % en peso, se obtienen elastómeros termoplásticos. Cuando el contenido en VA supera 40-50 % en peso deja de considerarse un material termoplástico, y se le denomina poliacetato de vinilo. En lo que respecta a la cristalinidad, un mayor contenido de acetato de vinilo reduce la cristalinidad del copolímero EVA (Figura I.6) [7].

Los copolímeros EBA son ligeramente menos polares que los copolímeros EVA debido a la menor polaridad del grupo acrilato frente al grupo acetato y a la presencia de una cadena lateral hidrocarbonada más larga. Al igual que en el copolímero EVA, la polaridad del copolímero EBA se determina por su contenido en co-monómero, aumentando al incrementar el contenido de co-monómero BA. Por ejemplo, un copolímero EVA con 28 % en peso de acetato de vinilo posee una polaridad comparable a la de un copolímero EBA con 35 % en peso de acrilato de n-butilo. Por otra parte, los copolímeros EBA tienen menor densidad, menor elongación y menor resistencia a la tracción, y son menos permeables al agua que los copolímeros EVA con comparable contenido molar en co-monómero. En cuanto a la cristalinidad, el incremento del contenido de co-monómero de acrilato de n-butilo, da lugar a una reducción en la cristalinidad del copolímero EBA, pero la variación de la cristalinidad al variar la cantidad de co-monómero no es lineal, a diferencia del copolímero EVA (Figura I.6).

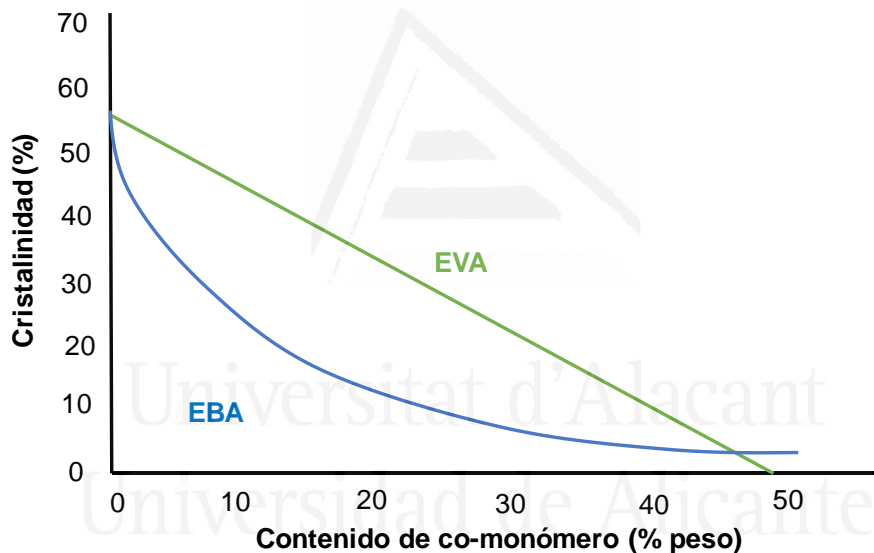


Figura I.6. Variación de la cristalinidad de copolímeros EVA y EBA en función de su contenido de co-monómero [9].

Índice de fluidez (IF). El índice de fluidez indica la capacidad del co-polímero a fluir a través de un orificio en unas condiciones de presión y temperatura estándares. Para formulaciones de adhesivos HMPSAs, se prefiere un copolímero que posea alto IF (o menor peso molecular), ya que presentan una temperatura de transición vítrea más baja, así como una menor cristalinidad [9]. Si el copolímero es principalmente amorfo, su cadena molecular presenta mayor volumen libre, y su T_g aparece en las proximidades de la temperatura ambiente, por lo que adquiere las cualidades de un adhesivo sensible a la presión. Por otro lado, los copolímeros con menor peso molecular o con mayor índice

de fluidez, presentan menor viscosidad en estado fundido, una mejor mojabilidad y una mejor adherencia a superficies porosas. En contraposición, un mayor peso molecular (bajo índice de fluidez) proporciona mejor cohesión a temperaturas elevadas y mejor comportamiento a baja temperatura. A modo de ejemplo, en la Figura I.7 se muestra la variación de las propiedades de los copolímeros EVA según su índice de fluidez y contenido en acetato de vinilo. El empleo de copolímeros EVA con diferentes índices de fluidez y contenidos en acetato de vinilo proporciona una amplia variedad de propiedades. Por ejemplo, al incrementar el índice de fluidez se reducen propiedades como la estabilidad térmica, la resistencia a la tracción y la dureza. En cambio, al incrementar el contenido de acetato de vinilo, disminuye la rigidez y la resistencia química del copolímero EVA.

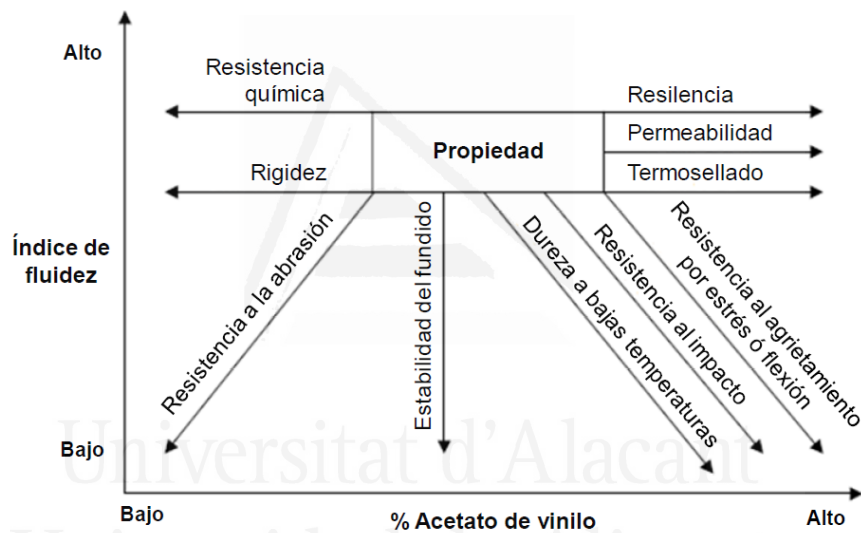


Figura I.7. Variación de las propiedades de copolímeros EVA en función del contenido de acetato de vinilo y del índice de fluidez [17].

I.2.2. Resinas tackificantes

El papel de la resina tackificante es muy importante en las formulaciones de adhesivos HMPSAs, ya que imparte pegajosidad (o *tack*) a temperatura ambiente, controla la energía superficial y aumenta la resistencia a la humedad. Para cumplir estos requisitos, las resinas tackificantes deben poseer baja reticulación, baja viscosidad y una relativamente amplia distribución de pesos moleculares (índice de polidispersidad en torno a 2) para poder permitir la deformación del adhesivo sobre la superficie del sustrato bajo diferentes temperaturas y condiciones de unión [18].

Una buena elección de la resina tackificante es importante, ya que es necesario que exista buena compatibilidad con el polímero, para lo que se requiere que tenga un bajo peso molecular (peso molecular promedio inferior a 2000 Da).

Las resinas tackificantes se basan principalmente en cuatro familias: resinas de colofonia, politerpénicas, de hidrocarburo y fenólicas [19] (Figura I.8). En este trabajo, se va a centrar la atención en las resinas de colofonia, politerpénicas y de hidrocarburo: alifáticas (C5), cicloalifáticas (CC5), aromáticas (C9) y finalmente alifáticas modificadas con aromáticas (C5/C9), por lo que se describen con mayor detalle a continuación.

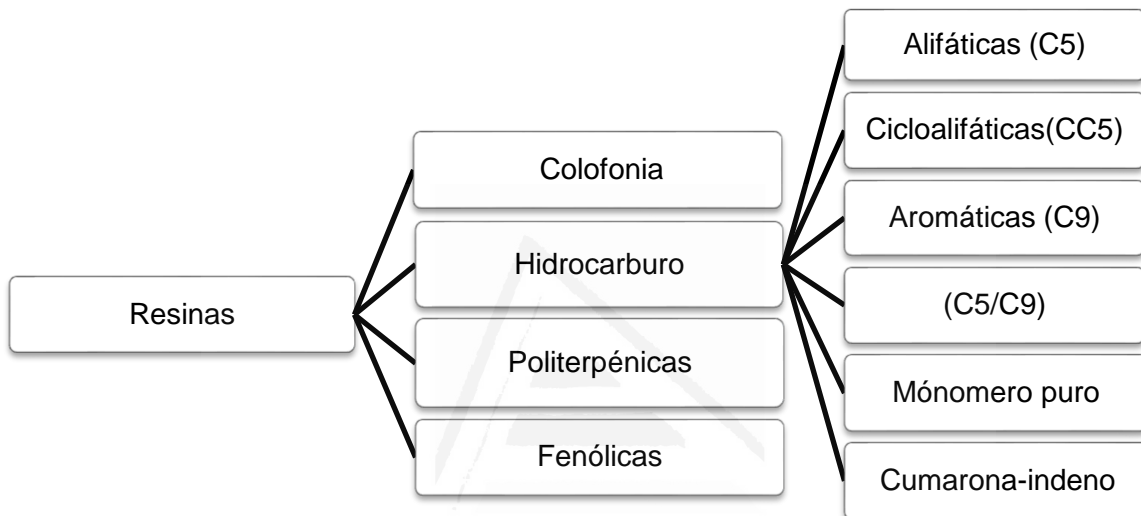


Figura I.8. Esquema de la clasificación de las familias de resinas.

Resinas de colofonia. Las resinas de colofonia se extraen de las resinas de los pinos. Es una de las materias primas más antiguas para la industria de adhesivos, ya sean empleadas como tal o modificadas químicamente (ésteres de colofonia). Existen tres tipos de colofonia : goma de colofonia, colofonia de madera y aceite de colofonia, todas generadas a partir del pino [19]. Se caracterizan por impartir excelente pegajosidad a diferentes polímeros, incluyendo el caucho natural, EVA, cauchos SBR, SIS, SBS y acrílicos.

- Goma de colofonia. Su base es la oleorresina o goma de pino. La recolección de la oleorresina es simple, ya que se obtiene por destilación con arrastre de vapor, permitiendo separar la fracción volátil conocida como esencia de trementina o aguarrás.

- Colofonia de madera. Después de que los árboles de pino sean recolectados se deja el tronco en el suelo durante cerca de diez años para que su corteza caiga y una vez desprendida, queda la parte interna del tronco rica en resina.
- Aceite de colofonia. Se obtiene por destilación del aceite de resina crudo, el cual contiene 70-90 % de material que contiene esencialmente ácidos grasos y aceite de colofonia. El aceite de colofonia tiene tendencia a cristalizar y por lo general contiene 200-600 ppm de azufre, el cual puede producir ésteres que son altamente competitivos con los derivados de goma y de madera de colofonia.

Las resinas de colofonia están constituidas por ácidos abiéticos y resínicos y presentan una pobre estabilidad causada por la insaturación C=C que poseen (Figura I.9). Para mejorar su estabilidad, se les somete a procesos de desproporción (Figura I.10a) e hidrogenación (Figura I.10b).

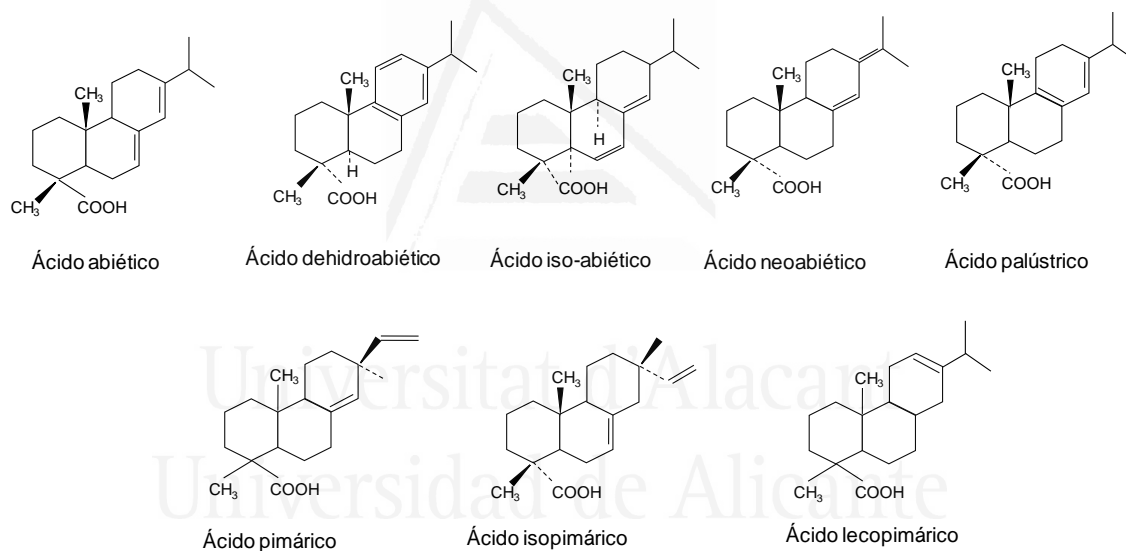


Figura I.9. Fórmulas estructurales de los ácidos resínicos (abiéticos y pimáricos) en las resinas de colofonia.

Uno de los procesos de desproporción de las resinas de colofonia se muestra de forma esquemática en la Figura I.10a, el cual se realiza a altas temperaturas (220-250 °C) y empleando catalizadores.

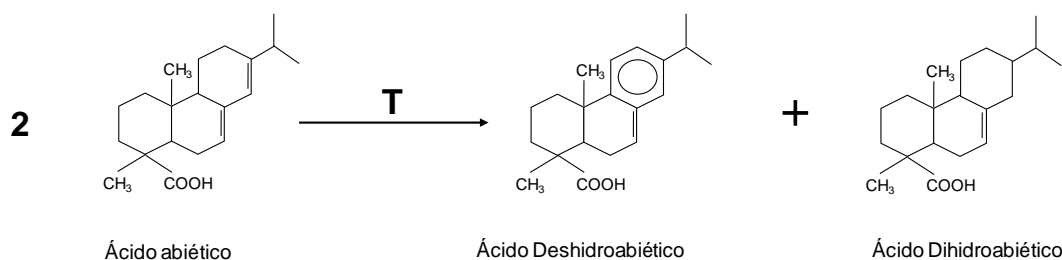


Figura I.10a. Esquema del proceso de desproporción de resinas de colofonia [19].

En el proceso de hidrogenación, las moléculas de hidrógeno se suman a los dobles enlaces del ácido de colofonia, lo que aumenta considerablemente la resistencia de la molécula a la oxidación y mejora su color.

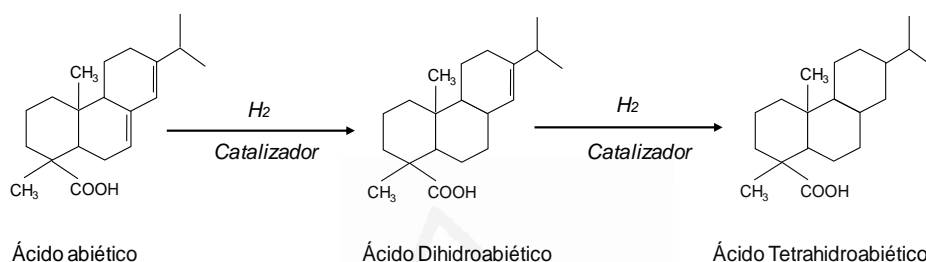


Figura I.10b. Esquema del proceso de hidrogenación de resinas de colofonia [19].

El grupo ácido carboxílico de la colofonia puede convertirse en un grupo éster por reacción con diversos alcoholes. Los alcoholes típicamente utilizados para obtener ésteres de colofonia son el metanol, glicerol, trietilenglicol, y pentaeritritol; el peso molecular y la funcionalidad del alcohol determinan el punto de reblandecimiento del éster de colofonia. El glicerol que posee tres grupos hidroxilo y el pentaeritritol que posee cuatro grupos hidroxilo son los alcoholes más utilizados para preparar ésteres de colofonia. El metanol con un único grupo hidroxilo y trietilenglicol con dos grupos hidroxilo se usan para producir ésteres de colofonia con bajas temperaturas de reblandecimiento. A modo de ejemplo, en la Figura I.10c, se indica el proceso de esterificación de colofonia con glicerol.

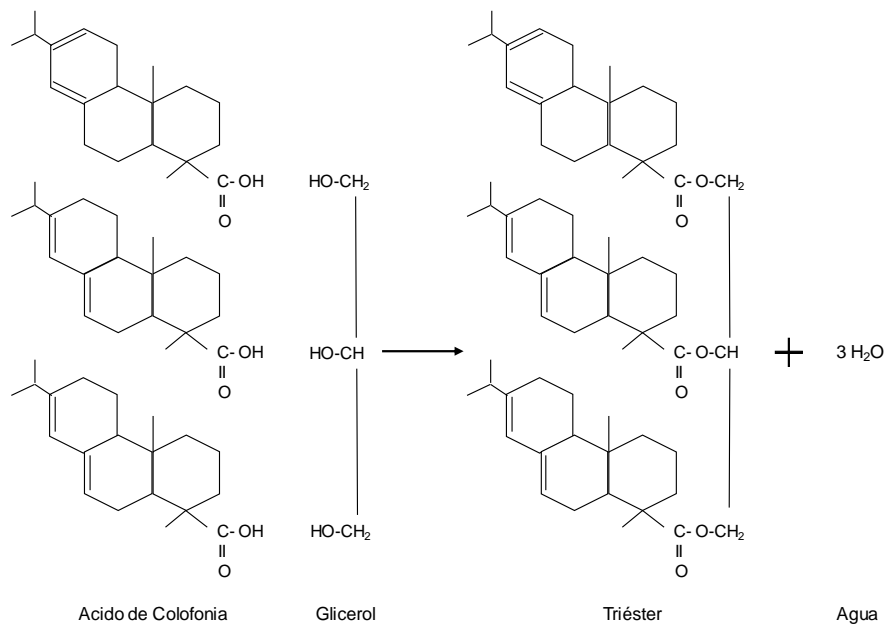


Figura I.10c. Esquema del proceso de esterificación de resinas de colofonia a partir de glicerol [19].

De modo general, la estructura de una resina de éster de colofonia se muestra en la Figura I.11, y se caracteriza principalmente por poseer una parte polar (grupos éster) y otra apolar (anillos terpenoides).

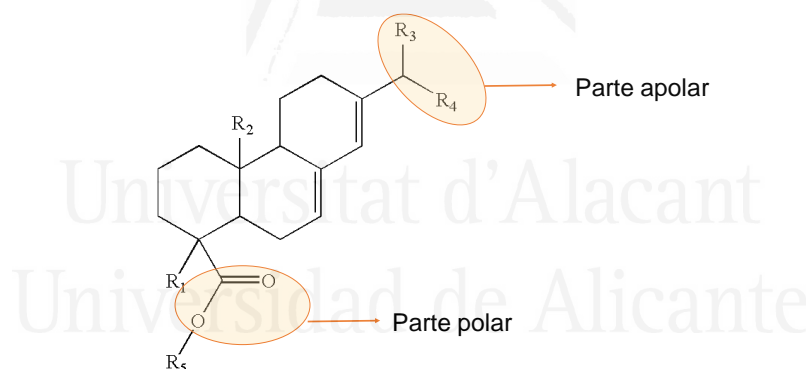


Figura I.11. Esquema de la parte polar y apolar de una resina de éster de colofonia [19].

En este trabajo se ha usado una resina de éster de colofonia hidrogenada obtenido con glicerol con una temperatura de reblandecimiento de 103 °C. La hidrogenación del éster de colofonia mejora su compatibilidad con los polímeros [20].

Resinas de hidrocarburo. Las resinas de hidrocarburo son oligómeros de bajo peso molecular obtenidos a partir del petróleo o del alquitrán. La pirólisis del petróleo se lleva a cabo a 650-900 °C a presión normal en presencia de vapor de agua, obteniéndose moléculas con enlaces carbono-carbono saturadas, insaturadas y aromáticas. Las materias primas empleadas para sintetizar las resinas de hidrocarburo son alifáticas (C5),

cicloalifáticas (CC5), aromáticas (C9) o mezclas de estas (C5/C9); el número entre paréntesis indica la cantidad de carbonos de que está compuesto el oligómero [20].

Resinas de hidrocarburo alifáticas (C5). Los monómeros más comúnmente usados en la síntesis de las resinas de hidrocarburo alifáticas son pentadieno, 2-metil-2-buteno, dicitropentadieno, ciclopentadieno y ciclopenteno; sus fórmulas químicas se muestran en la Figura I.12. Los monómeros se polimerizan usando un catalizador ácido de Lewis y seleccionando cuidadosamente la temperatura y la presión para obtener resinas C5 con temperatura de reblandecimiento y peso molecular deseados.

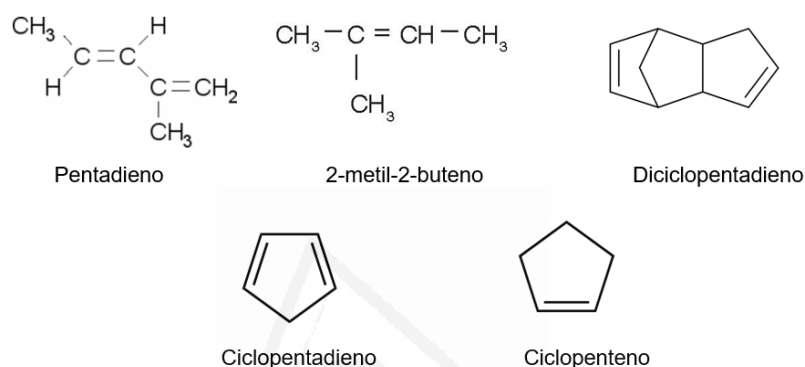


Figura I.12. Monómeros empleados en la producción de resinas hidrocarbonadas alifáticas [21].

La estructura de la resina C5 polimerizada es difícil de caracterizar ya que los diversos isómeros de la materia prima se combinan de manera impredecible. Una representación estructural tipo de una resina de hidrocarburo alifática C5 se muestra en la Figura I.13, en la que se observa una estructura terpenoide (obtenida a partir de pentadieno), muy similar a la que presentan las resinas politerpénicas, aunque éstas se obtienen a partir de materias primas de origen natural.

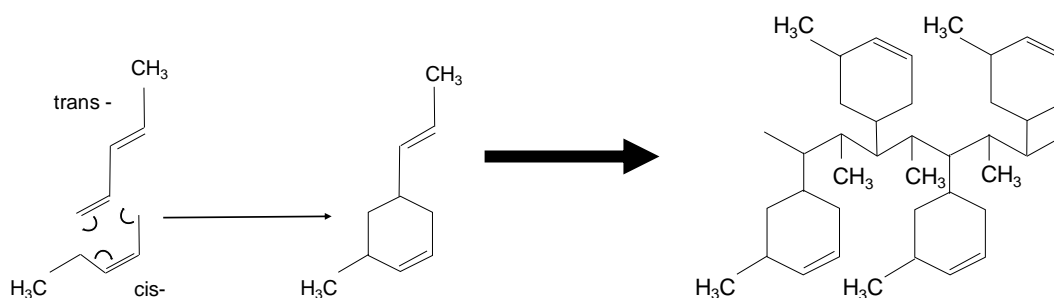


Figura I.13. Estructura de una resina de hidrocarburo alifática C5 obtenida a partir de pentadieno [21].

En la Tabla I.3 se muestran las características más relevantes que suelen presentar las resinas de hidrocarburo alifáticas C5. Dependiendo del peso molecular, las temperaturas de reblandecimiento de estas resinas abarcan un amplio rango, desde 6 hasta 130 °C. Las resinas de hidrocarburo alifáticas también presentan un amplio rango de temperaturas de transición vítrea, de color Gardner y de punto de nube.

En este trabajo se emplean resinas de hidrocarburo alifáticas, las cuales son oligómeros amorfos, de aspecto vidriosos, que incrementan la adhesión y la pegajosidad (*tack*) tanto de adhesivos hot melts como de adhesivos sensibles a la presión. Este tipo de resinas suelen tener buena compatibilidad con muchos polímeros.

Tabla I.3. Características más relevantes de las resinas de hidrocarburo alifáticas (C5) [20].

Propiedad	Método	Valor
Temperatura de reblandecimiento	Anillo-bola	6-130 °C
Color Gardner	50 % tolueno	2-3
T _g	DSC	43-58 °C
Punto de nube	MMAP	92-99 °C
	DACP	43-69 °C

Resinas de hidrocarburo cicloalifáticas (CC5). Se obtienen por polimerización de monómeros derivados del ciclopentadieno (Figura I.14).



Figura I.14. Monómeros empleados presentes en la producción de resinas de hidrocarburo cicloalifáticas (CC5) [21].

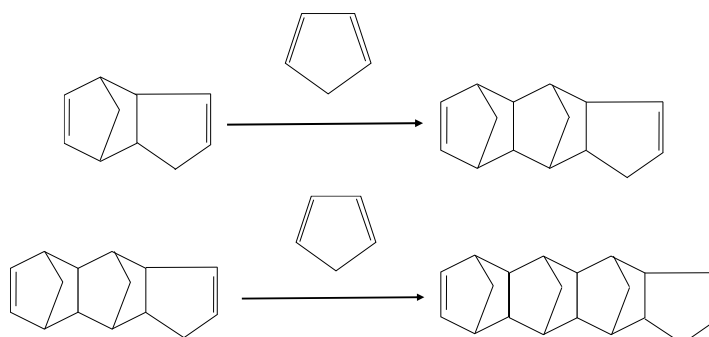


Figura I.15. Polimerización de ciclopentadieno para producir resinas de hidrocarburo cicloalifáticas (CC5) [21].

La polimerización implica la adición de ciclopentadieno al doble enlace C=C, seguida de adiciones continuas de moléculas de ciclopentadieno adicionales para propagar la cadena. En la Figura I.15 se muestra un esquema de la reacción de polimerización.

Resinas de hidrocarburo aromáticas (C9). Estas resinas proceden del petróleo y del carbón. En la Figura I.16 se muestran los monómeros más empleados en la polimerización de estas resinas, entre los que se encuentran dicitropentadieno, indeno, viniltolueno, metil estireno, estireno y metil indeno; los monómeros más empleados en la síntesis de resinas C9 son los de tipo estireno e indeno [21].

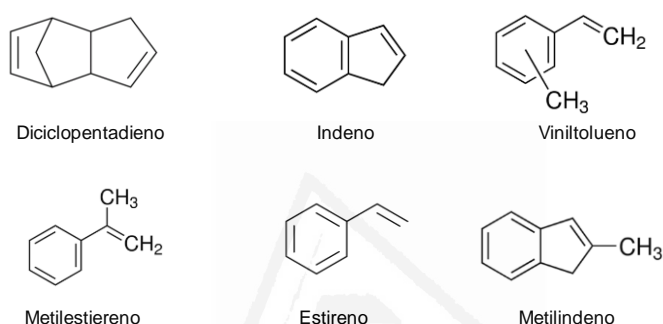


Figura I.16. Monómeros empleados en la producción de resinas de hidrocarburo aromáticas (C9).

La síntesis de las resinas de hidrocarburo aromáticas se realiza mediante una reacción catalítica, tal y como se muestra en la Figura I.17.

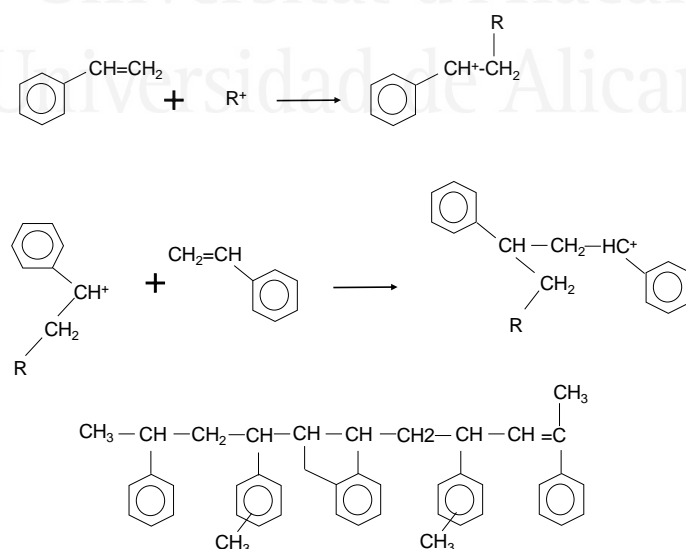


Figura I.17. Polimerización catiónica de estireno para producir una resina de hidrocarburo aromática (C9).

La estructura típica de una resina de hidrocarburo aromática C9 se muestra en la Figura I.18.

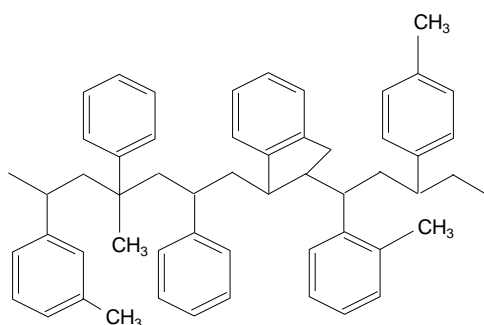


Figura I.18. Estructura de una resina de hidrocarburo aromática C9 [21].

Las resinas aromáticas poseen alta compatibilidad con un gran número de elastómeros, siendo ampliamente utilizadas como resinas tackificantes en formulaciones de adhesivos sensibles a la presión. Debido a su estructura aromática, las resinas C9 son más compatibles con los elastómeros polares que las resinas alifáticas C5. Se usan comúnmente en adhesivos basados en caucho de estireno butadieno, copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), cauchos de policloropreno, y copolímeros de etileno-acetato de vinilo con alto contenido de acetato de vinilo (>28 % en peso) [20].

En la Tabla I.4 se muestran algunas propiedades relevantes de las resinas de hidrocarburo aromáticas C9. La temperatura de reblandecimiento de estas resinas oscila entre 100 y 142 °C, siendo algo superiores a las de las resinas de hidrocarburo alifáticas C5, el color Gardner es mayor que en estas resinas (valor de 6 a 12). Por otro lado, la temperatura de transición vítrea, T_g , varía entre 40 y 85 °C.

Tabla I.4. Características más relevantes de las resinas de hidrocarburo aromáticas (C9) [20].

Propiedad	Método	Valor
Temperatura de reblandecimiento	Anillo-bola	100-142 °C
Color Gardner	50 % tolueno	6-12
T_g	DSC	40-85 °C
Punto de nube	MMA	2-45 °C
	DACP	35-100 °C

Resinas de hidrocarburo alifáticas/aromáticas (C5/C9). Las resinas de hidrocarburo alifáticas-aromáticas (C5/C9) se obtienen mediante la mezcla de las dos corrientes de alimentación C5 y C9 conjuntamente en una relación cuidadosamente seleccionada,

para producir resinas con una amplia gama de temperaturas de reblandecimiento y pesos moleculares. La Figura I.19 muestra la estructura típica de una resina de hidrocarburo C5/C9, donde se observa la alternancia de los anillos aromáticos con las cadenas alifáticas.

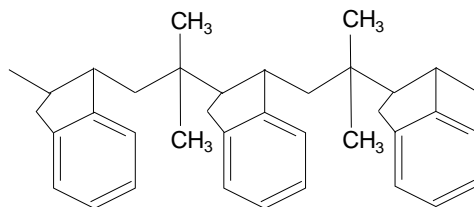


Figura I.19. Estructura típica de resinas de hidrocarburo C5/C9 [21].

Las propiedades más relevantes de las resinas de hidrocarburo C5/C9 se incluyen en la Tabla I.5. Estas resinas presentan un amplio rango de temperaturas de reblandecimiento (50-105 °C), una gama de color amarillento claro (valor de color de Gardner de 2-3) y la temperatura de transición vítrea oscila entre 7 y 52 °C [20].

Tabla I.5. Características más relevantes de las resinas de hidrocarburo alifáticas/ aromáticas (C5/C9) [20].

Propiedad	Método	Valor
Temperatura de reblandecimiento	Anillo-bola	50-105 °C
Color Gardner	50 % tolueno	2-3
T _g	DSC	7-52 °C
Punto de nube	MMA	65-92 °C
	DACP	7-60 °C

Resinas politerpénicas. Las resinas politerpénicas se obtienen mediante polimerización de monómeros de fuentes naturales (trementina de madera, cítricos...) incluyendo α -pineno, β -pineno, dipenteno y limoneno. Típicamente los monómeros se obtienen a partir de trementina, que se obtiene de los pinos, ya sea goma trementina o sulfato de trementina crudo. Los dos principales monómeros de terpeno obtenidos a partir de trementina son α -pineno y β -pineno (Figura I.20). Otro monómero común es el d-limoneno, que se obtiene a partir de las cáscaras de naranja y limón (Figura I.20) [22].

La polaridad de la resina de politerpeno depende del monómero empleado. Los derivados de α -pineno son más polares que los de d-limoneno, y los menos polares son los que derivan de β -pineno [23]. La polaridad de la resina de politerpeno determina la compatibilidad con el polímero en adhesivos HMPSA.

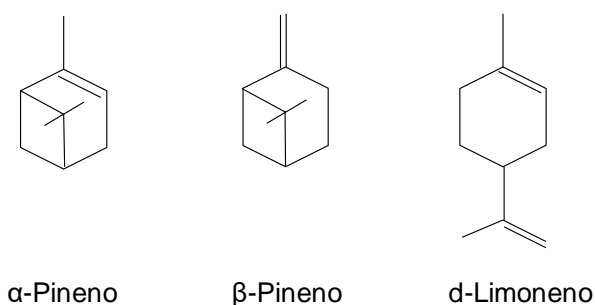


Figura I.20. Monómeros utilizados en la fabricación de resinas de politerpeno.

En este trabajo se ha empleado una resina de politerpeno de bajo peso molecular derivada de d-limoneno. Esta resina posee buena resistencia al envejecimiento, alta estabilidad térmica y excelente equilibrio de propiedades adhesivas y cohesivas. Imparten excelente adhesión y pegajosidad a muchos polímeros, incluyendo caucho natural, EVA, PE, cauchos SBR, SIS, SBS, y acrílicos. Debido a su amplia compatibilidad, a veces se les denomina “agentes de pegajosidad universales”.

Resinas de monómero puro. Son resinas obtenidas a partir de monómeros insaturados, como estireno, α -metilestireno y vinil tolueno. Son menos empleadas en adhesivos que otras resinas tackificantes.

Resinas de cumarona-indeno. Son compuestos heterocíclicos que poseen oxígeno y anillos de furano. Son resinas de carácter aromático, ya que los monómeros de los que se obtienen son estireno, indeno, cumarona, vinil tolueno y dicitlopentadieno.

Resinas fenólicas. Se suelen emplear en la formulación de adhesivos de policloropreno. Se clasifican en resinas alquilfenólicas y terpenofenólicas. Las resinas alquilfenólicas son termorreactivas y se obtienen por reacción de un alquilfenol y formaldehído; se emplean para incrementar la estabilidad térmica de uniones adhesivas realizadas principalmente con adhesivos de policloropreno. Las resinas terpenofenólicas se obtienen por reacción de β -pineno y un fenol.

Los factores a tener en cuenta en la elección de la resina tackificante para un adhesivo son principalmente el peso molecular, la naturaleza química y la polaridad (Figura I.21).

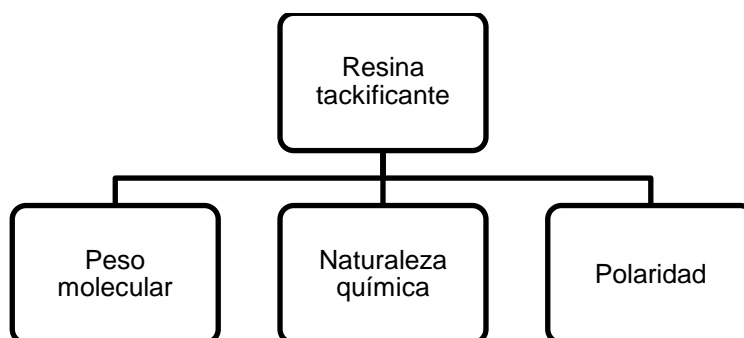


Figura I.21. Factores a considerar en la elección de una resina tackificante.

- **Peso molecular y distribución de pesos moleculares.** Determinan la compatibilidad resina tackificante-polímero. El peso molecular se puede estimar indirectamente a partir de la temperatura de reblandecimiento de la resina, ya que, en general, cuanto mayor es la temperatura de reblandecimiento, mayor es el peso molecular y menor es la compatibilidad con el polímero. Por otro lado, en general, una amplia distribución de pesos moleculares (con índice de polidispersidad mayor de 2), mejora la compatibilidad con el polímero.
- **Naturaleza química.** En las resinas de hidrocarburo, la naturaleza del monómero, aromático o alifático, es un parámetro crítico que determina la compatibilidad con un polímero. Así, la presencia de protones ácidos en las resinas aromáticas da lugar a una mayor compatibilidad con polímeros que poseen cierto carácter polar [24].
- **Polaridad.** La polaridad de la resina es un factor importante en su compatibilidad, ya que una polaridad similar entre polímero y resina aumenta su compatibilidad [25]. Generalmente, las resinas cambian la temperatura de transición vítrea del polímero dependiendo de su polaridad. Cuando la resina y el polímero tienen polaridad similar, la T_g del polímero aumenta considerablemente al adicionar la resina, mientras que cuando dichos componentes tienen diferente polaridad, la mezcla binaria es parcialmente miscible, formándose dos fases, y la T_g del polímero aumenta en menor medida [26].

Aunque la compatibilidad entre la resina y el polímero es el principal criterio en la selección de una resina tackificante para formular un adhesivo sensible a la presión, otros parámetros importantes son la viscosidad y la temperatura de reblandecimiento.

La incorporación de una resina tackificante a un adhesivo tiene dos efectos directos. Por un lado, disminuye el peso molecular promedio del adhesivo, permitiendo una mayor movilidad de las cadenas poliméricas, por lo que aumenta el módulo viscoso a altas temperaturas, haciendo que el adhesivo sea más fluido y posea una mejor humectación a los sustratos, favoreciendo el proceso de adhesión. Por otro lado, la resina, debido a su alto valor de T_g , aumenta la T_g del adhesivo haciéndolo menos flexible, particularmente a bajas temperaturas (en la región de alta velocidad de deformación). Mientras que el descenso del peso molecular favorece el tack del adhesivo a bajas temperaturas, el aumento de la T_g lo empeora, por lo que es necesario optimizar la formulación para encontrar un balance adecuado. Además, en adhesivos sensibles a la presión, la mezcla adhesiva debe cumplir el criterio de Dahlquist para que se obtenga *tack* a temperatura ambiente y se produzca un rápido cambio en el módulo elástico [27] tal y como se muestra en la Figura I.22.

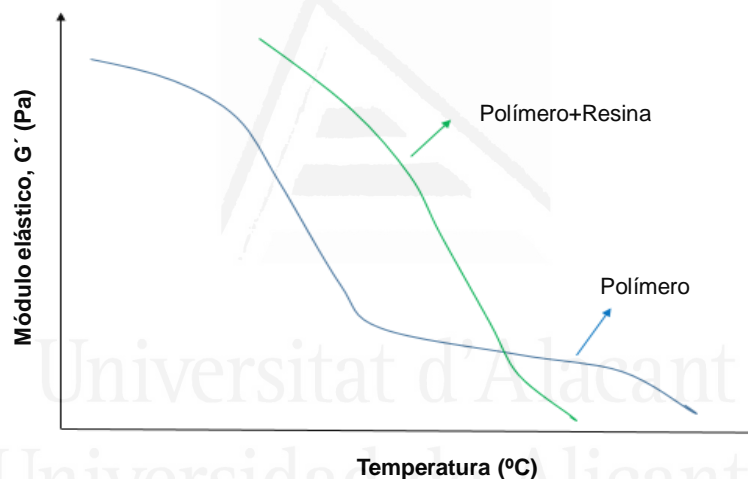


Figura I.22. Efecto de la adición de una resina tackificante en el módulo elástico de un polímero [27].

De modo general, todas las resinas extienden, en mayor o menor grado, la duración de la pegajosidad o *tack* del adhesivo. Las resinas de baja temperatura de reblandecimiento imparten una alta y prolongada pegajosidad a los adhesivos, mientras que las resinas de elevada temperatura de reblandecimiento imparten un menor grado de pegajosidad, pero mayor resistencia a la separación de las uniones adhesivas.

I.2.3. Antioxidante

Tanto los polímeros como las resinas tackificantes pueden sufrir degradación por el calor o la radiación UV, lo que da lugar a que se deterioren por pérdida de propiedades químicas, ópticas y mecánicas, entre otras. La oxidación térmica de los polímeros genera

la formación de radicales libres que reaccionan con el oxígeno para formar hidroperóxidos (Figura I.23), los cuales inician los procesos de degradación. Para inhibir y/o retardar el inicio de la oxidación térmica de los polímeros, se agregan aditivos antioxidantes.

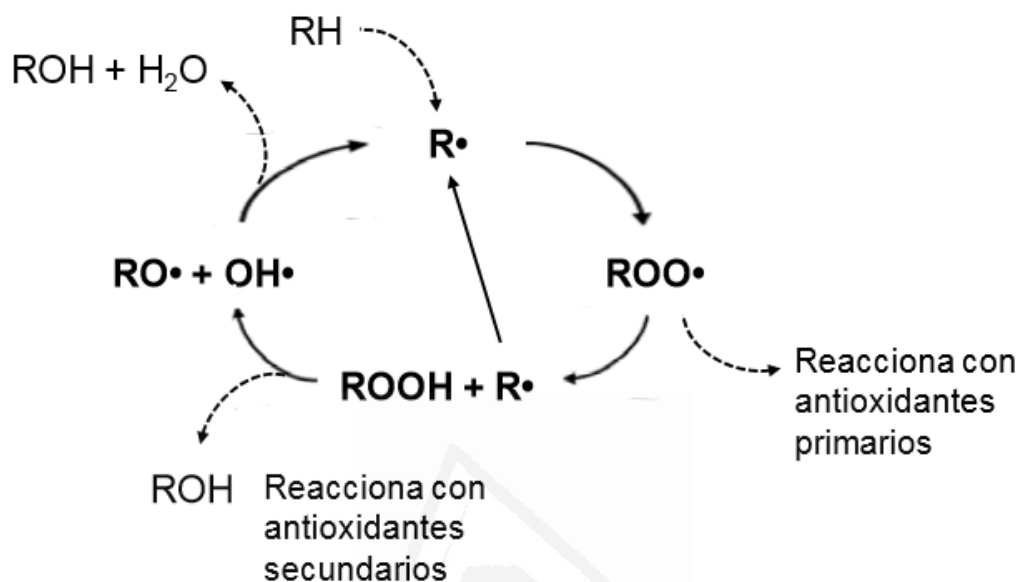


Figura I.23. Proceso de auto-oxidación de los polímeros [28].

Los antioxidantes se pueden clasificar en dos grupos:

- Primarios (fenoles): Reaccionan con los radicales de peróxido, en la primera etapa del proceso de oxidación, para formar hidroperóxidos, inhibiendo la aparición de nuevos radicales de peróxido libres.
- Secundarios (fosfitos o tioéteres): Actúan descomponiendo los hidroperóxidos. Los fosfitos reducen los hidroperóxidos a alcoholes y se convierten en fosfatos. Los tioéteres generan alcoholes y sulfóxidos.

I.3. COMPATIBILIDAD RESINA/POLIMERO.

La compatibilidad entre los diferentes componentes de un adhesivo ha sido objeto de estudio en una gran variedad de trabajos, ya que la compatibilidad determina las propiedades del mismo, incluyendo la adhesión. En adhesivos sensibles a la presión, la adición de una resina tackificante a un polímero puede producir un sistema de una sola fase en el que los dominios de resina y de polímero son indistinguibles, de manera que se produce una mezcla íntima polímero-resina, dado que se produce una buena miscibilidad entre el polímero y la resina, se considera una mezcla compatible (Figura I.

24). Por contra, si los dominios de resina se distinguen respecto a los del polímero, no son mutuamente miscibles y se considera una mezcla incompatible (Figura I.24).

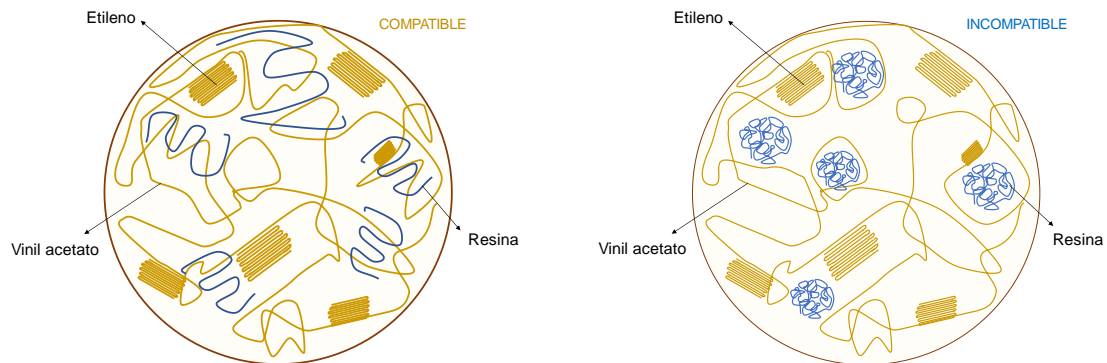


Figura I. 24. Esquema de mezclas polímero-resina compatible (izquierda) e incompatible (derecha).

En copolímeros EVA, se han realizado diferentes estudios de compatibilidad con otros polímeros. Por ejemplo, Barruso-Martínez y colaboradores [29] mostraron que al incrementar el contenido de acetato de vinilo en el copolímero EVA varía su compatibilidad con diferentes resinas. Cuando la resina presentaba baja polaridad, la mezcla era más incompatible, y además la fuerza de pelado disminuía al aumentar el contenido de co-monómero en el copolímero EVA.

Existen diversas técnicas experimentales que permiten la cuantificación de la compatibilidad, incluyendo la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la medida del punto de nube, el análisis dinámico mecánico (DMA) y las microscopías óptica y electrónica de transmisión (TEM), entre otras. A continuación se describen algunas de ellas.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Teniendo en cuenta que la compatibilidad entre diferentes materiales es la capacidad de miscibilizarse de manera que exista una única fase, la microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite evidenciar la existencia de segregación de fases. En la Figura I.25 se muestran las micrografías SEM de una mezcla copolímero EVA-resina compatible y otra incompatible; en esta última, se observan dos tipos de dominios claramente distintos.

Punto de nube. El punto de nube (traducción literal del anglicismo "*cloud point*") es la temperatura a la que una sustancia en estado fundido se vuelve turbia al ir enfriando; también se le denomina punto de turbidez. El punto de nube se relaciona con la compatibilidad polímero-resina, de manera que cuanto más miscibles son dos componentes, menor es el punto de nube. Así, los adhesivos hot melts con punto de nube relativamente bajo suelen presentar largo tiempo abierto y alto tack.

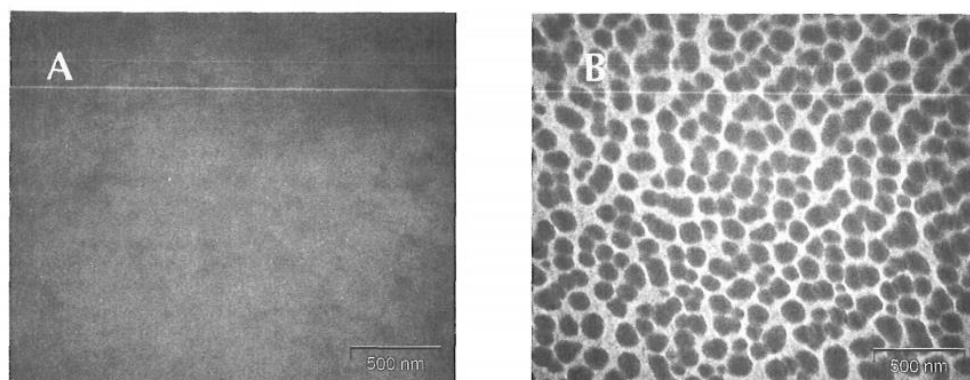


Figura I.25. Micrografías TEM de una mezcla copolímero EVA-resina compatible (A) e incompatible (B) [30].

La medida del punto de nube es muy empleada en las resinas de hidrocarburo, pero no en resinas de colofonia que son altamente solubles y no presentan puntos de nube a temperaturas habituales [24]. Por otra parte, los valores del punto de nube obtenidos empleando diferentes mezclas de disolventes permiten también determinar la polaridad de las resinas. Para ello, se disuelve a alta temperatura una pequeña cantidad de resina de hidrocarburo en una mezcla específica de disolventes, permitiendo que la mezcla se enfríe posteriormente, manteniendo la agitación. Cuando la mezcla está caliente es transparente, pero a medida que se va enfriando, la resina empieza a solidificar formando una nueva fase, y la disolución pasa de transparente a translúcida o incluso opaca. Algunas de las mezclas de disolventes más comúnmente empleadas son MMAP (metil ciclohexano-anilina), DACP (alcohol de diacetona) y el OMS (alcohol mineral inodoro) [24,25].

Las medidas del punto de nube han permitido establecer que las resinas con punto de nube superior a 75 °C forman mezclas incompatibles con el copolímero EVA, mientras que resinas con puntos de nube inferiores a 75 °C presentan sistemas compatibles. Por otro lado, la compatibilidad de las resinas de mayor polaridad depende del peso molecular de las mismas. Los copolímeros EVA con menor contenido de acetato de vinilo muestran un menor grado de compatibilidad al aumentar el peso molecular de la resina [30].

En la bibliografía se ha propuesto un método más sencillo para determinar el punto de nube de adhesivos hot melts y HMPSAs que no requiere el empleo de disolventes [31]. El procedimiento consta de 5 etapas que se especifican a continuación:

1. Calentar la muestra en un vaso de precipitados hasta que se funda haciéndose transparente.
2. Sumergir el extremo de un termómetro de vidrio en la masa adhesiva fundida.
3. Retirar el termómetro de la masa adhesiva fundida dejando que el adhesivo fluya hacia el bulbo del termómetro.
4. Observar la formación de turbidez en la punta del termómetro.
5. Registrar la temperatura en el termómetro cuando el adhesivo se vuelve turbio.

Análisis dinámico mecánico (DMA). El análisis dinámico mecánico (DMA) es una poderosa herramienta para estudiar las propiedades viscoelásticas de adhesivos HMPSAs e identificar la compatibilidad resina/polímero mediante la variación de las temperaturas asociadas a las relajaciones estructurales. Para evaluar la compatibilidad, se emplean las curvas de variación de tangente delta frente a la temperatura.

El módulo de almacenamiento o elástico (E') representa la rigidez de un material viscoelástico, y es proporcional a la energía almacenada tras aplicarle un esfuerzo mecánico. El módulo de pérdida o viscoso (E'') corresponde a la energía disipada durante la aplicación de un esfuerzo mecánico y corresponde a la parte viscosa de un material viscoelástico. El factor de pérdida o tangente delta ($\tan \delta$ o $\tan \delta$) se calcula como el cociente entre el módulo viscoso y el elástico (E''/E'), y es una medida de la energía disipada tras la aplicación de un esfuerzo y corresponde a la energía mecánica de fricción interna en un sistema viscoelástico. $\tan \delta$ es un número adimensional, y un valor alto indica que el material posee un alto componente viscoso, mientras que un valor bajo indica que el material es más elástico.

Típicamente las curvas de DMA de los materiales viscoelásticos presentan 4 regiones que se muestran en la Figura I.26.

- *Zona vítrea*. Se caracteriza porque la movilidad de las cadenas poliméricas es muy limitada. Generalmente el material es duro, quebradizo y no presenta pegajosidad. Se caracteriza por presentar altos valores de E' (módulo elástico) que no varían al aumentar la temperatura.
- *Transición vítrea*. Las cadenas de polímero comienzan a moverse y las propiedades de pegajosidad se desarrollan. En las curvas de DMA se observa por la aparición de un pico en las curvas de $\tan \delta$ y una bajada marcada de los valores de E' y E'' al aumentar la temperatura.
- *Meseta cauchosa*. En esta zona el módulo elástico, E' , es el factor dominante y el material se comporta como un sólido elástico con propiedades adhesivas.

- **Zona de fluidez.** E'' (módulo de pérdida o viscoso) es el factor dominante ya que módulo elástico decrece notablemente al aumentar la temperatura, convirtiéndose en un material esencialmente viscoso.

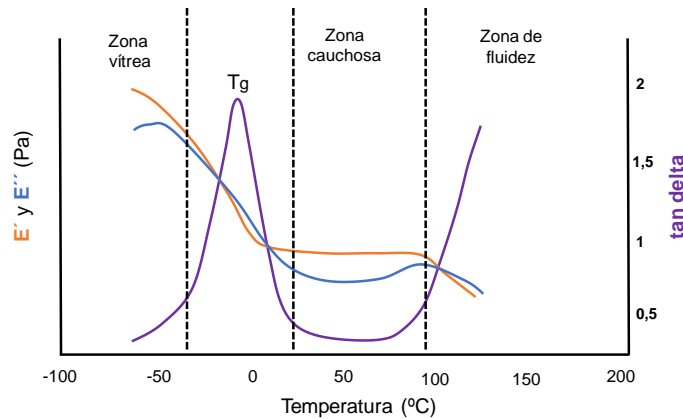


Figura I.26. Variación del módulo elástico (E'), módulo viscoso (E'') y tan delta con la temperatura de un adhesivo sensible a la presión. Ensayos de DMA [24].

Si un polímero y una resina son compatibles, la zona de transición vítrea todavía se observa, pero el pico de tan delta se desplaza a mayor temperatura debido a la contribución de la resina, indicando la existencia de una mezcla íntima entre polímero y resina (Figura I.27, izquierda). En caso de incompatibilidad, las curvas de variación de tan delta con la temperatura muestran dos relajaciones debidas a la presencia de dos fases distintas, una fase rica en polímero y otra fase rica en resina (Figura I.27, derecha).

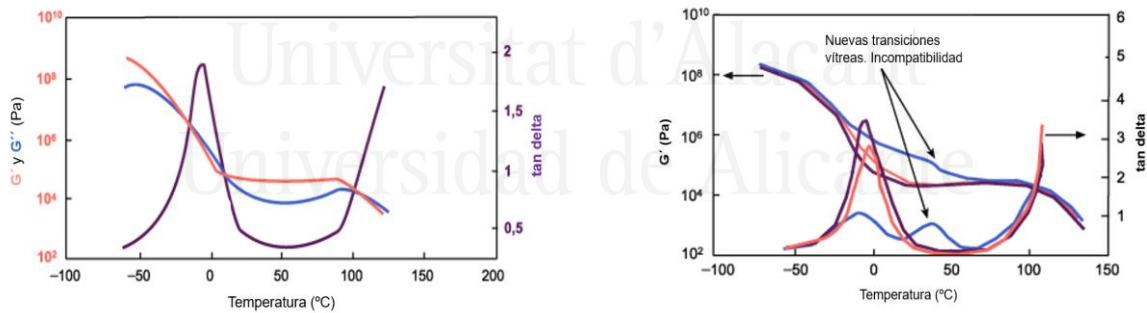


Figura I.27. Estudio mediante DMA de una mezcla polímero/resina compatible (izquierda) e incompatible (derecha) [24].

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Al igual que en DMA, cuando se usa DSC para el estudio de compatibilidad, la existencia de una única T_g en una mezcla resina/polímero indica un sistema totalmente compatible, mientras que la existencia de más de una T_g indica un sistema incompatible o, al menos parcialmente incompatible.

Una de las ecuaciones más ampliamente utilizadas para la predicción de la temperatura de transición vítrea (T_g) de mezclas amorfas compatibles es la ecuación de Fox (Ecuación I.1):

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (\text{Ecuación I.1})$$

en la que w_1 y w_2 corresponden a las cantidades de los dos componentes de la mezcla, y T_{g1} y T_{g2} corresponden a las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los dos componentes de la mezcla.

La ecuación de Fox sólo se aplica a componentes con estructura química similar y/o parámetro de solubilidad similar, es decir, a mezclas de componentes con muy débil o ninguna interacción intermolecular específica.

I.4. PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LOS ADHESIVOS HMPSAs

Entre las propiedades características de los adhesivos HMPSAs, caben destacar las siguientes:

- Poseer alta flexibilidad a baja temperatura combinada con una alta resistencia al calor. Por otro lado, es conveniente que posean baja viscosidad en fundido para facilitar la aplicación del adhesivo.
- La temperatura de aplicación de los adhesivos HMPSAs deber estar comprendida entre 150 y 170 °C.
- Poseer buena capacidad para adherirse firmemente a una variedad de superficies desiguales por simple contacto y sin necesidad de aplicar mucha presión, teniendo suficiente poder de sujeción de manera que, manteniendo su elevada pegajosidad, se puedan manipular con los dedos y ser retirados de superficies lisas sin dejar ningún residuo [32].
- Poseer un buen balance de propiedades adhesivas (tack, adhesión a pelado y adhesión a cizalla).

A continuación, se describen con más detalle las propiedades más características de los adhesivos HMPSAs.

Viscosidad. La viscosidad de un adhesivo determina su aplicabilidad, ya que determina la facilidad con la que el adhesivo fluye cuando se aplica a un sustrato. Una viscosidad baja incrementa el caudal de adhesivo y reduce el espesor de la unión adhesiva, no siendo deseable en superficies de sustratos muy porosos, como las espumas y los tejidos. Por el contrario, una viscosidad alta es ideal para aplicar el adhesivo en superficies rugosas o irregulares, así como cuando se requiere rellenar huecos o

defectos. No obstante, un adhesivo viscoso requiere el empleo de mayores temperaturas [33].

Los factores que más afectan a la viscosidad de los adhesivos HMPSAs son el punto de reblandecimiento, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares, así como la naturaleza de la resina tackificante. Por ejemplo, en mezclas que contienen resinas con temperatura de reblandecimiento similar, el peso molecular de la resina es el que determina la viscosidad del adhesivo HMPSA [30].

Los adhesivos HMPSAs pueden presentar dos comportamientos reológicos diferentes, el comportamiento newtoniano y el no newtoniano (Figura I.28). En un sistema newtoniano, la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla; sin embargo, en un sistema no newtoniano, la viscosidad varía a medida que aumenta la velocidad de cizalla.

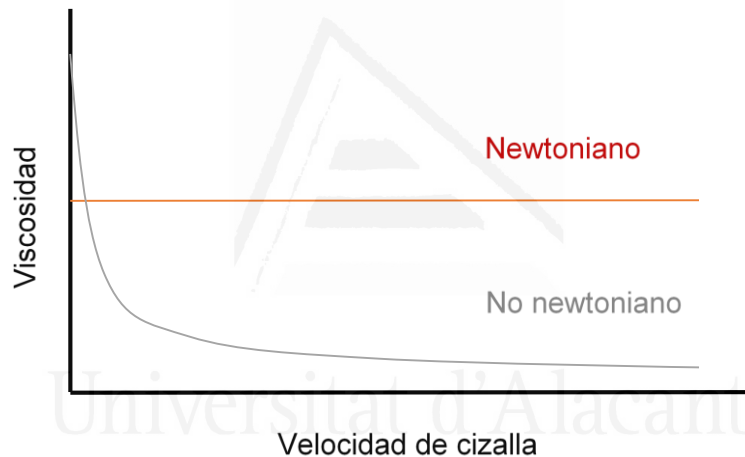


Figura I.28. Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla en adhesivos HMPSAs.

La temperatura de reblandecimiento también afecta a la viscosidad de los adhesivos HMPSAs, ya que es una medida de la cohesión, afectándose por el peso molecular promedio (un incremento del peso molecular promedio se traduce en un incremento de la viscosidad del adhesivo HMPSA).

Propiedades adhesivas. Las propiedades adhesivas más relevantes de un adhesivo HMPSA son la pegajosidad o tack, y la adhesión bajo esfuerzos de pelado y de cizalla [6].

Tack (pegajosidad). Caracteriza la capacidad de un adhesivo de adherirse instantáneamente a otro sustrato. Se podría definir como el poder de sujeción inmediata del adhesivo al entrar en contacto con el sustrato aplicando una ligera presión (1-10 Pa)

y durante un mínimo tiempo de contacto (1-5 segundos). Un adhesivo con un alto tack se une al sustrato rápidamente.

El tack se puede describir como un fenómeno indirecto observado cuando rápidamente se forman enlaces y rápidamente se rompen (adhesión inicial). No es simplemente una propiedad del material, sino que se afecta por las propiedades superficiales del sustrato y por las propiedades químicas del adhesivo. Por tanto, el tack se define de acuerdo con el método usado para medirlo. A continuación, se describen brevemente los métodos más comúnmente empleados para cuantificar el tack de adhesivos HMPSAs.

Finger tack: Ese es el método más sencillo, pero al mismo tiempo el de mayor dificultad de cuantificación. Es un ensayo manual que consiste en aplicar una ligera presión con el dedo índice sobre la superficie del adhesivo y tras retirarlo se cuantifica la dificultad de separación en una escala de 1 a 5.

Rolling ball tack: Tal y como se muestra en la Figura I.29, consiste en dejar rodar una bola de acero inoxidable (11 mm de diámetro) desde la parte superior de un plano inclinado con un ángulo definido. En la base de la rampa se extiende una película homogénea de adhesivo y la distancia recorrida por la bola tras caer por el plano inclinado sobre la superficie del adhesivo es inversamente proporcional al valor de tack. Es decir, cuanto mayor sea la distancia recorrida menor es el tack.

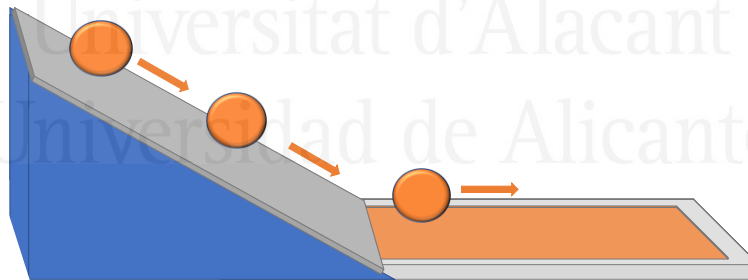


Figura I.29. Esquema del método “rolling ball tack”.

Loop tack. Este método es adecuado para el control de calidad de cintas adhesivas y adhesivos sensibles a la presión, y se esquematiza en la Figura I.30. Habitualmente, se usan cintas con una anchura de 25 mm y el área de contacto del adhesivo con el sustrato es de 25 x 25 mm².

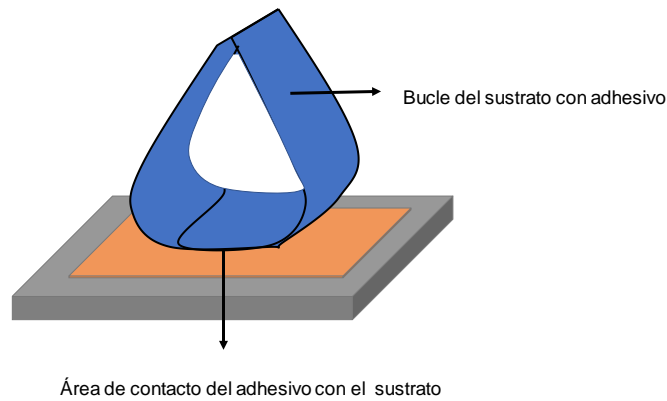


Figura I.30. Esquema del método "loop tack".

Probe tack: Este ensayo es el más preciso para cuantificar el tack de adhesivos HMPSAs y se esquematiza en la Figura I.31. Inicialmente se pone en contacto el extremo de una sonda cilíndrica plana con la superficie del adhesivo, se aplica una presión muy pequeña durante un tiempo muy corto para asegurar que existe un buen contacto. Posteriormente se retira la sonda a una velocidad fija, y la máxima fuerza de separación de adhesivo de la sonda se toma como el valor de tack.



Figura I.31. Esquema general del método "probe tack".

Se considera que un adhesivo tiene buen tack a una temperatura dada cuando posee suficiente cohesión, y a la vez ofrece resistencia a despegarse de la sonda. Los parámetros que más influyen en los resultados del probe tack son la temperatura, el tiempo de contacto y la presión de contacto, así como la forma, naturaleza del material, rugosidad superficial y dimensiones de la sonda. Además, las propiedades del adhesivo tales como la temperatura de transición vítrea, el peso molecular, la polidispersidad, el grado de entrecruzamiento o las propiedades viscoelásticas, afectan notablemente al valor del tack [34].

Adhesión a pelado. Este tipo de ensayo de adhesión evalúa la fuerza necesaria para retirar un adhesivo aplicado sobre una superficie determinada en unas condiciones dadas de velocidad y ángulo, siendo flexible al menos uno de los sustratos. La adhesión a pelado depende tanto de las fuerzas en la interfase adhesivo/sustrato, como de las propiedades viscoelásticas del adhesivo. Además, el ensayo de adhesión a pelado está relacionado con el esfuerzo realizado a altas velocidades de deformación en un ensayo reológico [27].

Los resultados del ensayo de pelado se afectan por las condiciones seleccionadas de ángulo del ensayo (pelado en T, 180° , 90°), la velocidad de pelado, la temperatura del ensayo, la naturaleza del sustrato, etc. Los sustratos más comúnmente empleados en los ensayos de pelado de uniones realizadas con adhesivos HMPSAs son policloruro de vinilo (PVC) flexible, polietileno (PE), politereftalato de etileno (PET), Aluminio y politetrafluoroetileno (PTFE) [27]. En cuanto al ángulo, se distinguen diferentes tipos de ensayos de pelado, siendo los más importantes los ensayos de pelado en T, pelado a 180° y pelado a 90° (Figura I.32). La fuerza de pelado se expresa en unidades de fuerza/ancho.

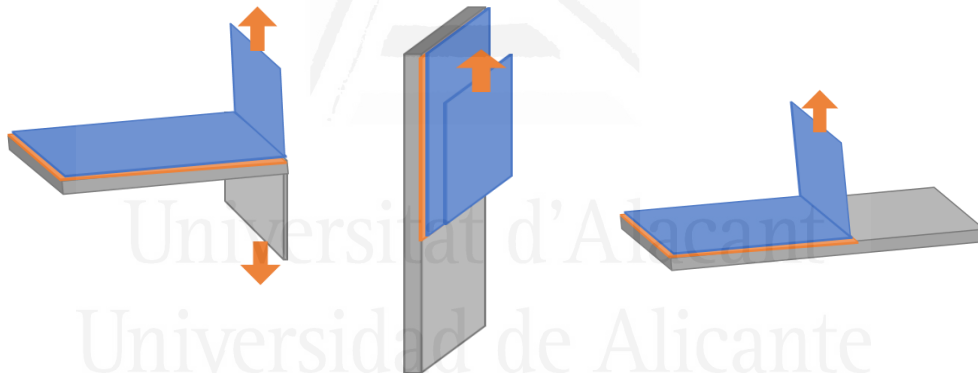


Figura I.32. Ensayo de pelado en T (izquierda), ensayo de pelado a 180° (centro) y ensayo de pelado a 90° (derecha).

Adhesión a cizalla. La adhesión a cizalla de un adhesivo HMPSAs es una medida de su fuerza de cohesión. Un adhesivo de baja fuerza de cizalla (conocido comúnmente como adhesivo blando) tiene más tendencia a fluir, proporciona una buena adherencia inicial, pero genera un fallo de cohesión del adhesivo. Un adhesivo de alta fuerza de cizalla (adhesivo rígido) posee buena cohesión, pero menos fluidez, lo que se traduce en una menor pegajosidad, facilitando un fallo de adhesión en lugar de cohesión del adhesivo [35].

Este ensayo de adhesión se utiliza para caracterizar el comportamiento de fluencia de un adhesivo, es decir su comportamiento cuando se somete a una carga estática durante

un tiempo largo. Existen varios tipos de ensayos de cizalla, siendo los más comunes los de cizalla simple y cizalla doble. El ensayo de cizalla simple (Figura I.33, izquierda) se suele emplear cuando el sustrato utilizado es rígido, como por ejemplo acero o aluminio. En cambio, el ensayo de cizalla doble (Figura I.33, derecha) se emplea cuando el sustrato es flexible, de modo que se consigue mantener la linealidad de la unión respecto a la dirección del ensayo.



Figura I.33a. Esquema de los ensayos de cizalla simple (izquierda) y de cizalla doble (derecha).

Estos ensayos son ampliamente utilizados para uniones realizadas con cualquier tipo de adhesivo, pero existe un ensayo de cizalla específico para los adhesivos sensibles a la presión, el cual se muestra en la Figura I.33b. En este ensayo se cuantifica la fuerza necesaria para romper la unión al aplicar una fuerza constante, midiéndose el tiempo que tarda en caer la cinta adhesiva. Es un ensayo que mide el “creep” del adhesivo.

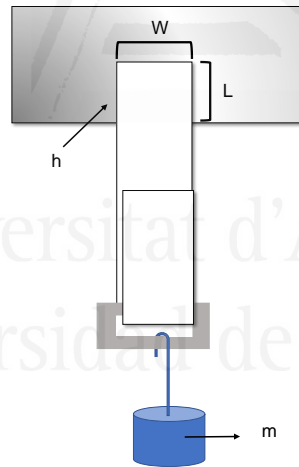


Figura I.33b. Ensayo de cizalla específico para adhesivos sensibles a la presión.

Feldstein propuso una ecuación que relaciona el tiempo que tarda el adhesivo en experimentar un fallo de cizalla, en la que se consideran los diferentes parámetros del ensayo - Ecuación I.2:

$$t = L^2 w \eta / (2 m g h) \quad (\text{Ecuación I.2})$$

donde L es la longitud de la muestra, W el ancho de la muestra, η es la viscosidad del adhesivo a la temperatura de estudio, m es la masa unida a la tira de pelado, g es la gravedad, y h es el espesor del adhesivo. La ecuación propuesta por Feldstein establece

que el tiempo requerido para producirse un fallo por cizalla de un adhesivo sensible a la presión disminuye cuando η es menor. De forma similar, duplicar el espesor del adhesivo (h), reduce a la mitad el tiempo para que se genere un fallo por cizalla [36].

Finalmente, un buen adhesivo HMPSA debe poseer un adecuado balance entre tack, adhesión a pelado y adhesión a cizalla (cohesión del adhesivo). Se ha establecido [37] que las propiedades de resistencia al pelado, resistencia a la cizalla y tack de los adhesivos dependen fuertemente de su comportamiento viscoelástico, ya que el polímero dota al adhesivo de un carácter elástico, mientras que la resina, lo dota de un carácter viscoso. En la Tabla I.6 se correlacionan diferentes parámetros viscoelásticos obtenidos en ensayos de barrido de frecuencia en medidas reológicas, con algunas propiedades adhesivas.

Tabla I.6 Relación entre propiedades adhesivas y viscoelásticas de adhesivos HMPSAs.

Propiedad adhesiva	Propiedad reológica
Tack	Alto $\tan \delta$ Bajo módulo elástico, G' $G'' > G'$ a frecuencia de 1 Hz
Cizalla	Alto módulo elástico, G' , a baja frecuencia (0.1 Hz) Alta viscosidad a baja velocidad de cizalla
Pelado	Alto módulo viscoso, G'' , a alta frecuencia (100 Hz)
Adhesión (fuerza entre adhesivo y sustrato)	Alto módulo viscoso, G'' Alto $\tan \delta$
Cohesión (fuerza interna del adhesivo)	Alto módulo elástico, G' Bajo $\tan \delta$

En la Tabla I.6 se muestra que la fuerza de cizalla está relacionada con el valor de módulo elástico obtenido a bajas frecuencias, y cuanto mayor es el módulo elástico, mayor carácter elástico tiene el adhesivo, dotándolo de una mayor cohesión y por tanto de mayor fuerza de cizalla. En contraposición, la fuerza de pelado está relacionada con el módulo viscoso a altas frecuencias, donde la unión es más resistente al despegue cuando el valor de módulo viscoso es alto. Finalmente, el tack se favorece cuando el módulo viscoso es dominante.

Uno de los trabajos más interesantes que relacionan las propiedades viscoelásticas con las adhesivas de adhesivos sensibles a la presión, es el llevado a cabo por Chu y colaboradores [38]. En dicho trabajo se establece que el rendimiento de un adhesivo

sensible a la presión (PSA) puede estar relacionado con la temperatura de transición vítrea (T_g), con el módulo elástico de la meseta cauchosa, así como con la frecuencia empleada en los ensayos reológicos dinámicos. Basándose en este principio, se propuso la denominada ventana viscoelástica (“*viscoelastic window*”, VW) que determina las propiedades viscoelásticas que caracterizan a diferentes adhesivos PSA. Estudios posteriores realizados por Chang y colaboradores [39] establecieron ventanas viscoelásticas (VWs) para diferentes tipos de adhesivos PSA basándose en los valores de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') medidos a distintas frecuencias, tanto de unión (10^{-2} rad/s=0.0015 Hz) como de desunión (10^2 rad/s =15 Hz). Así, dependiendo del valor de los módulos elástico y viscoso del adhesivo, clasificaron el tipo de PSA, tal y como se muestra en la Figura I.34. En este trabajo se ha aplicado la ventana viscoelástica de Chang para clasificar los diferentes tipos de adhesivos HMPSAs.

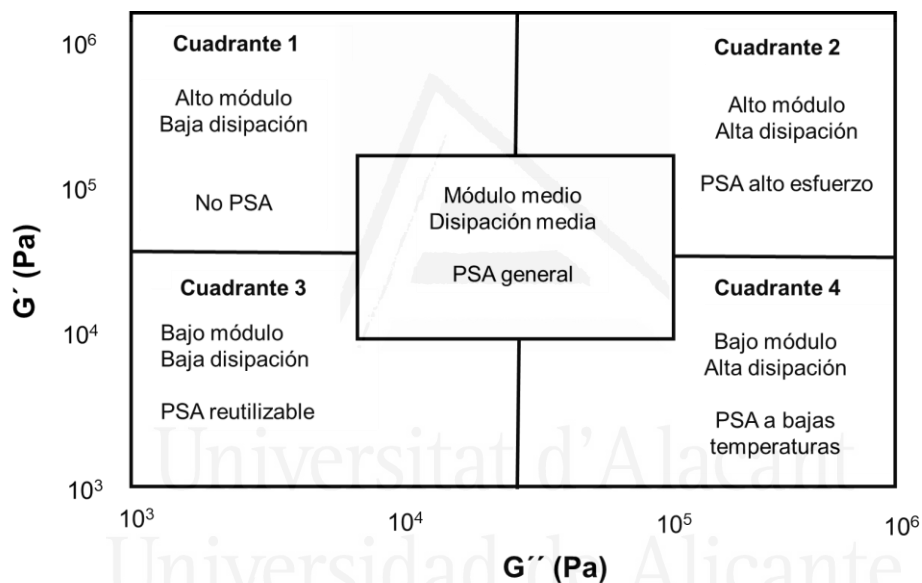


Figura I.34. Ventana viscoelástica de Chang para adhesivos sensibles a la presión.

Por otra parte, Dahlquist relacionó los valores del módulo elástico con los de tack en distintos adhesivos PSA, concluyendo que para que existiese tack, el módulo elástico del adhesivo a 25 °C y 1 Hz debía ser menor a $3 \cdot 10^5$ Pa [40] ya que es el valor límite del módulo que permite que el adhesivo sea suficientemente compatible para mojar el sustrato y formar enlaces físicos, y que a la vez tenga cohesión suficiente. En la Figura I.35 se muestra que para valores del módulo elástico superiores a $3 \cdot 10^5$ Pa, el adhesivo HMPSA presenta un alto carácter elástico y, por tanto, una limitada movilidad de cadenas poliméricas, mientras que para módulos elásticos muy inferiores a $3 \cdot 10^5$ Pa, el adhesivo posee un carácter excesivamente viscoso y posee pobre cohesión. Otros investigadores como Kraus en 1979 [41], Foley y Chu en 1986 [42], Dale en 1989 [43]

y Han en 1989 [44] han confirmado que se cumple la hipótesis planteada por Dahlquist, considerándose el valor límite del módulo elástico como criterio de Dahlquist $G' < 3 \cdot 10^5$ Pa.

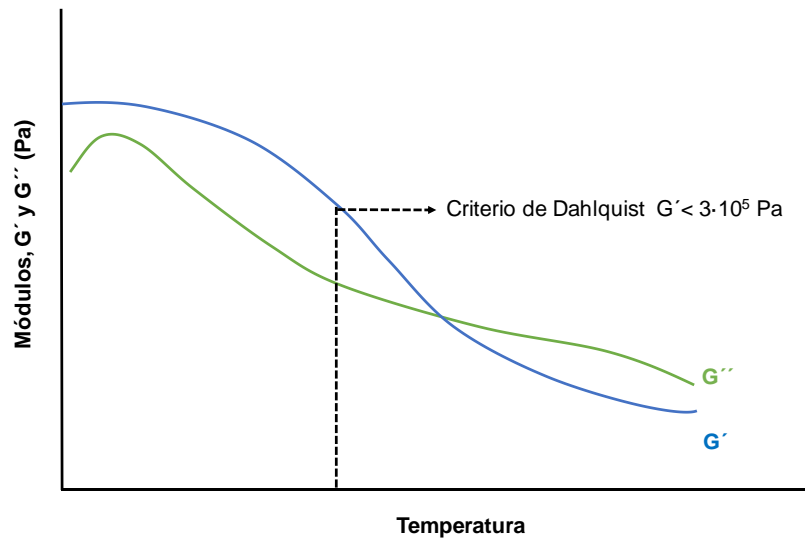


Figura I.35. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para un adhesivo HMPSA.

I.5. MECANISMOS DE ADHESIÓN.

La naturaleza de los procesos de adhesión implicados en la unión de materiales se ha explicado en base a los mecanismos o modelos de adhesión. Los mecanismos de adhesión tratan de explicar las causas por las que se produce la adhesión entre dos sustratos o entre un sustrato y un adhesivo. Aunque no existe un modelo de adhesión universal que explique la adhesión en todas las uniones adhesivas, en general cada unión adhesiva puede ser explicada considerando varios modelos de adhesión conjuntamente. A continuación, se presentan los cinco mecanismos de adhesión más relevantes [46].

Mecanismo de la adsorción física. Cada sustrato y adhesivo posee polaridad que deriva de su densidad electrónica y de la existencia de grupo funcionales. La polaridad entre moléculas se traduce en diferentes interacciones electrónicas, incluyendo las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas dipolo-dipolo, los enlaces de hidrógeno y las interacciones ácido-base. En general, los sustratos y adhesivos polares generan mayores fuerzas de adhesión que los apolares. Por ejemplo, el metal y papel (celulosa) son materiales polares y son fáciles de unir con adhesivos; en cambio, el polietileno (PE) o el polipropileno (PP) no son polares y por tanto resultan difíciles de unir con adhesivos.

Mecanismo de reacción química. Cuando dos materiales poseen grupos funcionales reactivos, la adhesión se puede producir por reacción química. Este mecanismo de

adhesión se debe potenciar cuando se busca alta durabilidad en las uniones adhesivas. Los enlaces implicados en este tipo de mecanismo de adhesión son de tipo covalente o iónico.

Mecanismo de interdifusión. Cuando las superficies de dos materiales tienen polaridades similares, se produce la migración de cadenas poliméricas que son mutuamente solubles, generando un incremento de cohesión en la interfase.

Mecanismo de la atracción electrostática. La adhesión entre el adhesivo y el sustrato se genera por la existencia de cargas de signo opuesto que se atraen entre sí.

Mecanismo de la adhesión mecánica. Este mecanismo de adhesión se debe al anclaje del adhesivo en las rugosidades superficiales del sustrato, siendo el más relevante en adhesivos HMPSA. Por tanto, según este mecanismo de adhesión, la adhesión se mejora por incremento de la mojabilidad y por el aumento de la superficie de contacto. Cada material posee diferentes características viscoelásticas. Manteniendo al margen la adsorción física o la diferencia de polaridad entre el adhesivo sensible a la presión (PSA) y los sustratos, a temperatura ambiente, los PSAs deben mojar la superficie de los sustratos bajo una ligera presión para poder extenderse. Cuando un PSA tiene mayor valor de módulo viscoso (G'') que de módulo elástico (G'), es decir un alto valor de $\tan \delta$, el adhesivo genera mayor área de contacto con una superficie rugosa y aumenta el número de puntos de contacto con el sustrato, dando lugar a una mayor fuerza de adhesión [47]. Por el contrario, si un adhesivo no tiene la capacidad de mojar la superficie de los sustratos por poseer un bajo valor de $\tan \delta$, se forman menos puntos de contacto y la adhesión será menor.

I.6. ESTADO DEL ARTE DE ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESION DE COPOLIMEROS DE ETILENO Y ANTECEDENTES DEL TRABAJO.

Existen muy pocos antecedentes del empleo de copolímeros de etileno para obtener adhesivos HMPSAs. La mayoría de los estudios relacionados con las propiedades de adhesivos de copolímeros de etileno se han realizado en adhesivos hot melts.

La mayoría de los adhesivos hot melts se basan en polímeros termoplásticos de copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), poliamida o poliéster [48]. Entre estos polímeros, los copolímeros EVA son las materias primas más utilizadas en adhesivos hot melts, ya que su amplio rango de valores de índice de fluidez y contenido de acetato de vinilo, permite una buena adhesión a una amplia variedad de sustratos.

En 1969, Raffield y colaboradores [49] mostraron la influencia de los dominios de acetato de vinilo distribuidos aleatoriamente en la estructura del EVA en las propiedades de los adhesivos hot melts. También estudiaron la compatibilidad del copolímero EVA con las resinas y las ceras. En 1991, Marin y colaboradores [50] evaluaron diferentes parámetros reológicos de distintas mezclas de EVA y resina terpenofenólica, empleando una amplia gama de frecuencias y temperaturas. Las variaciones de los parámetros viscoelásticos en función del contenido de resina determinaron que las propiedades viscoelásticas variaban con la naturaleza y cantidad de resina, mientras que las propiedades elásticas dependían de la cantidad de polímero.

En 1997, Shih y colaboradores [51] estudiaron mezclas de copolímero EVA con diferentes resinas de colofonia y de hidrocarburo (C5/C9), determinando sus propiedades viscoelásticas y su adhesión. Establecieron que la resina de colofonia era más compatible con el copolímero EVA que la resina C5/C9, y que la incompatibilidad EVA/C5-C9 generaba dos fases en las que la resina C5/C9 actuaba como una carga, produciendo un incremento del módulo elástico. En 1998, Turreda y colaboradores [52] evaluaron la compatibilidad entre copolímero EVA y resinas fenólicas, investigando la relación de las propiedades viscoelásticas con las propiedades adhesivas. En 1999, Gibert y colaboradores [53] determinaron las propiedades reológicas de adhesivos PSA de copolímero en bloque SIS y copolímero EVA. Aplicaron el modelo de superposición tiempo-temperatura, mostrando que existía una relación entre las propiedades reológicas y la adhesión a pelado. En 2000, Takemoto y colaboradores [54] evaluaron las mezclas de copolímeros EVA con diversas resinas tackificantes estudiando su miscibilidad, mostrando que la misma no tenía un efecto directo sobre la resistencia a tracción del adhesivo. En 2001, Barrueso-Martínez y colaboradores [29] mezclaron tres copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo (28-40 % en peso) con resinas de politerpeno y de éster de colofonia en una relación 1:1 en peso. En este trabajo se determinaron las propiedades reológicas y térmicas de las mezclas, y se concluyó que las medidas reológicas eran una forma precisa de medir la temperatura de reblandecimiento de los adhesivos. También se realizaron estudios de compatibilidad EVA/resina, observándose que la adición del éster de colofonia a EVA daba lugar a una mezcla compatible, mientras que la adición de resina politerpénica producía una mezcla menos compatible. En cuanto a las propiedades adhesivas, se observó que un aumento del contenido de acetato de vinilo en el copolímero EVA aumentaba la flexibilidad de los adhesivos, y producía un incremento de la fuerza de pelado.

En 2002, Takemoto y colaboradores [55] realizaron una mezcla de distintos copolímeros EVA con distintas resinas obtenidas a partir de extractos de madera. En este trabajo se estudió la miscibilidad y las propiedades como adhesivos hot melts, a la vez que se evaluó su capacidad adhesiva, estableciendo que no existía una relación entre la miscibilidad y los valores de adhesión. En 2003, Park y colaboradores [56] formularon adhesivos en base a copolímeros EVA con diferentes resinas de hidrocarburo aromáticas para su uso como adhesivos termofusibles. Este estudio mostró que la temperatura de transición vítrea, las propiedades viscoelásticas, la viscosidad en estado fundido, la cristalinidad y las propiedades de adhesión de las mezclas binarias copolímero EVA/resina de hidrocarburo aromático dependían de la temperatura de reblandecimiento de la resina de hidrocarburo aromático, de la proporción de los dos componentes, así como del contenido de acetato de vinilo de los copolímeros EVA. En cuanto a las propiedades adhesivas a cizalla, encontraron un aumento de la fuerza de cizalla al incrementar la temperatura de reblandecimiento de la resina de hidrocarburo aromática. En 2003, Barrueso-Martínez y colaboradores [57] estudiaron formulaciones en base a un copolímero EVA con 28 % en peso de acetato de vinilo (VA) con resinas de éster de colofonia hidrogenado y de politerpeno, observando una mejora de la adhesión a pelado. Por otro lado, mostraron que el valor máximo de adhesión a pelado en T (6.5 kN/m) se producía en uniones realizadas con la mezcla 1:1 en peso de EVA y resina politerpénica.

En 2005, Park y colaboradores [58] prepararon mezclas de copolímeros EVA con distintos índices de fluidez y una resina de hidrocarburo aromático en estado fundido, investigando las propiedades térmicas y de adhesión. Observaron que la fuerza de cizalla disminuía al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA. Posteriormente, Park y colaboradores [59] adicionaron dos tipos de ceras a la mezcla binaria EVA/resina de hidrocarburo, evaluando la miscibilidad, las propiedades viscoelásticas y la adhesión a cizalla. Encontraron que un incremento de la cantidad de cera producía una reducción de la adhesión a cizalla. En 2007, Zhou y colaboradores [60] analizaron la miscibilidad de un copolímero EVA y una resina de hidrocarburo C5 mediante microscopía FTIR siguiendo la distribución espacial del grupo carbonilo (C=O) del EVA. Encontraron que una mezcla 1:1 de EVA y resina C5, mostraba buena miscibilidad, y que la miscibilidad con el copolímero EVA con 18 % en peso de acetato de vinilo era mayor que con EVA con 28 % de acetato de vinilo.

Posteriormente, en 2010, Lee y colaboradores [61] realizaron mezclas de distintos copolímeros EVA con diferentes tipos de resinas tackificantes, estudiando su comportamiento reológico y evaluando su adhesión a pelado en T. Concluyeron que las

mezclas EVA/resina que presentaban un mayor módulo elástico, daban lugar a mayor adhesión a pelado en T, y que dichos valores de adhesión a pelado en T eran tanto mayores cuanto mayor era la polaridad de la resina.

En lo que respecta a los adhesivos basados en copolímeros EBA, Brady y colaboradores [62] propusieron el uso conjunto de dos copolímeros de etileno (EBA y EMA) para preparar adhesivos hot melts para packaging, proponiendo formulaciones con 25-45% en peso de la mezcla de copolímeros, 35-55% de resina terpénica y 10-20% de ceras sintéticas (polietileno y Fischer-Tropsch). Un estudio similar se realizó en la patente de Albrecht y colaboradores [63] en la que usaron una mezcla de los mismos copolímeros de etileno (EBA/EMA) con resinas hidrocarbonadas y terpénicas, empleando ceras microcristalinas, Fischer-Tropsch, parafínicas y de polietileno. En otra patente, Liedermoooy y colaboradores [64] utilizaron la combinación de copolímero EBA con resina terpénica-fenólica y cera de Fischer-Tropsch con punto de fusión menor de 100 °C, confirmando su buen rendimiento a bajas temperaturas. En otra patente, Wild y colaboradores [65] modificaron un copolímero EBA con ácido maleico durante su polimerización, observando mejores propiedades de adhesión a sustratos apolares. En un estudio de 2014 realizado en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante [66] se ha demostrado la influencia de adicionar diferentes resinas tackificantes a adhesivos en base EBA, mostrando que la naturaleza de las ceras determinaba las propiedades reológicas, térmicas, adhesivas y la compatibilidad.

En cuanto a los adhesivos sensibles a la presión, en bibliografía se describe principalmente su uso en cintas autoadhesivas y etiquetas [67]. Los adhesivos sensibles a la presión eran de uso generalizado desde finales del siglo XIX como cintas médicas, en las que se utilizaba caucho natural como base y goma de pino como resina. En la década de 1940 se introdujeron los adhesivos HMPSAs. Actualmente, la mayoría de los adhesivos HMPSA están basados en copolímeros de caucho termoplástico de estireno/isopreno/estireno (SIS) o de estireno/butadieno/estireno (SBS), los cuales presentan una limitada estabilidad térmica, oxidativa y a la radiación UV, aparte de una baja resistencia a aceites. En las formulaciones de adhesivos HMPSAs, se prefieren los polímeros con alto contenido de copolímero y alto índice de fluidez, ya que presentan una temperatura de transición vítrea más baja, así como una menor cristalinidad, lo que mejora el tack.

Haciendo un breve estudio sobre los antecedentes más relevantes de los adhesivos HMPSA basados en copolímeros en bloque termoplásticos, se ha encontrado que

típicamente contienen un copolímero en bloque del tipo ABA como polímero base con peso molecular medio en número entre 25.000 y 500.000 Da. Las mezclas de los copolímeros en bloque con cantidades apropiadas de una resina tackificante de politerpeno o de hidrocarburo, proporcionan composiciones que combinan buenas propiedades adhesivas y cohesivas. La patente US 4104327-A [68] describe composiciones de adhesivos sensibles a la presión a base a copolímeros de bloque de estireno-butadieno o de estireno-butadieno-estireno, mezcladas con un copolímero de bloque de estireno-isopreno o estireno-isopreno-estireno que contienen una resina de hidrocarburo. Las patentes US 4411954 [69] y US 4699941 [70] describen adhesivos HMPSA basados en mezclas de un copolímero en bloque A-B-A de estireno-isopreno-estireno mezclado con resinas C5 y C6, y un antioxidante.

El primer documento que se ha encontrado sobre composiciones basadas en copolímeros EVA para uso como adhesivos termofusibles sensibles a la presión es una patente que data de 1967 [71]. Esta patente propone la obtención de un adhesivo por mezcla de polipropileno atáctico, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, y una resina terpénica, mostrando excelentes propiedades de unión a papel kraft corrugado para producir cartulinas de cartón ondulado. Posteriormente en 1969, se publicó una patente [72] donde se describen cintas de PSA preparadas por recubrimiento en caliente de polietileno de alta densidad con un adhesivo basado en un copolímero EVA y ésteres de colofonia hidrogenada. En otra patente de 1971 [73], se describe un HMPSA de un copolímero de EVA, un copolímero de bloque de caucho de estireno con butadieno o isopreno, y un tercer componente que puede ser una colofonia modificada o no modificada, una resina de cumarona-indeno, una resina de politerpeno, una resina de hidrocarburo o un poliestireno. Un año más tarde, Shenfeld y colaboradores publicaron una patente [74] donde describieron una composición de HMPSA que incluía un copolímero al azar de estireno e isobutileno y un copolímero EVA, un copolímero de etileno-acrilato de alquilo, o un éter polivinilalquílico. En 1982 [75] se patentaron mezclas homogéneas de al menos dos copolímeros de etileno no reticulados con diferentes contenidos de co-monómeros polares junto con un agente tackificante, un plastificante, una carga y un antioxidante para producir composiciones adhesivas HMPSAs.

En la patente de Tonnissen de 2009 [76] se sugiere la formulación de adhesivos HMPSAs con mezclas de copolímero en bloque de estireno-butadieno y 1-30% en peso de copolímero EVA, empleando una resina tackificante y plastificantes para reducir la T_g . Se mostró que, al aumentar la cantidad de EVA, la adhesión en frío empeoraba considerablemente. Una patente publicada en 2015 [77] propone la formulación de

adhesivos HMPSAs destinados al sector del embalaje constituidos por 45-65 % en peso de copolímero EVA y 1-10 % en peso de copolímero SBS, con resinas de hidrocarburo y plastificantes.

En cuanto a la bibliografía relativa al uso de copolímeros EBA en adhesivos HMPSAs, es mucho más escasa. En la patente de Prejean y colaboradores [78] se proponen adhesivos sensibles a la presión de copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo, y opcionalmente ácido acrílico o ácido metacrílico. Posteriormente, en la patente de Richardson y colaboradores [79] se propone el uso de EBA, EVA y EMA así como mezclas de estos copolímeros con polietileno de baja densidad y cargas inorgánicas, para preparar cintas adhesivas sensibles a la presión. En una patente de 2004 [80] se mezclan copolímeros de etileno/acrilato de n-butilo con diferentes contenidos en acrilato de n-butilo (28, 30 y 35 % en peso) e índice de fluidez menores o mayores de 10 g/10min como base de adhesivos HMPSAs, encontrando que el tack se mejoraba cuando el copolímero EBA poseía un índice de fluidez mayor de 100 g/10min.

En base a los antecedentes bibliográficos que se han encontrado relativos al empleo de copolímeros EVA y EBA en adhesivos, se constata que la mayoría de los estudios encontrados se centran en adhesivos hot melts, existiendo una escasa bibliografía en adhesivos sensibles a la presión, la mayoría de la cual se basa en patentes. Este hecho, junto con la escasa bibliografía encontrada de adhesivos en base EBA, hace que sea interesante realizar un estudio científico sobre adhesivos HMPSAs basados en copolímeros EVA y EBA. Además, la mayoría de la bibliografía limita al uso de estos adhesivos a temperatura ambiental, mientras que en este trabajo se propone desarrollar adhesivos HMPSAs con buen tack a bajas temperaturas, lo que permite ampliar su rango de aplicaciones en diferentes aplicaciones médicas y alimentarias.

I.7. ESTADO DEL ARTE DE ADHESIVOS DE POLIHIDROXIALCANOATO.

En este trabajo se propone el uso de polihidroxialcanoato (PHA) como alternativa a las resinas tackificantes en la formulación de adhesivos HMPSAs basados en copolímero EVA. Aparte del interés en evaluar nuevos agentes tackificantes, el empleo de PHA en formulaciones de adhesivos HMPSAs contribuye al desarrollo de adhesivos con potencial biodegradación, un aspecto importante en la actualidad debido a la necesidad de desunir materiales unidos con adhesivos tras cumplir su periodo de vida. Además, existe un gran

interés en reducir las emisiones de CO₂ sustituyendo los polímeros derivados del petróleo por polímeros más ecológicos, sin sacrificar sus propiedades.

Durante la última década, los biopolímeros obtenidos a partir de fuentes renovables han recibido especial atención en la literatura científica [81], siendo los polihidroxicanoatos (PHA) sintetizados por la fermentación bacteriana de diferentes recursos renovables [82], uno de los biopolímeros más prometedores. Los PHAs son bio-poliésteres derivados de ácidos grasos con diferentes longitudes de cadena lateral entre 3 y 14 carbonos [83]. Dependiendo de la longitud de las cadenas laterales de los ácidos grasos, los PHAs pueden clasificarse como de longitud de cadena corta (scl-PHA) - 3 a 5 átomos de carbono -, de longitud de cadena media (mcl-PHA) - 6 a 14 átomos de carbono -, y de longitud de cadena larga (lcl-PHA) - más de 14 átomos de carbono - [84]. La estructura general de un PHA se muestra en la Figura I.36.

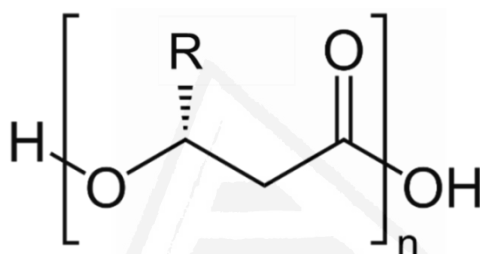


Figura I.36. Estructura general de un polihidroxicanoato (PHA).

Todos los PHAs son termoplásticos e insolubles en agua, tienen buena resistencia a la radiación UV, y son biocompatibles y biodegradables [81]. Las propiedades de los PHAs pueden variarse modificando su estructura molecular y composición durante la síntesis. Entre todos los PHAs, el más común y más simple es el poli (3-hidroxi butirato) (PHB) que es producido por varios microorganismos en la naturaleza [85]. El polímero PHB se utiliza actualmente en la liberación de fármacos, en envases y también en aplicaciones médicas. El PHB presenta una elevada cristalinidad, a la vez que una elevada fragilidad y rigidez [86,87], por lo que presenta una estrecha ventana de temperatura de trabajo [88,89]. Para resolver las limitaciones de procesabilidad del PHB, se ha propuesto la copolimerización por fermentación con otros PHAs de mayor longitud de la cadena lateral [90,91], pero este proceso posee aplicación limitada. Como alternativa, para mejorar la procesabilidad y las propiedades mecánicas, así como mantener la biodegradabilidad del PHB, se ha propuesto la realización de mezclas de PHB con varios polímeros termoplásticos incluyendo poli (óxido de etileno), poli (epiclorhidrina), poli (acetato de vinilo), poli (fluoruro de vinilideno) y copolímero EVA, entre otros [94-96].

Gassner y colaboradores [97] encontraron que las mezclas sólidas parcialmente cristalinas de PHB y copolímero EVA presentaban dos transiciones vítreas y dos regiones de fusión, debido a la existencia de dos fases separadas, el módulo dinámico y la resistencia al fallo se afectaban fuertemente por la composición de la mezcla. En mezclas con menos de 70% en peso de PHB, el comportamiento estaba dominado por la fase más blanda de EVA, generándose una matriz continua de EVA en la que dominios de PHB estaban embebidos. Similarmente, Yoon y colaboradores [98] estudiaron la miscibilidad de mezclas de PHB y copolímero EVA que contenían 70-85% en peso de acetato de vinilo, concluyendo que la mezcla de PHB y EVA que contenía 70% en peso de acetato de vinilo era inmisible porque la temperatura de transición vítrea y la velocidad de crecimiento de las esferulitas en condiciones de cristalización isotérmica, eran independientes de la composición de mezcla. Por otro lado, El-Taweel y colaboradores [99] prepararon mezclas de PHB y copolímeros EVA con contenidos de acetato de vinilo entre 40 y 91% en peso, y encontraron que la mezcla PHB/EVA91 era la única completamente miscible mientras que todas las demás eran inmiscibles.

El polímero PHB no presenta propiedades de adhesión y la adhesión del copolímero de EVA es pobre. Recientemente, se ha mostrado que en uniones de sustratos de titanio con EVA con 28 % de vinil acetato, el valor de adhesión a cizalla es solamente de 0.46 MPa [100]. Debido a la ausencia de estudios sobre las propiedades de adhesión de mezclas de EVA+PHB, en este trabajo se prepararon diferentes mezclas de PHB y copolímero EVA con un contenido de acetato de vinilo del 40% en peso, y se caracterizó tanto su estructura como sus propiedades de adhesión a diferentes temperaturas.

I.8. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El copolímero de etileno y acrilato de n-butilo (EBA) se ha fabricado a escala industrial recientemente para su uso en adhesivos. En un estudio previo realizado en 2015 [15], se prepararon y caracterizaron diferentes adhesivos hot melts de EBA, pero hasta donde conocemos, su uso como adhesivos sensibles a la presión prácticamente no se ha considerado en la literatura. Por ello, en este trabajo se propone preparar nuevos adhesivos HMPSAs basados en copolímeros EBA y diferentes resinas tackificantes, caracterizando sus propiedades y correlacionándolas con sus propiedades adhesivas. Así, el objetivo general de este trabajo consiste en preparar y caracterizar mezclas de copolímeros de etileno (principalmente EBA) con diferentes resinas tackificantes para obtener un buen balance entre las propiedades adhesivas de pelado, cizalla y tack. En cuanto a la adhesión a pelado se estudia la capacidad de adhesión de los adhesivos

HMPAS a sustratos de diferente polaridad y energía superficial (polietileno tereftalato - PET -, polipropileno – PP). Por otro lado, en cuanto al tack, se requiere optimizar la formulación de los adhesivos HMPAS para que presenten pegajosidad a temperaturas inferiores a la ambiental (“*cold tack*”), abriendo así un nuevo abanico de aplicaciones deficientemente cubierto en la actualidad (por ejemplo, en el etiquetado de envasados de alimentos congelados). En la actualidad, existen adhesivos HMPAS basados en copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS) que presentan “*cold tack*”, los cuales están limitados por la migración de aceites y relativamente pobre resistencia a la radiación UV. En este trabajo se propone desarrollar adhesivos HMPAS basados en copolímeros EBA con “*cold tack*” y que no contengan ni plastificantes ni aceites.

Por otra parte, un aspecto de importancia actual es la degradación de adhesivos en uniones que dejan de ser útiles. Una alternativa que se evalúa en este trabajo de tesis doctoral es el empleo de polihidroxialcanoatos, concretamente PHB, como componentes de adhesivos HMPAS basados en copolímeros EVA. Hasta donde se conoce, estas formulaciones de adhesivos HMPAS son completamente novedosas en la literatura científica y podrían impartir propiedades de biodegradación.

En el desarrollo de la tesis doctoral, se propone un estudio de las características de diferentes mezclas copolímero de etileno-resina tackificante para establecer una correlación entre estructura y propiedades, principalmente las propiedades térmicas, viscoelásticas, adhesivas y de compatibilidad. Para ello, el trabajo de tesis doctoral se ha estructurado en las siguientes fases :

- Caracterizar los copolímeros de etileno EBA y EVA.
- Determinar el efecto de la cantidad de resina tackificante en las propiedades de mezclas copolímero EBA-resina tackificante.
- Variar la naturaleza de la resina tackificante y su punto de reblandecimiento estudiando su influencia en las propiedades de mezclas copolímero EBA-resina tackificante.
- Variar el contenido de acrilato de n-butilo en el copolímero EBA determinando su incidencia en las propiedades de mezclas copolímero EBA-resina tackificante.
- Variar el tipo de copolímero (EBA y EVA) y comparar las propiedades de mezclas copolímero-resina tackificante.
- Preparar mezclas de copolímero EVA con el polihidroxialcanoato PHB como alternativa a las resinas tackificantes, para obtener adhesivos HMPAS con potencial biodegradabilidad. Se han preparado y caracterizado diferentes mezclas EVA-PHB, incluyendo sus propiedades adhesivas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO II

MATERIALES Y TÉCNICAS
EXPERIMENTALES

II.1. MATERIALES

Polímeros. En este trabajo se han utilizado varios copolímeros de etileno para preparar los HMPASAs. Por un lado, se han empleado dos copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo (EBA) con contenidos de co-monómero del 27 y 33 % en peso. Por otro lado, se han caracterizado nueve copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con diferente contenido de co-monómero e índice de fluidez (IF). La estructura química de ambos copolímeros de etileno se esquematiza en la Figura II.1.

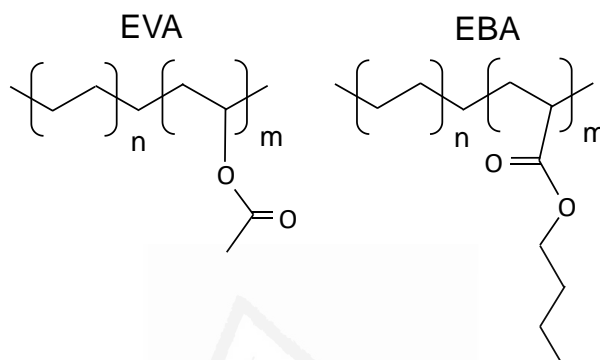


Figura II.1. Estructura química de los copolímeros de EVA y EBA.

Los copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo (EBA) utilizados en esta tesis doctoral fueron suministrados por Repsol (Móstoles, Madrid) y contienen diferente cantidad de co-monómero : EBA27, con 27 % de acrilato de n-butilo; y EBA33, con 33 % de acrilato de n-butilo, ambos con un IF de 150 g/10min. En la Tabla II.1 se recopilan algunos parámetros relevantes de los copolímeros EBA.

Tabla II.1. Características principales de los copolímeros EBA empleados en este trabajo.

Propiedad	Método	EBA27	EBA33
Índice de fluidez (g/10min)	ISO 1133	150	150
Contenido en acrilato de n-butilo (% en peso)		27	33
Densidad a 23 °C (kg/m ³)	ISO1183	925	924
Dureza Shore A	ISO 868	76	60
Tracción a rotura (MPa)	ISO 527-2	3	1.9
Alargamiento a rotura (%)	ISO 527-2	550	540
T _f (°C) ⁽¹⁾	DSC	78	69
T _g (°C) ⁽¹⁾	DSC	-49	-53
T _{reblandecimiento} (°C) ⁽¹⁾	ASTM D3104	133	121
Viscosidad Brookfield 180°C, 0.85 s ⁻¹ (Pa·s) (1)	ASTM D3236-88	82	81

⁽¹⁾ Datos obtenidos experimentalmente en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante.

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) que han sido caracterizados en este trabajo poseen diferente contenido de co-monómero (entre 18 y 40 % en peso de acetato de vinilo) y distinto índice de fluidez (entre 15 y 800 g/10min). Todos los copolímeros EVA han sido suministrados por Repsol (Móstoles, Madrid). Se han empleado dos copolímeros EVA con 18 % en peso de acetato de vinilo e IF de 150 y 500 g/10min. También se han empleado tres copolímeros EVA con 27 % en peso de acetato de vinilo e IF de 150, 400 y 800 g/10min. Por otro lado, se han caracterizado tres copolímeros EVA con 33 % en peso de acetato de vinilo e IF de 15, 45 y 400 g/10min. Finalmente se ha utilizado un copolímero EVA con 40% de acetato de vinilo e IF de 55 g/10min. Algunas propiedades de los copolímeros EVA se muestran en la Tabla II.2.

Otro polímero empleado en este trabajo ha sido el poli (3-hidroxibutirato) (PHB), el cual es un biopolímero sintetizado por cultivo bacteriano mediante fermentación de azúcares o lípidos, y además presenta propiedades de biodegradabilidad. Este biopolímero ha sido suministrado en forma de pellets por Metabolix Mirel (Woburn, MA, USA), su temperatura de fusión es de 165 °C, y no posee propiedades adhesivas.

Resinas tackificantes. Se han empleado resinas tackificantes de diferente naturaleza y diferente punto de reblandecimiento. Se han seleccionado resinas de origen natural, dos resinas de politerpeno derivadas del d-limoneno y una resina de éster de colofonia hidrogenada de glicerol. Además, se han empleado cinco resinas de hidrocarburos, una alifática (C5), dos cicloalifáticas (CC5) de diferente punto de reblandecimiento, y dos resinas alifáticas/aromáticas (C5/C9), una de ellas modificada con 3.5 % de C9 y otra modificada con 12.5 % de C9. En la Tabla II.3 se incluyen algunos de los parámetros más relevantes de las resinas tackificantes empleadas en este trabajo. Dos de las propiedades más relevantes de las resinas tackificantes son su temperatura de reblandecimiento y la temperatura de transición vítrea, ya que determinan la compatibilidad con los polímeros.

Antioxidante. En todas las formulaciones HMPSAs se ha añadido 0.5 % en peso del antioxidante Irganox 1010[®] (BASF, Basilea, Suiza) cuya estructura se muestra en la Figura II.2. El antioxidante Irganox 1010[®] se suele utilizar en plásticos, fibras sintéticas, elastómeros, adhesivos, ceras, aceites o grasas, debido a su baja volatilidad y buena compatibilidad con muchos polímeros. En la Tabla II.4 se muestran algunas de las características más relevantes del antioxidante Irganox 1010[®].

Tabla II.2. Características principales de los copolímeros EVA usados en este trabajo.

Propiedad	Método	EVA 18.150	EVA 18.500	EVA 27.150	EVA 27.400	EVA 27.800	EVA 33.15	EVA 33.45	EVA 33.400	EVA 40.55
Índice de fluidez (g/10min)	ISO 1133	150	500	150	400	800	15	45	400	55
Contenido de acetato de vinilo (% en peso)		18	18	27	27	27	33	33	33	40
Densidad a 23°C (Kg/m ³)	ISO1183	937	937	950	950	946	956	956	957	969
Dureza Shore A	ISO 868	83	83	54	71	69	75	73	55	51
Tensión a rotura (MPa)	ISO 527- 2	8	5	5	3	3	14	5	2	7
Alargamiento a rotura (%)	ISO 527- 2	648	600	700	600	680	800	850	900	936
T _f (°C) ⁽¹⁾	DSC	84	85	69	68	71	67	63	62	
T _g (°C) ⁽¹⁾	DSC	-34	-34	-32	-34	-34	-32	-33	-36	
T _{reblandecimiento} (°C) ⁽¹⁾	ASTM D3104	112	97	111	90	86	175	151	90	138
Viscosidad Brookfield 180°, 0.85 s ⁻¹ (¹)	ASTM D3236-88	81	22	77	24	9	1438	373	24	292

⁽¹⁾ Datos obtenidos experimentalmente en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante.

Tabla II.3. Propiedades más relevantes de las resinas tackificantes empleadas en las formulaciones de HMPSAs.

RESINAS ESTUDIADAS									
Propiedad	Método	ECH-103	PT-135	PT-108	C5-128	CC5-121	CC5-105	C5/C9-116	C5/C9-110
Proveedor		Eastman	Pinova	Pinova	ExxonMobil	ExxonMobil	ExxonMobil	ExxonMobil	ExxonMobil
Naturaleza		Ester de colofonia y glicerol hidrogenado	Politerpénica	Politerpénica	Hidrocarburo alifática	Hidrocarburo cicloalifática	Hidrocarburo o cicloalifática	Hidrocarburo alifática/aromática	Hidrocarburo alifática/aromática
T_{reblandecimiento}⁽¹⁾ (°C)	ASTM 3104	103	135	108	128	121	105	116	110
T_g (°C)⁽¹⁾	DSC	43	66	42	48	52	35	51, -27	40, -27
Índice de acidez (mg KOH/g)		8	-	<5	-	-	-	-	-
Color Gardner		2	4	<4	3	0	0	<2	<2
Aromaticidad (%)		0	0	0	0	0	0	3.5	12.5

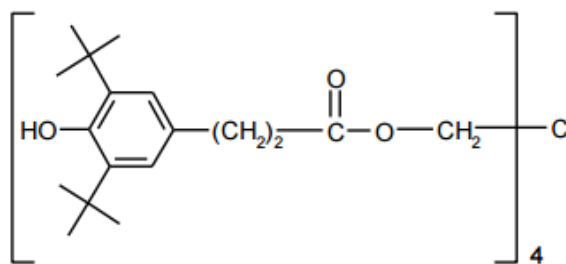


Figura II.2. Estructura química del antioxidante Irganox 1010®.

Tabla II.4. Principales características del antioxidante Irganox 1010®.

Propiedad	Valor	
Peso molecular (Da)	1178	
Rango de fusión (°C)	110-125	
Punto de ignición (°C)	297	
Densidad (20°C) (g/cm ³)	1.15	
Solubilidad en disolventes (20°C) (g/100g disolución)	Acetona	47
	Cloroformo	71
	Etanol	1.5
	Acetato de etilo	47
	n-hexano	0.3
	Metanol	0.9
	Tolueno	60
	Agua	<0.01

II.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS HMPSAS

Para la preparación de los HMPSAs se recubre un cristalizador de vidrio Pyrex de 11.5 cm de diámetro con un recipiente descartable de aluminio amoldándolo al cristalizador. Éste se coloca sobre una placa calefactora precalentada a 80 °C y se añade la resina y el antioxidante. Cuando estos dos componentes están totalmente fundidos, se adiciona el polímero, elevando la temperatura hasta 160 °C. Durante la realización de las mezclas, se cubre el cristalizador con una tapa de reactor de vidrio Pyrex de 4 bocas, introduciendo por una de ellas una corriente de nitrógeno (para evitar la oxidación), por otra un termómetro (para controlar la temperatura de la mezcla), y por otra una varilla de agitación (9 cm de diámetro y 3 cm de alto). Para mezclar todos los componentes de forma correcta y homogénea se hace uso de un agitador Heidolph RZR-2000 (Heidolph Instruments, Schwabach, Alemania) y la agitación se mantiene a 80 rpm a una temperatura de 160 °C durante 1 hora. Finalmente, transcurrido ese tiempo se vierte la mezcla HMPSA sobre un film de teflón, dejándola solidificar a temperatura ambiente.

En la Figura II.3 se muestra el montaje experimental empleado en este trabajo para la preparación de las diferentes formulaciones HMPSAs.

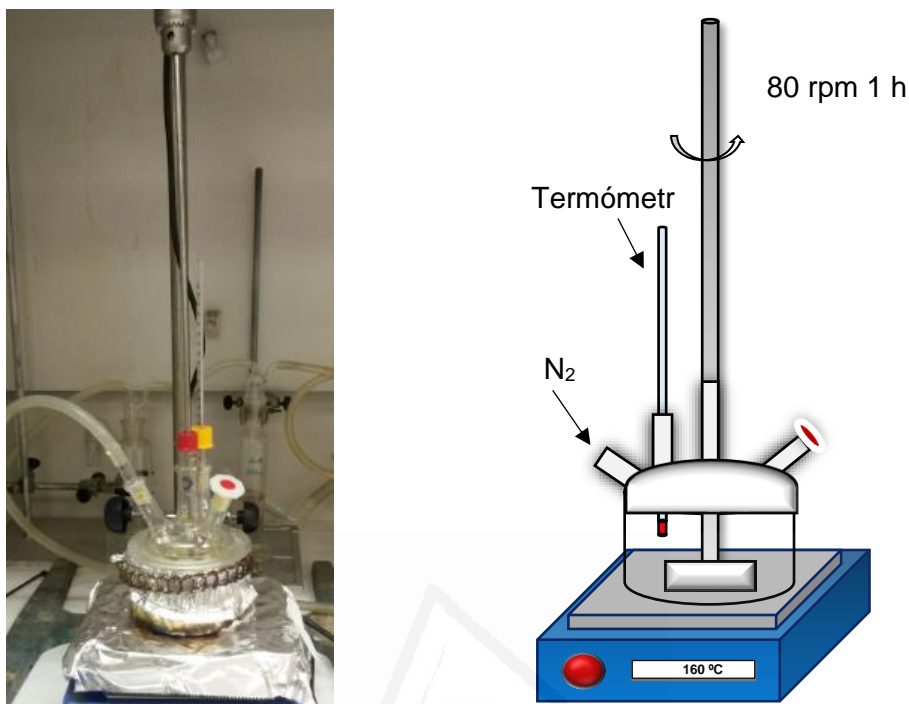


Figura II.3. Procedimiento experimental para la preparación de las mezclas HMPSAs.

II.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.3.1. Viscosidad Brookfield

La medida de viscosidad a una temperatura determinada de las mezclas HMPSAs y de las distintas materias primas utilizadas en este trabajo es importante para determinar la aplicabilidad del adhesivo sobre un sustrato, de manera que se pueda obtener un film de propiedades adecuadas. Las medidas de viscosidad se han realizado en un viscosímetro Brookfield DV-I con dispositivo Thermosel (Brookfield Engineering Laboratories Inc., Stoughton, MA, USA) (Figura II.4), el cuál permite mantener constante la temperatura durante la realización de las medidas. En este estudio, la viscosidad Brookfield se mide a 180°C, por ser una temperatura habitual de aplicación de un adhesivo termofusible. Las medidas se realizan siguiendo la norma ASTM D3236, usando el husillo SC4-27, y la velocidad de cizalla se varía entre 0.17 y 17 s⁻¹.

El procedimiento de medida de la viscosidad de las materias primas y de las mezclas HMPSAs empieza con la fusión de aproximadamente 8.4 g de muestra sólida en un recipiente de aluminio cilíndrico dentro del dispositivo Thermosel a 180 °C. Una vez

fundida la muestra, se introduce el husillo SC4-27 en el recipiente y se empieza a medir, empezando a velocidades bajas de cizalla y aumentándolas hasta llegar a 17 s^{-1} . Se han realizado dos réplicas de cada muestra, promediando los resultados obtenidos.

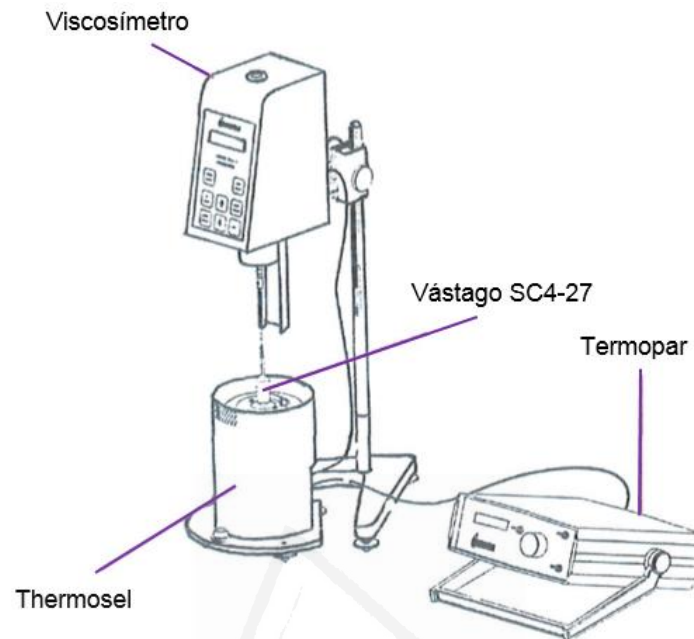


Figura II.4. Esquema de un viscosímetro Brookfield con dispositivo Thermosel.

II.3.2. Temperatura de reblandecimiento

La temperatura de reblandecimiento es un parámetro crítico en la compatibilidad de HMPAs y se relaciona con su viscosidad intrínseca y con su peso molecular. En este trabajo, el punto o temperatura de reblandecimiento se ha medido empleando el método Mettler. Se ha utilizado un equipo Mettler Toledo FP83HT Thermosystem con un controlador de temperatura Mettler Toledo FP90 (Mettler Toledo International Inc., Greifensee, Suiza), y las determinaciones se han realizado siguiendo la norma ASTM D3104. Para ello, el material se coloca en un portamuestras en forma de copa con una apertura circular inferior de diferente diámetro según la viscosidad del material a analizar (Figura II.5). En este estudio se ha empleado un portamuestras con apertura inferior de 6.35 mm de diámetro para evaluar la temperatura de reblandecimiento de los copolímeros y las mezclas; para las resinas se ha empleado un portamuestras con apertura inferior de 2.33 mm, debido a que gotean en lugar de reblandecer. Una vez que el portamuestras se ha llenado con la muestra, se introduce en el equipo de medida y se somete a una rampa de calentamiento controlada hasta que el material empieza a fluir a través de la apertura inferior del portamuestras; tras caer la primera gota, ésta atraviesa

el paso de luz de un fotodetector, el ensayo se detiene, y se registra la temperatura, la cual se toma como la temperatura de reblandecimiento. Se han utilizado diferentes barridos de temperatura para las resinas tackificantes y el resto de muestras. Para las resinas y los HMPSAs se realizó una rampa exploratoria a una velocidad de 10 °C/min y posteriormente se realizó el ensayo a 1 °C/min, empezando 5 °C antes de la temperatura obtenida durante la rampa exploratoria de calentamiento. Para los copolímeros, se realizó una rampa exploratoria a una velocidad de 5 °C/min y posteriormente se realizó el ensayo a 2 °C/min, 25 °C antes de la temperatura obtenida durante la rampa exploratoria de calentamiento. Se realizaron tres réplicas de cada muestra, promediando los valores obtenidos.

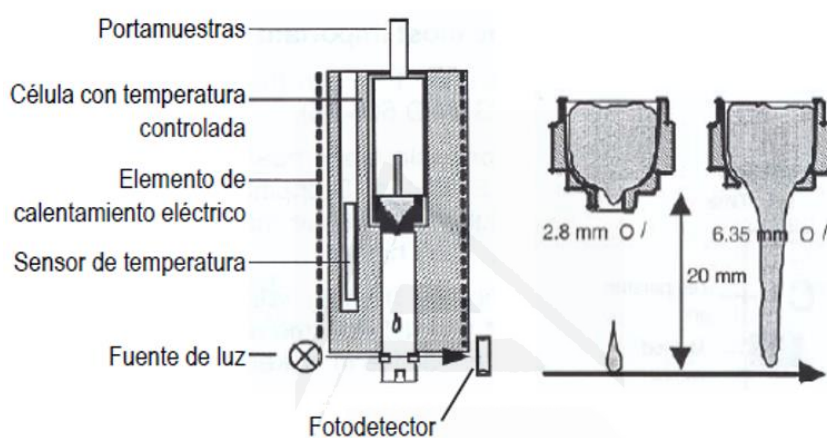


Figura II.5. Esquema del procedimiento de medida del punto de reblandecimiento Mettler, y de los dos tipos de "cups" empleados en este trabajo.

II.3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A partir de los termogramas DSC se ha obtenido información sobre la temperatura y entalpía de cristalización de las materias primas y de los HMPSAs, así como las temperaturas de transición vítrea, y la temperatura y entalpía de fusión de los mismos. Se emplea un calorímetro diferencial de barrido DSC Q100 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Se coloca unos 10 mg de muestra en un crisol de aluminio cerrado herméticamente, junto con un crisol de referencia vacío también herméticamente cerrado (Figura II.6) y ambos se introducen en el horno del equipo DSC haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco (50 ml/min) para evacuar los volátiles que se desprenden durante el experimento y mantener una atmósfera inerte.

En primer lugar, se termostata la muestra a -80 °C y se realiza un primer barrido de calentamiento desde -80 a 160 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min para eliminar el historial térmico del material. A continuación, se realiza un ciclo de

enfriamiento a una velocidad de 10 °C/min desde 160 a -80 °C, y posteriormente se efectúa un segundo ciclo de calentamiento desde -80 a 160 °C usando una rampa de 10 °C/min. A partir de los termogramas DSC del barrido de enfriamiento se calculan las temperaturas y entalpías de cristalización, mientras que las temperaturas de transición vítrea, así como las temperaturas y entalpías de fusión se obtienen a partir de los termogramas DSC del segundo barrido de calentamiento. Se han realizado dos réplicas de cada muestra, para corroborar su reproducibilidad.

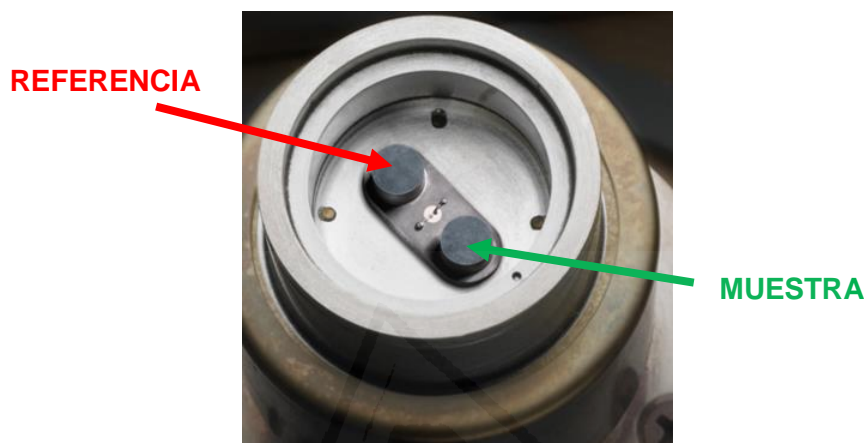


Figura II.6. Cámara del horno de DSC mostrando la colocación de la referencia y de la muestra a ensayar.

II.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad de las materias primas y de los HMPSAs se determinó mediante difracción de rayos X. Muchos polímeros muestran un comportamiento semicristalino, de manera que las intensidades de las zonas cristalinas se suman, creando una interferencia constructiva dando lugar a un pico de difracción; en cambio en las zonas amorfas, la dispersión de los rayos X tiene lugar en todas direcciones, obteniéndose interferencias constructivas muy débiles dando lugar a difractogramas con picos anchos y difusos.

En este estudio se hace uso de un equipo de difracción de rayos X Bruker D8-Advance (Bruker AXS, Madison, WI, USA), a temperatura ambiente y en atmósfera de aire, usando una fuente de rayos X Kristalloflex K 760-80F (Bruker AXS, Madison, WI, USA). Se empleó la radiación $\text{CuK}\alpha$ (40 mA; $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, 40 kV) en el intervalo de valores de 2θ entre 5 y 90°. Los datos se obtienen en pasos de 0.05° a una velocidad de barrido de 1 °/min.

II.3.5. Análisis dinámico térmico-mecánico (DMA)

Los ensayos de DMA miden las propiedades viscoelásticas de los materiales evaluando la respuesta de los mismos al ser sometidos a un esfuerzo periódico variando simultáneamente la temperatura. Estos ensayos pueden proporcionar información sobre la estructura física y química de los polímeros, por lo que pueden ser utilizados para estudiar transiciones vítreas, así como la morfología de los polímeros y mezclas poliméricas.

En este estudio se emplea un analizador dinámico térmico-mecánico DMA Q800 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) usando una geometría de flexión en dos puntos o “*single cantilever*”. Se ha utilizado una amplitud de deformación de 64 μm , una frecuencia de oscilación de 1Hz y una fuerza mínima inicial de 1N. El barrido de temperaturas se realizó entre -80 y 100 $^{\circ}\text{C}$ (debido a que la muestra fluye a esa temperatura) con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, empleando nitrógeno líquido para el enfriamiento. Para la sujeción de la muestra en la geometría “*single cantilever*” se usa un torque con una fuerza de 4.4 N, para no deformar excesivamente las muestras. El esquema de colocación de las muestras se presenta en la Figura II.7. Se realizan dos réplicas de cada muestra, promediando los resultados obtenidos.

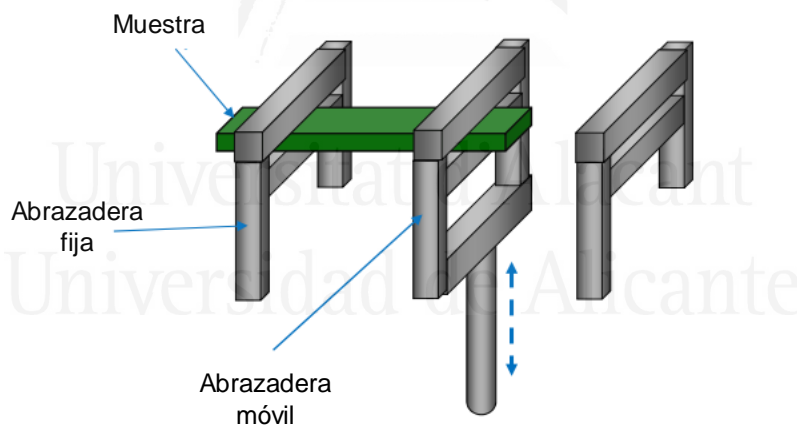


Figura II.7. Esquema de colocación de la muestra para un ensayo de flexión en dos puntos “*single cantilever*”.

II.3.6. Reología plato-plato

Mediante reología se puede estudiar la viscoelasticidad de los materiales poliméricos, proporcionando información del módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') frente a la frecuencia o la temperatura en geometría de cizalla. G' proporciona información sobre la energía que se recupera tras el cese de la deformación a la que es sometido el material,

mientras que G'' da información de la energía disipada por el material por efecto de la deformación.

En este estudio, los ensayos de reología plato-plato se han realizado en el equipo Discovery HR-2 hybrid rheometer (TA Instruments, New Castle, DE, USA) equipado con un sistema de enfriamiento Peltier, empleando un plato superior de acero inoxidable de 20 mm de diámetro. Se han realizado barridos de temperatura desde 180 °C hasta temperatura ambiente, usando una rampa de enfriamiento de 2 °C/min. La frecuencia de oscilación fue de 1 Hz, la amplitud de deformación de 0.05 %, y la distancia entre los platos (*gap*) fue de 0.4 mm. Debido a que al ir enfriando la muestra contrae, ha sido necesario mantener la fuerza axial en 0 Newton con una sensibilidad de 0.1 N para que se fuera ajustando automáticamente el *gap* durante la realización del ensayo. Se realizaron dos réplicas de cada muestra, promediando los resultados obtenidos.

II.3.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión es muy empleada para observar la segregación de fases y la compatibilidad de mezclas poliméricas. Cuando la micrografía TEM muestra una imagen totalmente homogénea, indica que la mezcla es compatible (Figura II.8), mientras que la presencia de dominios es característica de una mezcla incompatible (Figura II.8).

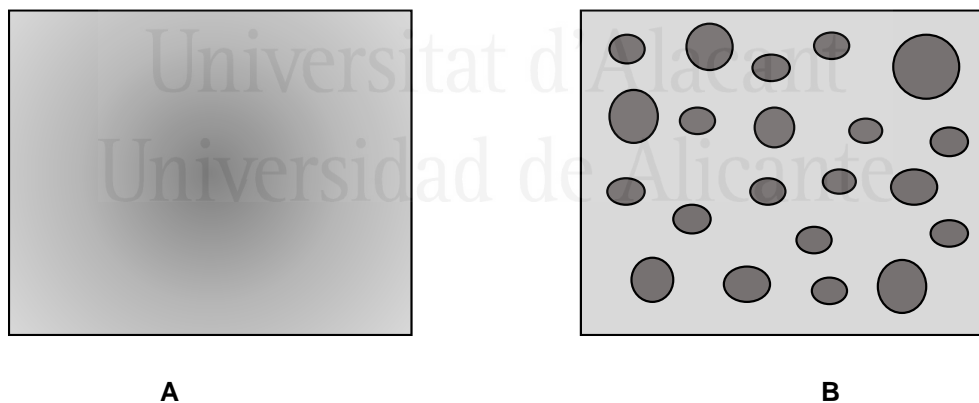


Figura II.8. Aspecto de una mezcla compatible (A) y de una mezcla incompatible (B).

En este estudio se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión JEM-1400 Plus (Jeol, Peabody, MA, USA) equipado con una cámara de adquisición de imágenes Orius (Gatan, Pleasanton, MA, USA). La resolución que alcanza el equipo es de 0.38 nm entre puntos y 0.2 nm entre líneas. Para la preparación de las muestras es necesario conseguir un grosor menor de 100 nm, para ello se ha requerido el uso de un ultramicrotomo RMC modelo MTXL (RMC, Kobe, Japón) con sistema de criocorte.

II.3.8. Pegajosidad (*tack*)

En este estudio, el *tack* se ha medido en un equipo Texture Analyser TA.XT2i (Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK) siguiendo el procedimiento *probe tack*. Para ello se usa un vástago cilíndrico de acero inoxidable de superficie circular plana con un diámetro de 3 mm, y una cámara termostatzada que permite medir el *tack* a diferentes temperaturas desde -10 hasta 200 °C (Figura II.9), la cual está dotada de un termopar que está en contacto directo con la muestra para el control de la temperatura.

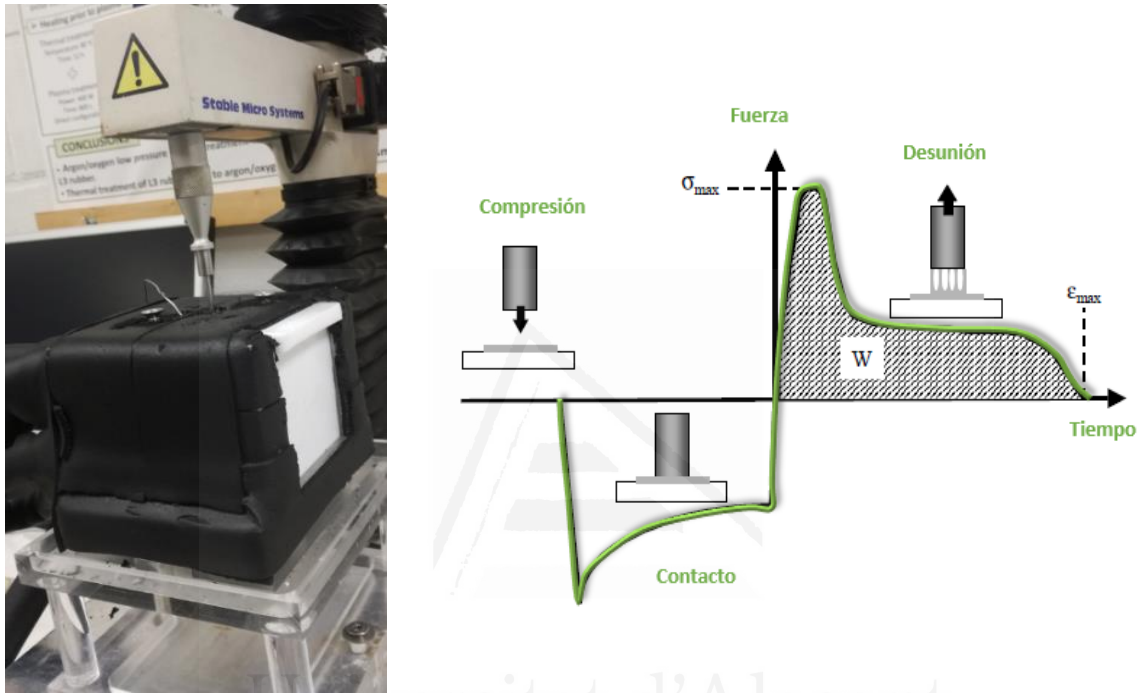


Figura II.9. Equipo empleado para evaluar el *tack* de adhesivos HMPSAs (izquierda) y diagrama que muestra las etapas en el proceso de medida y las curvas obtenidas (derecha).

Se preparan films de las muestras con un espesor cercano a 100 μm . Para ello, se coloca una cantidad aproximada de 0.5 g de muestra sobre una placa de acero inoxidable de dimensiones de 7 cm x 7 cm, y se calienta en una estufa a 120-130°C; cuando la muestra está fundida, se prensa a 4 kg/cm² durante 10 segundos en una prensa neumática de platos calefactados Muver (Alicante), dejando enfriar a temperatura ambiente. La muestra se introduce en la cámara termostatzada, fijándola al soporte y el vástago se introduce en la cámara a una velocidad de 0.1 mm/s, hasta ponerse en contacto con la superficie de la muestra. Entonces, se aplica una fuerza de 5 N sobre la muestra durante 1 segundo a una velocidad de 1 mm/s; posteriormente, el vástago se retira a una velocidad de 10 mm/s, registrándose la fuerza necesaria para realizar dicha separación. Este proceso se esquematiza en la Figura II.9. Se toman medidas a intervalos de 5 °C en diferentes puntos del film, hasta que se pierde el *tack* por completo o la muestra pierde

la cohesión. Para cada film de muestra se han realizado al menos tres réplicas, promediando los resultados obtenidos.

Al finalizar los ensayos se obtienen curvas esfuerzo-deformación de las muestras a una determinada temperatura, una de las cuales se muestra a modo de ejemplo en la Figura II.10a. El máximo de la curva se toma como valor de tack y además se puede obtener información adicional del trabajo de adhesión y del trabajo de cohesión (Figura II.10a). El trabajo de cohesión corresponde al área A1 de la curva de la Figura II.10a, mientras que el trabajo de adhesión corresponde al área total de la curva (A1 + A2).

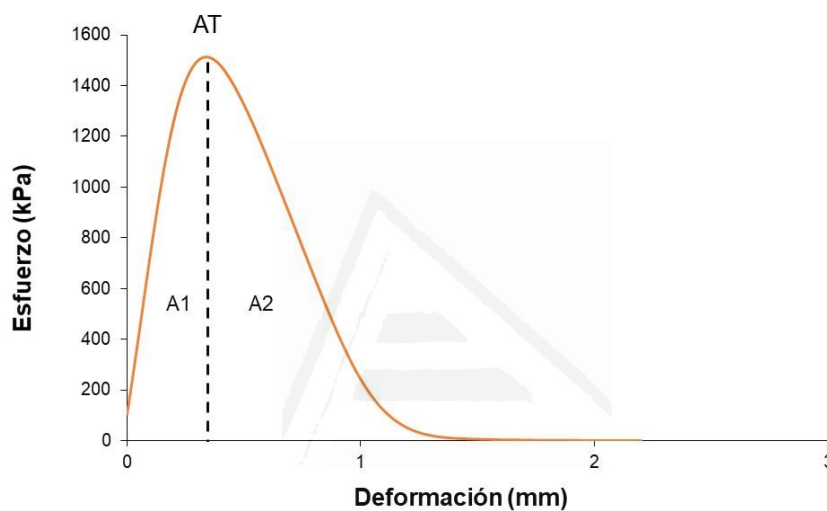


Figura II.10a. Curva tensión-deformación de un adhesivo HMPSA obtenida en los ensayos de evaluación del tack.

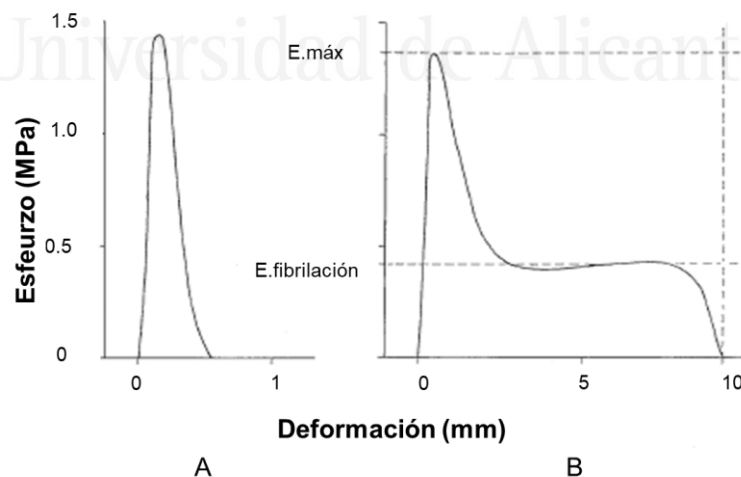


Figura II.10b. Curvas esfuerzo-deformación del proceso de desunión de la sonda al adhesivo HMPSA sin (A) y con (B) fibrilación.

La forma de las curvas esfuerzo-deformación proporciona información sobre algunas características de los HMPSAs. Así, la curva B de la Figura II.10b es característica de HMPSAs que muestran la formación de fibrilaciones que oponen mayor resistencia a despegarse del vástago, mientras que la curva A indica la ausencia de fibrilación, generando la separación limpia del vástago.

II.3.9. Evaluación de la adhesión

La evaluación de la resistencia a la separación de una unión adhesiva implica la realización de ensayos destructivos, que suelen ser de cizalla o de pelado dependiendo del tipo de materiales implicados en la unión, así como del adhesivo empleado. En este estudio se han realizado ambos tipos de ensayos.

Ensayo de cizalla de uniones aluminio 5754/adhesivo/aluminio 5754

En este tipo de ensayo de adhesión, las tensiones aplicadas a la unión adhesiva son de cizalla pura. En este estudio, se han realizado ensayos de cizalla de solapamiento simple (“*single lap-shear*”) – Figura II.11a, para ello se preparan uniones aluminio 5754/HMPSA/aluminio 5754, empleando probetas de aluminio 5754 de dimensiones de 150 mm x 30 mm x 1 mm.

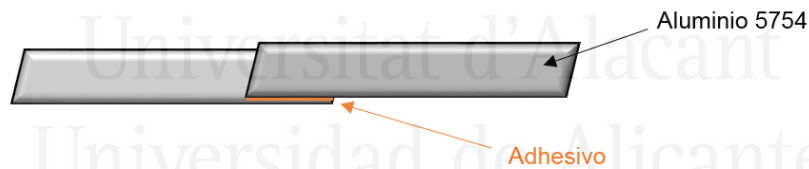


Figura II.11a. Esquema de una unión aluminio 5754-adhesivo-aluminio 5754 para los ensayos de cizalla simple.

Para asegurar que se realizan uniones adhesivas adecuadas, la zona a unir de las probetas de aluminio 5754 se somete a lijado con un estropajo de fibra verde (Scotch Brite®), consiguiendo un área de trabajo de 30 x 30 mm² en la superficie de los extremos de cada probeta (Figura II.11b), se limpia de grasa y contaminantes de la superficie mediante lavado con isopropanol.

Para realizar las uniones adhesivas, se deposita 0.5 g de HMPSA sobre el área a unir de una de las probetas de aluminio 5754 calentada a 180°C para que éste funda. Una vez que el adhesivo está fundido, se extiende con una espátula para que ocupe el total del área de trabajo (900 mm²). A continuación, se coloca la otra probeta de aluminio 5754

encima, sometiendo la unión a una presión de 1.1 kPa durante 2-3 minutos. Tras 2 horas a temperatura ambiente se realizan los ensayos de adhesión de cizalla. Las uniones se ensayan en una máquina universal de ensayos Instron 4411 (Instron, Buckinghamshire, UK) utilizando una velocidad de cruceta de 10 mm/min y una frecuencia de obtención de datos de 10 puntos/segundo. Para cada adhesivo se realizan al menos 5 uniones adhesivas, promediando los resultados obtenidos.

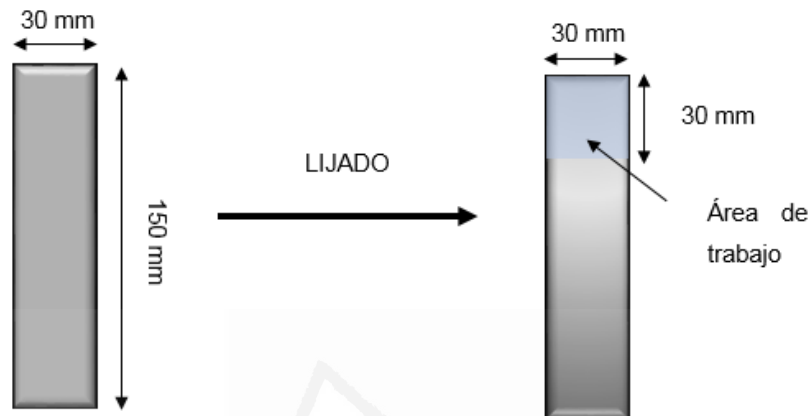


Figura II.11b. Dimensiones de la probeta de aluminio 5754 y área donde se realiza la unión adhesiva.

Ensayo de cizalla bajo creep de HMPSAs

En este ensayo se determina la capacidad de un adhesivo sensible a la presión de permanecer adherido a una superficie bajo una carga constante (ensayos de *creep*) cuando el sustrato está en posición vertical. Para la realización de este ensayo se ha utilizado un equipo Room Temperature 10 Bank Shear Tester SS-RT-10 (ChemInstruments, Fairfield, Ohio, USA), siguiendo la norma ASTM D3654. Un esquema del ensayo se muestra en la Figura II.12. El panel de acero se monta verticalmente en el sistema, se fija una masa estándar al extremo libre de la cinta adhesiva y se determina el tiempo que transcurre hasta que la cinta se desprende de la placa de acero.

Para la realización del ensayo, se precisa soportar los adhesivos HMPSAs sobre un film de PET de dimensiones 6 cm de ancho y 12 cm de largo. El adhesivo se deposita en un extremo del film de PET. Para ello, se depositaron 0.22 gramos de HMPSA, prensando a una presión de 4 kg/cm² a 160 °C durante 10 segundos en una prensa neumática de platos calefactados Muver (Alicante), dejando enfriar a temperatura ambiente. En estas condiciones, se ha obtenido un grosor de adhesivo sobre el film de PET de 20-40 µm.

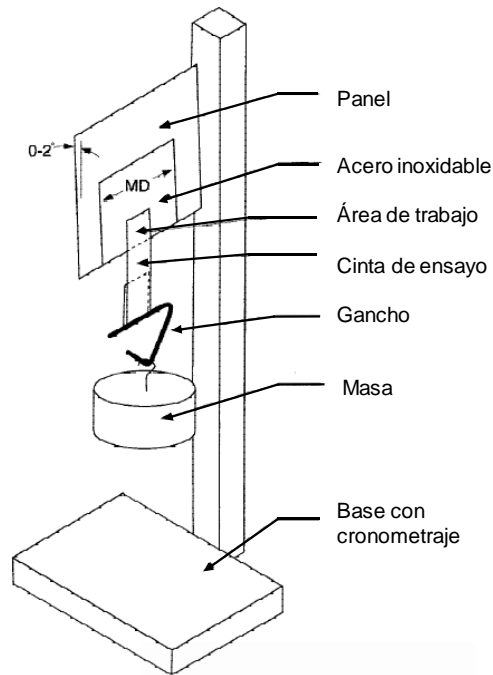


Figura II.12. Esquema del ensayo de cizalla bajo *creep* de los adhesivos HMPASs.

Para preparar los films de PET con HMPSA se emplea un dispositivo de corte de precisión compuesto por dos cuchillas paralelas separadas entre sí a una distancia de 2.4 cm, recortando dos probetas de cada film (obteniendo así dos réplicas de cada muestra) con un ancho de 2.4 cm y 12 cm de largo. Para realizar la unión entre la placa de acero inoxidable de la que se cuelga la pesa y el film de PET con adhesivo, se coloca el film en el centro de la placa y, con otro sistema de corte, se recorta el exceso de film con adhesivo, fijando el área de unión a $2.4 \times 2.4 \text{ cm}^2$ (Figura II.13).



Figura II.13. Equipo de ensayo de cizalla bajo *creep* de los adhesivos HMPASs.

Para crear una unión firme se pasa seis veces un rodillo de 2 kg sobre la unión a una velocidad de 500-750 mm/s. Finalmente se coloca la probeta a la barra de acero del equipo, y se cuelga de un extremo una masa de 1 kg, activando el temporizador. Cuando se separa el film de adhesivo sobre PET de la barra de acero inoxidable, el peso cae sobre un sensor de peso, parando el tiempo y tomando dicho valor como adhesión a cizalla. En el caso que la pesa no caiga, el sistema será retirado al alcanzar el periodo de 3 días.

Ensayo de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/adhesivo/film polimérico

El ensayo de pelado a 180° (Figura II.14) es uno de los ensayos de pelado más utilizados para medir la resistencia a la separación de uniones adhesivas realizadas con adhesivos sensibles a la presión. En este trabajo, las propiedades adhesivas bajo esfuerzos de pelado a 180° fueron evaluadas en uniones realizadas con un sustrato rígido (aluminio 5754) y un sustrato flexible; como sustratos flexibles se emplearon un film de PET (con un grosor de 30 μm) - sustrato polar – y un film de PP (con un grosor de 100 μm) - sustrato apolar.

Para realizar las uniones adhesivas, se utilizan probetas de aluminio 5754 de dimensiones 150 x 30 x 1 mm³, y films de PET y PP de dimensiones 180 mm x 30 mm. En primer lugar, se limpió la superficie del aluminio 5754 a unir mediante frotado con metil etil cetona (MEK), dejándola evaporara durante 10 minutos. Posteriormente, se funden 0.5 g de HMPSA sobre un área de 7 cm x 3 cm de la probeta de aluminio 5754 colocada a 180 °C sobre una placa calefactora. Posteriormente, una vez fundido el adhesivo, se coloca el film de PET o de PP, eliminando las burbujas que pudieran aparecer, y se prensa la unión a 4 kg/cm² durante 10 segundos en una prensa neumática Muver (Alicante); en estas condiciones se obtienen películas homogéneas de adhesivo con un espesor de 70-90 μm . Transcurrida 1 hora, se procede al ensayo de pelado a 180° en una máquina universal de ensayos Instron 4411 (Instron, Buckinghamshire, UK) provista de mordazas neumáticas, empleando una velocidad de pelado de 152 mm/min, siguiendo la norma ASTM-D903. Se han realizado cinco réplicas por cada adhesivo, promediando los resultados obtenidos.

La fuerza de pelado se calcula a partir de la gráfica de fuerza frente a desplazamiento que proporciona la máquina universal de ensayos (Figura II.14). Siempre aparece un máximo al inicio del ensayo que se desprecia en el cálculo de la fuerza de pelado, la cual se obtiene del promedio de valores de la zona donde la fuerza se mantiene constante.

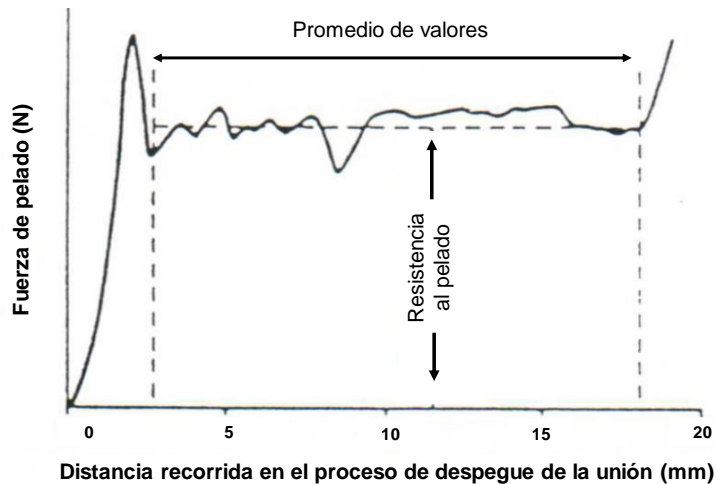


Figura II.14. Gráfica obtenida durante la realización de ensayos de pelado a 180° de uniones realizadas con HMPSAs.

Tras la separación de cada unión adhesiva, tanto mediante ensayos de pelado a 180° como de cizalla, se asigna el tipo de fallo de la misma mediante inspección visual. Los fallos en las uniones adhesivas pueden ser cuatro puros, o una combinación de ellos (Figura II.15):

- a) Fallo de adhesión (A) : Se produce cuando la unión adhesiva se rompe en la interfase adhesivo/sustrato, indicando que la interacción entre ambos (es decir, la fortaleza de la unión adhesiva) es menor que la cohesión del adhesivo.
- b) Fallo de cohesión del adhesivo (CA) : Tiene lugar cuando la unión adhesiva se rompe en el seno del adhesivo e indica que la cohesión del adhesivo es menor que la fuerza de unión adhesivo-sustrato.
- c) Fallo de cohesión del sustrato (CS) : Se produce cuando la rotura tiene lugar por fallo de cohesión en el seno del sustrato, es decir, cuando la cohesión del sustrato es menor que la fuerza de unión adhesivo-sustrato.
- d) Fallo stick-slip (SS) : Se produce por un crecimiento de las grietas discontinuo durante la realización del ensayo de pelado lo que se debe a que la grieta no se propaga dentro de la película del adhesivo, sino hacia el exterior de la unión, de modo que a cada fractura le sigue una etapa de deformación del material y una nueva etapa de fractura. En este caso, la fuerza de pelado se calcula mediante la media de los inicios de fractura repetitivos.

En muchos casos se obtienen fallos mixtos, que son una mezcla de los anteriores.

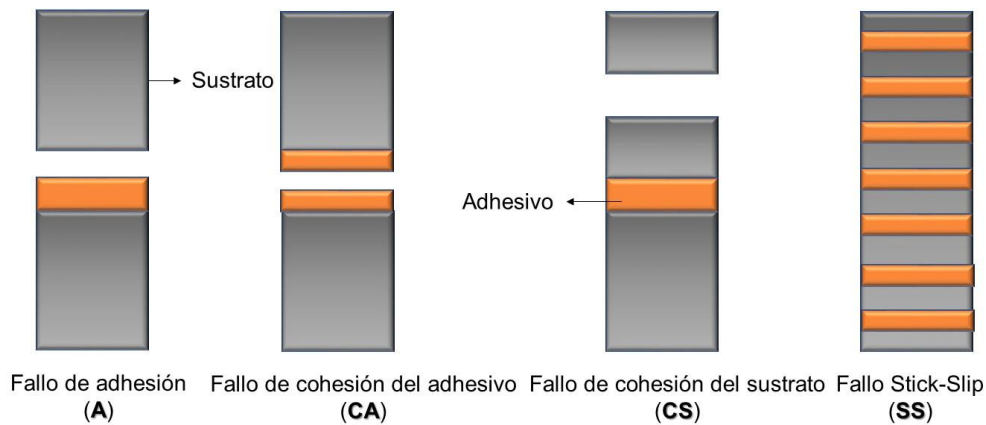


Figura II.15. Tipos de fallos en las uniones adhesivas.

II.3.10. Microscopía láser confocal

Para poder observar la presencia de esferulitas, en el sistema de EVA con PHB, el cual se estudia en el último capítulo de esta tesis, se ha utilizado la técnica de microscopía láser confocal, para ello se ha empleado un microscopio Zeiss LSM 800 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Alemania), provisto de una cámara Airyscan, donde se ha empleado unos aumentos de 63, y una longitud de onda de la luz polarizada de 488 nm del láser de diodo. Las micrografías obtenidas eran procesadas con el software ZEN 2.1 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Alemania). Para la preparación de muestras, se pesa 0.1 g de muestra, y se coloca sobre el soporte de vidrio, con la ayuda de una placa calefactora calentada a 180 °C se funde la muestra, y con la ayuda de una espátula se esparce dejando un film muy delgado (50 μm), finalmente se coloca el cubreobjetos encima, y se deja enfriar a temperatura ambiente. Debido al tipo de aumentos empleados en este estudio, es necesario depositar una gota de un aceite de inmersión (Immersion Oil, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Alemania), para obtener una buena calidad de imagen.

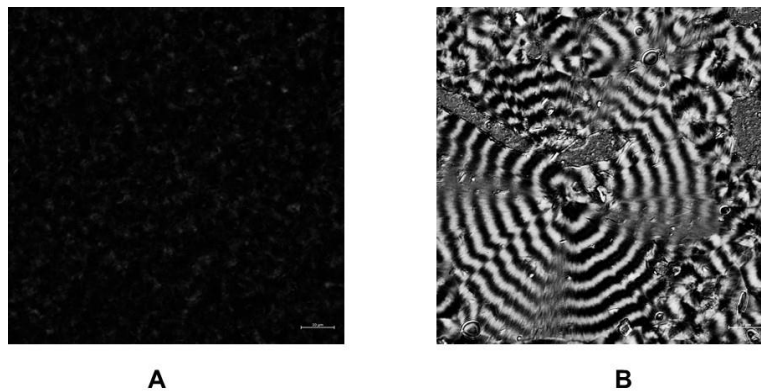


Figura II.16. Micrografías de microscopía láser confocal de una mezcla principalmente amorfa (A) y de una mezcla principalmente cristalina (B).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO III

COPOLÍMEROS DE ETILENO (EBA Y
EVA) CON DIFERENTE CONTENIDO
DE CO-MONÓMERO E ÍNDICE DE
FLUIDEZ

III.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se caracterizan las propiedades viscoelásticas, térmicas y adhesivas de diferentes copolímeros de etileno que se utilizarán en capítulos posteriores para obtener mezclas con resinas con propiedades de HMPSAs.

Se han caracterizado dos copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo (EBA) con diferente contenido de co-monómero de acrilato de n-butilo: EBA27 (27 % en peso de acrilato de n-butilo; índice de fluidez: 150 g/10 min), y EBA33 (33 % en peso de acrilato de n-butilo; índice de fluidez: 150 g/10 min).

Se han caracterizado nueve copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con diferentes contenidos de co-monómero de acetato de vinilo (18-40 % en peso) y distintos índices de fluidez (15-800 g/10min).

En la Tabla III.1 se incluye la nomenclatura, los contenidos de co-monómero e índice de fluidez de los copolímeros EVA y EBA empleados en este trabajo.

Tabla III.1. Nomenclatura y características de los copolímeros EBA y EVA.

Nomenclatura	Acrilato de n-butilo (% peso)	Índice de fluidez (g/10min)
EBA27	27	150
EBA33	33	150

Nomenclatura	Vinil acetato (% peso)	Índice de fluidez (g/10min)
EVA18.150	18	150
EVA18.500	18	500
EVA27.150	27	150
EVA27.400	27	400
EVA27.800	27	800
EVA33.15	33	15
EVA33.45	33	45
EVA33.400	33	400
EVA40.55	40	55

III.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO.

La temperatura o punto de reblandecimiento es una de las propiedades características de los adhesivos exentos de disolventes, y un parámetro importante en la compatibilidad. Los polímeros no funden, sino que reblandecen en un rango de temperaturas característico de la fase amorfa de los mismos. En la Tabla III.2 se incluyen las temperaturas de reblandecimiento de los copolímeros de EBA y EVA. El contenido de co-monómero de acrilato de n-butilo o acetato de vinilo no afecta al valor de la temperatura de reblandecimiento ya que este se afecta por el índice de fluidez del

copolímero. De hecho, al aumentar el índice de fluidez disminuye la temperatura de reblandecimiento de los copolímeros EVA, independientemente de su contenido en acetato de vinilo.

Tabla III.2. Valores de temperatura de reblandecimiento de los copolímeros de etileno.

Copolímero	T _{reblandecimiento} (°C)
EBA27	111±1
EBA33	110±1

Copolímero	T _{reblandecimiento} (°C)
EVA18.150	112±1
EVA18.500	97±1
EVA27.150	111±1
EVA27.400	90±1
EVA27.800	86±1
EVA33.15	175±1
EVA33.45	151±1
EVA33.400	91±1
EVA40.55	138±1

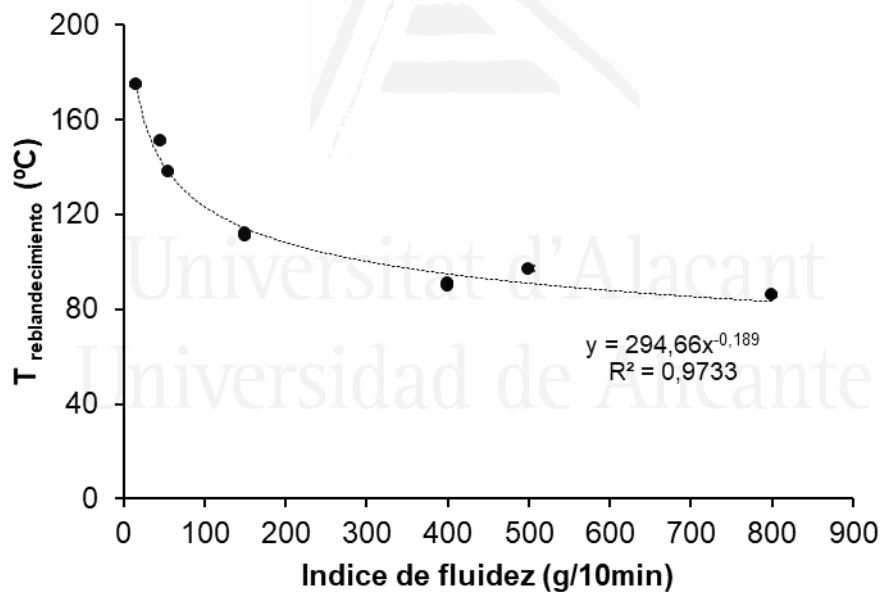


Figura III.1. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente al contenido de comonomero para copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

En la Figura III.1 se muestra la variación de la temperatura de reblandecimiento de los copolímeros EVA frente al índice de fluidez, observándose una tendencia exponencial. Las mayores variaciones se producen para índices de fluidez inferiores a 150 g/10 min, encontrándose la mayor temperatura de reblandecimiento (175 °C) para el copolímero EVA con menor índice de fluidez (EVA33.15). Por otra parte, las temperaturas de

reblandecimiento de los copolímeros EVA y EBA con igual índice de fluidez son similares, independientemente de su contenido en co-monómero, como se ha indicado anteriormente, por ejemplo : EBA27, EBA33, EVA18.150 y EVA27.150 tienen todos un índice de fluidez de 150 g/10min y una temperatura de reblandecimiento obtenida de 110-112 °C.

Las temperaturas de reblandecimiento de los copolímeros EVA con un mismo índice de fluidez, pero diferente contenido de acetato de vinilo, son similares (por ejemplo, EVA18.150 y el EVA27.150 tienen temperaturas de reblandecimiento de 112 ± 1 y 111 ± 1 °C respectivamente; y las de EVA27.400 y EVA33.400 son 90 ± 1 y 91 ± 1 °C respectivamente). En la Figura III.2 se observa más claramente la escasa variación de las temperaturas de reblandecimiento de los copolímeros EVA con respecto a su contenido en acetato de vinilo.

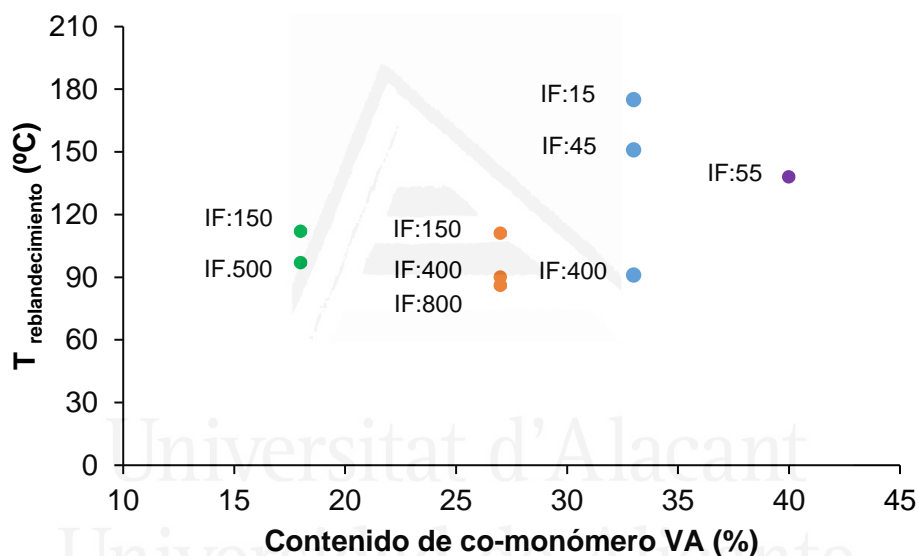


Figura III.2. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente al contenido de co-monómero para copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

Las propiedades térmicas de los copolímeros EBA y EVA se han estudiado mediante DSC. Estos copolímeros son semicristalinos y las zonas amorfas corresponden al acrilato de n-butilo en los copolímeros EBA, o al acetato de vinilo en los copolímeros EVA; las partes cristalinas corresponden a los grupos etileno que se empaquetan generando dominios o laminelas. En polímeros semicristalinos, los procesos de fusión y cristalización se asocian a los dominios cristalinos, mientras que la transición vítrea y la temperatura de transición vítrea (T_g) se asocian a los dominios amorfos del polímero.

Los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento de los copolímeros EBA se muestran en la Figura III.3a, en la que la cristalización del copolímero EBA27 aparece a 56 °C con una

entalpía de cristalización de 20 J/g, en cambio la cristalización en el copolímero EBA33 aparece a menor temperatura (47 °C) y muestra menor con una entalpía de cristalización (12 J/g), ya que el copolímero EBA33 posee menor cantidad de etileno y, por tanto, un menor grado de cristalinidad que el copolímero EBA27.

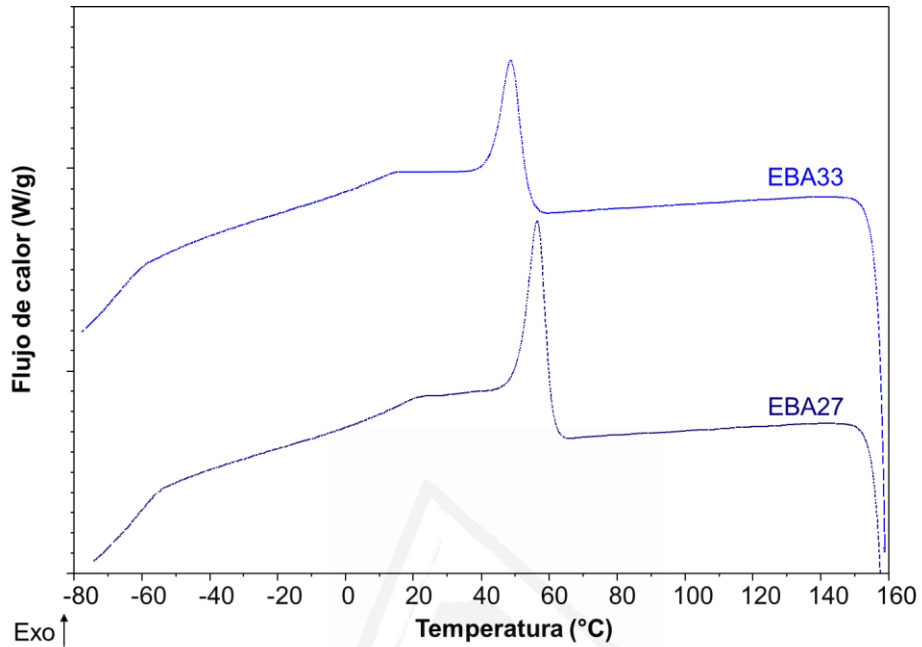


Figura III.3a. Termogramas DSC de EBA27 y EBA33. Ciclo de enfriamiento.

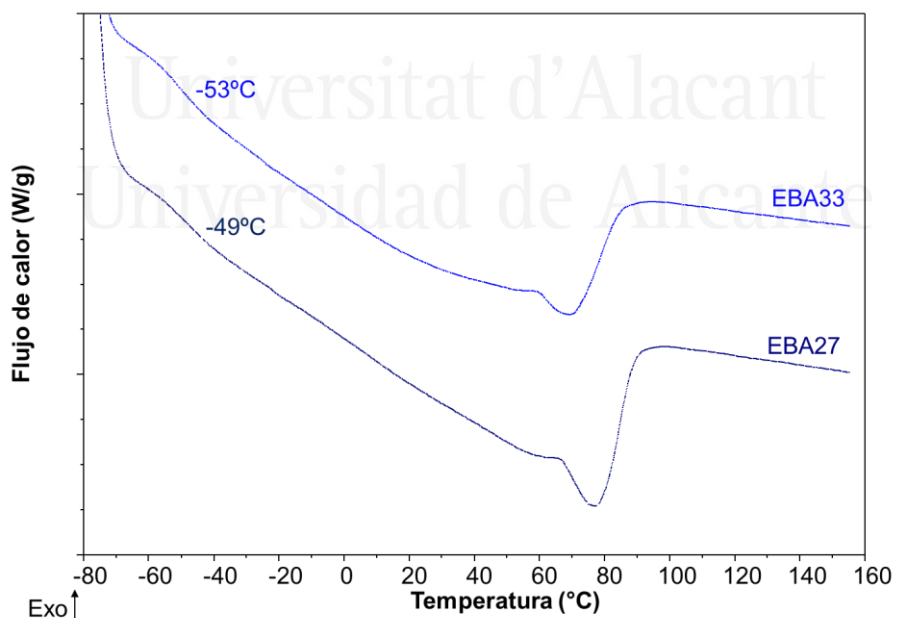


Figura III.3b. Termogramas DSC de EBA27 y EBA33. Segundo ciclo de calentamiento.

Los termogramas DSC del segundo ciclo de calentamiento de los copolímeros EBA se muestran en la Figura III.3b, en ellos aparece una transición vítrea y una fusión de los

dominios de etileno. La T_g aparece a $-49\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el copolímero EBA27 y a $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el copolímero EBA33, siendo parecidas. En cuanto al proceso de fusión de los copolímeros EBA se produce en un amplio rango de temperatura, habiéndose tomado la temperatura de fusión (T_f) en el mínimo del pico de fusión. El copolímero EBA27 muestra una T_f a $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una entalpía de fusión (ΔH_f) de 8 J/g , mientras que el copolímero EBA33 presenta su T_f a menor temperatura ($69\text{ }^{\circ}\text{C}$) y con menor ΔH_f (4 J/g). Cabe decir que a T_f de un polímero parcialmente cristalino se determina por la magnitud de las fuerzas intermoleculares y por la rigidez/flexibilidad de cadena [101], por tanto, al aumentar el contenido de acrilato de n-butilo en los copolímeros EBA, existen menos regiones cristalinas de etileno que aportan rigidez y disminuye la temperatura de fusión.

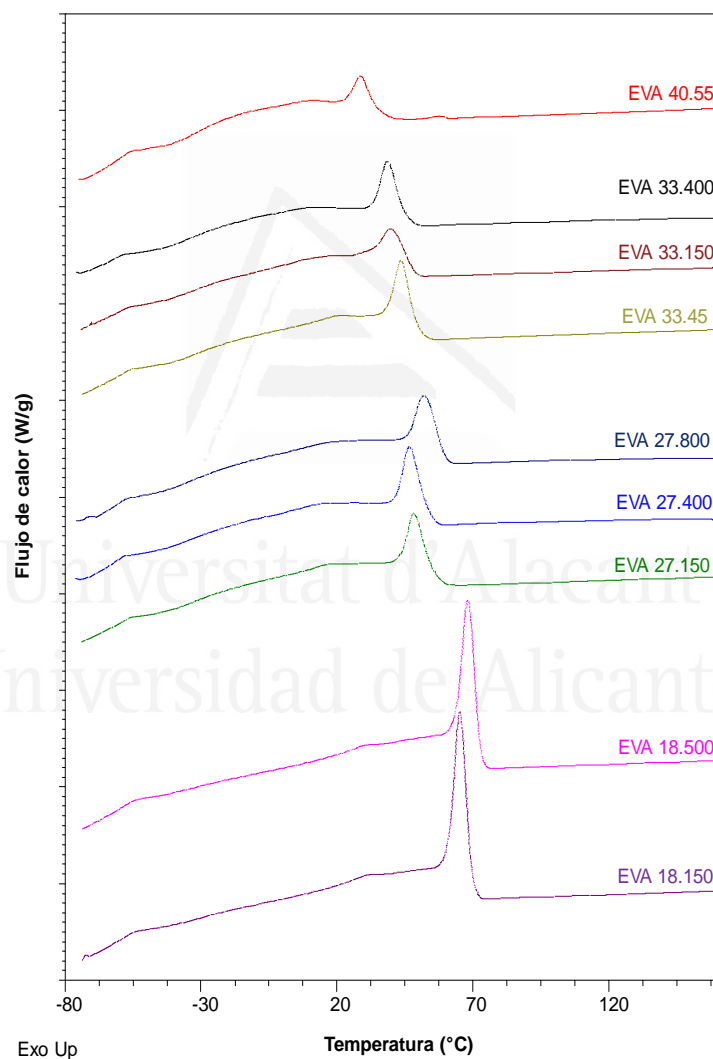


Figura III.4a. Termogramas DSC de copolímeros EVA con diferente contenido en co-monómero e índice de fluidez. Ciclo de enfriamiento.

En la Figura III.4a se muestran los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento de los copolímeros EVA con diferente contenido de co-monómero e índice de fluidez. Todos los termogramas DSC muestran una cristalización debida a los dominios de etileno, la cual

aparece a menor temperatura y con menor entalpía de cristalización al aumentar el contenido de acetato de vinilo del copolímero EVA (Tabla III.3). En la Figura III.4b se representa la variación de la temperatura de cristalización (T_c) de todos los copolímeros EVA con distinto índice de fluidez frente a su contenido de co-monómero, observándose que existe una relación lineal. Por tanto, al incrementar la cantidad de acetato de vinilo, las temperaturas de cristalización de los copolímeros EVA disminuyen linealmente. Por otra parte, la temperatura de cristalización es independiente del índice de fluidez de los copolímeros EVA.

Tabla III.3. Algunos parámetros obtenidos de los termogramas DSC de los copolímeros EBA/EVA.

Copolímero	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
EBA27	-49	78	8	56	20
EBA33	-53	69	7	47	12
Copolímero	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
EVA18.150	-32	84	16	65	31
EVA18.500	-32	85	16	68	29
EVA27.150	-32	69	5	48	14
EVA27.400	-34	68	7	46	16
EVA27.800	-34	71	6	52	15
EVA33.15	-32	67	7	43	7
EVA33.45	-33	63	5	40	5
EVA33.400	-36	62	6	38	12
EVA40.55	-32	53	4	28	8

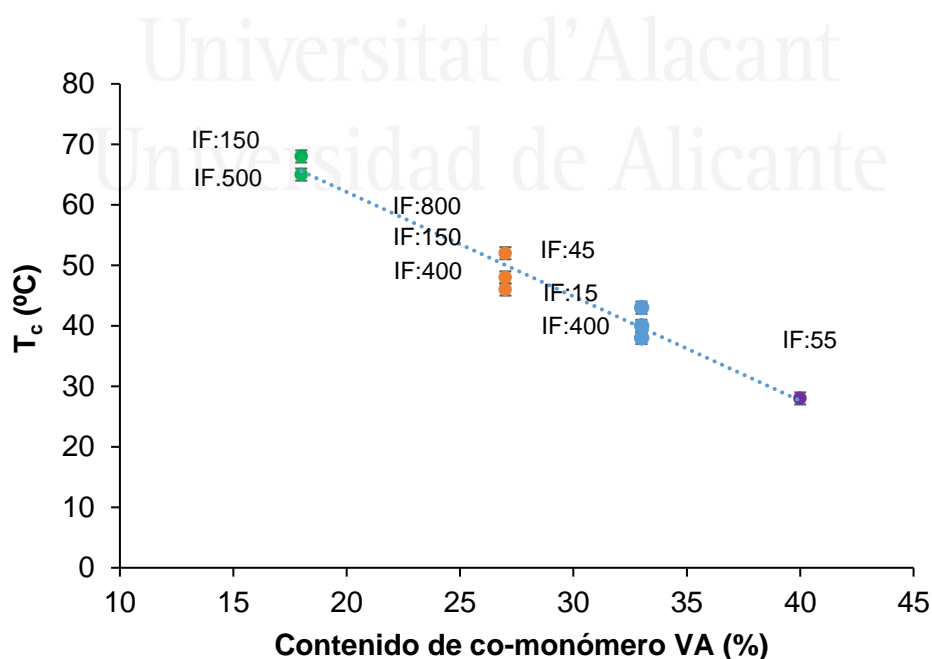


Figura III.4b. Variación de la temperatura de cristalización de copolímeros EVA con distinto índice de fluidez frente a su contenido de co-monómero.

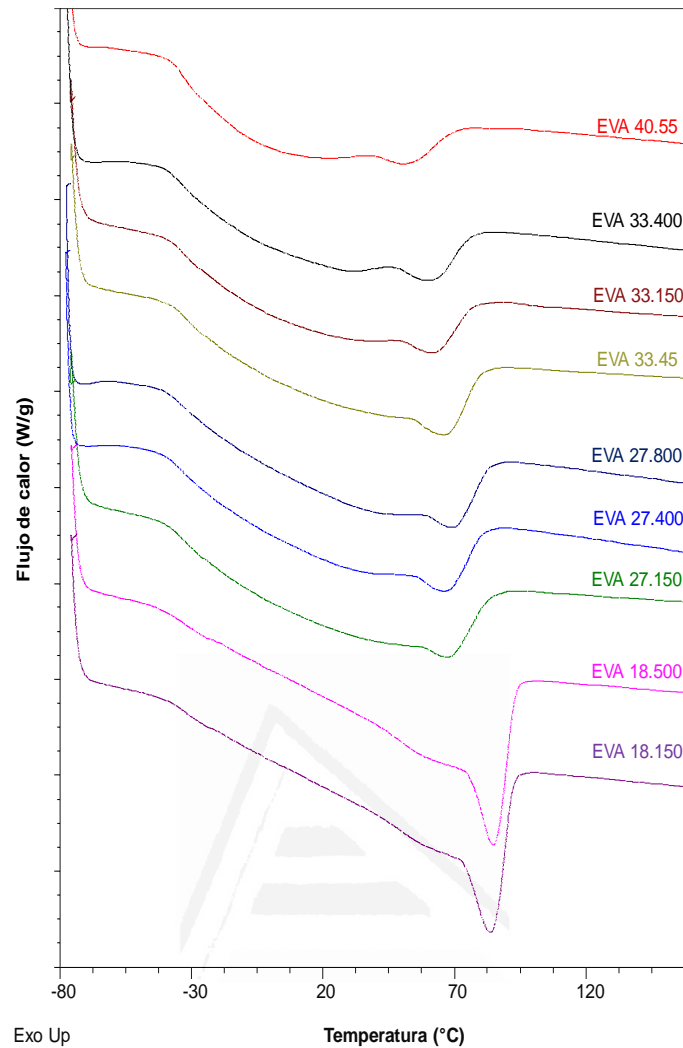


Figura III.5a. Termogramas DSC de copolímeros EVA con diferente contenido en co-monómero e índice de fluidez. Segundo ciclo de calentamiento.

Los termogramas DSC del segundo ciclo de calentamiento de los copolímeros EVA (Figura III.5a) muestran la T_g de los dominios de etileno de los copolímeros EVA entre -36 y -32 °C, la cual aparece como una inflexión; ni el índice de fluidez ni el contenido de acetato de vinilo afectan a la T_g de los copolímeros EVA. Tras la transición vítrea aparece un pico endotérmico muy amplio y poco definido entre 0 y 50 °C, que se asocia al reblandecimiento de los dominios de acetato de vinilo [102], y que aparece más definido a medida que el contenido de acetato de vinilo aumenta. Además, la T_f de los copolímeros EVA aparece a menor temperatura al aumentar la cantidad de acetato de vinilo, siendo la variación lineal (Figura III.5b). Así mismo, la entalpía de fusión de los copolímeros EVA disminuye también linealmente al aumentar su contenido de acetato de vinilo, ya que la presencia de estos grupos impide la cristalización de los dominios de etileno del copolímero EVA [103] disminuyendo por tanto la formación y destrucción de

laminelas (Tabla III.3). Por otro lado, al igual que en los copolímeros EBA, la T_f de los copolímeros EVA es independiente de su índice de fluidez.

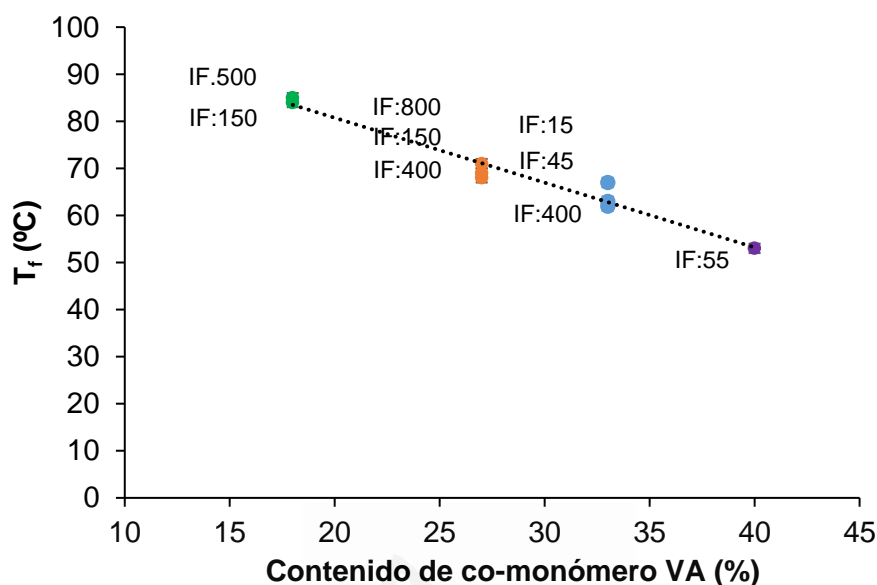


Figura III.5b. Variación de la temperatura de fusión de copolímeros EVA de distinto índice de fluidez frente a su contenido de co-monomero.

III.3. CRISTALINIDAD DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO

Los experimentos de DSC han mostrado la existencia de cristalinidad en los copolímeros de etileno. Para cuantificar dicha cristalinidad, se han realizado experimentos de difracción de rayos X (DRX).

En la Figura III.6a se incluyen los difractogramas de rayos X de los copolímeros EBA. Ambos copolímeros EBA presentan dos picos de difracción relativamente anchos a valores de 2θ de 19.8° y 21.4° que muestran la existencia de dominios heterogéneos de etileno en ambos copolímeros. La intensidad del pico a $2\theta=21.4^\circ$ (asignado a la fase ortorrómbica del etileno [104]) es mayor en el copolímero EBA27 (4130 u.a.) que presenta mayor grado de cristalinidad que el copolímero EBA33 (2700 u.a.) – Tabla III.4 -, lo que concuerda con los resultados de DSC previamente obtenidos.

En la Figura III.6b se muestran los difractogramas de rayos X de los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo y distinto índice de fluidez. En general, los copolímeros EVA son más amorfos que los copolímeros EBA, presentando más ancho el pico de difracción. Sin embargo, en los copolímeros EVA con 18 % de acetato de vinilo (EVA18) aparecen dos picos de difracción estrechos a $2\theta=21.4^\circ$ y $2\theta=23.6^\circ$ que se han asignado a la fase ortorrómbica del etileno [104]. Cabría esperar que a medida que se

incrementa el contenido de acetato de vinilo, el copolímero EVA se haga más amorfo, lo que concuerda con el ensanchamiento del pico de difracción y el menor valor de su intensidad (Tabla III.4).

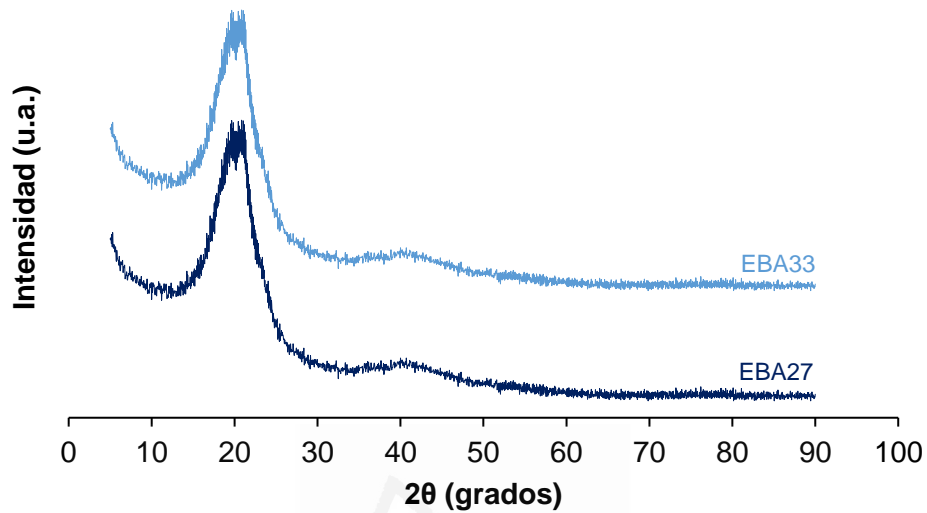


Figura III.6a. Diffractogramas de rayos X de los copolímeros EBA.

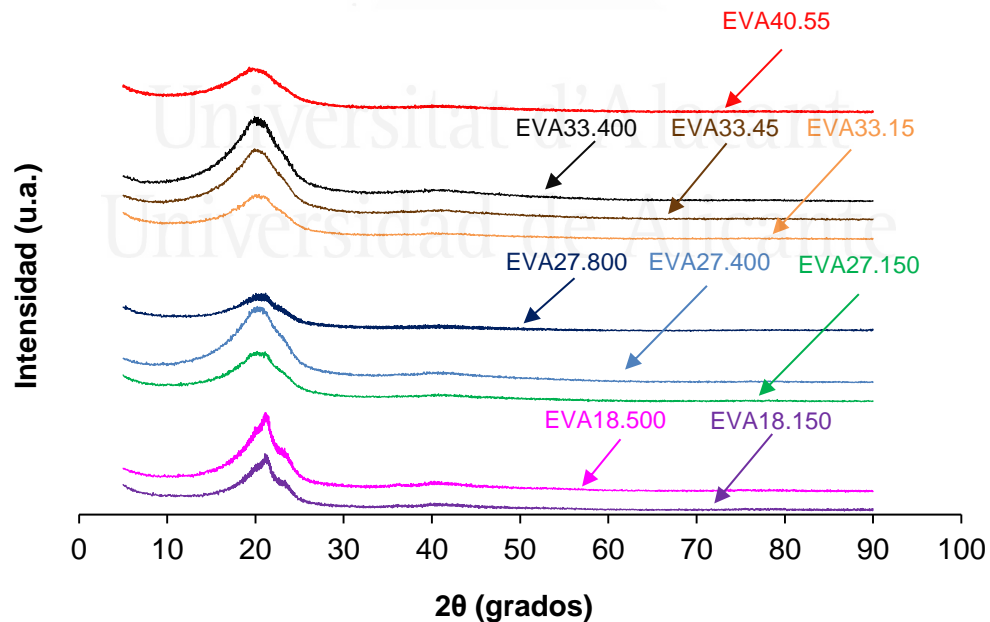
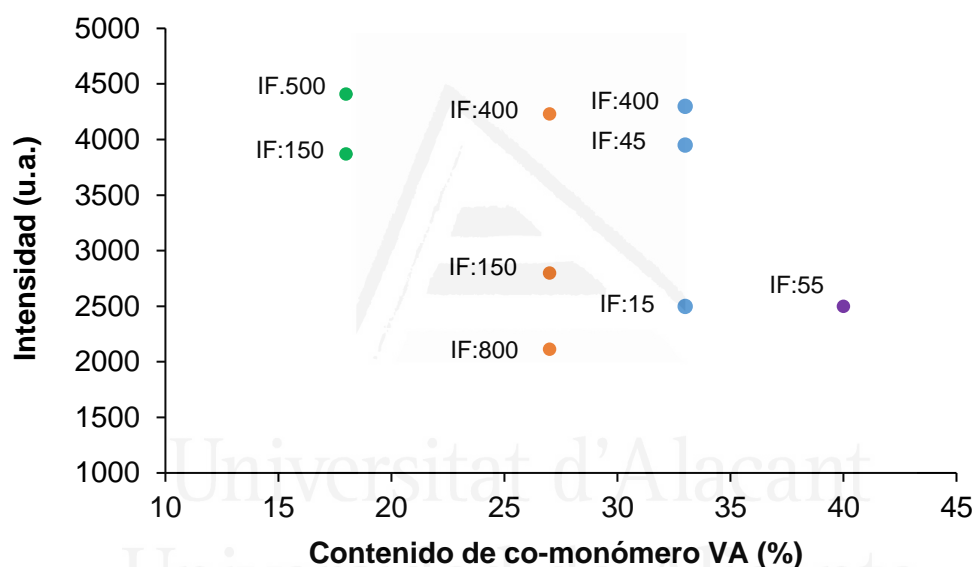


Figura III.6b. Diffractogramas de rayos X de copolímeros EVA con distinto índice de fluidez y contenido de co-monomero.

Tabla III.4. Valores de 2θ e intensidades de los picos de difracción principales de los copolímeros de etileno. Experimentos de difracción de rayos X.

Copolímero	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
EBA27	21.4	4130
EBA33	21.4	2700
Copolímero	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
EVA18.150	19.3	3868
EVA18.500	19.9	4408
EVA27.150	19.9	2797
EVA27.400	20.4	4229
EVA27.800	20.0	2111
EVA33.15	20.1	2499
EVA33.45	20.4	3951
EVA33.400	21.1	4299
EVA40.55	21.0	2499

**Figura III.7.** Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\theta=19.3-21.1^\circ$ de copolímeros EVA frente al contenido de acetato de vinilo. Experimentos de difracción de rayos X.

El índice de fluidez del copolímero EVA afecta a su cristalinidad, a pesar de que no se observa una influencia en los experimentos de DSC. La variación de la intensidad del pico máximo de difracción de los difractogramas de rayos X de los copolímeros EVA frente a su contenido de acetato de vinilo se muestra en la Figura III.7. La mayor intensidad del máximo pico de difracción corresponde a los copolímeros EVA con un 18% de acetato de vinilo, particularmente a EVA 18.500, así como a los copolímeros EVA con índice de fluidez de 400 g/10 min. Del mismo modo, si se comparan las intensidades de los picos de difracción de los copolímeros EVA33, se observa que, al incrementar el índice de fluidez, la intensidad aumenta. Puesto que un aumento del índice de fluidez indica un menor peso molecular del copolímero, la existencia de cadenas poliméricas

más cortas facilita su movilidad y orientación, pudiendo generar un mayor ordenamiento que daría lugar a picos de difracción más intensos. Sin embargo, EVA27.800 es una excepción, ya que presenta menor intensidad que el resto y es el que tiene mayor índice de fluidez, esto puede deberse a que posiblemente exista una longitud de cadena límite para el comportamiento anteriormente explicado, y que cuando el índice de fluidez es demasiado grande, la reducida longitud de la cadena hace que el comportamiento mayoritario sea el amorfo.

III.4. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO

Una de las propiedades importantes más importantes en la aplicación de los adhesivos es su viscosidad [105]. Debido a sus propiedades viscoelásticas, la viscosidad de los polímeros y de los adhesivos se determina por el tiempo y la velocidad de cizalla, entre otros factores. En este estudio, se propone el desarrollo de HMPAS que se deben aplicar en estado fundido, por lo que su viscosidad debe ser adecuada para poder realizar aplicaciones homogéneas. La temperatura habitual de aplicación de los adhesivos hot melts es 180 °C, por lo que en este trabajo se han obtenido las viscosidades Brookfield de los copolímeros de etileno a 180 °C.

La mayoría de los polímeros que se usan en adhesivos presentan alto peso molecular, el cual afecta a su viscosidad, además de la distribución de pesos moleculares y la existencia de ramificaciones o entrecruzamientos [106]. Por tanto, es esperable que la viscosidad de un adhesivo polimérico se determine por su índice de fluidez [107].

La Figura III.8a muestra la variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para los copolímeros EBA; debido a su alto índice de fluidez (150 g/10min), sólo se han podido obtener tres valores experimentalmente a diferentes velocidades de cizalla. La viscosidad es similar en los copolímeros EBA27 y EBA33 (82 y 81 Pa·s para una velocidad de cizalla de 0.85 s⁻¹), es decir no se afecta por su contenido de acrilato de n-butilo.

La Figura III.8b muestra la variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para los copolímeros EVA con distinto contenido de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Mientras que el contenido de acetato de vinilo no afecta a la viscosidad de los copolímeros EVA con similar índice de fluidez (por ejemplo, las viscosidades de EVA18.150-EVA27.150, y las de EVA18.500-EVA27.400-EVA33.400), el aumento del índice de fluidez disminuye la viscosidad de los copolímeros EVA. En la

Tabla III.5 se incluyen los valores de viscosidad Brookfield a 180 °C de todos los copolímeros de etileno.

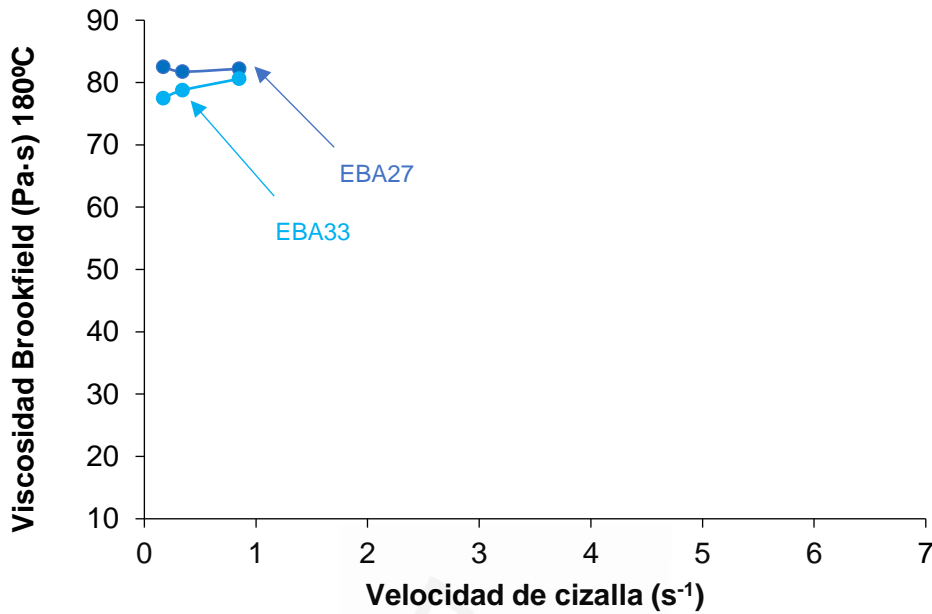


Figura III.8a. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para los copolímeros EBA.

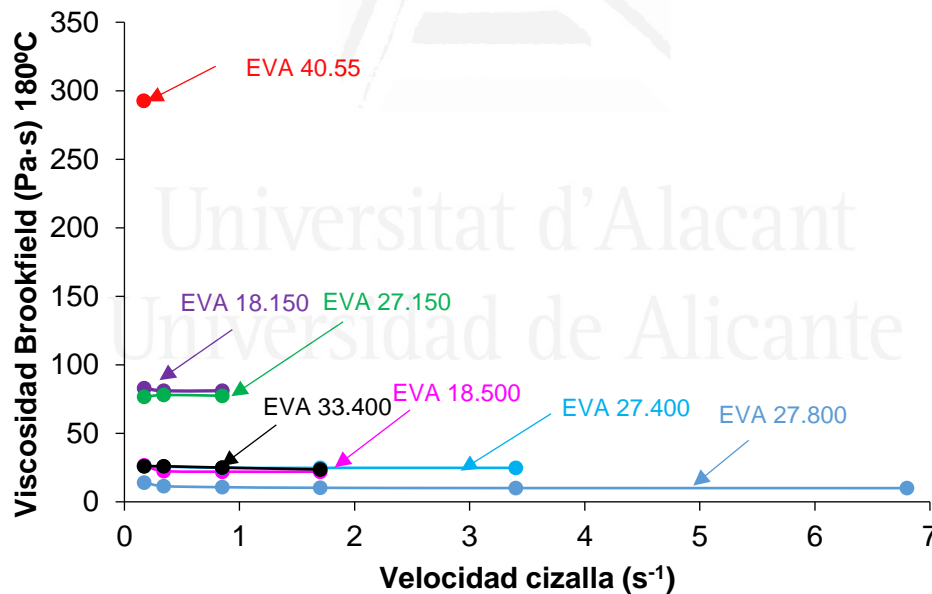


Figura III.8b. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para los copolímeros EVA.

La representación de la viscosidad Brookfield a 180 °C a una velocidad de cizalla de 0.85 s⁻¹ frente al contenido de acetato de vinilo (Figura III.9a) muestra que la viscosidad de los copolímeros EVA no depende de su contenido en co-monómero, sino de su índice de fluidez. De hecho, la Figura III.9b muestra que la viscosidad Brookfield de los

copolímeros EVA disminuye exponencialmente al aumentar su índice de fluidez, particularmente para valores inferiores a 400 g/10min.

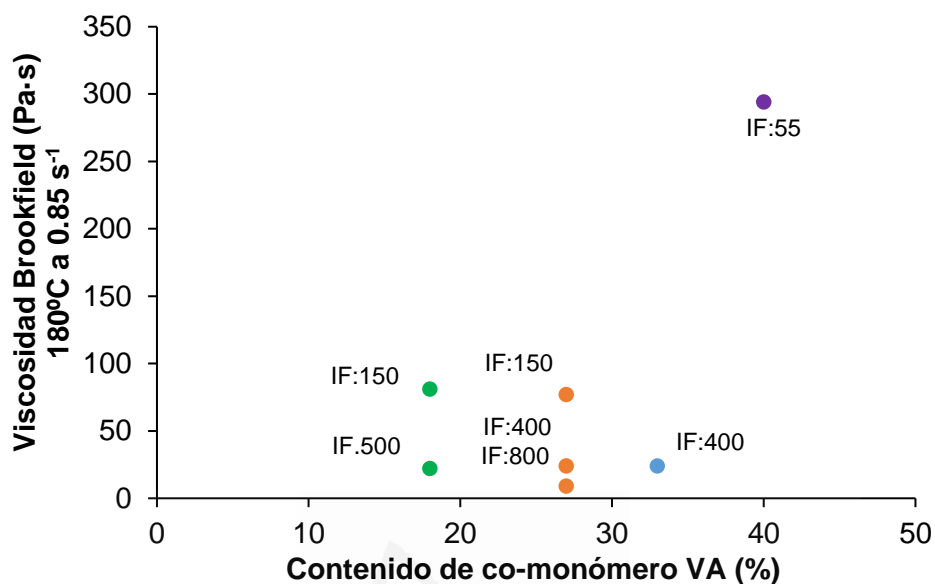


Figura III.9a. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C de copolímeros EVA en función de su contenido de acetato de vinilo.

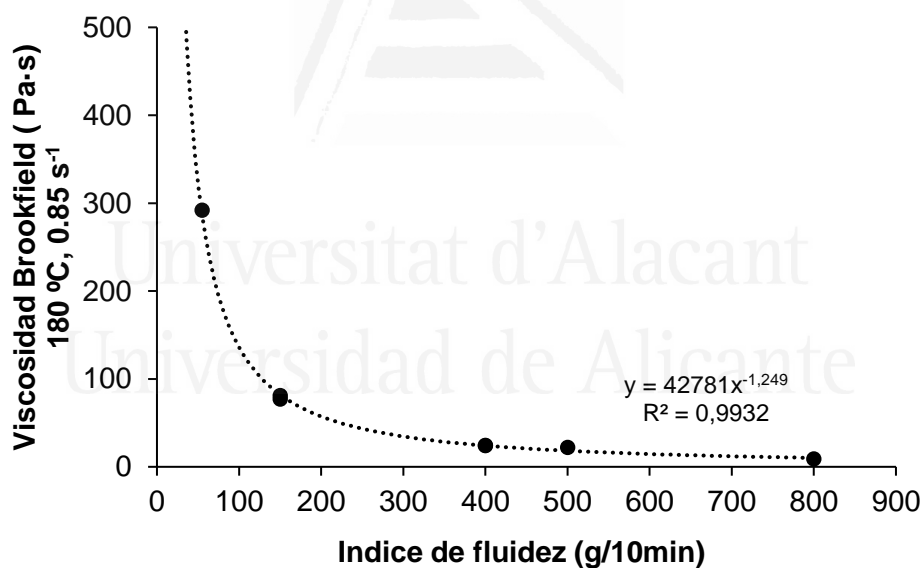


Figura III.9b. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C de copolímeros EVA en función de su índice de fluidez.

Tanto la viscosidad como la temperatura de reblandecimiento de los polímeros depende de su peso molecular y, por tanto, de su índice de fluidez. Cuando se representa la variación de la temperatura de reblandecimiento o de la viscosidad Brookfield de los copolímeros EVA frente a su índice de fluidez (Figuras III.1 y III.9b respectivamente), se obtienen tendencias similares. En la Figura III.10 se observa que existe una relación lineal entre la viscosidad Brookfield y la temperatura de reblandecimiento de los

copolímeros EVA con una pendiente de $0.17 \text{ }^\circ\text{C}/\text{Pa}\cdot\text{s}$. Park y colaboradores [56] encontraron también que la temperatura de reblandecimiento y la viscosidad Brookfield eran proporcionales.

Tabla III.5. Valores de viscosidad Brookfield a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ de los copolímeros de etileno.

Copolímero	Viscosidad Brookfield a 0.85 s^{-1} , 180°C (Pa·s)
EBA27	82
EBA33	81
Copolímero	Viscosidad Brookfield a 0.85 s^{-1} , 180°C (Pa·s)
EVA18.150	81
EVA18.500	22
EVA27.150	77
EVA27.400	24
EVA27.800	9
EVA33.15	(¹)
EVA33.45	(¹)
EVA33.400	24
EVA40.55	≈ 292 (²)

(1) No se puede medir a 180°C , debido a su bajo índice de fluidez.

(2) Solo se ha podido obtener un único valor experimental a 0.17s^{-1} ($292 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) y se ha extrapolado el valor a una velocidad de cizalla de 0.85s^{-1} .

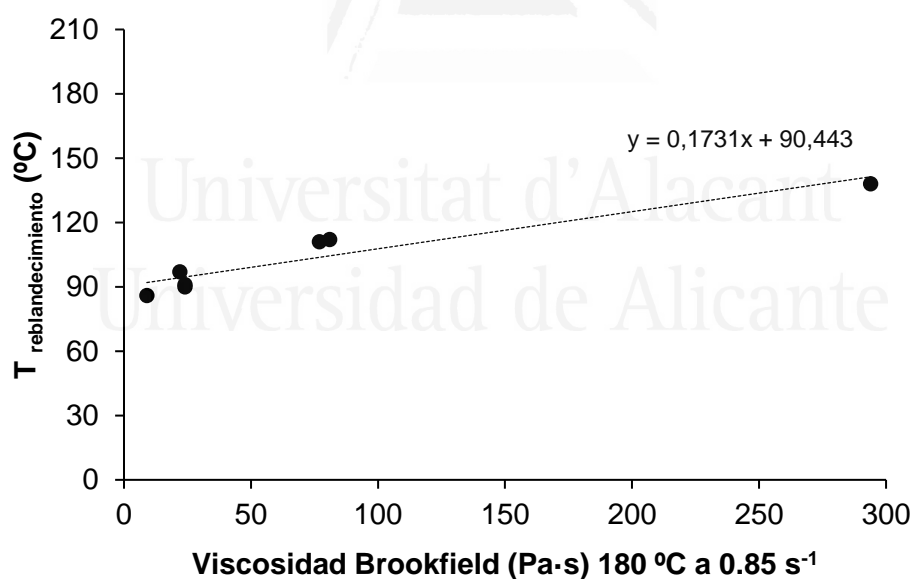


Figura III.10. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente a la viscosidad Brookfield ($180 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.85 s^{-1}) para los copolímeros EVA.

La viscosidad es una propiedad reológica de los adhesivos pero su relación con la estructura de los polímeros no es simple. Para estudiar las propiedades viscoelásticas de los copolímeros de etileno se han realizado experimentos de reología de esfuerzo controlado usando una geometría de platos paralelos y determinando la variación de las

propiedades con la temperatura. En la Figura III.11a muestra la variación del módulo elástico (G') de los copolímeros EBA en función de la temperatura, la cual muestra que al aumentar la temperatura se produce un brusco descenso de G' debido al reblandecimiento del copolímero. La temperatura a la que se inicia el descenso de G' es mayor en el copolímero EBA27, así como el cambio en G' es más marcado que en copolímero EBA33, debido a su mayor contenido en etileno.

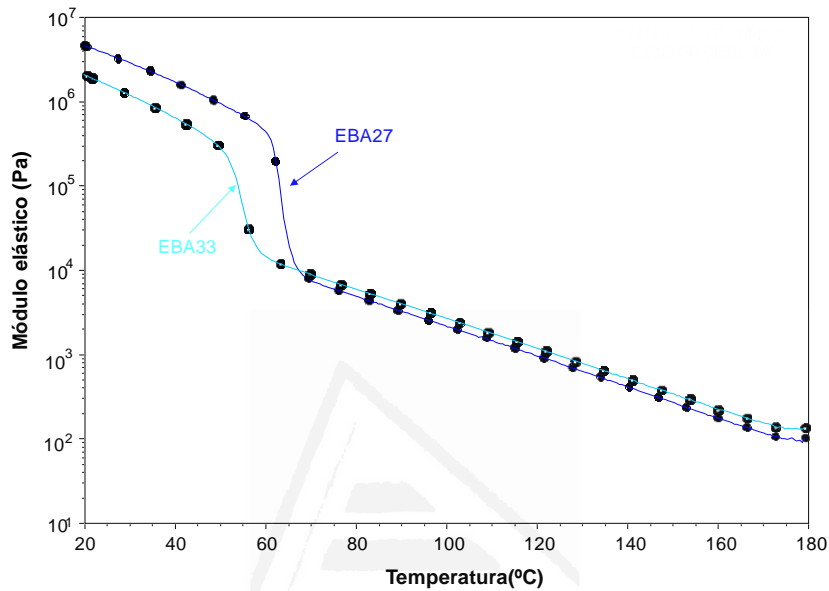


Figura III.11a. Variación del módulo elástico (G') de los copolímeros EBA frente a la temperatura. Experimentos de reología plato-plato.

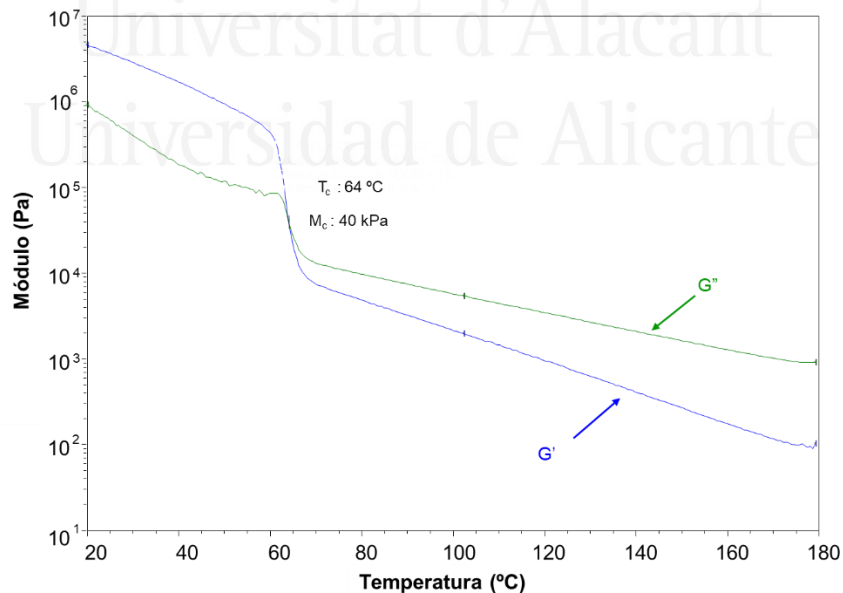


Figura III.11b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') del copolímero EBA27 frente a la temperatura. Experimento de reología plato-plato.

En la Figura III.11b se muestra como ejemplo típico la variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27; la variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA33 se incluye en la Figura A.III.1 del apéndice de este trabajo. A temperaturas superiores a 64 °C el módulo viscoso (G'') es mayor que el módulo elástico (G'), por lo que el copolímero EBA27 muestra un comportamiento predominantemente viscoso; por el contrario, por debajo de 64 °C, G' es mayor que G'' y el comportamiento es predominantemente elástico. A 64 °C se produce el cruce de los módulos elástico y viscoso, y, por tanto, cambia el comportamiento viscoelástico del copolímero EBA27. La Tabla III.6 incluye los valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos G' y G'' de los copolímeros EBA. Al aumentar el contenido de acrilato de n-butilo disminuye el valor de T_c debido al menor contenido de etileno, mientras que el valor de M_c es el mismo en ambos copolímeros.

Tabla III.6. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de los copolímeros de etileno. Experimentos de reología plato-plato.

EBA	T_c (°C)	M_c (kPa)
EBA27	64	40
EBA33	56	39

EVA	T_c (°C)	M_c (kPa)
EVA18.150	74	64
EVA18.500	73	65
EVA27.150	56	35
EVA27.400	53	46
EVA27.800	57	42
EVA33.15	82	36
EVA33.45	65	44
EVA33.400	47	48
EVA40.55	62	37

La variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con distinto índice de fluidez y el contenido de acetato de vinilo se muestra en las Figuras III.12a a III.12d. Las curvas son similares a las de los copolímeros EBA.

En la Figura III.12a se muestran las curvas de variación del módulo elástico frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % en peso de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Al aumentar el índice de fluidez, disminuye el módulo elástico a altas temperaturas debido a que se reduce el peso molecular del copolímero; además, el incremento de G' se produce a la misma temperatura pero en un mayor rango de valores.

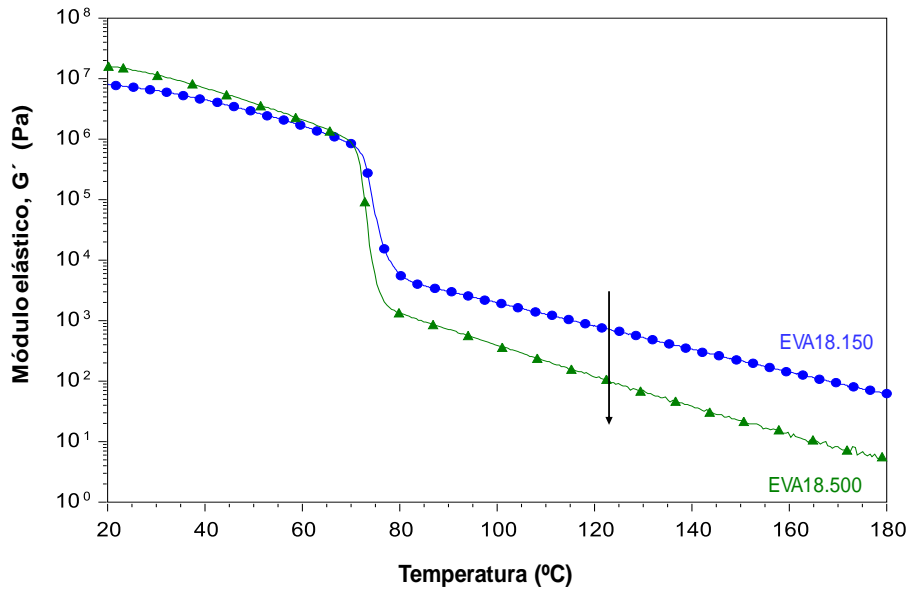


Figura III.12a. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de reología plato-plato.

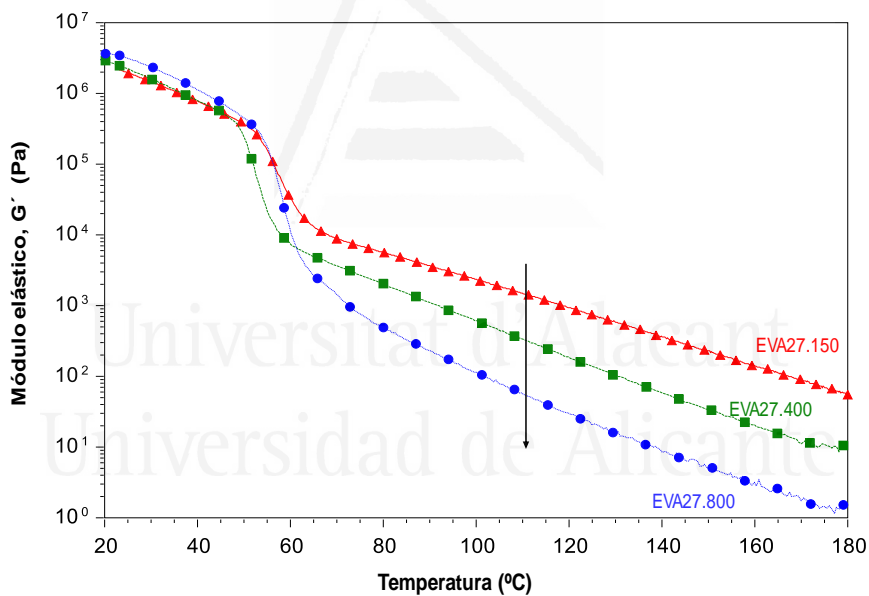


Figura III.12b. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de reología plato-plato.

Las curvas de variación del módulo elástico frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez se incluyen en la Figura III.12b. Al aumentar el índice de fluidez, disminuye el módulo elástico a altas temperaturas debido a que se reduce el peso molecular del copolímero; además, el incremento de G' se produce en un mayor rango de valores y se inicia a temperaturas más bajas. Lo mismo sucede en los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo

(Figura III.12c). En la Figura III.12d no se observa el brusco cambio de G' para el copolímero EVA con un 40 % de acetato de vinilo, debido a su menor cristalinidad.

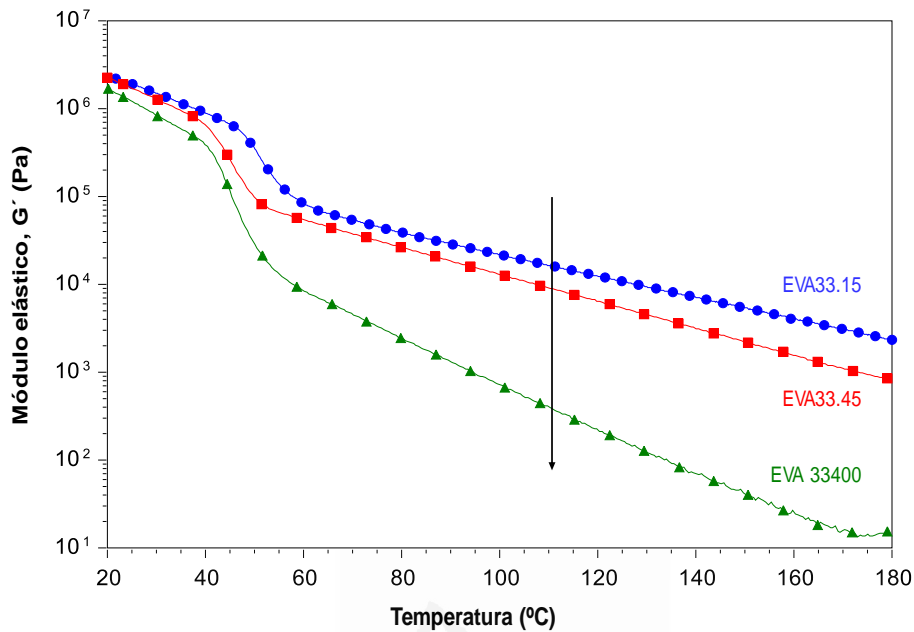


Figura III.12c. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de reología plato-plato.

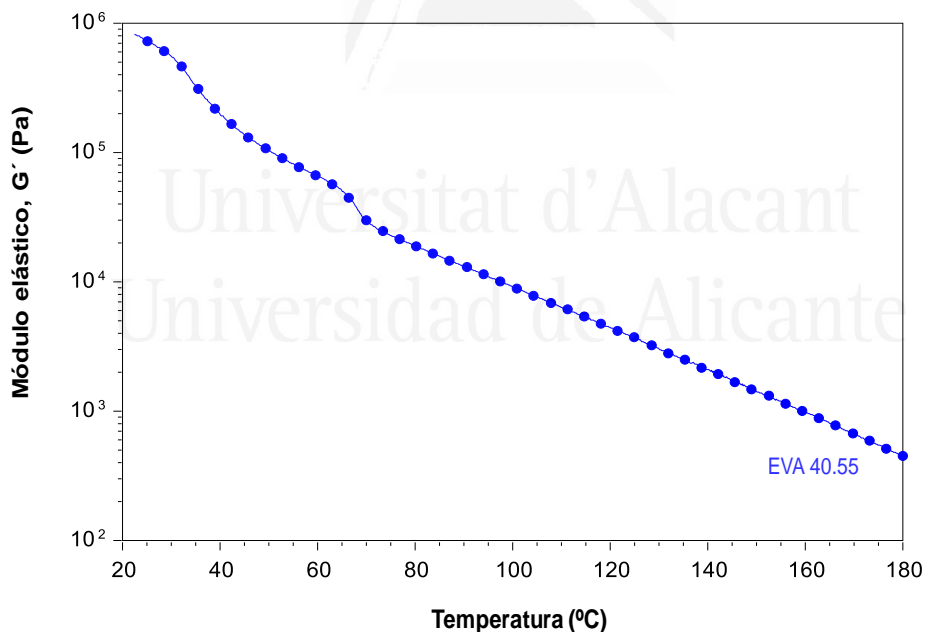


Figura III.12d. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

La variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura se muestra a modo de ejemplo en la Figura III.13 para el copolímero EVA40.55. En dicha figura se muestra el cruce de los módulos a 63 °C. Las curvas de variación de los módulos

elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para los demás copolímeros EVA se incluyen en las Figuras A.III.2 a A.III.9 del apéndice de este trabajo.

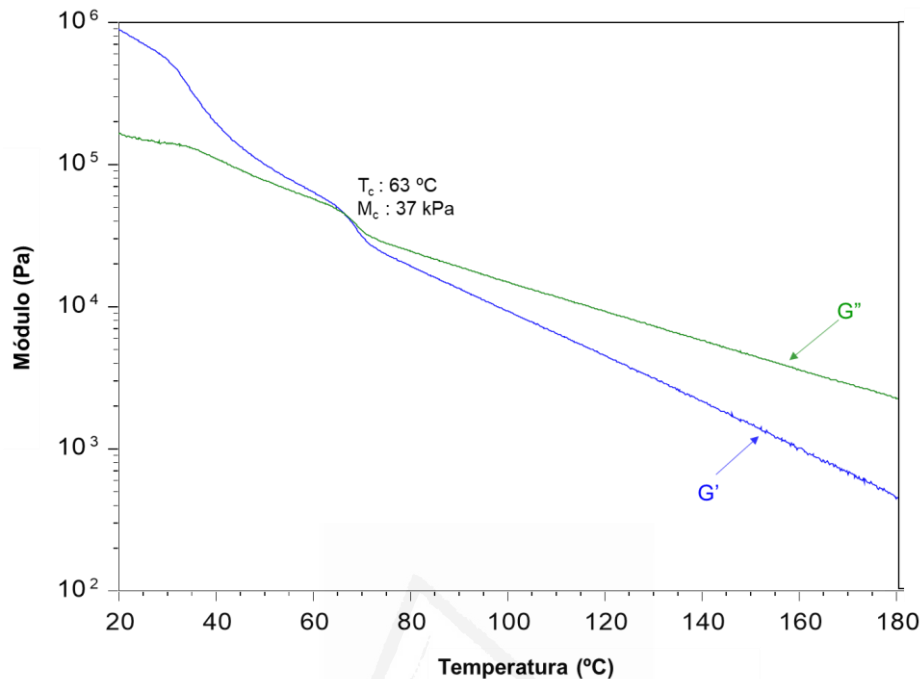


Figura III.13. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

Los valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso para los copolímeros EVA se incluyen en la Tabla III.6. En general, al aumentar la cantidad de acetato de vinilo (fijando el índice de fluidez) disminuye el valor de T_c y del G' a temperatura ambiente debido a que se reduce la cristalinidad del copolímero [108]. Por otra parte, al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA (fijando la cantidad de co-monómero), también disminuyen los valores de T_c y G' a altas temperaturas, cuando el contenido de acetato de vinilo es del 33 % en peso el efecto es más acentuado que con los contenidos de co-monómero del 18 y 27 % en peso. Por tanto, las propiedades viscoelásticas de los copolímeros EVA dependen tanto de su contenido en co-monómero como de su índice de fluidez.

Barrueso Martínez [109] mostraron que existe una relación entre la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de cruce (T_c) en mezclas de copolímeros EVA y diferentes resinas. En la Figura III.14 se muestra la variación de la temperatura de reblandecimiento frente a la temperatura de cruce (T_c) para los copolímeros EVA, la cual muestra una variación exponencial que sigue la ecuación $0.0047x^2 - 0.945x + 101,81$. Así, los copolímeros EVA con mayor temperatura de reblandecimiento presentan mayores valores de T_c , debido a que se inhibe la movilidad de las cadenas poliméricas.

A modo de ejemplo, el copolímero EVA con temperatura de reblandecimiento de 175 °C, presenta un valor de T_c de 82 °C, mientras que el copolímero EVA con temperatura de reblandecimiento inferior a 90 °C, presenta un valor de T_c menor de 60 °C.

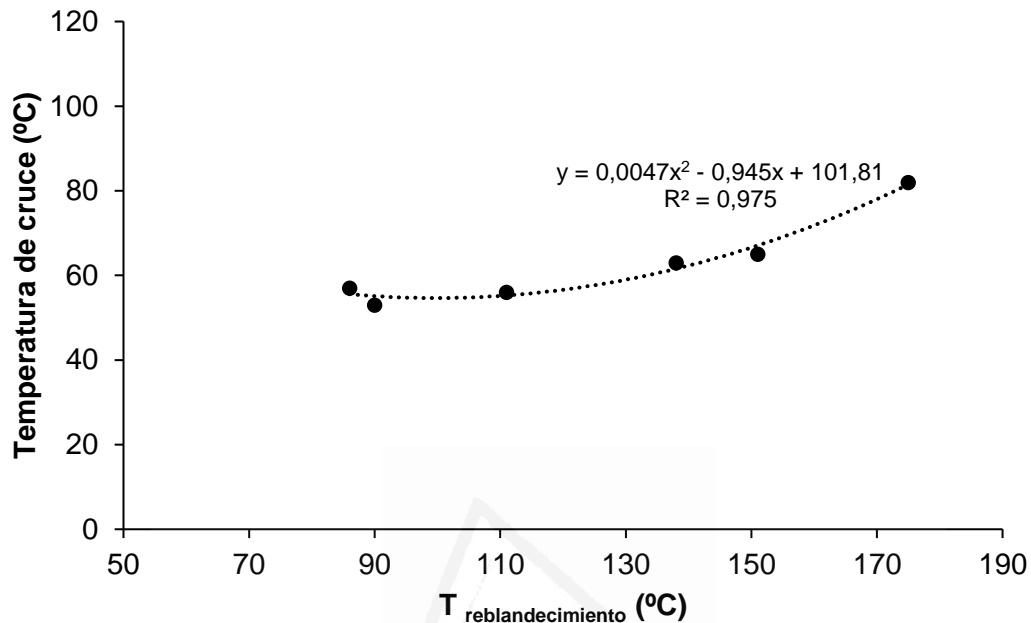


Figura III.14. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente a la temperatura de cruce (T_c) de los módulos elástico y viscoso para los copolímeros EVA obtenida mediante experimentos de reología plato-plato.

Las medidas de reología plato-plato no proporcionan las propiedades viscoelásticas a temperaturas inferiores a la ambiental, por lo que también se han evaluado las propiedades viscoelásticas de los copolímeros de etileno mediante estudios de DMA. La variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para los copolímeros EBA se muestra en la Figura III.15a. En esta figura se distinguen cuatro zonas distintas. A baja temperatura aparece la zona vítrea, en la que el módulo elástico es alto y no varía al aumentar la temperatura debido a la baja movilidad de las cadenas poliméricas es muy limitada. Al aumentar la temperatura aparece la zona de la transición vítrea como una inflexión, en la que las cadenas poliméricas se empiezan a mover, por lo que el módulo elástico disminuye. Al seguir aumentando la temperatura se produce una variación gradual del módulo elástico (zona de la meseta cauchosa o "*rubbery plateau*") en la que las cadenas poliméricas se mueven con más libertad. Finalmente, se produce un brusco descenso del módulo elástico al aumentar poco la temperatura, correspondiendo a la zona de fluencia del polímero, en la que las cadenas poliméricas se mueven libremente, el copolímero reblandece y pierde estabilidad dimensional, por lo que el experimento de DMA se detiene. En la Figura III.15a se muestra que ambos

copolímeros EBA muestran el mismo tipo de curva viscoelásticas, pero al aumentar el contenido de acrilato de n-butilo aumenta el valor de módulo elástico a temperaturas inferiores a los $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (zona vítrea), pero disminuye en la zona cauchosa y se adelanta el inicio de la zona de fluencia. Esta variación es esperable, ya que el copolímero EBA33 presenta menor cristalinidad que el copolímero EBA27.

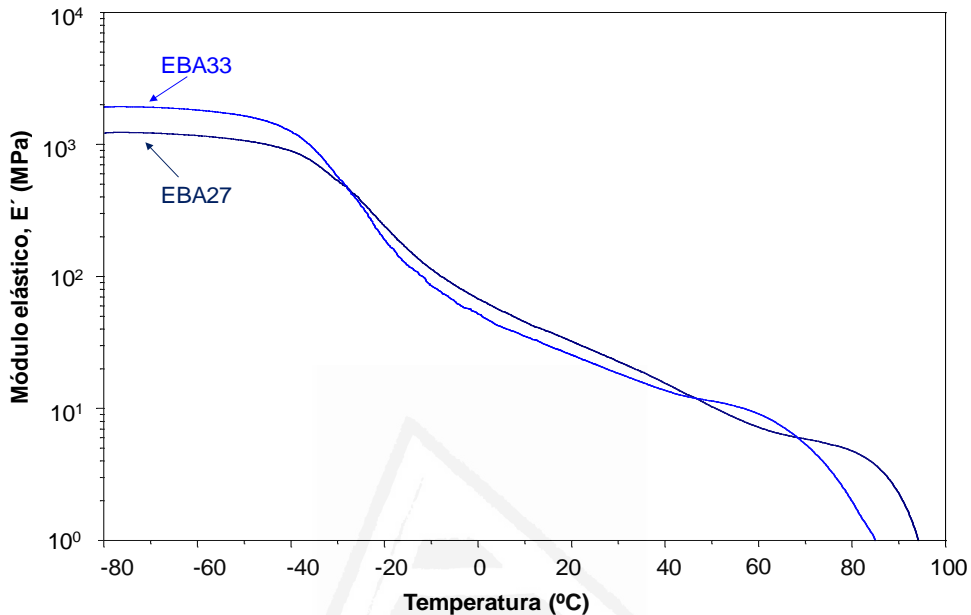


Figura III.15a. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para los copolímeros EBA. Experimentos de DMA.

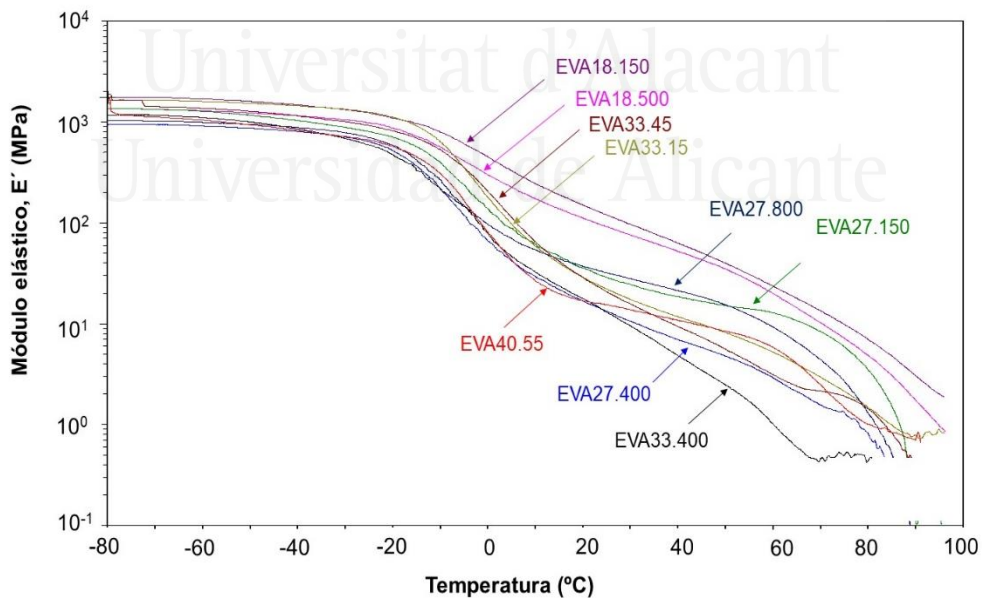


Figura III.15b. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo e índice de fluidez. Experimentos de DMA.

En la Figura III.15b se incluyen las curvas de variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para los copolímeros EVA. Las curvas viscoelásticas son similares a las de los copolímeros EBA. En general, al aumentar el contenido de acetato de vinilo, disminuye el módulo elástico del copolímero EVA en la zona vítrea, ya que disminuye el contenido de etileno y, por tanto, la cristalinidad [110]. Además, la transición vítrea se hace más marcada conforme mayor es el contenido de acetato de vinilo y mayor es el índice de fluidez, debido a que se favorece la movilidad de las cadenas debido a la menor cristalinidad y menor longitud de las cadenas poliméricas. Similarmente, los módulos en la zona cauchosa son mayores en los copolímeros EVA con menor contenido de acetato de vinilo, y la zona cauchosa está más extendida cuando disminuye el índice de fluidez o aumenta el peso molecular, lo que concuerda con la bibliografía [111] donde se indica que tanto el ancho de esta región cauchosa, como las propiedades en esta región dependen del grado de enmarañamiento. Los valores de los módulos elásticos y de temperatura en la inflexión de la zona de la transición vítrea se incluyen en la Tabla III.7, los cuales confirman cuantitativamente lo que se ha discutido en este párrafo.

Tabla III.7. Algunos parámetros obtenidos a partir la variación del módulo elástico frente a la temperatura para los copolímeros EVA. Experimentos de DMA.

Copolímero	E' a 25°C (MPa)	E'_{infi} (MPa)	T_{infi} (°C)
EBA27	27	203	-18
EBA33	21	364	-23

Copolímero	E' a 25°C (MPa)	E'_{infi} (MPa)	T_{infi} (°C)
EVA18.150	120	397	2
EVA18.500	92	343	-2
EVA27.150	28	208	-4
EVA27.400	13	103	-4
EVA27.800	32	164	-6
EVA33.15	22	180	0
EVA33.45	21	163	2
EVA33.400	13	119	-3
EVA40.55	15	71	1

E'_{infi} : Valor del módulo elástico en el punto de inflexión.

T_{infi} : Valor de la temperatura en el punto de inflexión.

La Figura III.16 muestra la variación del módulo elástico a 25 °C de los copolímeros EVA frente a su contenido en acetato de vinilo. Cuanto más cristalino es un polímero, mayor es el valor del módulo elástico [112], por lo que los mayores valores del módulo elástico corresponden a los copolímeros EVA con bajo contenido de acetato de vinilo (EVA18), disminuyendo notablemente al aumentar al 27 % en peso y más gradualmente al

aumentar al 33 y 40 % en peso. Por otra parte, un mayor contenido de etileno dota de mayor rigidez al copolímero EVA [113].

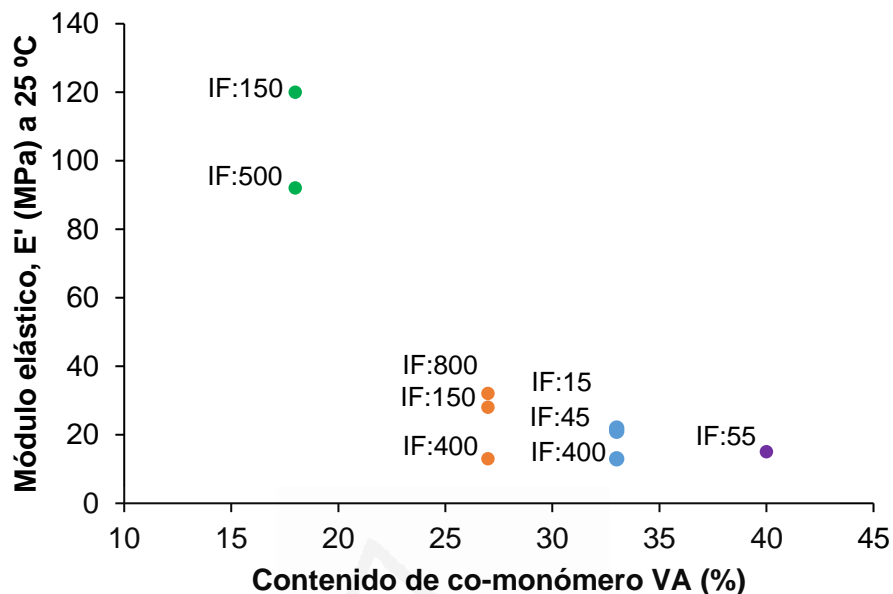


Figura III.16. Variación del módulo elástico (E') frente al contenido de acetato de vinilo para los copolímeros EVA. Experimentos de DMA.

Otra forma de analizar las propiedades viscoelásticas de los polímeros consiste en representar las curvas de tan delta (E''/E') frente a la temperatura, ya que permite evidenciar la existencia de relajaciones estructurales (aparecen como máximos en las curvas), así como las interacciones entre cadenas poliméricas (relacionadas con el valor de tan delta en el máximo de las curvas) [114].

En la Figura III.17a se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EBA, los cuales presentan dos relajaciones estructurales (es decir, dos máximos), la transición α a baja temperatura (que es la más intensa) y la transición β a mayor temperatura. La transición α se atribuye al movimiento de los segmentos de tres o cuatro metilenos ($-CH_2-$) en la fase amorfa y se relaciona con la transición vítrea, mientras que la transición β se relaciona con el movimiento de la fase amorfa dentro de la fase cristalina del copolímero EBA [115]. Por encima de 60-80 °C, el valor de tan delta empieza a crecer rápidamente, indicando que se alcanza el punto de fluencia en el que el copolímero empieza a reblandecer. Al aumentar el contenido de acrilato de n-butilo, las dos relajaciones de los copolímeros EBA se desplazan a menores temperaturas (transición α : -18 °C en EBA27 a -23 °C en EBA33; transición β : 50 °C en EBA27 a 29 °C en EBA33), y reblandecen a menor temperatura, lo que se debe a una mayor miscibilidad de los dominios de etileno y de acrilato de n-butilo. Considerando que la

transición α se asocia a la transición vítrea, el aumento del contenido de acrilato de n-butilo produce una disminución de la temperatura de transición vítrea (T_g). Además, el valor de tan delta en el máximo de la transición α es mayor en el copolímero EBA33, debido a una mayor contribución de la componente viscosa (acrilato de n-butilo) debido a su carácter más amorfo, mientras que el valor de tan delta en el máximo de la transición β es mayor en el copolímero EBA27 debido a que se inhibe el movimiento de la fase amorfa dentro de la fase cristalina (contiene mayor cantidad de etileno).

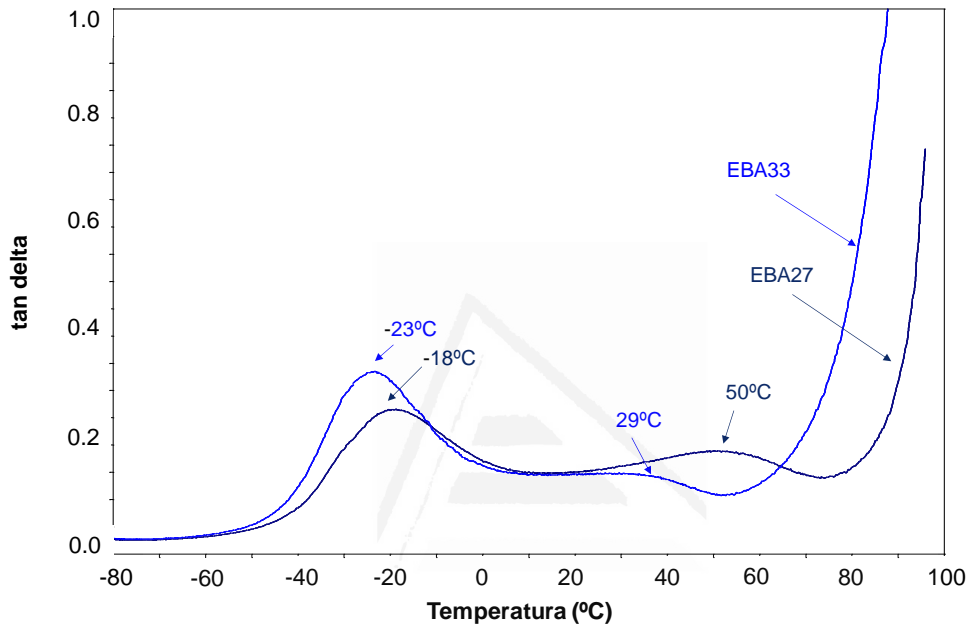


Figura III.17a. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EBA. Experimentos de DMA.

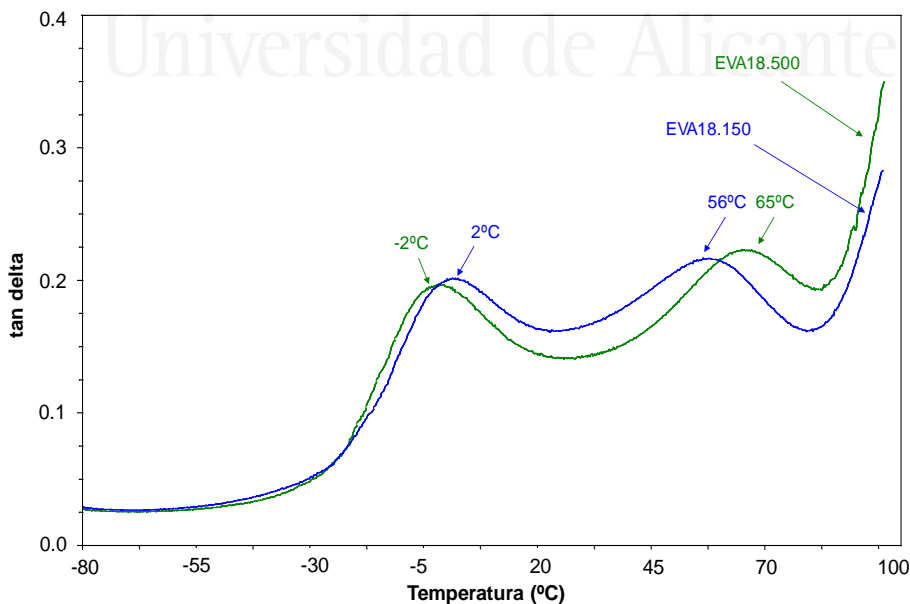


Figura III.17b. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de DMA.

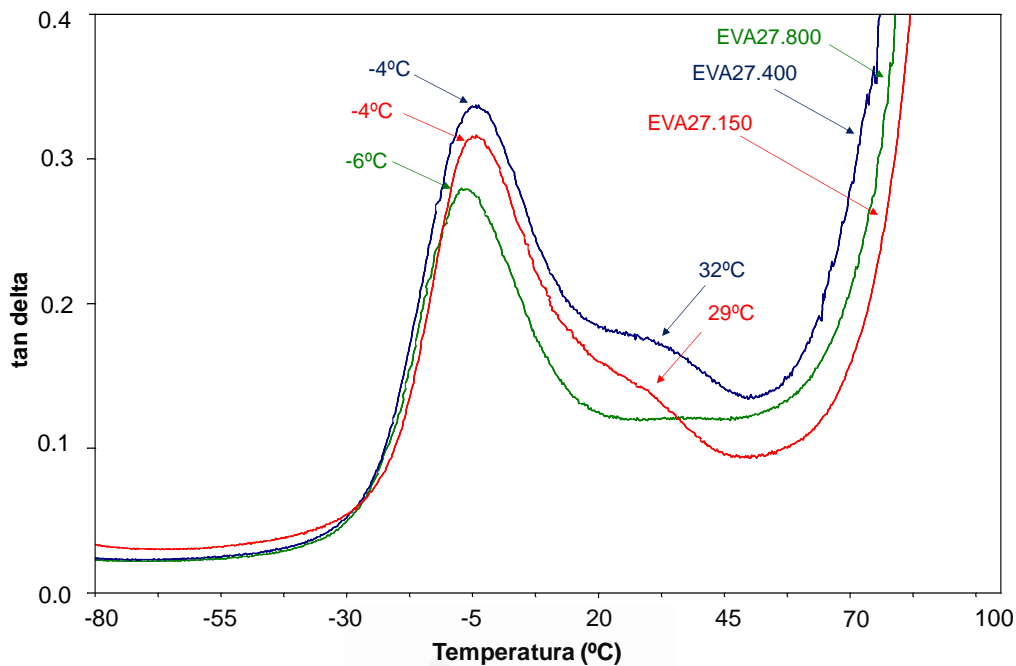


Figura III.17c. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % en peso de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de DMA.

En la Figura III.17b se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % de acetato de vinilo, los cuales también presentan dos relajaciones estructurales (transición α – asociada a la transición vítrea - y transición β). El aumento del índice de fluidez (o la disminución del peso molecular) disminuye ligeramente la temperatura de la transición α (es decir, disminuye ligeramente la T_g) y aumenta la temperatura de la transición β , debido a una mayor separación de los dominios de etileno y de acetato de vinilo. Por otra parte, el índice de fluidez en este caso concreto, no afecta al valor del máximo de tan delta en ninguna de las dos relajaciones, siendo bajo y similar entre sí (0.21), indicando una importante contribución elástica debida al importante número de dominios de etileno.

En la Figura III.17c se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % de acetato de vinilo, los cuales también presentan dos relajaciones estructurales (transición α – asociada a la transición vítrea - y transición β): no obstante la transición β es pequeña, mucho menor que en los copolímeros EVA18, indicando que los grupos acetato son capaces de intercalarse mejor en la fase cristalina (mayor movimiento de fase amorfa dentro de la fase cristalina). El aumento del índice de fluidez (o la disminución del peso molecular) disminuye ligeramente la temperatura y la intensidad de la transición α (es decir, disminuye ligeramente la T_g), debido a un aumento de la componente viscosa (es esperable, ya que disminuye la longitud de las cadenas poliméricas). Por otra parte, la temperatura e intensidad de la transición β aumenta al

aumentar el índice de fluidez (siendo el EVA27.800 una excepción), lo que indica una mayor separación de los dominios de etileno y de acetato de vinilo y a la vez una reducción de la movilidad de la fase amorfa dentro de la fase cristalina (posiblemente a que los grupos de etileno están más ordenados).

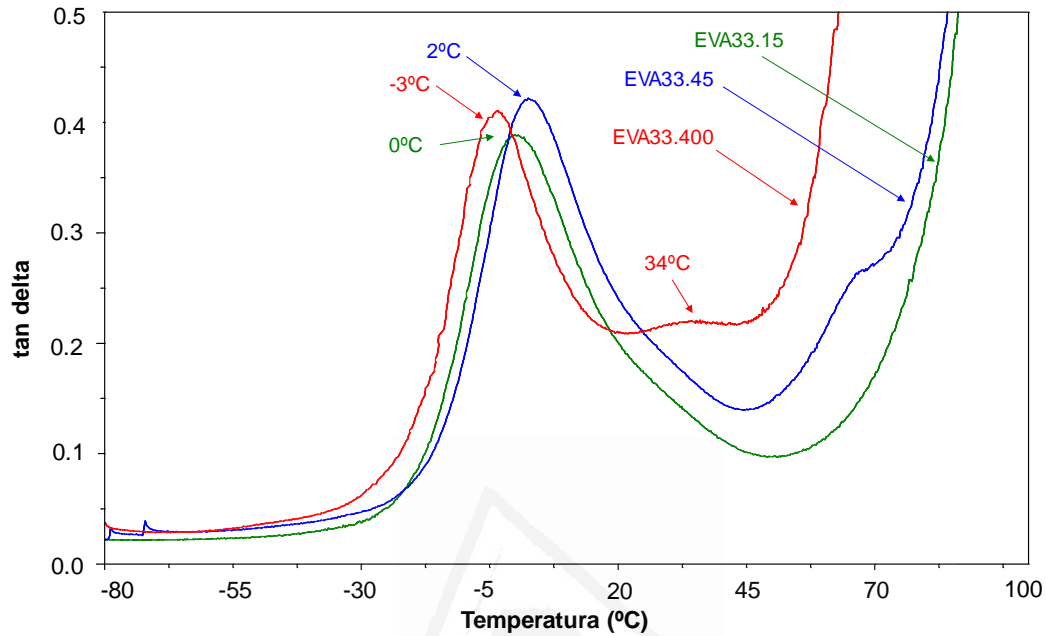


Figura III.17d. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de DMA.

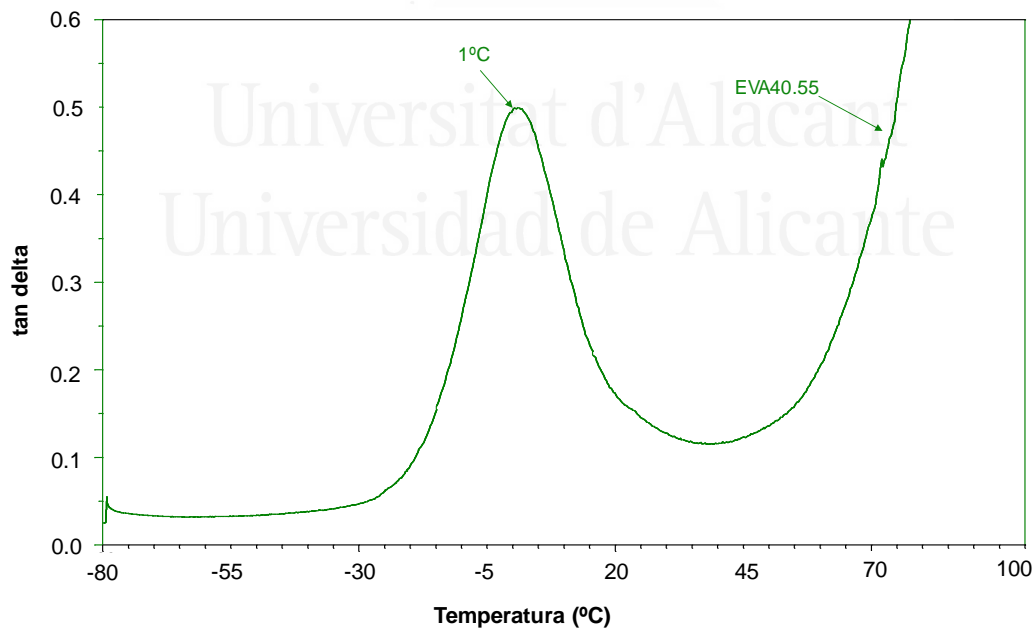


Figura III.17e. Variación de tan delta frente a la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez 55 g/10min. Experimentos de DMA.

En la Figura III.17d se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo, los cuales también presentan

principalmente la relajación estructural de la transición α – asociada a la transición vítrea. En general, la transición α aparece a menor temperatura al aumentar el índice de fluidez (EVA33.45 es una excepción) y con similar valor del máximo de tan delta, el cual es mayor que en los copolímeros EVA27, debido su mayor contenido en acetato de vinilo. Por otra parte, la transición β solo aparece en EVA33.400. Siendo los copolímeros EVA18, EVA27.400 y EVA33.400 los que presentan mayor intensidad de la transición β (Tabla III.8), indicando que la fase amorfa no es capaz de intercalarse lo suficiente en la fase cristalina posiblemente a su mayor ordenamiento, siendo casualmente los mismos copolímeros que en DRX presentaban una mayor intensidad de difracción (Figura III.7).

En la Figura III.17e se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura para el copolímero EVA40.55, la cual solo muestra la relajación estructural de la transición α . El valor del máximo de tan delta es mayor que en los demás copolímeros EVA y no aparece la transición β . Los valores de temperaturas y máximos de tan delta en las relajaciones estructurales de los copolímeros EVA se incluyen en la Tabla III.8. Al incrementar el contenido de acetato de vinilo, el máximo de tan delta de la transición β se va haciendo menos marcado y se desplaza a menor temperatura, indicando una mayor miscibilidad de los dominios de etileno y de acetato de vinilo. Además, al incrementar el contenido de acetato de vinilo se reduce la cristalinidad del copolímero EVA, y aumenta el valor del máximo de tan delta de la transición α , debido a una mayor componente viscosa debida al mayor contenido en co-monómero. El valor de T_g del copolímero EVA disminuye ligeramente al aumentar el contenido de acetato de vinilo, siendo menor que el de los copolímeros EBA.

Tabla III.8. Valores de temperatura y máximo de tan delta de las relajaciones estructurales de los copolímeros de etileno. Experimentos de DMA.

Copolímero	T_α (°C)	Máximo tan δ_α	T_β (°C)	Máximo tan δ_β
EBA27	-18	0.25	50	0.21
EBA33	-23	0.35	29	0.15
Copolímero	T_α (°C)	Máximo tan δ_α	T_β (°C)	Máximo tan δ_β
EVA18.150	2	0.21	56	0.21
EVA18.500	-2	0.22	65	0.22
EVA27.150	-4	0.31	29	0.14
EVA27.400	-4	0.33	32	0.17
EVA27.800	-6	0.27	-	-
EVA33.15	0	0.38	-	-
EVA33.45	2	0.42	-	-
EVA33.400	-3	0.41	34	0.21
EVA40.55	1	0.49	-	-

III.5. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LOS COPOLÍMEROS DE ETILENO

Puesto que el objetivo de la tesis doctoral es desarrollar mezclas de copolímeros de etileno con resinas, por lo que se han evaluado las propiedades adhesivas de los copolímeros de etileno. Se ha evaluado tanto el tack (o adhesión inicial o inmediata) como la adhesión final mediante ensayos de pelado a 180° y de cizalla simple.

Tack

En la Figura III.18a se muestra la variación del tack frente a la temperatura para los copolímeros EBA. En ambos copolímeros se produce un aumento del tack al aumentar la temperatura hasta alcanzar un valor máximo, descendiendo al seguir aumentando la temperatura. Ambos copolímeros EBA muestran un relativamente alto tack, bastante similar en ambos copolímeros (494-563 kPa). Sin embargo, el rango de temperaturas con tack es mayor en el copolímero EBA33 (40-110 °C) que en el copolímero EBA27 (70-120 °C). La existencia de mayor tack a menores temperaturas en el copolímero EBA33 se debe a su mayor contenido en co-monómero y, por tanto, menor cristalinidad, lo que favorece la movilidad de las cadenas poliméricas.

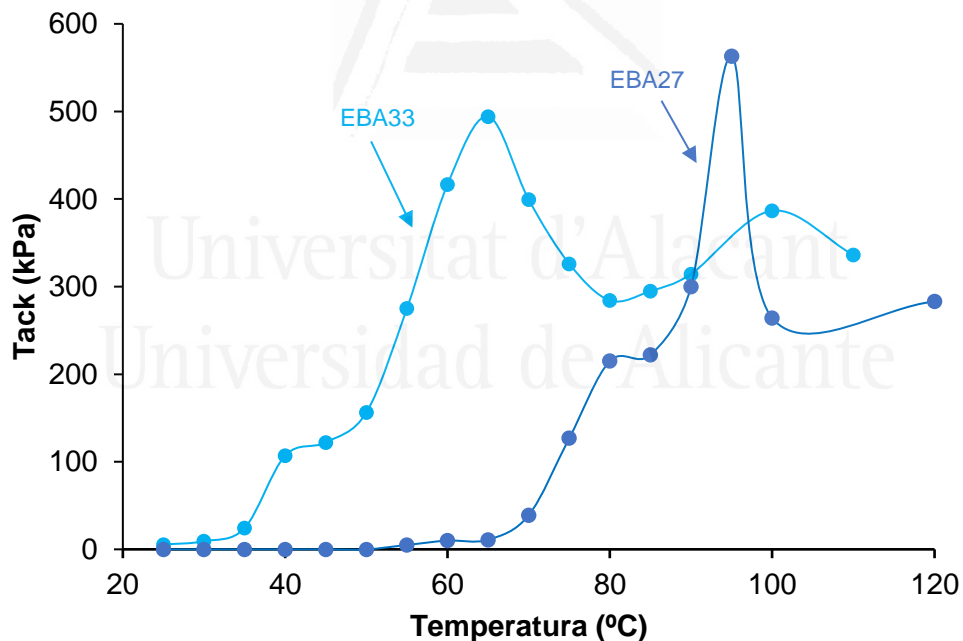


Figura III.18. Variación del tack frente a la temperatura para los copolímeros EBA.

En la Figura III.19a se muestra la variación del tack frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % en peso de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Los copolímeros EVA18 empiezan a tener tack a 80-85 °C, y el mayor tack se obtiene en EVA18.150. El tack se empieza a producir por encima de 80 °C debido al carácter predominantemente elástico de los copolímeros EVA18, y, además, es menor que en los

copolímeros EVA, de acuerdo con la menor miscibilidad de los dominios de etileno y de acetato de vinilo.

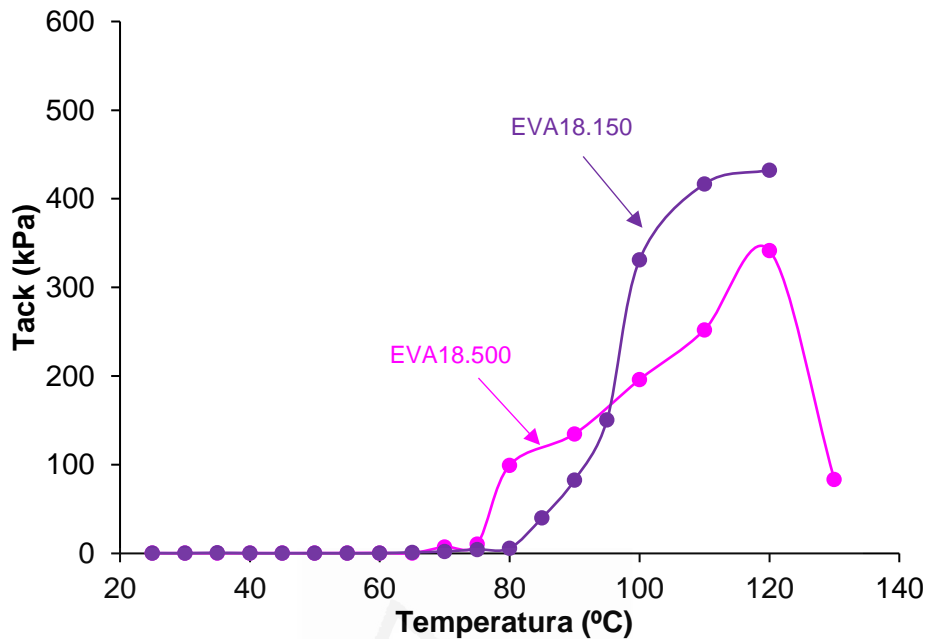


Figura III.19a. Variación del tack con la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez.

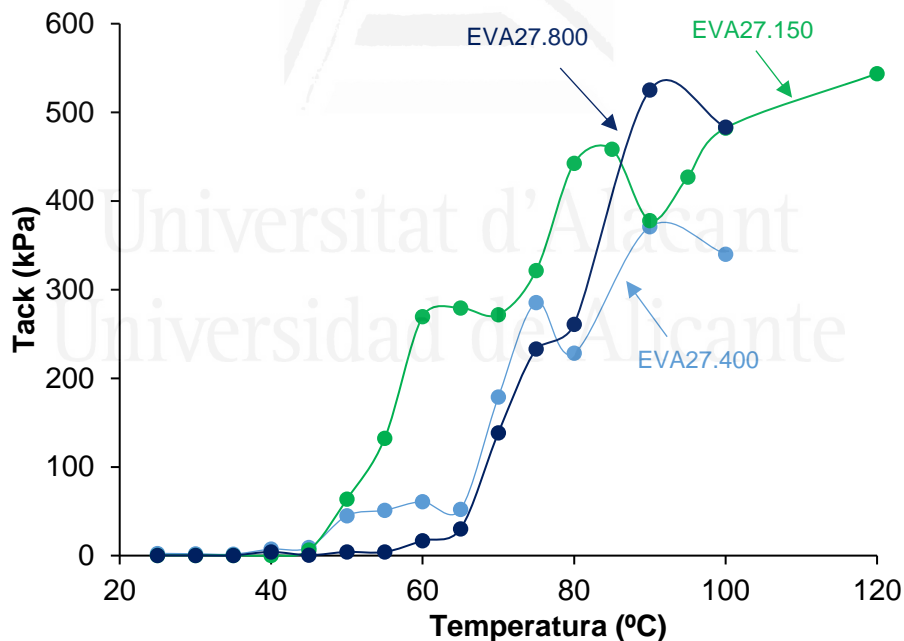


Figura III.19b. Variación del tack con la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez.

En la Figura III.19b se muestra la variación del tack frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % en peso de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Los copolímeros EVA27 empiezan a poseer tack a 50-65 °C (temperatura menor que en los copolímeros EVA18, debido a la menor cristalinidad de los copolímeros EVA27), y la

temperatura de inicio del tack es mayor al aumentar el índice de fluidez. El máximo de tack corresponde a EVA27.150 y EVA27.800 (525-543 kPa), y EVA27.150 presenta tack en un mayor rango de temperaturas. No existe una correlación evidente entre las propiedades viscoelásticas de los copolímeros EVA27 y su tack.

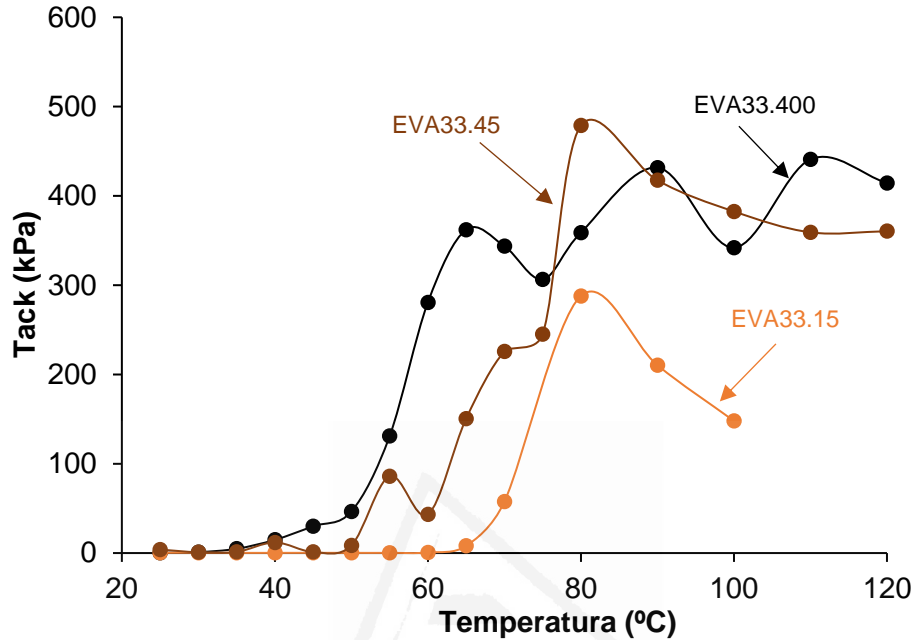


Figura III.19c. Variación del tack con la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez.

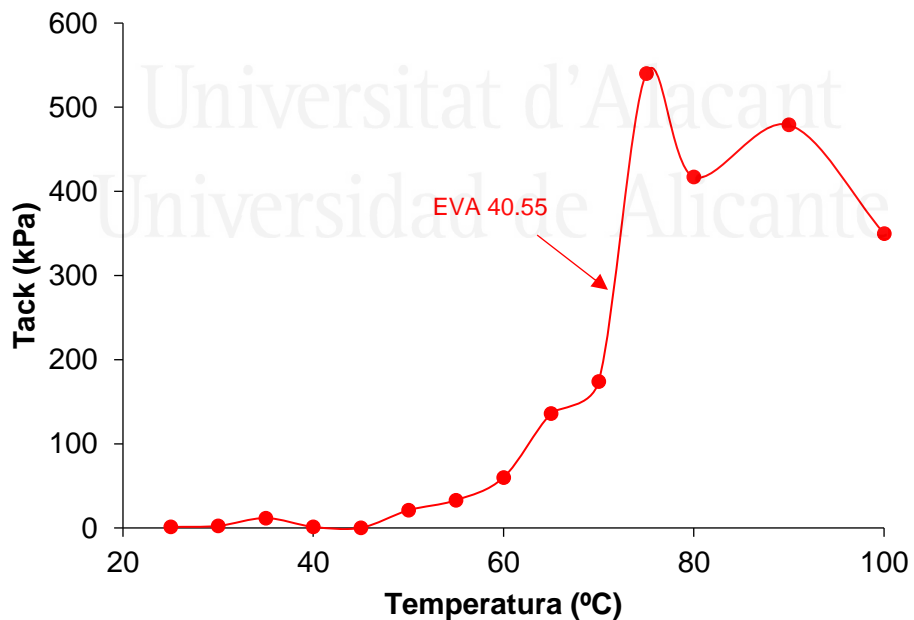


Figura III.19d. Variación del tack con la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min.

En la Figura III.19c se muestra la variación del tack frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % en peso de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Los

copolímeros EVA33 empiezan a mostrar tack a 45-70 °C y la temperatura de inicio del tack es tanto menor cuanto mayor es el índice de fluidez. El máximo de tack y el rango de temperatura con tack se produce en los copolímeros EVA con mayor índice de fluidez, debido a su mayor carácter viscoso. En la Figura III.19d se muestra la variación del tack frente a la temperatura para el copolímero EVA EVA40.55, que empieza a mostrar tack a 50 °C, apareciendo el máximo valor (540 kPa) a 75 °C.

Tabla III.9. Datos más relevantes del tack de los copolímeros de etileno.

Copolímero	Tack (kPa)	T _{máx. tack} (°C)	Rango T con tack (°C)
EBA27	563	95	70-120
EBA33	494	65	40-110

Copolímero	Tack (kPa)	T _{máx. tack} (°C)	Rango T con tack (°C)
EVA18.150	432	120	85-120
EVA18.500	341	120	80-130
EVA27.150	542	120	50-120
EVA27.400	377	90	50-100
EVA27.800	525	90	65-100
EVA33.15	288	80	65-100
EVA33.45	417	90	55-120
EVA33.400	440	110	45-120
EVA40.55	536	75	50-100

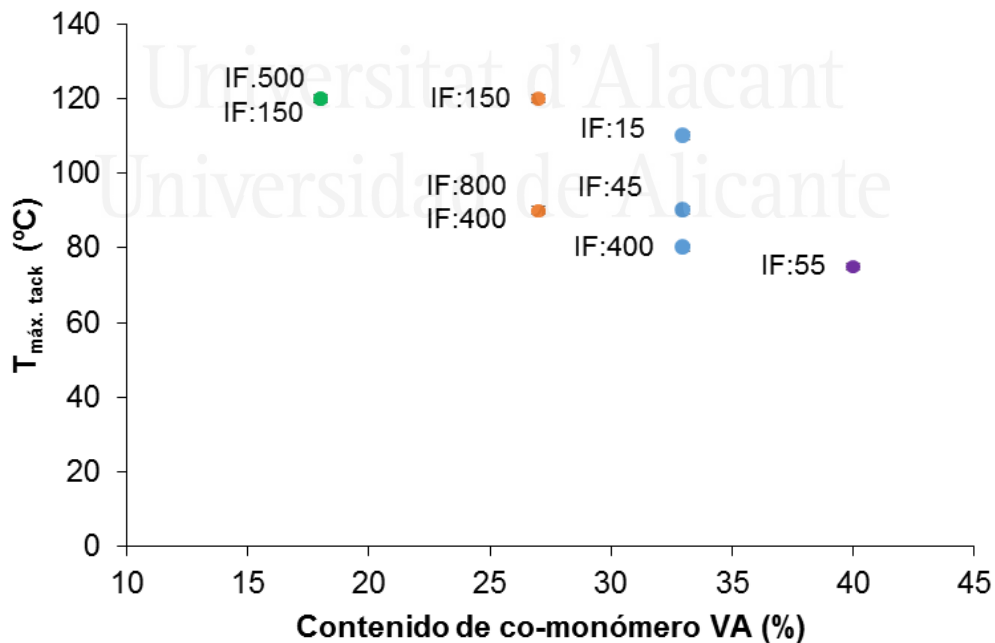


Figura III.20. Variación de la temperatura de máximo tack frente al contenido de acetato de vinilo para copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.

En la Tabla III.1.9 se incluyen los valores del máximo tack, la temperatura a la que aparece y el rango de temperaturas con tack de los copolímeros de etileno. Se obtienen valores de tack superiores a 500 kPa para EBA27, EVA27.150, EVA27.800 y EVA40.55, y el menor valor de tack (288 kPa) corresponde a EVA33.15. En general, la temperatura de máximo tack disminuye de los copolímeros de etileno disminuye al aumentar su contenido de co-monómero y su índice de fluidez (Figura III.20).

Ensayos de pelado a 180°

La adhesión final de los copolímeros de etileno se ha evaluado mediante ensayos de pelado a 180° en uniones aluminio 5754/copolímero/film de PET. Las fuerzas de pelado se incluyen en la Tabla III.10. En la Figura III.21 se representa la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/copolímero EVA/film de PET frente a la cantidad de acetato de vinilo.

Tabla III.10. Valores de adhesión en pelado a 180° en uniones aluminio 5754/copolímero/film de PET. Todas las uniones mostraron fallo de adhesión.

Copolímero	Pelado 180° PET (N/m)
EBA27	70±1
EBA33	10±1

Copolímero	Pelado 180° PET (N/m)
EVA18.150	10±1
EVA18.500	20±0
EVA27.150	110±10
EVA27.400	1270±200
EVA27.800	400±200
EVA33.15	110±50
EVA33.45	600±100
EVA33.400	1390±300
EVA40.55	230±100

La fuerza de pelado a 180° de uniones realizadas con los copolímeros EBA son pequeñas, menores para las uniones del copolímero EBA33. En los EVAs de modo general, la fuerza de pelado a 180° aumenta al aumentar la cantidad de acetato de vinilo y, sobre todo, al aumentar el índice de fluidez. Así, los menores valores de fuerza de pelado a 180° corresponden a las uniones realizadas con los copolímeros EVA18 (10-20 N/m). Las mayores fuerzas de pelado corresponden a las uniones realizadas con EVA27.400 (1270±200 N/m) y EVA33.400 (1390±300 N/m). Dado que la flexibilidad determina el valor de fuerza de pelado a 180°, es razonable que los mayores valores

corresponden a las uniones realizadas con los copolímeros EVA con mayor contenido de acetato de vinilo junto con un mayor índice de fluidez. Estos resultados concuerdan con la literatura [116] en la que se ha mostrado que los copolímeros EVA con alto contenido de acetato de vinilo proporcionan mayor adhesión a sustratos polares; además, los experimentos de DMA han mostrado que, al incrementar el contenido de acetato de vinilo, el valor de módulo elástico a bajas temperaturas decrece ligeramente, lo que también debe favorecer su adhesión [29]. De hecho, en las uniones realizadas con los copolímeros EVA18 se obtienen bajas fuerzas de pelado a 180° (10 ± 1 - 11 ± 1 N/m) y los valores del módulo elástico a 25°C son 92-120 kPa, mientras que en las uniones realizadas con los copolímeros EVA33 se obtienen fuerzas de pelado a 180° mayores (110-1400 N/m) y los valores del módulo elástico a 25°C son 13-22 kPa.

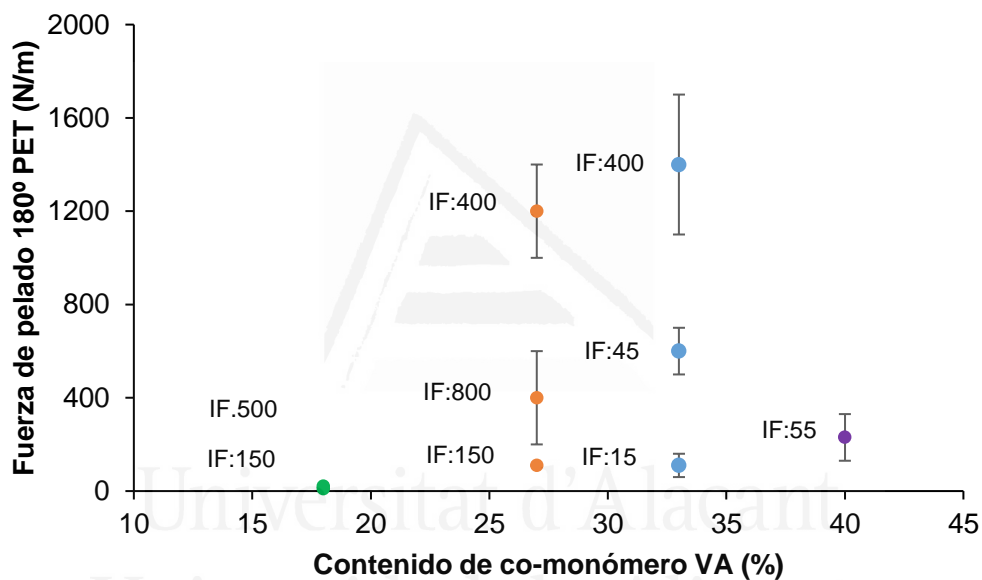


Figura III.21. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/copolímero EVA/film de PET frente al contenido de acetato de vinilo. Copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

Adhesión a cizalla simple

También se han evaluado las propiedades adhesivas de los copolímeros de etileno mediante ensayos de cizalla simple de uniones aluminio 5754/copolímero/aluminio 5754, y los valores de fuerza de cizalla obtenidos se incluyen en la Tabla III.11. La fuerza a cizalla de las uniones adhesivas se determina por el carácter elástico (o cohesión) del adhesivo, el cual es tanto mayor cuanto mayor es la cristalinidad y el módulo elástico del adhesivo. Según la Tabla III.11, las fuerzas de cizalla de las uniones realizadas con los copolímeros EVA son aceptables, oscilando entre 0.6 y 1.8 MPa. La fuerza de cizalla de uniones realizadas con los copolímeros EBA disminuye al aumentar el contenido de acrilato de n-butilo, lo que se relaciona con el incremento en el valor del máximo de tan

delta en los experimentos de DMA (Figura III.17a). Para las uniones realizadas con copolímeros EVA con similar índice de fluidez, los valores de fuerza de cizalla disminuyen al aumenta el contenido de acetato de vinilo (por ejemplo la comparativa entre EVA18.150 y EVA27.150 o entre EVA27.400 y EVA33.400). Por otro lado, si se comparan los valores de fuerza de cizalla de uniones realizadas con copolímeros EVA con el mismo contenido de acetato de vinilo, al disminuir el índice de fluidez aumenta la fuerza de cizalla (por ejemplo, EVA18.150 frente a EVA18.500, o EVA33.15 respecto a EVA33.45 y EVA33.400). Estas tendencias se justifican por los valores del módulo elástico de los copolímeros EVA. Por último, las uniones realizadas con los copolímeros EVA con un índice de fluidez de 400 g/10min proporcionan buenas propiedades adhesivas tanto en pelado a 180° como en cizalla.

Tabla III.11. Valores de adhesión a cizalla de uniones aluminio 5754/copolímero/aluminio 5754. Todas las uniones mostraron fallo de adhesión.

Copolímero	Fuerza de cizalla (MPa)
EBA27	1.0±0.1
EBA33	0.5±0.1

Copolímero	Fuerza de cizalla (MPa)
EVA18.150	1.3±0.8
EVA18.500	0.8±0.1
EVA27.150	0.6±0.4
EVA27.400	1.5±0.2
EVA27.800	1.0±0.2
EVA33.15	1.2±0.3
EVA33.45	1.0±0.2
EVA33.400	1.1±0.0
EVA40.55	0.8±0.2

III.6. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales y su discusión en la caracterización de las propiedades térmicas, cristalinidad, propiedades viscoelásticas y de adhesión de copolímeros de etileno han conducido a obtener las siguientes conclusiones :

Copolímeros EBA

1. El incremento del contenido de acrilato de n-butilo no afecta a los valores de viscosidad Brookfield ni a la temperatura de reblandecimiento de los copolímeros EBA.
2. Tanto las transiciones de segundo orden (T_g) como las de primer orden (T_c y T_f) se producen a menores temperaturas en el copolímero EBA con mayor contenido

de acrilato de n-butilo (EBA33), así como también disminuyen los valores de entalpías asociadas a estas transiciones. Indicando por tanto que el incremento del contenido de acrilato de n-butilo reduce el grado de cristalinidad del copolímero EBA.

3. El copolímero EBA33 presenta mayor movilidad de las cadenas poliméricas que el copolímero EBA27, y presenta mayor miscibilidad de los dominios de etileno y de acrilato de n-butilo.
4. Los valores del módulo elástico de los copolímeros EBA disminuyen al aumentar el contenido de acrilato de n-butilo y el cambio de propiedades viscoelásticas se produce a menor temperatura. En consecuencia, el copolímero EBA33 presenta menor temperatura y menor módulo en el cruce de los módulos elástico y viscoso que el copolímero EBA27.
5. El incremento del contenido de acrilato de n-butilo da lugar a la aparición de tack en los copolímeros EBA a temperaturas inferiores, y el máximo tack no se afecta por el contenido de acrilato de n-butilo.
6. El incremento del contenido de acrilato de n-butilo da lugar a una reducción importante de las fuerzas de pelado a 180° y de las fuerzas de cizalla de uniones realizadas con copolímeros EBA.

Copolímeros EVA

7. Los valores de viscosidad Brookfield a 180 °C y las temperaturas de reblandecimiento de los copolímeros EVA no se afectan por su contenido de acetato de vinilo, pero se determinan por su índice de fluidez (IF). Cuanto mayor es el IF del copolímero EVA se obtiene menor viscosidad Brookfield, así como menor temperatura de reblandecimiento.
8. El incremento en el contenido de acetato de vinilo disminuye las temperaturas y entalpías de cristalización y de fusión de los copolímeros EVA, debido al incremento de la componente amorfa respecto a la cristalina, al igual que ocurre con los copolímeros EBA.
9. Los copolímeros EVA con bajo contenido de acetato de vinilo presenta dos picos de difracción asociados a la fase ortorrómbica del etileno, pero al aumentar el contenido de acetato de vinilo se observa un ensanchamiento de pico de difracción, así como una disminución de su intensidad, indicando pérdida de cristalinidad.
10. Al incrementar el contenido de acetato de vinilo, la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso disminuye. Por otro lado, al incrementar el índice de

fluidez, el módulo elástico (G') a temperaturas superiores a la temperatura de cruce (T_c) disminuye considerablemente. De igual modo, a altas temperaturas la reducción del módulo elástico es proporcional al incremento en el índice de fluidez del mismo.

11. Los copolímeros EVA presentan dos relajaciones estructurales, una transición α y una transición β , y la transición β es menos marcada o desaparece al aumentar el contenido de acetato de vinilo. El módulo elástico disminuye y la meseta cauchosa es más amplia al aumentar el contenido de acetato de vinilo en el copolímero EVA. Además, al incrementar el contenido de acetato de vinilo, se produce un aumento del máximo de $\tan \delta$ de la transición α lo que se debe a la reducción de la cristalinidad. Los valores de temperatura de transición son muy parecidos en todos los copolímeros EVA y son superiores a los del copolímero EBA.
12. Al incrementar el contenido de acetato de vinilo en el copolímero EVA se desplaza la aparición de tack a menores temperaturas, y los mayores valores de tack son de 540 kPa para los copolímeros EVA27.150 y EVA40.55.
13. Las propiedades adhesivas de pelado a 180° y cizalla de uniones realizadas con los copolímeros EVA se afectan tanto por el contenido de acetato de vinilo como por su índice de fluidez. Un incremento en la cantidad de acetato de vinilo y del índice de fluidez produce un incremento en las fuerzas de pelado a 180° y una reducción de las fuerzas de cizalla. El mejor balance de propiedades adhesivas se obtiene para las uniones realizadas con los copolímeros EVA27.400 y EVA33.400.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IV

HMPSAs DE MEZCLAS DE EBA27
CON DIFERENTES CANTIDADES DE
ÉSTER DE COLOFONIA Y GLICEROL
HIDROGENADO

IV.1. INTRODUCCIÓN

En este Capítulo IV se estudia la influencia de la adición de diferentes cantidades de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) al copolímero EBA27 con índice de fluidez de 150 g/10min, para determinar su viabilidad como adhesivos termofusibles sensibles a la presión (HMPSAs) particularmente con buenas propiedades adhesivas a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. Se ha seleccionado una resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado, a la que denomina ECH, con una temperatura de transición vítrea de 43 °C y una temperatura de reblandecimiento de 103 °C. Debido a la existencia de grupos éster y anillos politerpénicos, se espera una buena compatibilidad con el copolímero EBA27 que contiene grupos metileno y acrilato de n-butilo. Algunas propiedades de la resina ECH se han recopilado en el Capítulo II de este trabajo.

Para optimizar una formulación HMPSA, se deben considerar varios parámetros, incluyendo unas buenas propiedades adhesivas, así como su "calidad" y procesabilidad. La "calidad" de un HMPSA se relaciona con su estabilidad al envejecimiento y la consistencia del color. Puesto que los materiales poliméricos tienden a oxidarse a temperaturas elevadas y los HMPSAs se aplican a altas temperaturas, es importante protegerlos adicionando antioxidantes eficientes. En este trabajo se ha usado un antioxidante fenólico (Irganox 1010) en todas las mezclas que se han preparado. En lo que respecta a la procesabilidad del adhesivo, un HMPSA debe poder aplicarse en condiciones industriales comunes; dado que la procesabilidad está íntimamente relacionada con las propiedades viscoelásticas de los HMPSAs, su conocimiento es esencial para asegurar una buena aplicación industrial de los mismos. Finalmente, el rendimiento de la adhesión en un HMPSA, es el parámetro más difícil de evaluar, ya que depende, entre otros factores, del tipo de sustrato al que se aplique, los parámetros de ensayo y la aplicación final a la que se destine [117].

En la Figura IV.1 se muestra la nomenclatura de las mezclas de EBA27+ECH usada en este capítulo, en la que se indica en naranja la cantidad en tanto por ciento en peso de resina ECH adicionada.

En la Tabla IV.1 se describen las diferentes mezclas EBA27+ECH que se han preparado con cantidades de resina ECH entre 20 y 62 % en peso, siendo por tanto unas formulaciones más ricas en copolímero EBA27 y otras más ricas en resina ECH. También se incluye la cantidad de resina ECH que se adiciona en phr, es decir partes de resina

por 100 partes de copolímero EBA27. Las cantidades de resina ECH en las mezclas EBA27+ECH varía entre 25 y 163 phr que corresponde a 20 y 62 % en peso de resina ECH respectivamente.

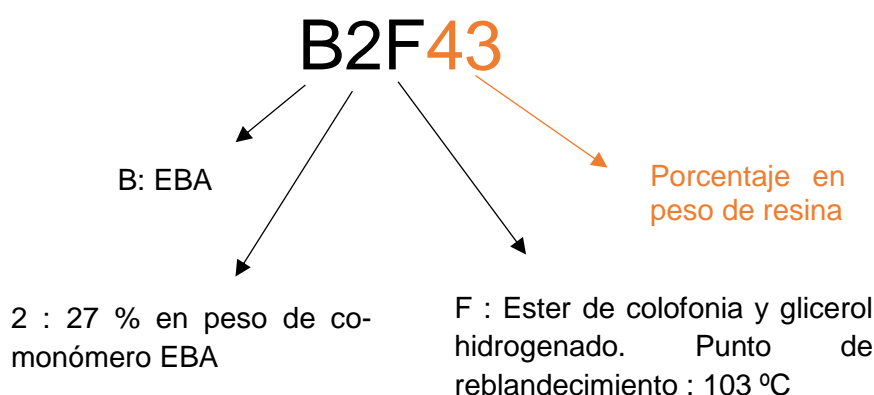


Figura IV.1. Nomenclatura de las mezclas EBA27+resina ECH.

Tabla IV.1. Composición de las mezclas EBA27+resina ECH.

Mezcla	Composición de la mezcla	Resina (phr)*
EBA27	Copolímero de etileno con 27 % en peso de acrilato de n-butilo	-
B2F20	EBA27 con 20 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) - Temperatura de reblandecimiento : 103 °C.	25
B2F30	EBA27 con 30 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) - Temperatura de reblandecimiento : 103 °C.	43
B2F43	EBA27 con 43 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) - Temperatura de reblandecimiento : 103 °C.	75
B2F50	EBA27 con 50 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) - Temperatura de reblandecimiento : 103 °C.	100
B2F57	EBA27 con 57 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) - Temperatura de reblandecimiento : 103 °C.	133
B2F62	EBA27 con 62 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) - Temperatura de reblandecimiento : 103 °C.	163

*phr : partes de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado por cien partes de copolímero EBA27.

Considerando los parámetros de “calidad”, procesabilidad y adhesión de los HMPSAs, en este trabajo se estudiarán para las mezclas EBA27+ECH, prestando especial atención a la adhesión y a la procesabilidad. En primer lugar, se estudian las propiedades térmicas y cristalinidad de las mezclas EBA27+ECH. Posteriormente se estudia la compatibilidad de dichas mezclas, su viscosidad y sus propiedades reológicas, así como sus propiedades adhesivas (incluyendo el tack, ensayos de pelado a 180° y ensayos de cizalla simple) y se determina el tipo de HMPSA que se obtiene para cada mezcla

EBA27+ECH, de acuerdo con el criterio de la ventana viscoelástica de Chang y el criterio de Dahlquist.

IV.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH

Las propiedades térmicas de los HMPASs son importantes para determinar su aplicabilidad, estabilidad y compatibilidad.

Se ha determinado la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+ECH, las cuales se incluyen en la Figura IV.2. Al aumentar la cantidad de resina ECH disminuye exponencialmente la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+ECH. Los valores de la temperatura de reblandecimiento de las mezclas son inferiores a los del copolímero EBA27 y a las de la resina ECH, indicando que existe compatibilidad entre ambos, es decir que la resina ECH se intercala entre las cadenas del copolímero EBA27 desenmarañando la estructura de dominios de etileno y acrilato de n-butilo

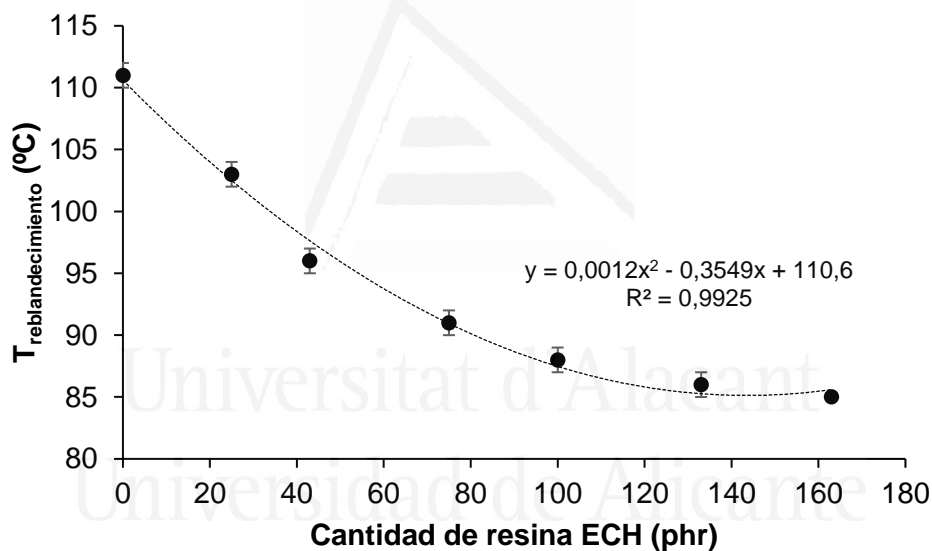


Figura IV.2. Variación de la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+resina ECH en función de la cantidad de resina ECH. T_{reblandecimiento} de resina ECH : 103 °C.

La compatibilidad de mezclas polímero-resina se puede determinar mediante diferentes técnicas experimentales, siendo el DSC la técnica más empleada en copolímeros de etileno [29,59]. Así, la presencia de una única T_g en los termogramas DSC de mezclas polímero-resina se asocia a un sistema totalmente compatible de una única fase, mientras que la presencia de dos o más valores de T_g indica un sistema al menos parcialmente incompatible. Por otra parte, Takemoto y colaboradores [55] han estudiado la relación entre las propiedades de adhesión y la miscibilidad de copolímeros de EVA y diferentes agentes de pegajosidad (resinas), concluyendo que cuando el copolímero EVA y la resina

eran compatibles, la temperatura de transición vítrea aumentaba y los valores de adhesión aumentaban. En la Figura IV.3a se incluyen los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento de las mezclas EBA27+ECH. El copolímero EBA27 muestra un pico exotérmico de cristalización a 56 °C, cuando se añade resina ECH, la cristalización aparece a temperaturas inferiores y también disminuye la entalpía de cristalización, tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH en las mezclas EBA27+ECH. En la Tabla IV.2 se recopilan los valores de la temperatura de cristalización (T_c) y de entalpía de cristalización (ΔH_c) de los termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH.

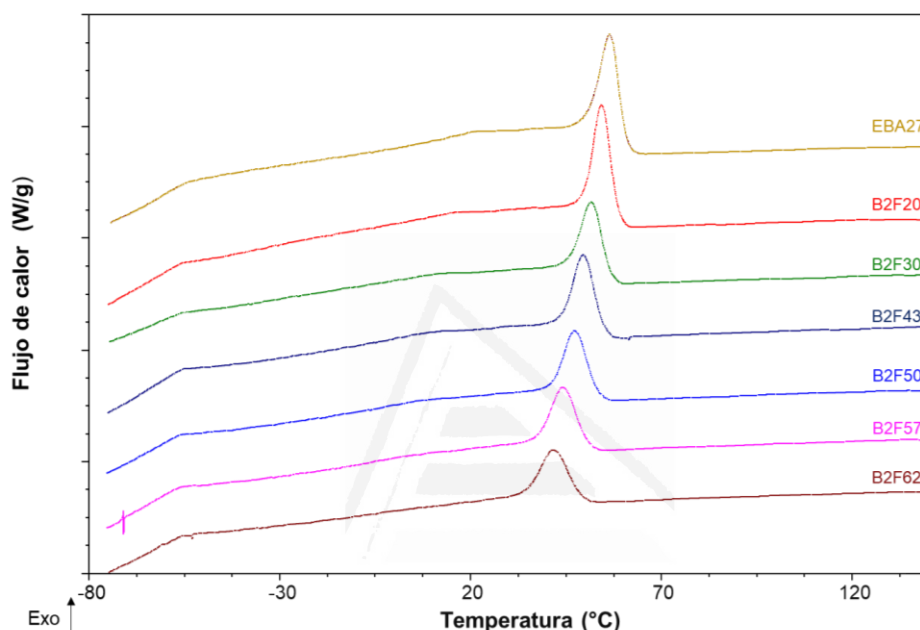


Figura IV.3. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH. Ciclo de enfriamiento.

Tabla IV.2. Algunos parámetros obtenidos de los termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH.

Mezcla	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
EBA27	-49	78	8	56	20
B2F20	-37	75	7	54	17
B2F30	-33	74	6	52	15
B2F43	-28	73	6	49	14
B2F50	-26	72	5	47	14
B2F57	-25	71	4	44	13
B2F62	-24	71	3	42	12
ECH	43	-	-	-	-

En la Figura IV.4a se representa la temperatura de cristalización de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH que contienen. Existe una relación lineal con una pendiente de -0.087 °C/phr, de manera que al aumentar la cantidad de resina ECH disminuye la temperatura de cristalización de las mezclas

EBA27+resina ECH. Por otro lado, en la Figura IV.4b se muestra que existe también una variación lineal (pendiente : -0.0315 J/g-phr) de la entalpía de cristalización de las mezclas EBA27+resina ECH con la cantidad de resina ECH. Ambas gráficas muestran que al aumentar la cantidad de resina ECH disminuye la cristalinidad de las mezclas EBA27+resina ECH.

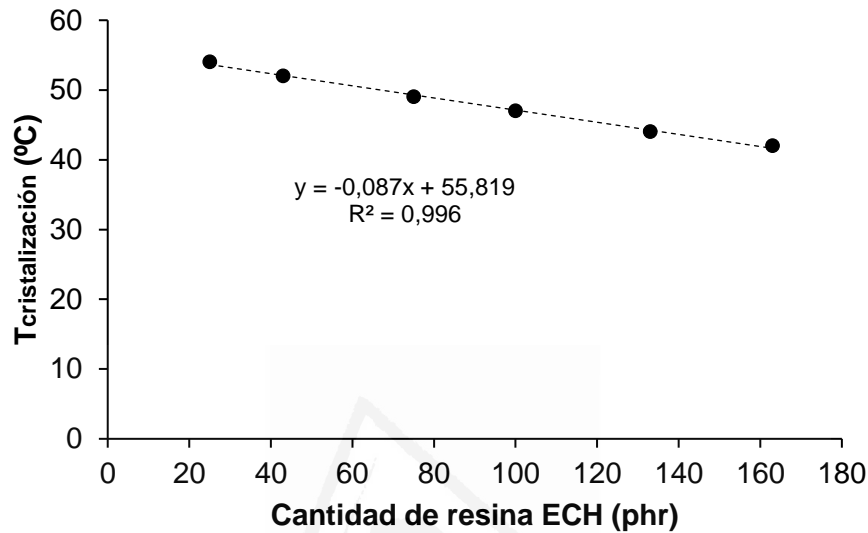


Figura IV.4a. Variación de la temperatura de cristalización de las mezclas EBA27+ resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. EBA27 : $T_{\text{cristalización}} = 56 \text{ }^{\circ}\text{C}$

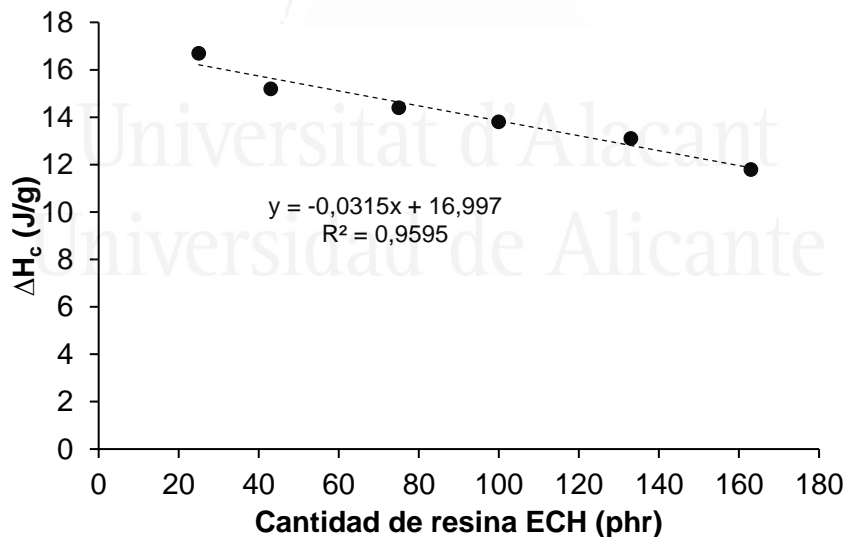


Figura IV.4b. Variación de la entalpía de cristalización de las mezclas EBA27+ resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. EBA27 : $\Delta H_c = 20 \text{ J/g}$

Los termogramas DSC obtenidos en el segundo barrido de calentamiento de las mezclas EBA27+ECH se incluyen en la Figura IV.5. El copolímero EBA27 presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) a -49°C y una fusión a 78°C con una entalpía de

fusión de 8 J/g. Al adicionar resina ECH, simultáneamente se reduce la entalpía de fusión (ΔH_f) y la fusión se produce a menor temperatura (T_f) del copolímero EBA27, estas variaciones son más marcadas al aumentar la cantidad de resina ECH (Tabla IV.2). Estas tendencias concuerdan con las obtenidas en los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento. Por otro lado, también se aprecia en la Figura IV.5 que a medida que el contenido de resina ECH es mayor, los procesos endotérmicos de fusión asociados a la parte cristalina del copolímero EBA27 ocurren en un mayor rango de temperaturas, es decir los picos son más anchos, lo que se asocia a una mayor distribución de las lamelas de dominios de etileno, indicando que la adición de resina rompe la cristalinidad que presenta el copolímero [118].

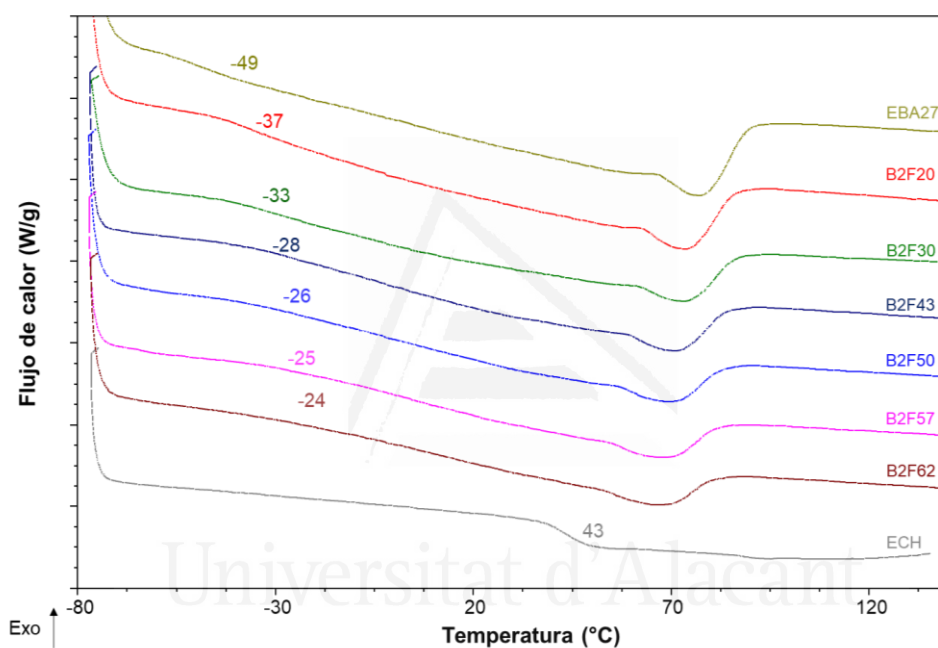


Figura IV.5. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH. Segundo ciclo de calentamiento.

Shi y colaboradores [118] propusieron determinar el grado de cristalinidad de polímeros a partir de los valores de entalpía de fusión obtenida a partir de los termogramas DSC, mediante la ecuación IV.1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación IV.1}$$

donde ΔH_f es la entalpía de fusión del polímero, y ΔH_f^* es la entalpía de fusión de polietileno totalmente cristalino (277.5 J/g). Puesto que el acrilato de n-butilo del copolímero EBA27 no genera estructuras cristalinas, se puede aplicar la ecuación IV.1 para calcular el grado de cristalinidad X_c de las mezclas EBA27+ECH.

La aplicación de la ecuación IV.1 muestra que el copolímero EBA27 tiene una cristalinidad del 7.9 % y que la adición de diferentes cantidades de resina ECH disminuye drásticamente el grado de cristalinidad. La Figura IV.6 muestra que existe una relación lineal (pendiente : -0.0114 %/phr) entre la fracción de cristalinidad de las mezclas EBA27+resina ECH y la cantidad de resina ECH. Así, la adición de 20 % en peso de resina ECH reduce el grado de cristalinidad al 2.5 %, mientras que la adición del 62 % en peso de resina ECH reduce el grado de cristalinidad al 1.1 %.

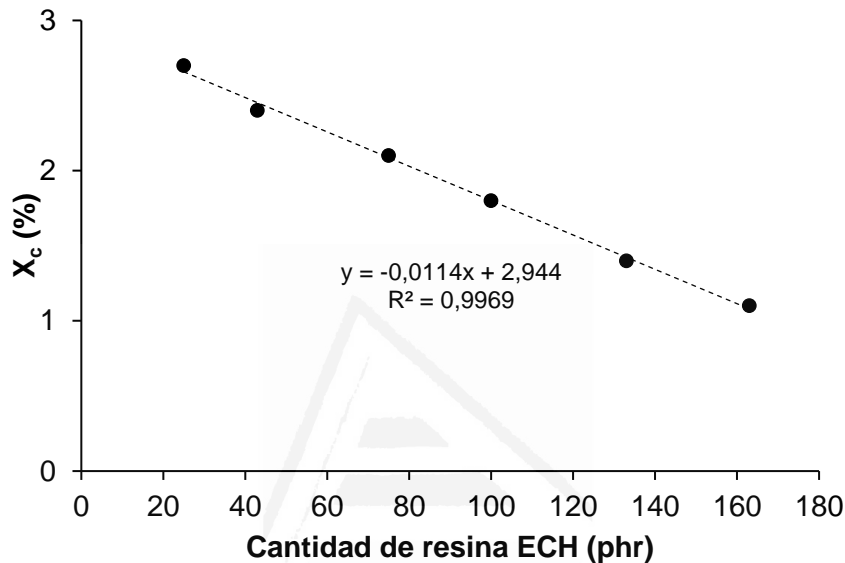


Figura IV.6. Variación de la fracción de cristalinidad (X_c) de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. EBA27 : $X_c = 7.9 \%$

La Figura IV.5 y la Tabla IV.2 muestran que la temperatura de transición vítrea de las mezclas EBA27+ECH aumenta al aumentar la cantidad de resina ECH desde $-49 \text{ }^\circ\text{C}$ en el copolímero EBA27 a $-24 \text{ }^\circ\text{C}$ en B2F62), lo que indica que la resina ECH (la cual tiene su T_g a $43 \text{ }^\circ\text{C}$) se compatibiliza con el copolímero EBA27. Por otra parte, la pendiente de la transición vítrea de los termogramas DSC del segundo ciclo de calentamiento Figura IV.5 se va haciendo menos marcada conforme aumenta la cantidad de resina ECH en las mezclas EBA27+ECH. Arsac y colaboradores [102] asociaron que esa pendiente menos marcada de los termogramas DSC, podía ser debido o bien al pequeño cambio calorífico producido en dicha transición, o bien a que el proceso de fusión de la parte cristalina del polímero se solapa con el movimiento de las cadenas poliméricas de la parte amorfa.

IV.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH

Los cambios en la cristalinidad de las mezclas EBA27+ECH al variar la cantidad de resina ECH se ha evaluado también mediante difracción de rayos X. Los difractogramas de rayos X de las mezclas EBA27+ECH se muestran en la Figura IV.7a. El difractograma de rayos X del copolímero EBA27 muestra un amplio pico a valores de 2θ entre 15 y 25°, lo que indica que posee carácter amorfo [119], lo mismo que sucede en el difractograma de rayos X de la resina ECH (el amplio pico se produce a valores de 2θ entre 10 y 20° alcanzando su máximo a $2\theta=14.8^\circ$). Al añadir la resina ECH se produce un ensanchamiento del ancho pico de difracción a $2\theta = 15-25^\circ$, en mayor medida al incrementar la cantidad de resina ECH, pero a la vez aparece un nuevo pico de difracción más estrecho a $2\theta = 21.4^\circ$, el cual se asocia a la parte cristalina del polietileno del copolímero EBA27. Por tanto, la adición de resina ECH cambia la separación de dominios amorfos y cristalinos debido a la compatibilización entre EBA27-resina ECH, la cual es tanto más marcada cuanto mayor es la cantidad de resina ECH en la mezcla EBA27+ECH, ya que el máximo del pico de difracción amorfo se desplaza desde $2\theta = 18.8^\circ$ en B2F20 hasta 16.6° en B2F62. En la Figura IV.7b se observa que el valor de 2θ de la fase amorfa de las mezclas EBA27+ECH disminuye marcadamente al adicionar hasta 100 phr (o 50 % en peso) de resina ECH, sin variar al adicionar cantidades mayores.

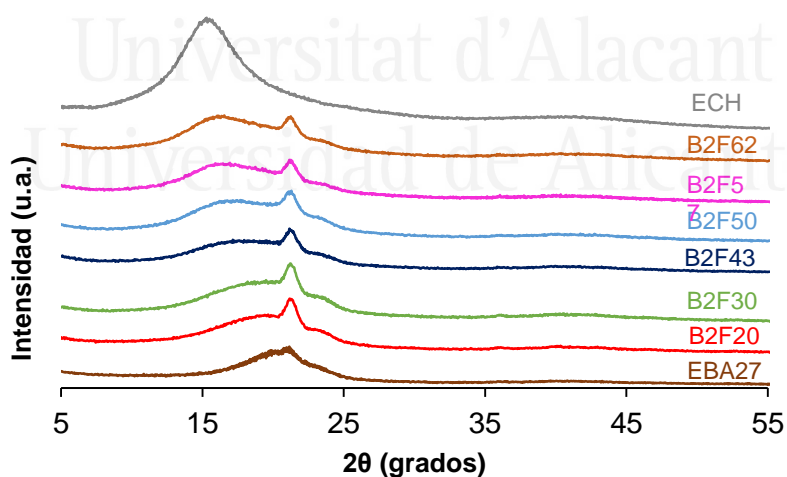


Figura IV.7a. Difractogramas de rayos X de EBA27, resina ECH y mezclas EBA27+resina ECH.

El ángulo de difracción a $2\theta = 21.4^\circ$ debido a la fase ortorrómbica del etileno no varía en las mezclas EBA27+ECH con distinto contenido de resina ECH, pero su intensidad cambia. En la Figura IV.8 se aprecia que al aumentar la cantidad de resina ECH se

produce una disminución marcada de la intensidad el pico de difracción a $2\theta = 21.4^\circ$ al adicionar hasta 100 phr (o 50 % en peso) de resina ECH, sin variar al adicionar cantidades mayores. Por tanto, la intensidad de pico asociado a la fase cristalina de polietileno ($2\theta=21.4^\circ$), así como el pico asociado a la fase amorfa de resina y acrilato de n-butilo ($2\theta=19-16^\circ$) de las mezclas EBA27+ECH, disminuyen al aumentar la cantidad de resina ECH hasta 100 phr (50 % en peso), confirmando la compatibilidad entre el copolímero EBA27 y la resina ECH.

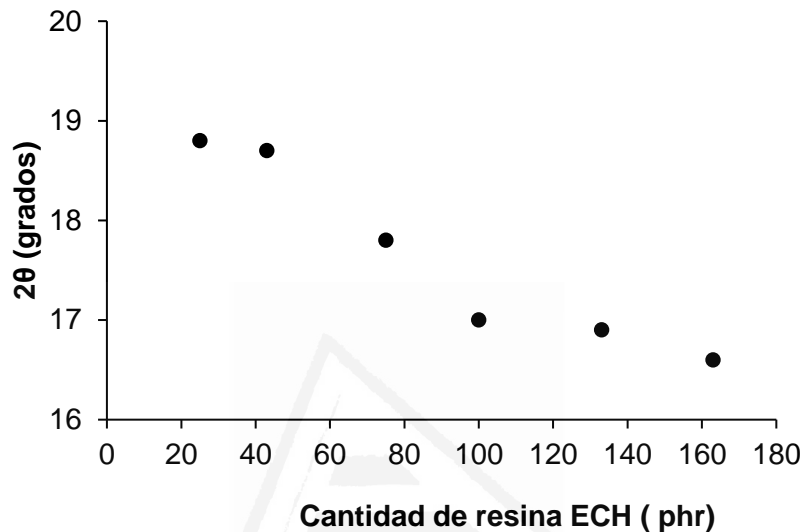


Figura IV.7b. Variación del valor de 2θ de la fase amorfa de mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.

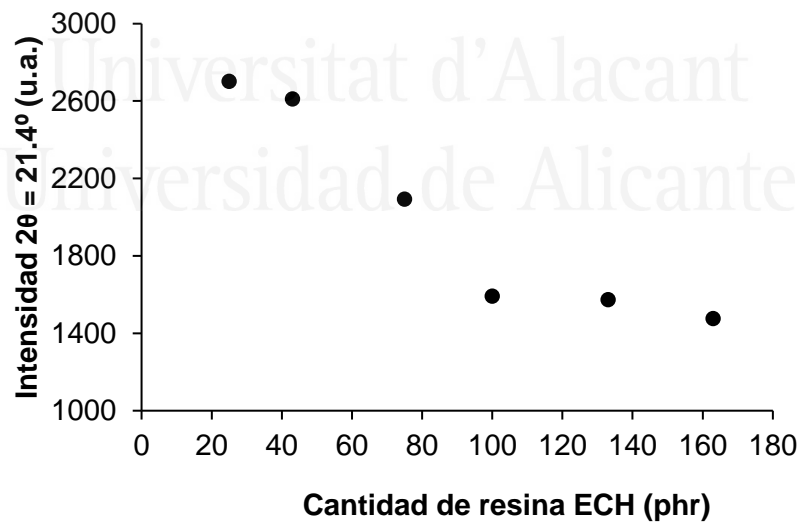


Figura IV.8. Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\theta=21.4^\circ$ de mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.

IV.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH

La compatibilidad o miscibilidad de mezclas polímero-resina ha sido objeto de numerosos trabajos, empleándose diferentes técnicas experimentales para su estudio, ya que la compatibilidad influye notablemente en sus propiedades finales, incluyendo las propiedades adhesivas. Por ejemplo, Takemoto y colaboradores [55] han estudiado la relación entre las propiedades de adhesión y la miscibilidad de copolímeros de EVA y diferentes resinas o agentes de pegajosidad, concluyendo que en mezclas compatibles la temperatura de transición vítrea aumentaba y la adhesión mejoraba. Por otro lado, A. Ramírez [120] informó sobre la compatibilidad de mezclas ternarias EVA/resina/cera y Gibert y colaboradores [53] relacionaron la adhesión medida mediante ensayos de pelado con las propiedades reológicas de adhesivos termofusibles (*hot melt*) de EVA, observando que el incremento de cantidad de resina reducía la meseta cauchosa, lo que relacionaron con el cambio de fallo en los ensayos de pelado, pasando de fallo interfacial (fallo de adhesión) a *stick-slip*.

Aunque no existe una definición completamente aceptada de compatibilidad, se puede definir como la capacidad de diferentes componentes de un adhesivo de crear una única fase. Para estudiar la compatibilidad polímero-resina las técnicas experimentales térmicas son las más comúnmente empleadas, principalmente el DSC, mediante la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g), donde la presencia de una única T_g se asocia a un sistema totalmente compatible de una única fase, mientras que la presencia de dos o más T_g es indicativo de un sistema al menos parcialmente incompatible [53,29]. Los ensayos de DMA (análisis dinámico mecánico) son también útiles para el estudio de compatibilidad de adhesivos, ya que es una técnica mucho más sensible que DSC para detectar los movimientos de las cadenas poliméricas [121]. Por ello, en este trabajo se ha estudiado la compatibilidad de las mezclas EBA27+ECH mediante DMA.

La Figura IV.9 muestra la variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura de las mezclas EBA27+ECH. En esta figura, distinguen tres zonas claras la zona vítrea, que incluye la transición vítrea, la meseta cauchosa y la zona de fluencia (reblandecimiento). Apareciéndose que la adición de resina ECH acorta la meseta cauchosa (*rubbery plateau*) del copolímero EBA27 a expensas de una mayor ampliación de la zona vítrea a bajas temperaturas (*glassy state*) se produce un desplazamiento hacia valores de temperatura mayor, y un acortamiento de la meseta cauchosa (se muestra con unas flechas negras en la Figura IV.9) indicando un menor enmarañamiento de las cadenas poliméricas de EBA27 [122]. En consecuencia, el valor de módulo elástico (E')

a temperatura ambiente aumenta al aumentar la cantidad de resina ECH en las mezclas EBA27+ECH (Tabla IV.3). Sin embargo, el módulo elástico a altas temperaturas de las mezclas EBA27+ECH disminuye al aumentar la cantidad de resina ECH, indicando que ésta actúa como plastificante.

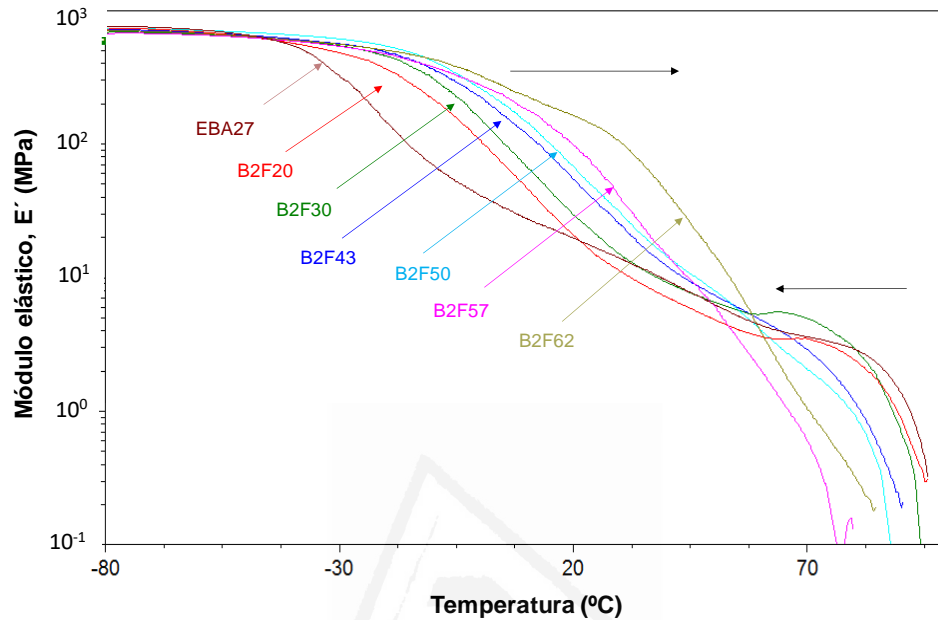


Figura IV.9. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

Tabla IV.3. Valores del módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH.

Mezcla	E' a 25°C (MPa)
EBA27	27
B2F20	21
B2F30	43
B2F43	83
B2F50	81
B2F57	87
B2F62	136

En las Figuras IV.10a IV.10.b se muestra la variación de tan delta (E''/E') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+ECH con contenidos de resina ECH mayores o menores del 50 % en peso respectivamente.

En las Figuras IV.10a y IV.10.b se muestra que el copolímero EBA27 presenta dos relajaciones estructurales asociadas a los dos picos (T_α y T_β) ambas con un bajo valor de tan delta, indicando un carácter principalmente elástico. Al adicionar la resina ECH se desplazan las dos relajaciones estructurales a mayor temperatura, aunque la relajación estructural a mayor temperatura (T_β) no se observa en la mayoría de las mezclas

EBA27+resina ECH debido a que se enmascara con el reblandecimiento a temperaturas superiores a 70 °C. La compatibilidad de las mezclas EBA27+ECH puede ser determinada a partir del ancho de los picos de tan delta (por ejemplo, picos más anchos están relacionados con sistemas más incompatibles) y/o a partir de los cambios de las temperaturas T_{α} y T_{β} (por ejemplo, en un sistema menos compatible se desplaza la temperatura del pico de tan delta en menor medida).

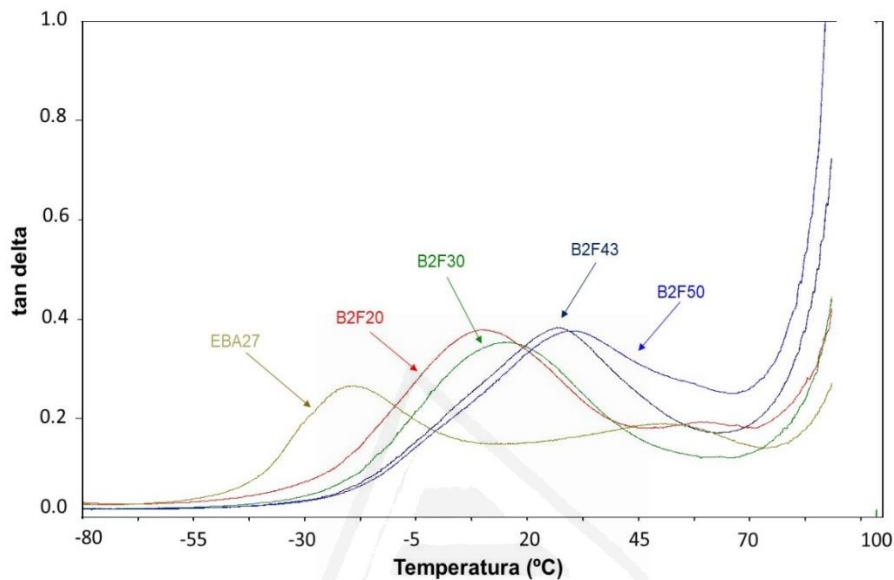


Figura IV.10a. Variación de tan delta frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina igual o menor del 50 % en peso). Experimentos de DMA.

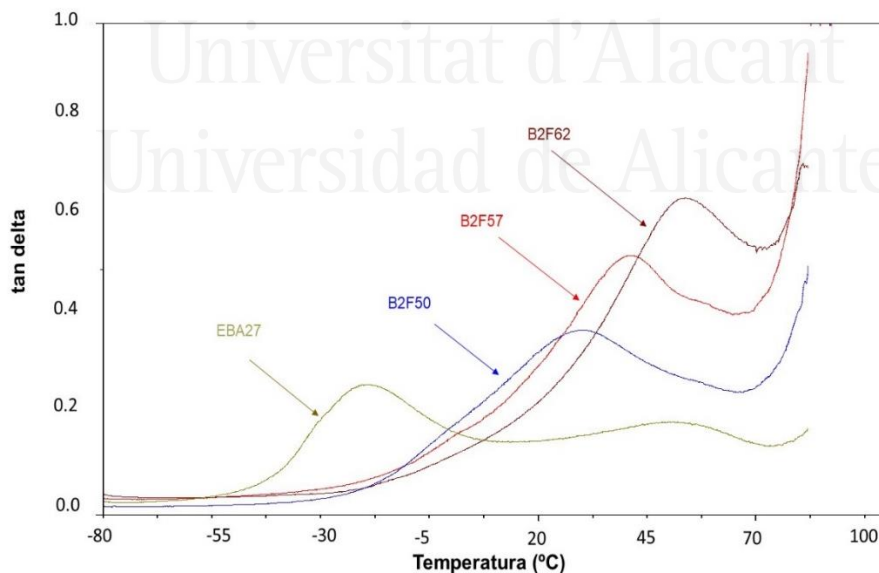


Figura IV.10b. Variación de tan delta frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina mayor del 50 % en peso). Experimentos de DMA.

Todas las mezclas EBA27+ECH muestran picos más anchos que los del copolímero EBA27, por lo que son parcialmente miscibles [51]. En la Tabla IV.4 se muestran los

valores de T_α y T_β , así como la intensidad en los máximos de los picos. Tanto el copolímero EBA27 como la mezcla B2F20 presentan dos relajaciones estructurales, pero para cantidades de resina ECH del 30 % en peso o mayores, solo aparece un único pico. Por otra parte, la adición de resina ECH aumenta la temperatura T_α de la mezcla EBA27+ECH, tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada (Figura IV.11a); a la vez, la adición de resina ECH aumenta el valor del máximo de tan delta, particularmente en las mezclas con más del 50 % en peso de resina ECH. Por tanto, a medida que aumenta la cantidad de resina ECH, la compatibilidad es mayor, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DSC.

Tabla IV.4. Valores de temperatura y máximo de tan delta de las relajaciones estructurales de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

Mezcla	T_α (°C)	Máximo tan δ_α	T_β (°C)	Máximo tan δ_β
EBA27	-18	0.25	50	0.21
B2F20	9	0.37	60	0.20
B2F30	16	0.35	-	-
B2F43	27	0.38	-	-
B2F50	30	0.37	-	-
B2F57	41	0.52	-	-
B2F62	53	0.64	-	-

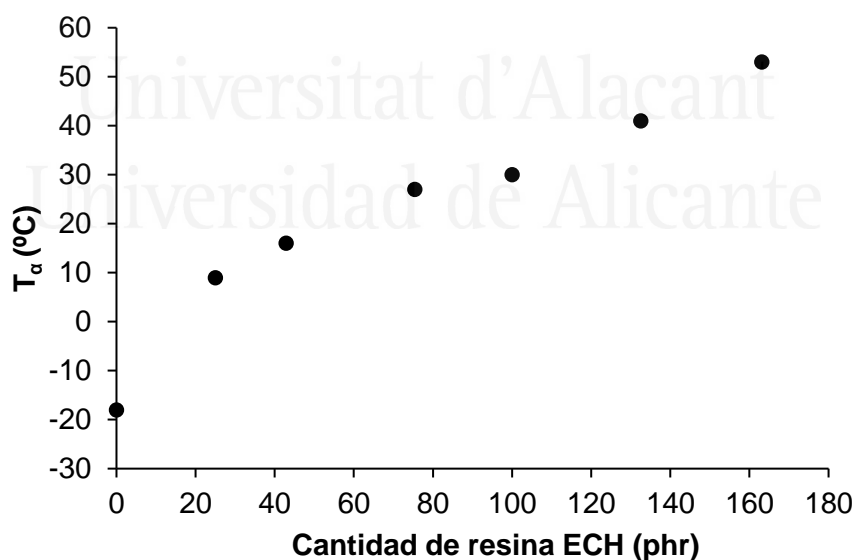


Figura IV.11a. Variación de la temperatura de tan delta de la primera relajación estructural (T_α) de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de DMA.

En la Figura IV.11b se muestra la variación del máximo de tan delta de la primera relajación estructural (tan delta $_\alpha$) de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad

de resina ECH. La adición de 20 % en peso de resina ECH aumenta el valor de $\tan \delta_{\alpha}$ a 0.37, el cual no varía al adicionar cantidades de resina ECH inferiores a 100 phr (50 % en peso). Sin embargo, al adicionar una cantidad de resina ECH superior a 100 phr (50 % en peso), la intensidad de $\tan \delta_{\alpha}$ aumenta significativamente (al igual que el valor de T_{α}), indicando una mayor compatibilidad.

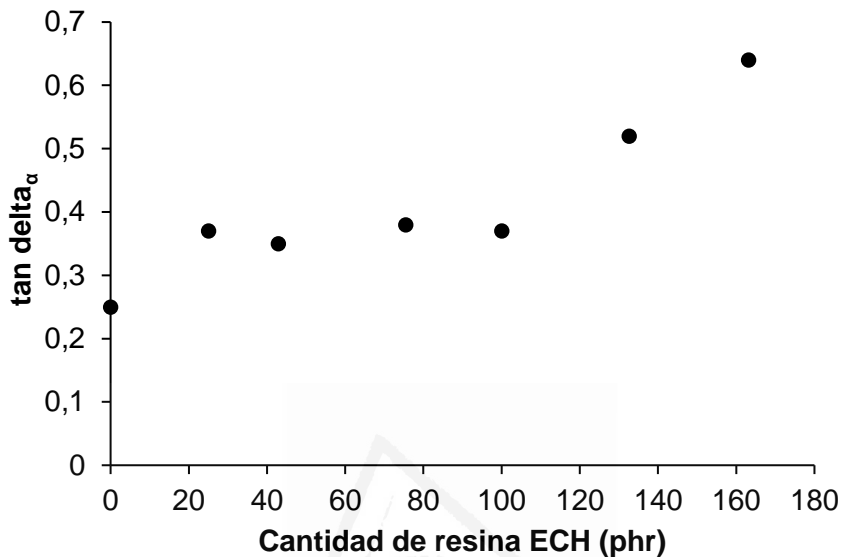


Figura IV.11b. Variación del máximo de $\tan \delta$ de la primera relajación estructural ($\tan \delta_{\alpha}$) de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de DMA.

Otro estudio de compatibilidad de las mezclas EBA27+ECH ha sido evaluado mediante microscopía electrónica de transmisión. La Figura IV.12 muestra la existencia de dos dominios diferenciados de etileno y de acrilato de n-butilo en el copolímero EBA27. Las zonas de mayor cristalinidad de los dominios de etileno se muestran en las micrografías TEM como zonas oscuras, presentando un tamaño cercano a $1 \mu m$, mientras que los dominios amorfos de acrilato de n-butilo del copolímero EBA27 se presentan como zonas blanquecinas. Cuando se adicionan cantidades de resina ECH menores de un 50 % en peso, las micrografías TEM de la Figura IV.12 muestran un mayor número de dominios oscuros bien definidos pero de menor tamaño ($0.4-0.6 \mu m$), lo que indica una reducción del tamaño de los dominios cristalinos y de la cristalinidad de las mezclas EBA27+ECH. Estas evidencias concuerdan con los valores del grado de cristalinidad (X_c) obtenidos mediante DSC, ya que pasan de 7.9 % en el copolímero EBA27 a 2.7-2.1 % en las mezclas con 20-43 % de peso en resina ECH.

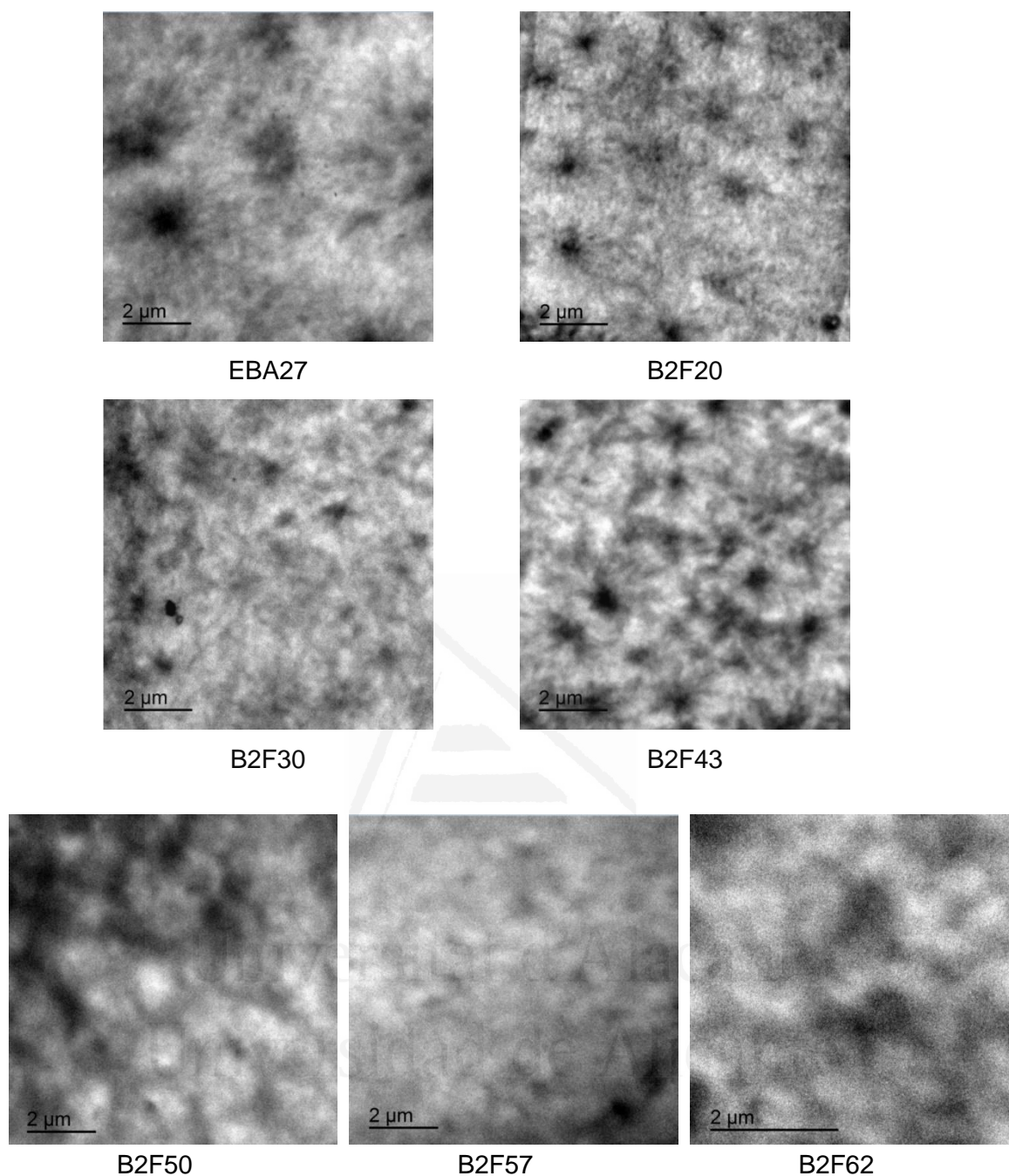


Figura IV.12. Micrografías TEM de mezclas EBA27+resina ECH.

Cuando la cantidad de resina ECH adicionada en las mezclas EBA27+ECH es superior al 50 % en peso, las micrografías TEM de la Figura IV.12 muestran una fase rica en resina ECH (fase continua) con pequeñas segregaciones de EBA27. Las micrografías TEM no muestran dominios bien definidos, sino zonas más oscuras y zonas más claras, lo que indica una mayor compatibilidad de la resina ECH con el copolímero EBA27, a la vez que una reducción de la cristalinidad, lo que concuerda con las tendencias obtenidas

mediante DSC (el grado de cristalinidad del copolímero EBA27 es 7.9 %, mientras que el de las mezclas con 50-62 % en peso, se reduce a 1.4-1.8 %), DRX y DMA (aparecen dos comportamientos diferentes en las mezclas con menos o más del 50 % en peso de resina ECH (Figuras IV.7a, IV.7b y IV.11b).

IV.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH

Como se ha comentado con anterioridad, uno de los aspectos críticos en la aplicación de adhesivos HMPSAs es la viscosidad, ya que determina su extensibilidad sobre el soporte o *carrier* de cintas adhesivas. Los valores de viscosidad bajos favorecen la aplicación del adhesivo a temperaturas más bajas y facilitan el mojado de las superficies a las que se aplica, permitiendo que el adhesivo se pueda aplicar a mayor velocidad [123]. Por el contrario, unas viscosidades demasiado bajas facilitan la pérdida de cohesión del adhesivo, siendo necesario encontrar un balance adecuado entre procesabilidad y adhesión.

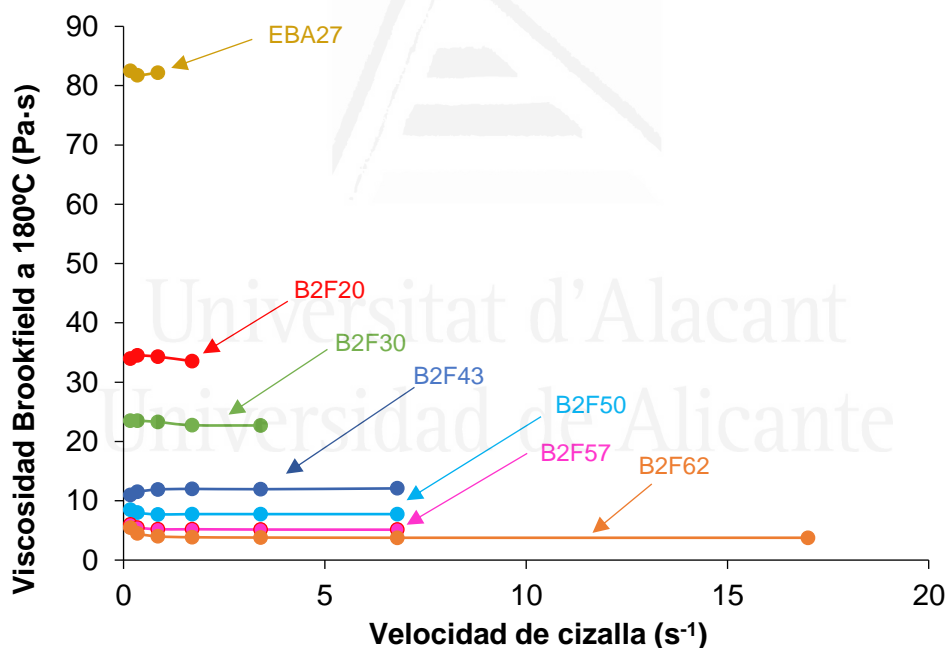


Figura IV.13. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA27+resina ECH.

En la Figura IV.13 se muestra la variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C (temperatura habitual de aplicación de los adhesivos HMPSAs) frente a la velocidad de cizalla para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+resina ECH. Al adicionar resina ECH disminuye la viscosidad del copolímero EBA27 (81 Pa·s), tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada, alcanzando un valor de 4 Pa·s para la mezcla B2F62. Debido

a la reducción de la viscosidad Brookfield, el rango de velocidades de cizalla a las cuales se puede medir aumenta al hacerlo la cantidad de resina ECH en las mezclas. Por otra parte, en general, cuando la cantidad de resina es baja, la viscosidad no varía con la velocidad de cizalla, mostrando un comportamiento reológico Newtoniano [124], mientras que con alto contenido de resina, predomina el comportamiento pseudoplástico.

En un estudio realizado por Park y Kim [56] se mostró la existencia de una relación entre la temperatura de reblandecimiento y la viscosidad de adhesivos termofusibles de EVA. Por ello, en la Figura IV.14 se muestra que existe una relación lineal con una pendiente de 1.76 Pa·s/°C entre la viscosidad Brookfield y la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+resina ECH.

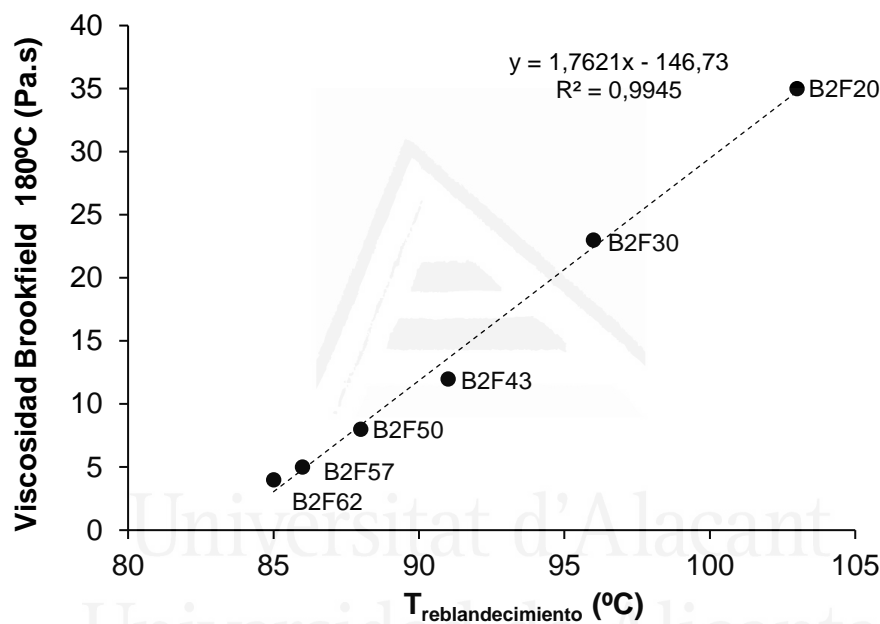


Figura IV.14. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C tomada a una velocidad de cizalla de 0.85 s⁻¹ frente a la temperatura de reblandecimiento para las mezclas EBA27+resina ECH. EBA27 : Viscosidad Brookfield (180 °C, 0.85 s⁻¹) : 81 Pa·s ; T_{reblandecimiento}: 111 °C.

IV.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH

Debido a que el comportamiento viscoelástico de un adhesivo HMPSA determina sus propiedades de adhesión y de aplicación, se ha realizado un estudio de las propiedades viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH mediante reología plato-plato. La respuesta de un material viscoelástico frente a una deformación sinusoidal tiene dos componentes, la respuesta elástica (energía almacenada por el material, evaluada por el módulo de almacenamiento, G') y la respuesta viscosa (energía disipada durante la deformación, evaluada por el módulo de pérdida, G''). El desfase producido entre el

ángulo de la deformación sinusoidal aplicada y la que devuelve un material viscoelástico se denomina δ . En un material totalmente elástico, toda la energía aplicada durante la deformación se devuelve completamente, por lo que δ es 0° , mientras que uno totalmente viscoso, se almacena toda la energía aplicada por lo que δ es 90° ; en un material viscoelástico, el valor de δ es intermedio entre 0° y 90° [13]. Habitualmente, el desfase se expresa como la tangente de δ ($\tan \delta$) la cual es matemáticamente G''/G' .

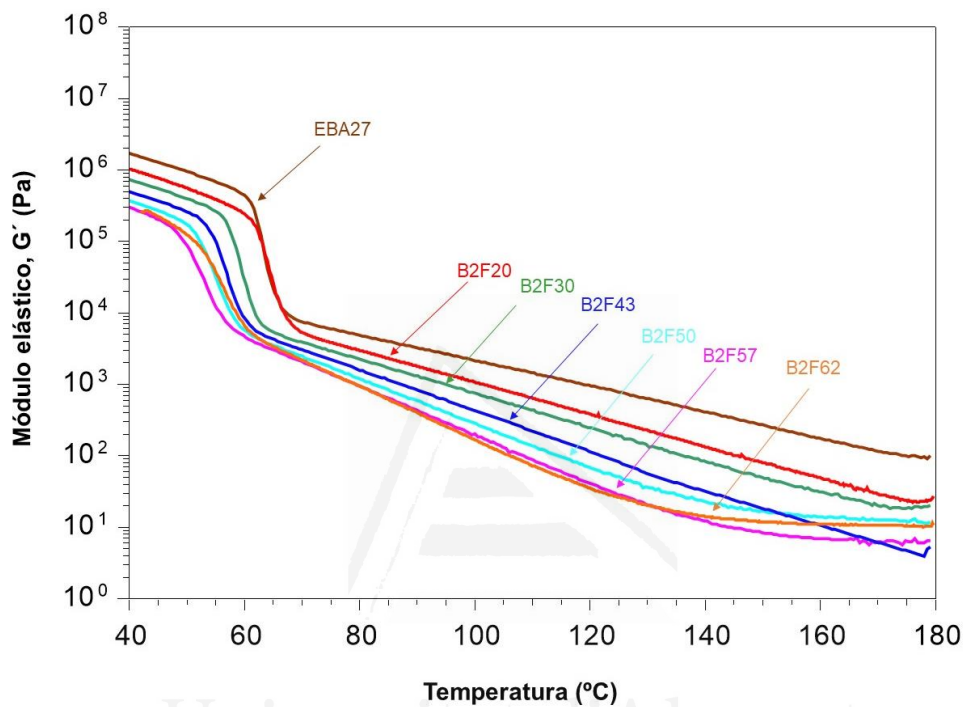


Figura IV.15. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

En este trabajo, se han estudiado las propiedades viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH variando la temperatura a una frecuencia determinada. En la Figura IV.15 se muestra la variación del módulo elástico G' frente a la temperatura para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+resina ECH. La adición de resina ECH disminuye el módulo elástico en todo el rango de temperaturas, y la temperatura de cruce se desplaza a menor temperatura, así como la pendiente de la misma se hace menos marcada. Estos efectos son más marcados al aumentar la cantidad de resina ECH en las mezclas EBA27+resina ECH hasta un 50 % en peso de resina, siendo menos marcados para las mezclas con mayor cantidad de resina ECH. Estos cambios apuntan a una miscibilidad de la resina ECH en el copolímero EBA27, que llevan a una pérdida de cristalinidad de los dominios de etileno.

El *set time* de los adhesivos termofusibles y HMPSAs se relaciona con la magnitud de los cambios en los módulos elástico (G') y viscoso (G'') de las curvas reológicas. En las Figuras IV.16a y IV.16b se muestra la variación de los módulos elástico y viscoso frente a la temperatura para dos mezclas EBA27+resina ECH tomadas como ejemplos representativos. En las Figuras A.IV.1 a A.IV.5 del apéndice de este trabajo se incluyen las curvas de variación de los módulos elástico y viscoso frente a la temperatura para el copolímero EBA27 y las demás mezclas EBA27+resina ECH. A altas temperaturas, el valor de G' es menor que el de G'' , por lo que presenta un comportamiento predominantemente viscoso que favorece que el adhesivo moje la superficie de los sustratos a los que se aplica. Al ir bajando la temperatura se produce una brusca subida de los módulos, más marcada en G' , cambiando el comportamiento reológico a predominantemente elástico en el que el valor de G' es mayor que el de G'' , y por tanto la unión adhesiva está realizada adquiriendo suficiente cohesión. El *set time* del adhesivo se puede relacionar con el rango de temperatura entre el inicio y su estabilización (ΔT), de manera que cuanto menor sea ΔT menor es el *set time*. Así, las curvas de las Figuras IV.16a y IV.16b muestran diferentes comportamientos reológicos. En las mezclas EBA27+resina ECH con cantidad de resina ECH inferior al 50 % peso (B2F30) se muestra un *set time* más corto que cuando se emplea una mayor cantidad de resina (B2F57).

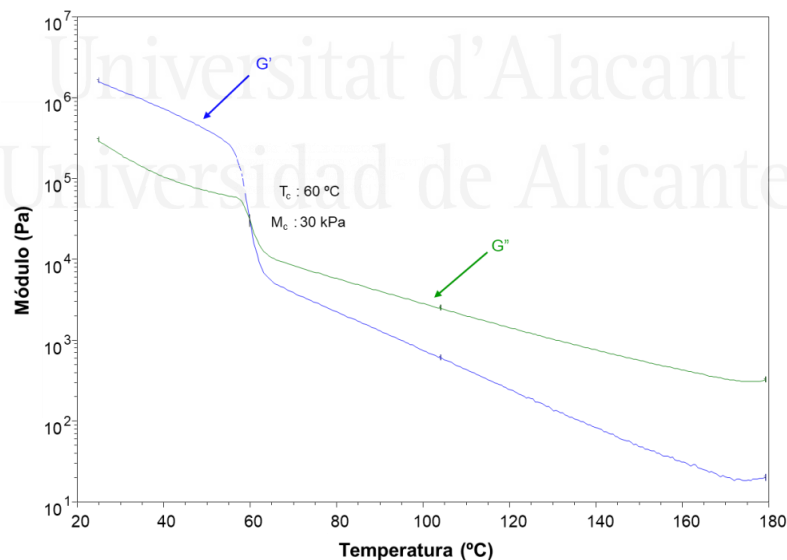


Figura IV.16a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura de la mezcla B2F30. Experimentos de reología plato-plato.

Las Figuras IV.16a y IV.16b muestran la existencia de un cruce de los módulos elástico y viscoso. Un menor valor de la temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos indica que la resina ECH reduce la cristalinidad de los dominios de etileno del copolímero

EBA27, debido a que la resina tackificante actúa desenredando las cadenas poliméricas del EBA, produciendo un decrecimiento en el valor de G' [61].

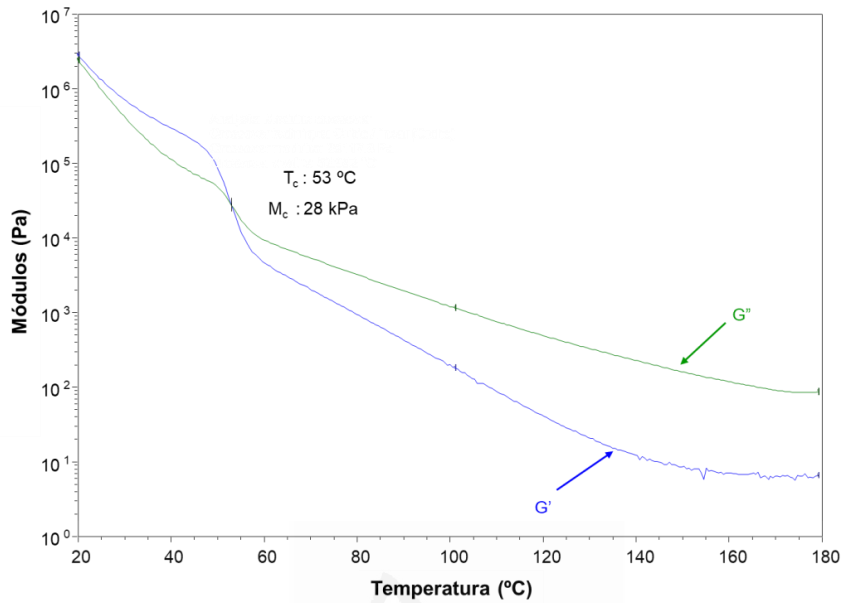


Figura IV.16b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura de la mezcla B2F57. Experimentos de reología plato-plato.

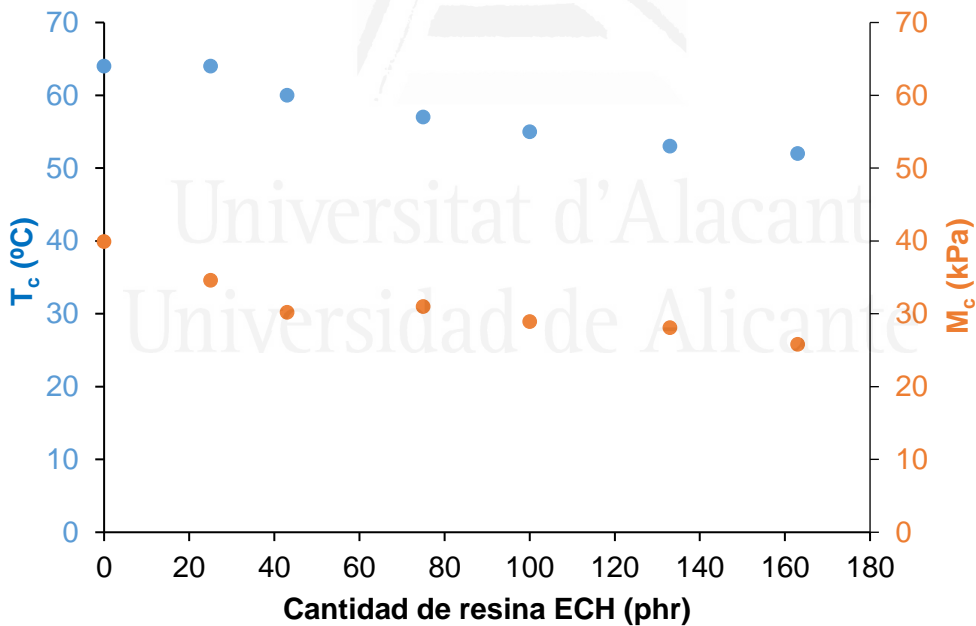
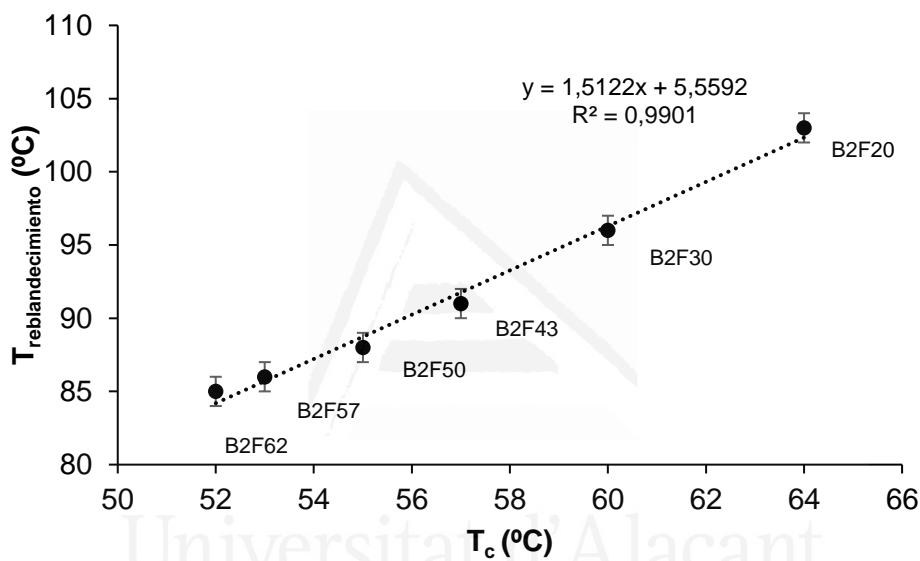


Figura IV.17. Variación de la temperatura (T_c) y del módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las curvas viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH.

En la Tabla IV.5 y en la Figura IV.17 se muestran los valores de T_c y M_c de las mezclas EBA27+resina ECH, los cuales disminuyen al aumentar la cantidad de resina ECH.

Tabla IV.5. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

Mezcla	Resina ECH (%)	T_c (°C)	M_c (kPa)
EBA27	0	64	40
B2F20	20	64	35
B2F30	30	60	30
B2F43	43	57	31
B2F50	50	55	29
B2F57	57	53	28
B2F62	62	52	26

**Figura IV.18.** Variación de la temperatura de reblandecimiento frente a la temperatura de cruce (T_c) de los módulos elástico y viscoso de las curvas viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH. EBA27: $T_{\text{reblandecimiento}}$: 111 °C; T_c : 64°C.

Los valores del módulo (M_c) y la temperatura (T_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso se correlaciona con la procesabilidad de las mezclas EBA27+resina ECH. Por un lado, el valor de T_c determina la temperatura mínima requerida para poder aplicar el adhesivo, mientras que el valor de M_c se relaciona con la viscosidad del mismo. Por tanto, al incrementar la cantidad de resina ECH disminuye la temperatura mínima necesaria para que predomine el comportamiento viscoso de las mezclas de EBA27+resina ECH, y por tanto se aplicará a menor temperatura. Por otra parte, la Figura IV.18 muestra que existe una relación lineal (pendiente : 1.51) entre los valores de T_c y la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+resina ECH, lo que concuerda con un estudio reciente [109].

IV.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH

Las propiedades adhesivas más relevantes en los adhesivos HMPSAs son la adhesión en pelado, la cohesión (medida mediante cizalla) y el tack o pegajosidad a diferentes temperaturas.

Tack

Los ensayos de tack proporcionan información sobre la adhesión instantánea de los adhesivos HMPSAs tanto a temperatura ambiente como a temperaturas por encima o por debajo de esta. Un buen tack requiere que el adhesivo sensible a la presión posea una buena capacidad de deformación durante el proceso de “*debonding*”, la cual se relaciona con la formación de fibrilaciones en el proceso de despegue [125] que se observa en las curvas de esfuerzo-deformación como una larga cola en la zona a altos valores de deformación. Diversos estudios [126] proponen que a través de los cambios producidos en las curvas de esfuerzo-deformación durante el proceso de “*debonding*”, según la forma adquirida por la curva se puede determinar la respuesta viscoelástica del material.

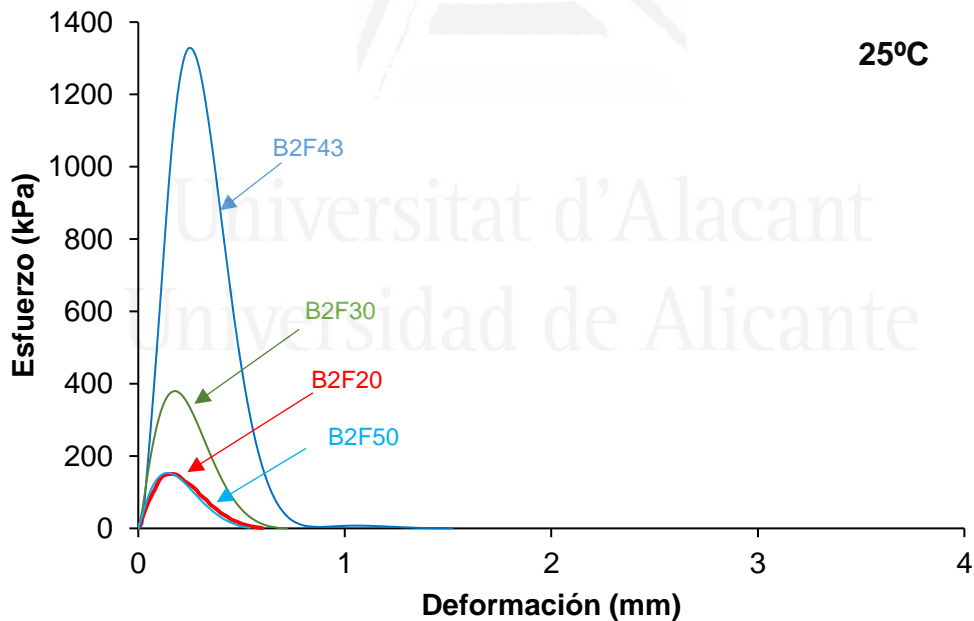


Figura IV.19. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH inferior a 50 % en peso).

Las curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH se muestran en las Figuras IV.19 y IV.20. El esfuerzo en las mezclas EBA27+resina ECH aumenta al hacerle la cantidad de resina ECH hasta 43 % en peso, aumentando su adhesión instantánea. La forma de las curvas esfuerzo-deformación a 25 °C son similares

en todas las mezclas EBA27+resina ECH, no mostrando fibrilación y presentando una respuesta viscoelástica típica de un adhesivo HMPSA sólido (el esfuerzo máximo se produce para bajos valores de deformación, y el área bajo la curva es pequeña). En consecuencia, se espera un fallo interfacial entre el vástago y la superficie de la mezcla durante la realización de los ensayos sin formación de fibrilaciones [126].

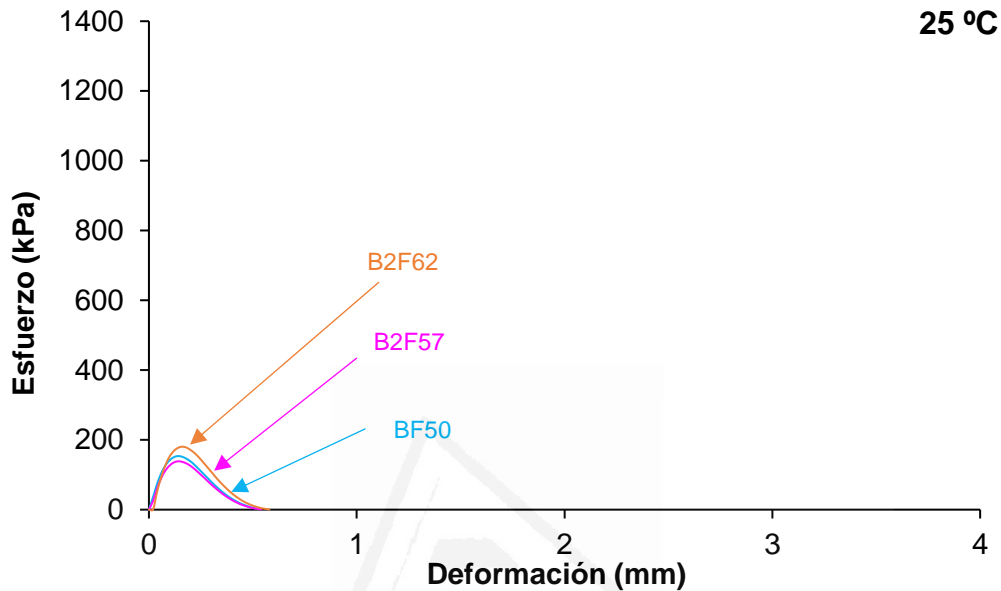


Figura IV.20. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH igual o superior a 50 % en peso).

Las propiedades viscoelásticas de las mezclas EBA27+ECH varían con la temperatura, por ello, se han determinado las curvas esfuerzo-deformación de las EBA27+resina ECH a altas temperaturas. En las Figuras IV.21 y IV.22 se muestran las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EBA27+resina ECH a 55 °C, las cuales difieren de las obtenidas a 25 °C. Las mezclas con 20 y 30 % en peso de resina ECH muestran el mismo comportamiento viscoelástico que las mezclas EBA27+resina ECH a 25 °C (adhesivo HMPSA sólido), aunque el tack y la adhesión instantánea son mucho menores. Sin embargo, el resto de mezclas EBA27+resina ECH muestran el comportamiento viscoelástico de un HMPSA fluido, es decir, una pequeña fuerza de cohesión, alto valor de deformación y un proceso de fibrilación [126]. En estas mezclas, durante el proceso de “*debonding*” se obtiene un fallo cohesivo, ya que el proceso se gobierna por un comportamiento reológico viscoso, y se le conoce como *cohesive debonding*. A modo de ejemplo, en la Figura IV.23 se representan las curvas de esfuerzo-deformación de la mezcla B2F43 a 25 y 55 °C, en la que se observan los dos regímenes reológicos distintos que se han descrito anteriormente, debido a que a temperaturas superiores de 55 °C, el fallo es cohesivo, no se ha medido el tack a temperaturas superiores.

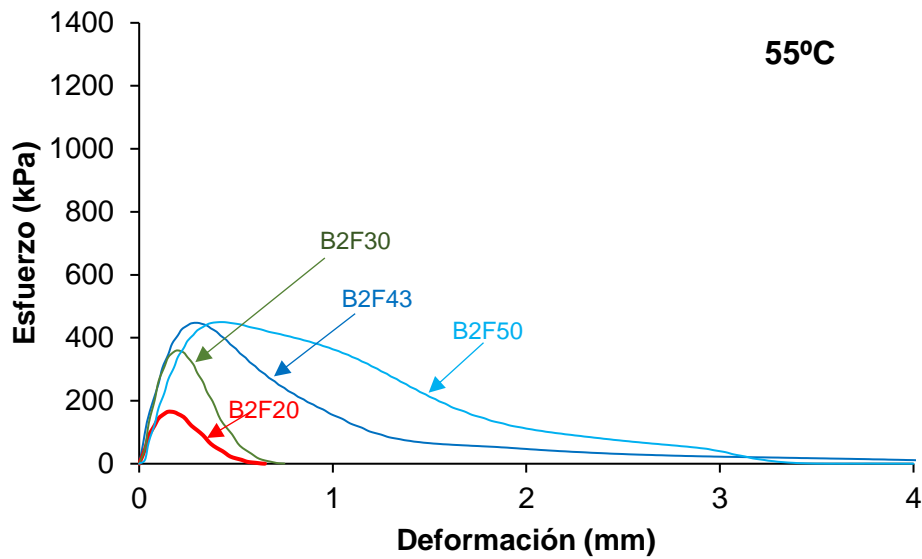


Figura IV.21. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH inferior a 50 % en peso).

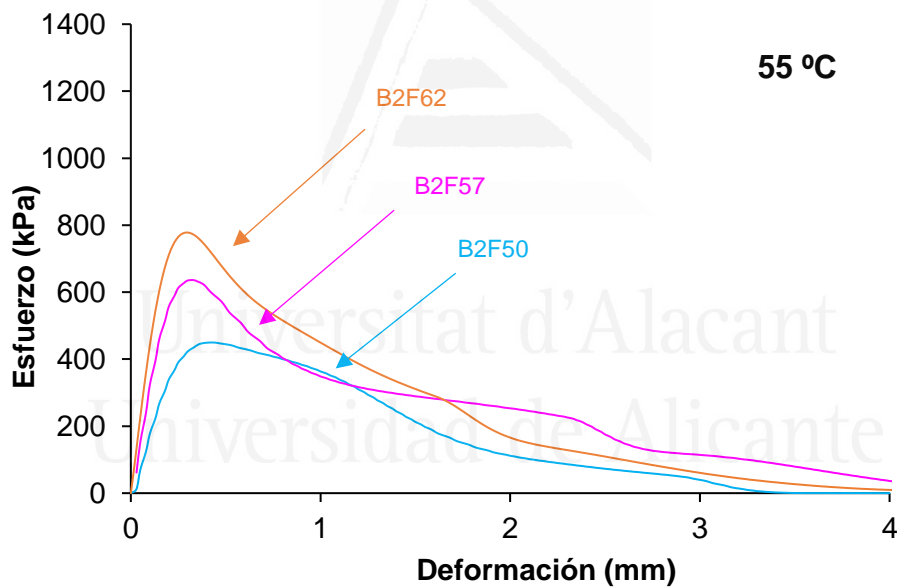


Figura IV.22. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH igual o superior a 50 % en peso).

Los ensayos esfuerzo-deformación a diferentes temperaturas están íntimamente relacionados con el comportamiento viscoelástico de las mezclas EBA27+resina ECH (HMPSA sólido y HMPSA fluido), pudiendo relacionarse con la temperatura de cruce (T_c) obtenida en los ensayos reológicos [126]. Así, el valor de T_c de las mezclas B2F20 y B2F30 es 64 y 60 °C respectivamente, por lo que tanto a 25 °C como a 55 °C presentan un comportamiento de HMPSA sólido. Sin embargo, las mezclas con más del 30 % en peso de resina ECH presentan valores de T_c entre 52 y 57 °C, por lo que a 25 °C se

comportan como un HMPSA sólido, mientras que a 55 °C se comportan como un HMPSA fluido.

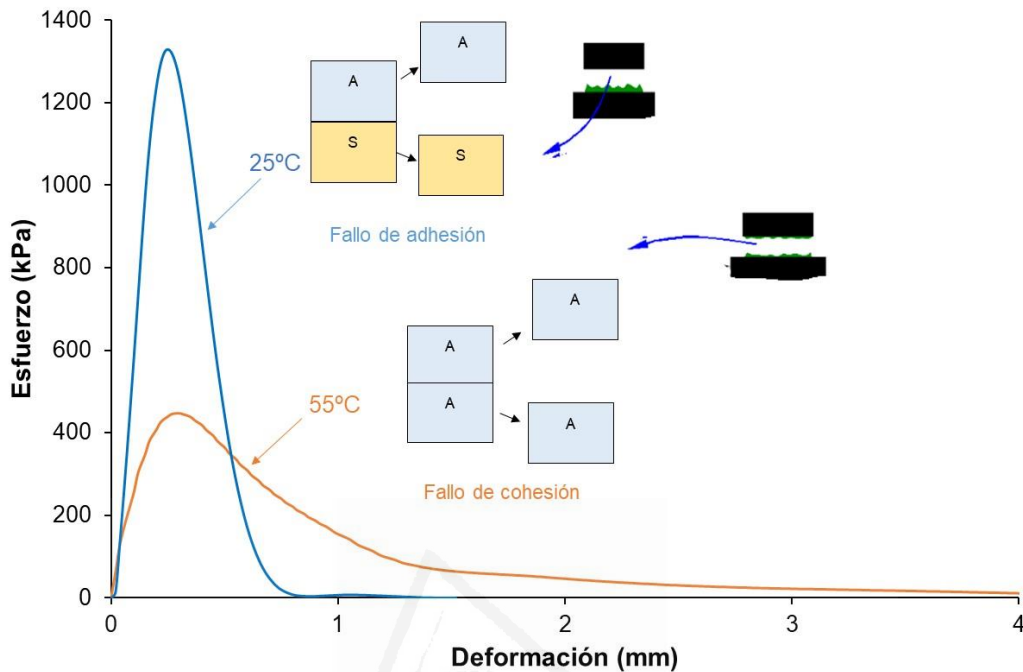


Figura IV.23. Curvas esfuerzo-deformación de la mezcla B2F43 a diferentes temperaturas.

Se ha evaluado el tack de las mezclas EBA27+resina ECH entre 0 y 55 °C y el de las materias primas entre 0-120 °C. La variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH se muestran en las Figuras IV.24a y IV.24b. El tack del copolímero EBA27 y de la resina ECH es reducido y aparece a temperaturas por encima de 70 °C. Sin embargo, las mezclas EBA27+resina ECH muestran mayor tack que las de las materias primas de las que se obtienen, y el tack aparece por debajo de 60 °C. En la Tabla IV.6 se recopilan los resultados más relevantes del tack de las mezclas EBA27+resina ECH, en la que se muestra que el valor máximo de tack aumenta al hacerlo la cantidad de resina ECH (B2F20 es una excepción). Además, la temperatura a la que aparece el máximo tack del copolímero EBA27 disminuye notablemente al aumentar la cantidad de resina hasta el 50 % en peso, siendo similar y algo mayor (40 °C) en las mezclas B2F50, B2F57 y B2F62. Por otra parte, el rango de temperaturas en las que se presenta tack se extiende en las mezclas EBA27+ resina ECH con respecto al del copolímero EBA27, mostrando tack a temperatura ambiente. La mezcla B2F43 es la que presenta el mayor tack a temperatura ambiente (Figura IV.24a), manteniéndolo aún a 10 °C. En lo que respecta a las mezclas EBA27+resina ECH con más del 50 % en peso de resina ECH (Figura IV.24b), el tack obtenido se encuentra a temperaturas igual

o superior a la ambiental. Por ejemplo, a 25 °C las mezclas B2F50, B2F57 y B2F62 presentan valores de tack de 192 kPa, pero a 40-45 °C presentan un tack comprendido entre 1294-1636 kPa.

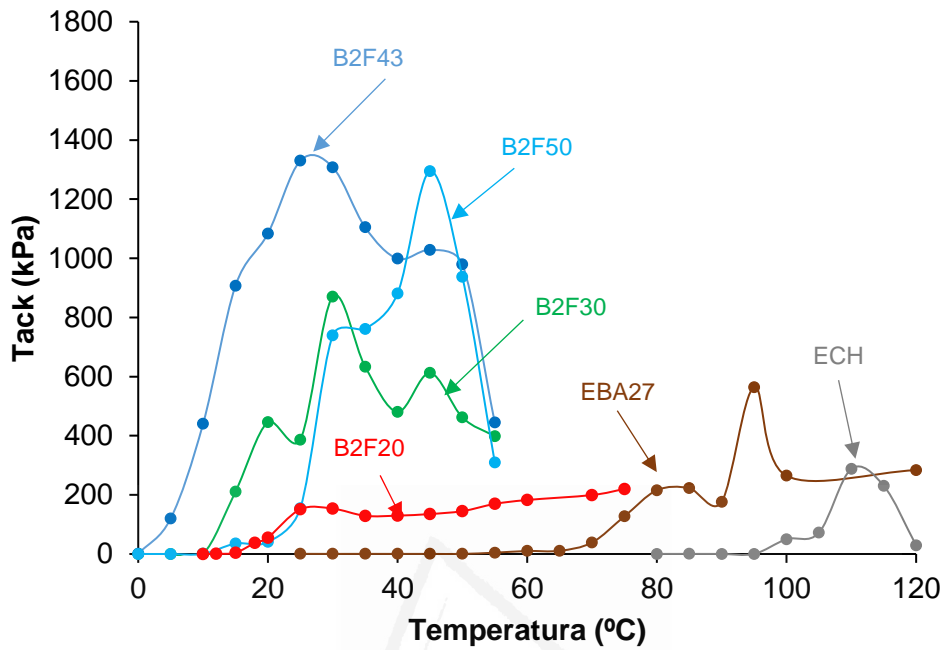


Figura IV.24a. Variación del tack frente a la temperatura de mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina inferior a 50 % en peso).

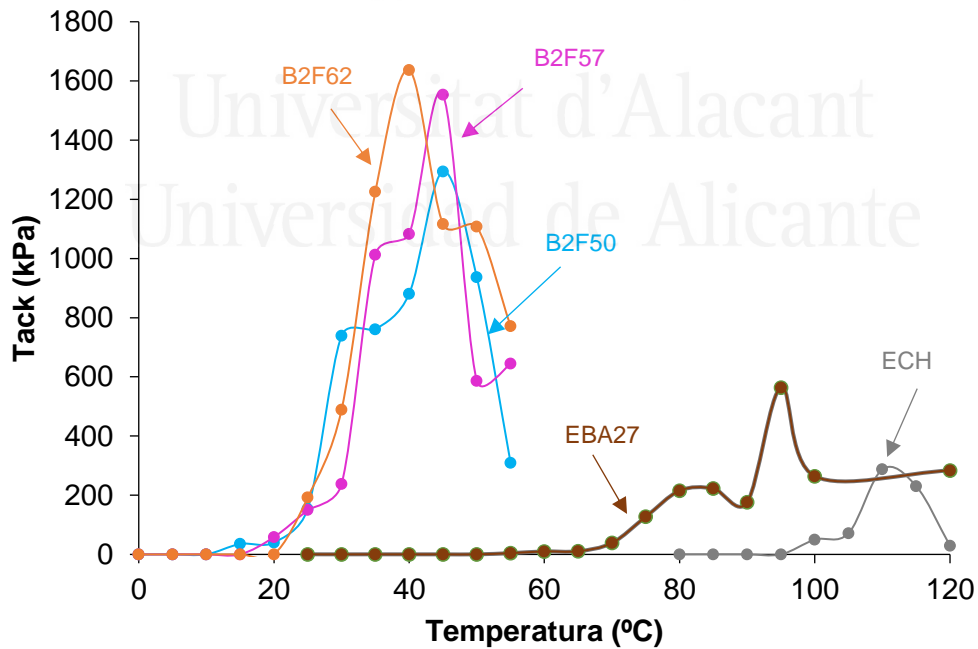


Figura IV.24b. Variación del tack frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina igual o superior a 50 % en peso).

Tabla IV.6. Valores de tack, temperatura de máximo tack y rango de temperaturas con tack de las mezclas EBA27+resina ECH.

Mezcla	Tack (kPa)	T _{máx tack} (°C)	Rango T con tack (°C)
EBA27	563	95	70-120
B2F20	219	75	20-75
B2F30	870	30	15-55
B2F43	1330	25	5-55
B2F50	1294	45	20-55
B2F57	1553	45	20-55
B2F62	1636	40	25-55

La variación del tack de las mezclas EBA27+resina ECH se relaciona con sus propiedades viscoelásticas. El tack o pegajosidad de un adhesivo sensible a la presión se relaciona con su capacidad de humectación a una temperatura dada [6]. Se ha establecido que el tack está íntimamente ligado a los valores de tan delta y del módulo elástico [117]. Por un lado, un mayor valor de tan delta (altos valores de E'') genera mayor humectación del adhesivo sobre una superficie y, por tanto, presenta altos valores de tack, mientras que altos valores de E' proporciona adhesivos más rígidos con alta cohesión y pobre tack. Nakamura y colaboradores [127] establecen que el tack se relaciona con el balance de fuerzas cohesivas y de adhesión interfacial (la cual asocian a movilidad de las cadenas poliméricas). Así, un mayor incremento de las fuerzas cohesivas respecto a la adhesión interfacial, da lugar a un descenso en los valores de tack. Por otra parte, si el valor de T_g en el máximo de tan delta es cercano a la temperatura ambiente, el adhesivo presenta movilidad, y además cuanto mayor es la intensidad del máximo de tan delta (E''/E'), mayor es la componente viscosa, favoreciendo la humectación de la superficie por un adhesivo sensible a la presión. Las mezclas EBA27+resina ECH que contienen menos del 50 % en peso de resina poseen valores de T_g en las curvas de tan delta frente a la temperatura entre 9 y 27 °C (Figura IV.10a), lo que significa que a temperatura ambiente las cadenas tienen suficiente movilidad. Sin embargo, las mezclas EBA27+resina ECH que contienen una cantidad de resina superior al 50 % en peso, poseen valores de T_g en las curvas de tan delta frente a la temperatura entre 30 y 53 °C (Figura IV.10b), las cuales son superiores a la temperatura ambiental. Por ello, las mezclas EBA27+resina ECH con valores de T_g cercanos a 25 °C presentan mayor tack a 25 °C, mientras que las mezclas con mayor cantidad de resina ECH poseen valores de T_g superiores, presentando valores menores de tack a 25 °C.

Ensayo de pelado a 180°

Los ensayos de pelado a 180° y los de cizalla simple se suelen emplear para la evaluar la adhesión final de los adhesivos HMPSAs. En la Figura IV.25a se muestra la variación de las fuerzas de pelado 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET (30 µm) frente a la cantidad de resina ECH, especificándose también el tipo de fallo producido. Se ha elegido el PET como sustrato por ser el más empleado en los envases de plástico a los que se aplican etiquetas identificativas, por lo que se determina el potencial de las mezclas EBA27+resina ECH como adhesivos sensibles a la presión alternativos. Mientras que el copolímero EBA27 no presenta propiedades adhesivas a pelado (10 N/m), la adición de resina ECH produce un aumento de la fuerza de pelado a 180°. El mayor valor de fuerza de pelado corresponde a la unión realizada con la mezcla con 20 % de resina ECH (1700 N/m), y disminuye conforme aumenta la cantidad de resina ECH hasta 600 N/m en la unión realizada con B2F62. Mientras que las uniones realizadas con mezclas EBA27+ECH con menos del 50 % en peso de resina ECH muestran un fallo de adhesión al film de PET (Figura IV.25b, izquierda), mientras que en las realizadas con mezclas con más del 50 % en peso de resina ECH, el tipo de fallo cambia a mixto de *stick-slip* junto con fallo de cohesión del adhesivo (Figura IV.25b, derecha).

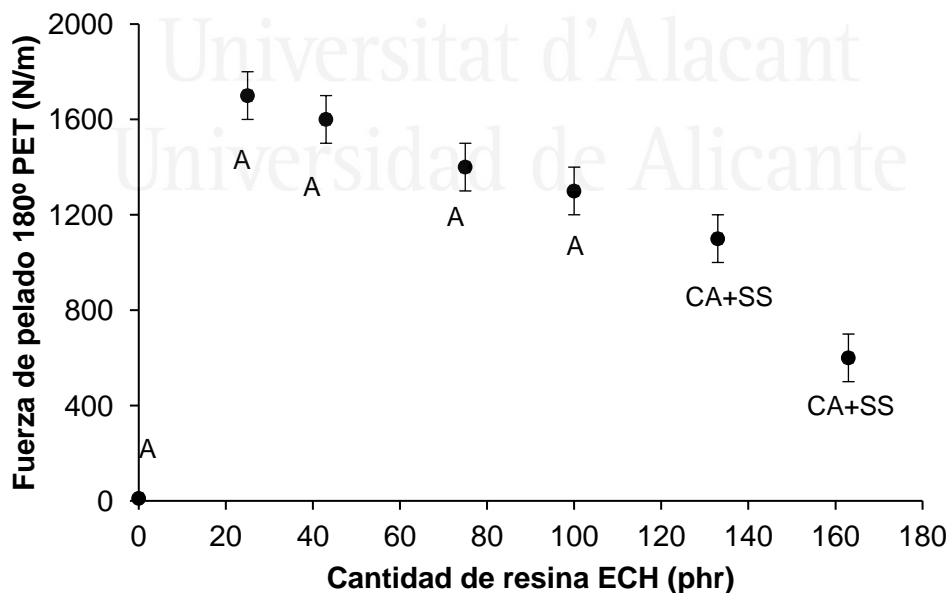


Figura IV.25a. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET (30 µm) frente a la cantidad de resina ECH. Tipos de fallo : **A**: Adhesión al film de PET, **CA**: Cohesión del adhesivo, **SS**: Stick-slip.

El cambio en el tipo de fallo se debe a que durante la realización del ensayo de pelado a 180° se obtiene una respuesta más cauchosa a la deformación en las uniones realizadas con mezclas que contienen menos del 50 % en peso de resina ECH, mientras que cuando la cantidad de resina ECH es superior al 50 %, la respuesta a la deformación es principalmente elástica, ya que mediante ensayos de DMA se ha observado como el valor de E' a 25 °C aumenta al aumentar la cantidad de resina ECH [51].

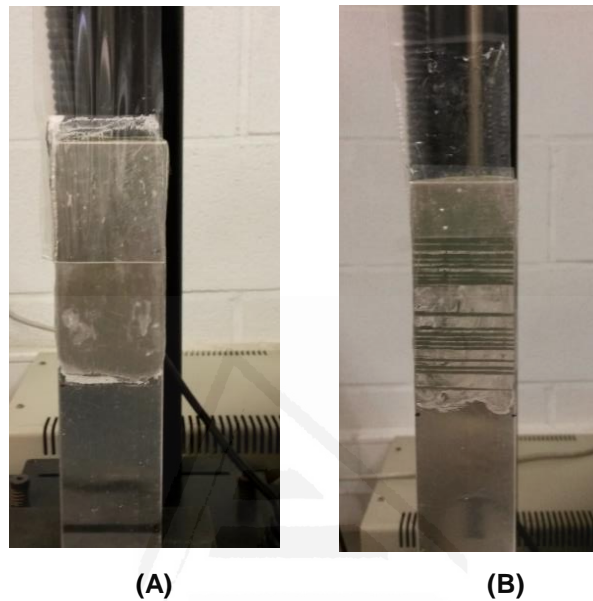


Figura IV.25b. Tipos de fallos de las uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET (30 μm) obtenidos durante la realización de los ensayos de pelado a 180°. **(A)** Fallo de adhesión (A); **(B)** Fallo mixto de cohesión del adhesivo y *stick-slip* (CA+SS).

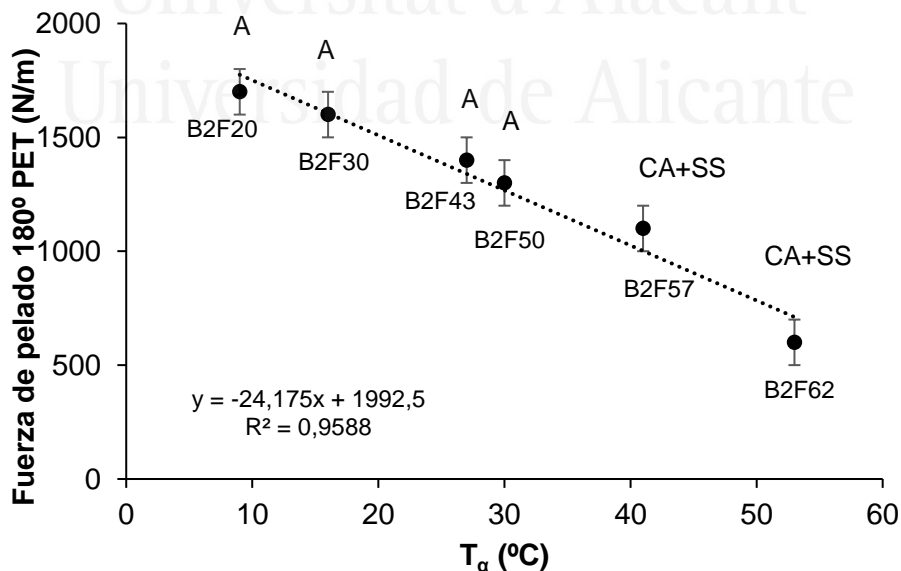


Figura IV.26. Variación de la fuerza de pelado 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET (30 μm) frente a la temperatura de la primera relajación de tan delta (T_α). EBA27 : Adhesión a pelado a 180° : 70 N/m ; T_α : -18 °C. Tipos de fallo : **A**: Adhesión al film de PET, **CA**: Cohesión del adhesivo, **SS**: Stick-slip.

En la Figura IV.26 se muestra que existe una relación lineal (pendiente : $-24.2 \text{ N/m}\cdot^{\circ}\text{C}$) entre las fuerzas de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+resina ECH/film de PET y las temperaturas de la relajación α de las curvas de tan delta (T_{α}). Cuanto mayor es el valor de T_{α} , menor es la fuerza de pelado a 180° , cambiando el tipo de fallo para las uniones realizadas con mezclas EBA27+resina ECH con más del 50 % de resina ECH en las que T_{α} es superior a 25°C , y por tanto la movilidad de las cadenas poliméricas es reducida.

Uno de los sustratos más comunes en el sector del envase alimentario es el polipropileno (PP) al que se suelen unir etiquetas identificativas. Para valorar el potencial de las mezclas EBA27+resina ECH como adhesivos para envases de PP, se ha evaluado la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+resina ECH/film de PP (Figura IV.27). Mientras que la fuerza de pelado a 180° de las uniones realizadas con el copolímero EBA27 es pequeña (300 N/m), la adición de resina ECH aumenta notablemente la adhesión a film de PP. Al adicionar 20 % en peso de resina ECH, se mejora notablemente la fuerza de pelado a 180° (1600 N/m), la cual aumenta al hacerlo la cantidad de resina ECH hasta 43 % en peso hasta 2400 N/m; al seguir aumentando la cantidad de resina ECH, la fuerza de pelado a 180° disminuye moderadamente siendo de 1800 N/m para la unión realizada con la mezcla B2F62. Los fallos de las uniones cambian al aumentar la cantidad de resina en las mezclas siendo en muchos casos de rotura del film de PP, lo que confirma la excelente adhesión a pelado de las uniones realizadas con mezclas EVA27+resina ECH a film de PP.

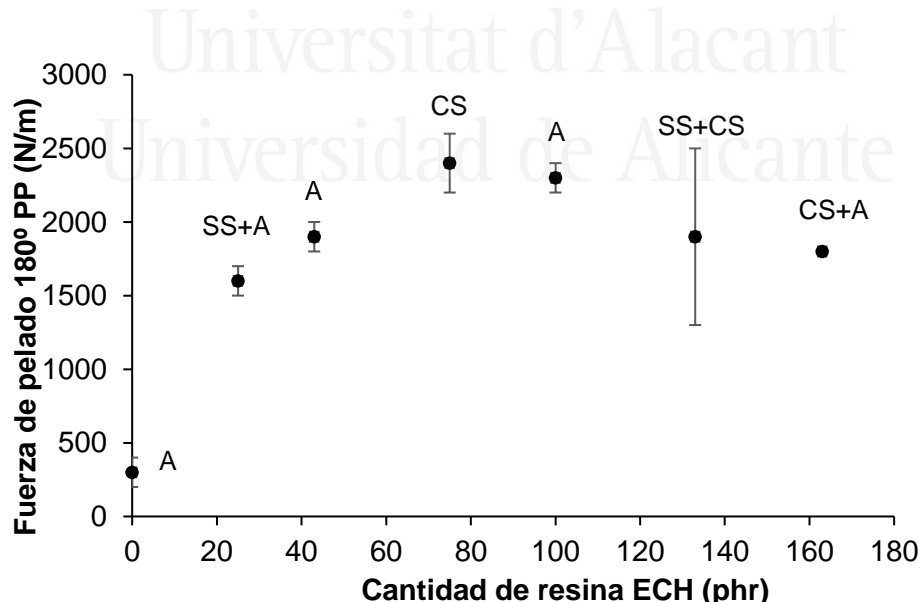


Figura IV.27. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PP (100 μm) frente a la cantidad de resina ECH. Tipos de fallo : **A**: Adhesión al film de PET. **CS**: Cohesión del PP film, **SS**: Stick-slip.

Adhesión a cizalla simple

La adhesión bajo esfuerzos de cizalla simple se ha evaluado en uniones aluminio 5754/EBA27+ECH/aluminio5754 y se muestran en la Figura IV.28 en función de la cantidad de resina ECH.

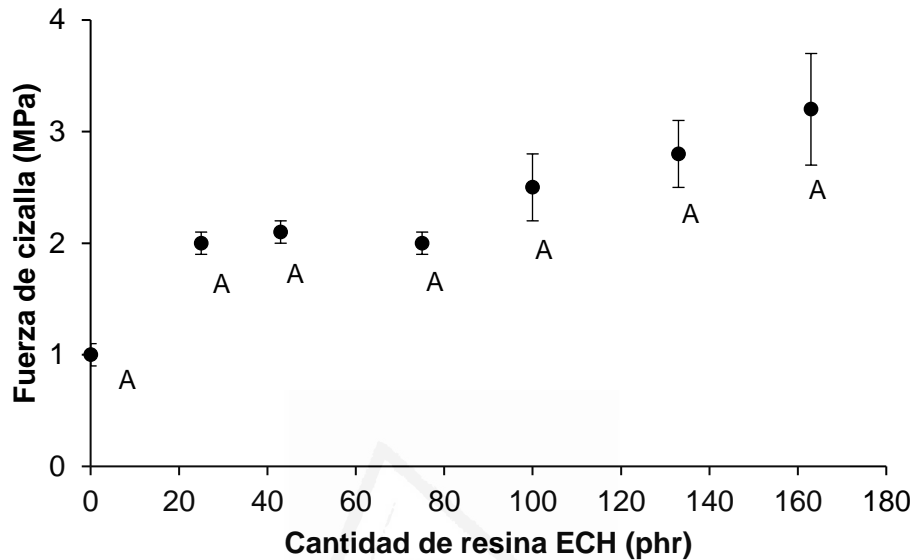


Figura IV.28. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/aluminio 5754 frente a la cantidad de resina ECH. Tipo de fallo : **A**: Adhesión.

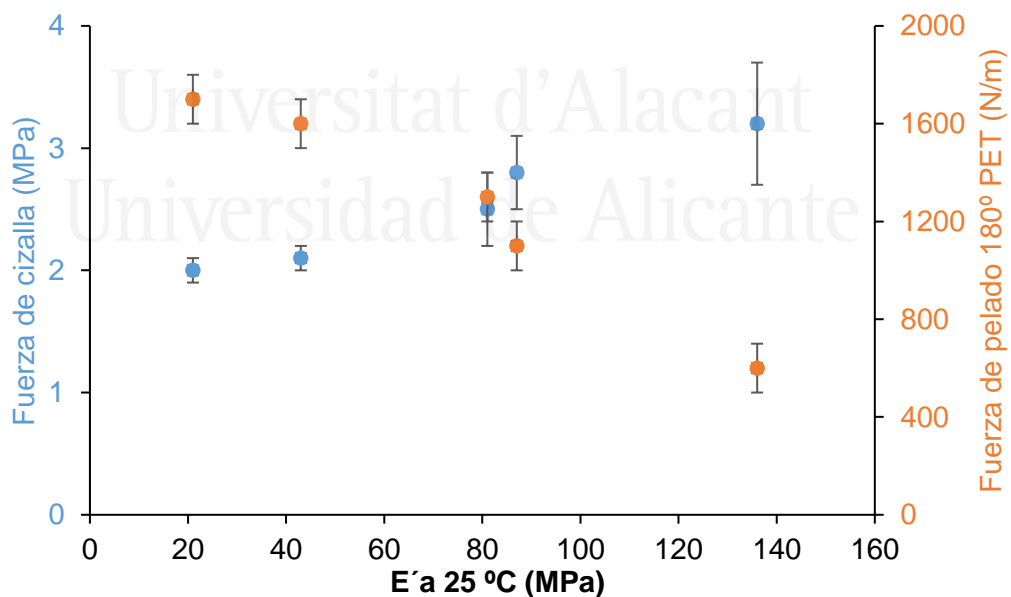


Figura IV.29. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/aluminio 5754 y fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET frente al módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH.

La adhesión a cizalla de la unión realizada con el copolímero EBA27 es 1 MPa, y al adicionar solamente 20 % en peso de resina ECH (25 phr), se incrementa a 2 MPa, no variando la fuerza de cizalla al aumentar la cantidad de resina ECH hasta 50 % en peso (100 phr); al aumentar la cantidad de resina ECH se incrementa gradualmente la adhesión a cizalla que alcanza valores superiores a 3 MPa en la unión con la mezcla que contiene 62 % en peso de resina ECH. Puesto que el fallo que se produce en todas las uniones es de adhesión al aluminio 5754, las propiedades adhesivas se determinan por las propiedades elásticas de las mezclas EBA27+resina ECH. Por ello, la Figura IV.29 muestra que la fuerza de cizalla aumenta al hacerlo el módulo elástico E' a 25 °C el valor del módulo elástico, y además, el aumento de los valores de fuerza de cizalla implican un descenso de los valores de fuerza de pelado a 180°.

Ensayo de creep bajo esfuerzo de cizalla

Uno de los ensayos más empleados para evaluar la cohesión de los adhesivos sensibles a la presión y de cintas adhesivas, es el ensayo de *creep* bajo esfuerzos de cizalla. Para evaluar la resistencia al *creep* de las mezclas EBA27+resina ECH, se han depositado películas de 50 μm sobre film de PET como *carrier* o soporte. La resistencia al *creep* de las mezclas EBA27+resina ECH se determina evaluando el tiempo que tarda en caer cuando se le aplica un peso de 1 kg. En la Figura IV.30 se muestran las uniones realizadas con todas las mezclas EBA27+resina ECH y se ha observado que tras 3 días (4320 min) no cayó ninguna, por lo que todas las mezclas presentan una alta cohesión, siendo potencialmente buenos adhesivos sensibles a la presión.

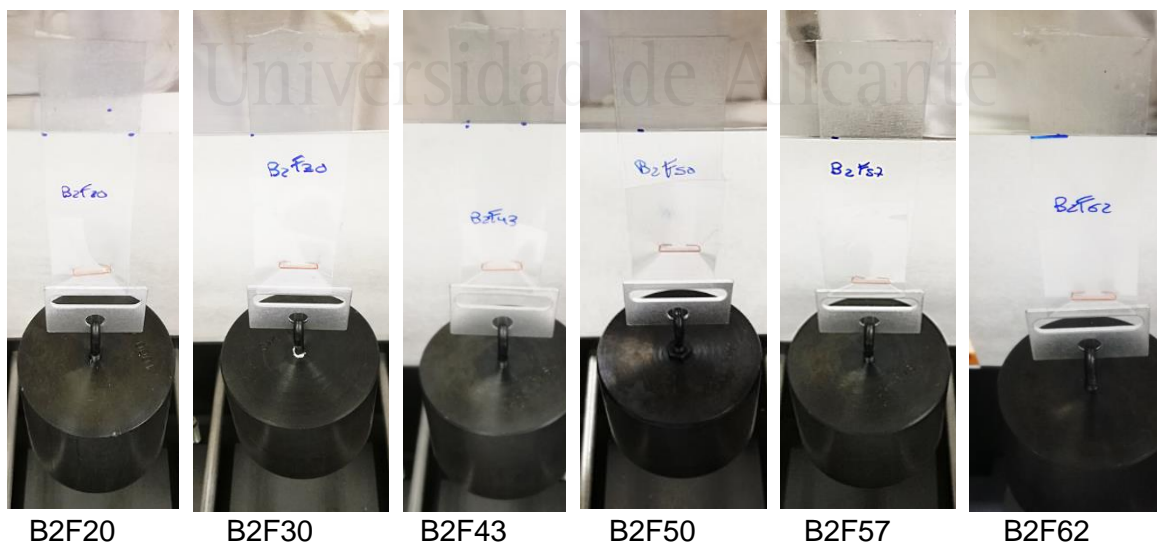


Figura IV.30. Ensayos de *creep* bajo cizalla para las mezclas EBA27+resina ECH con diferente cantidad de resina ECH.

IV.8. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH.

La relación entre las propiedades viscoelásticas y la adhesión de adhesivos sensibles a la presión, se puede también analizar mediante las ventanas viscoelásticas propuestas por Chang [39]. Para construir las ventanas viscoelásticas, se miden las propiedades viscoelásticas mediante barridos de frecuencia, las cuales pueden ser medidas en un rango estrecho de frecuencias. Según el principio de superposición de Boltzman, las variaciones de la viscoelasticidad medidas en función del tiempo y de la temperatura son equivalentes. Así, aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura o TTS (*Time-Temperature Superposition*) [13] se puede obtener la curva maestra, la cual se obtiene tras realizar ensayos reológicos de barridos de frecuencia a diferentes temperaturas. Se superponen las gráficas reológicas aplicando la ecuación de Williams-Landel-Ferry (Ecuación IV.2):

$$\text{Log } a_T = \frac{-C_1(T-T_{ref})}{C_2+T-T_{ref}} \quad \text{Ecuación (IV.2)}$$

donde T es la temperatura de cada barrido de frecuencia, T_{ref} es la temperatura de referencia (en general 25 °C) [128,129], C_1 y C_2 son constantes del material, y a_T es el “*shift factor*” que se obtiene al desplazar horizontalmente a lo largo del eje X los datos reológicos medidos a diferentes temperaturas [130].

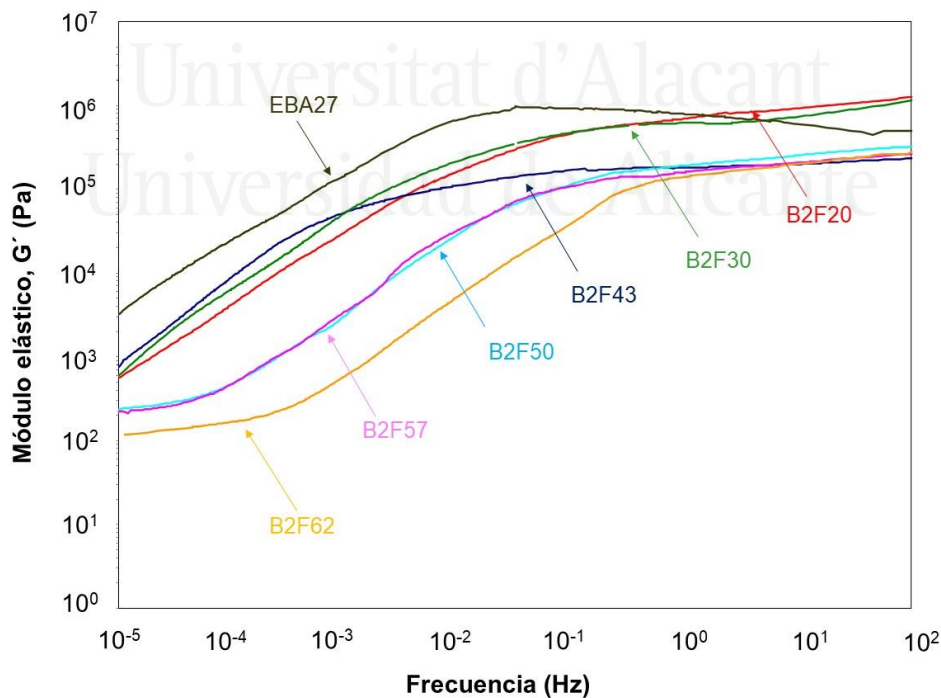


Figura IV.31. Variación del módulo elástico (G') frente a la frecuencia de las mezclas EBA27+resina ECH. T_{ref} : 25 °C.

En la Figura IV.31 se muestran las curvas maestras de variación del módulo elástico frente a la frecuencia para las mezclas EBA27+resina ECH, usando una temperatura de referencia de 25 °C. Las variaciones son similares a las obtenidas en las curvas reológicas obtenidas al variar la temperatura (Figura IV.15). Así, el módulo elástico (G') de las mezclas disminuye a medida que se incrementa la cantidad de resina ECH en todo el rango de frecuencias estudiadas.

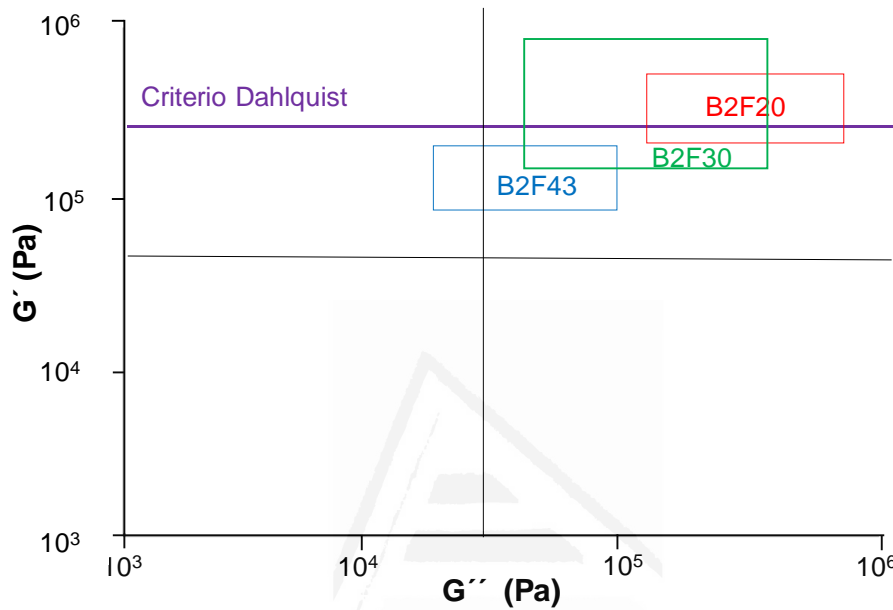


Figura IV.32a. Ventana viscoelástica de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina inferior a 50 % en peso). $T_{ref} : 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

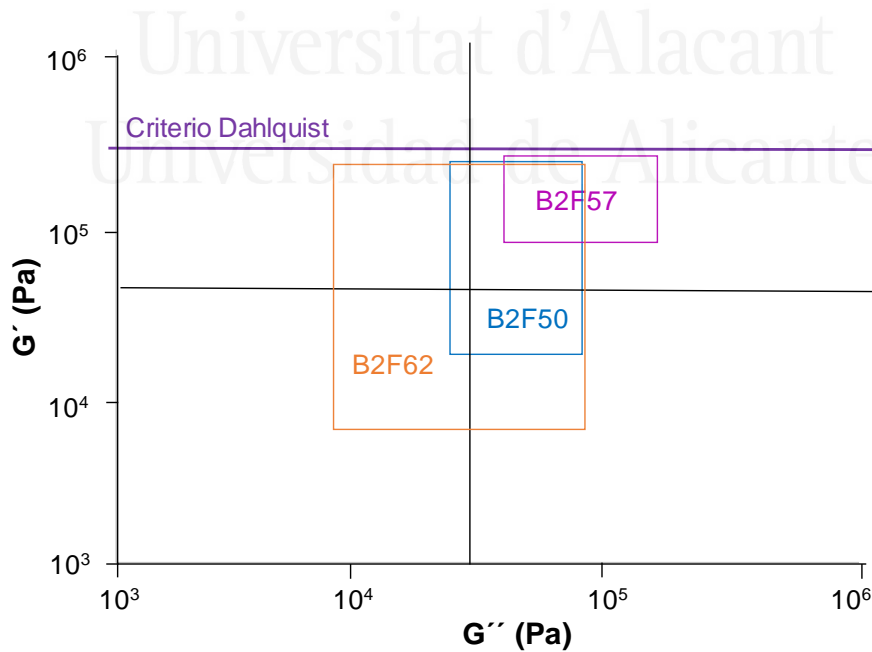


Figura IV.32b. Ventana viscoelástica de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina igual o superior a 50 % en peso). $T_{ref} : 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para construir las ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH se relacionan los valores del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'') de las curvas maestras, a las frecuencias de “debonding” (asociadas a una frecuencia de 10^2 Hz) y a las frecuencias de “bonding” (asociadas a una frecuencia de 10^{-2} Hz). Así se construye un cuadrante con cuatro coordenadas, (1) $G'(100\text{Hz})/G''(0.1\text{Hz})$, (2) $G'(100\text{Hz})/G''(100\text{Hz})$, (3) $G'(0.1\text{Hz})/G''(0.1\text{Hz})$, y (4) $G'(0.1\text{Hz})/G''(100\text{Hz})$. Dependiendo del lugar donde se sitúe el cuadrante, se determina el tipo de adhesivo HMPSA.

En las Figuras IV.32a y IV.32b se muestran las ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH. Todas las mezclas, salvo B2F62, se delimitan en el cuadrante 2 (zona superior derecha), la cual se caracteriza por tener altos valores de G' y G'' , dotando al adhesivo de alta capacidad de disipación cuando es deformado, por lo que corresponden a adhesivos HMPSAs de alto esfuerzo. Sin embargo, atendiendo al criterio de Dahlquist, las mezclas B2F20 y B2F30 no lo cumplen, ya que presentan un valor de G' superior a $3 \cdot 10^5$ Pa, por lo que no serían adecuados adhesivos HMPSAs. La ventana viscoelástica de la formulación B2F62 está acotada en el cuadrante central-superior, caracterizada por valores medio-altos de módulos elástico (G') y viscoso (G''), siendo un adhesivo HMPSA de uso general.

IV.9. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados experimentales de este capítulo y la discusión de los mismos, permiten obtener las siguientes conclusiones.

1. La adición de diferentes cantidades de resina de éster de colofonia hidrogenada de glicerol (ECH) cambia la estructura en dominios del copolímero EBA27, reduciendo el tamaño y cantidad de dominios de etileno, lo que justifica una reducción de los valores de viscosidad Brookfield, de temperatura de reblandecimiento, y de los valores del módulo elástico (G').
2. La transición vítrea del copolímero EBA27 que aparece a -49 °C, se desplaza a valores más altos de temperatura al añadir resina ECH. En general, al aumentar la cantidad de resina ECH, la compatibilidad entre la resina ECH y el copolímero EBA27 se incrementa, produciéndose un desplazamiento de la T_g del copolímero EBA27 a mayores temperaturas.

3. Los estudios de compatibilidad mediante DMA y TEM muestran que la adición de pequeñas cantidades de resina ECH genera menor compatibilidad que cuando se adicionan cantidades superiores al 50 % en peso, ya que se desplaza la temperatura de la primera relajación de tan delta, sin variar el máximo de tan delta, así como aparecen dominios bien definidos en las micrografías TEM. En las mezclas con más del 50 % en peso de resina ECH, tanto el máximo de tan delta como la temperatura de la primera relajación de tan delta aumentan considerablemente, observándose una matriz de resina ECH con pequeños dominios mal definidos de copolímero EBA27.
4. Al incrementar la cantidad de resina ECH, se observa una reducción en la cristalinidad de las mezclas EBA27+resina ECH, ya que tanto la entalpía de fusión como la de cristalización disminuyen y los picos de difracción se ensanchan. Se observan dos comportamientos diferenciados en las mezclas cuando la cantidad de resina ECH es inferior o superior al 50 % en peso (100 phr). Para bajos contenido de resina ECH, la intensidad del pico de difracción a valores de $2\theta=21.4^\circ$, asociada a las cadenas de etileno del copolímero EBA27, es alta, mientras que para altas cantidades de resina ECH, la intensidad del pico de difracción a $2\theta=21.4^\circ$ disminuye bruscamente. La componente amorfa de las mezclas EBA27+resina ECH, asociada al acrilato de n-butilo y a la resina, aparece como picos de difracción a valores de $2\theta \approx 19^\circ$ cuando el contenido de resina ECH es bajo, y a valores de $2\theta \approx 17^\circ$ cuando el contenido de resina ECH es alto.
5. La adición de resina ECH aumenta notablemente el tack del copolímero EBA27, siendo tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de resina ECH que se adiciona. El tack obtenidos de las mezclas con bajas cantidades de resina ECH se desplaza a temperaturas inferiores a la ambiental, lo que se relaciona con que la relajación estructural de tan delta aparece a temperaturas cercanas a la ambiental. En las mezclas con altas cantidades de resina ECH, el tack es mayor pero el valor máximo aparece a temperaturas superiores a la ambiental.
6. Respecto a las propiedades adhesivas del copolímero EBA27, aumentan al adicionar resina ECH, incluso únicamente con un 20 % en peso. Al incrementar la cantidad de resina ECH, la fuerza de cizalla aumenta, mientras que la fuerza de pelado a 180° se reduce. Para bajas cantidades de resina ECH (menor del 50

% en peso), se obtienen altos valores de pelado a 180°, pero valores más bajos de cizalla, mientras que cuando la cantidad de resina ECH es mayor (igual o superior al 50 % en peso), ocurre lo contrario, los valores de pelado a 180° son inferiores, pero las fuerzas de cizalla son mayores. Todas las mezclas EBA27+resina ECH poseen excelente resistencia al *creep*.

7. Las mezclas EBA27+resina ECH con cantidades de resina ECH entre 43 y 57 % en peso pueden ser buenos adhesivos HMPSAs de alto esfuerzo, mientras que la mezcla B2F62 es un buen adhesivo HMPSA de uso general.
8. La mezcla de copolímero EBA27 y 43 % de resina ECH proporciona propiedades adhesivas optimizadas, ya que se obtienen buenos valores de tack (tack se mantiene hasta 5 °C, y el tack a 25 °C es 1329 kPa), adhesión de pelado a 180° tanto a film de PET (1400 N/m) como de PP (2400 N/m), adhesión a cizalla simple (2 MPa) y buena resistencia al *creep* a 25 °C.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO V

HMPSAs DE MEZCLAS DE EBA27
CON RESINAS DE DIFERENTE
NATURALEZA

V.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se preparan diferentes mezclas de copolímero EBA27 y resinas de diferente naturaleza química y diferente temperatura de reblandecimiento para determinar su potencial como adhesivos sensibles a la presión. La cantidad de resina que se ha adicionado ha sido del 43 % en peso, debido a que en el Capítulo IV se ha mostrado que esta es la cantidad que mejor balance de propiedades imparte a las mezclas EBA27+resina de éster de colofonia hidrogenado.

La adición de resinas en las formulaciones adhesivas incrementa el valor de T_g y aumenta el módulo elástico a altas deformaciones, disminuyéndolo para bajas deformaciones [61]. Las propiedades de una resina que más afectan a la compatibilidad son el peso molecular, la temperatura de transición vítrea, la temperatura de reblandecimiento y la estructura/naturaleza química. Por ello, en este capítulo se han seleccionado resinas de diferente naturaleza química y temperatura de reblandecimiento para estudiar su compatibilidad con el copolímero EBA27, de manera que se puedan obtener adhesivos HMPSAs con adecuadas propiedades. Se ha seleccionado una resina de éster de colofonia hidrogenado de glicerol (ECH-103), las cuál se ha empleado en el Capítulo IV de esta tesis doctoral. Por otro lado, se han elegido dos resinas politerpénicas de diferente temperatura de reblandecimiento (PT-135, PT-108) obtenidos a partir de fuentes renovables. Dentro de la familia de las resinas de hidrocarburo se ha seleccionado una resina de hidrocarburo alifática (C5-128), dos resinas de hidrocarburo cicloalifáticas de diferente temperatura de reblandecimiento (CC5-121, CC5-105) y dos resinas de hidrocarburo alifático-aromáticas con diferente contenido de estructura C9 y parecida temperatura de reblandecimiento (C5/C9-116, C5/C9-110).

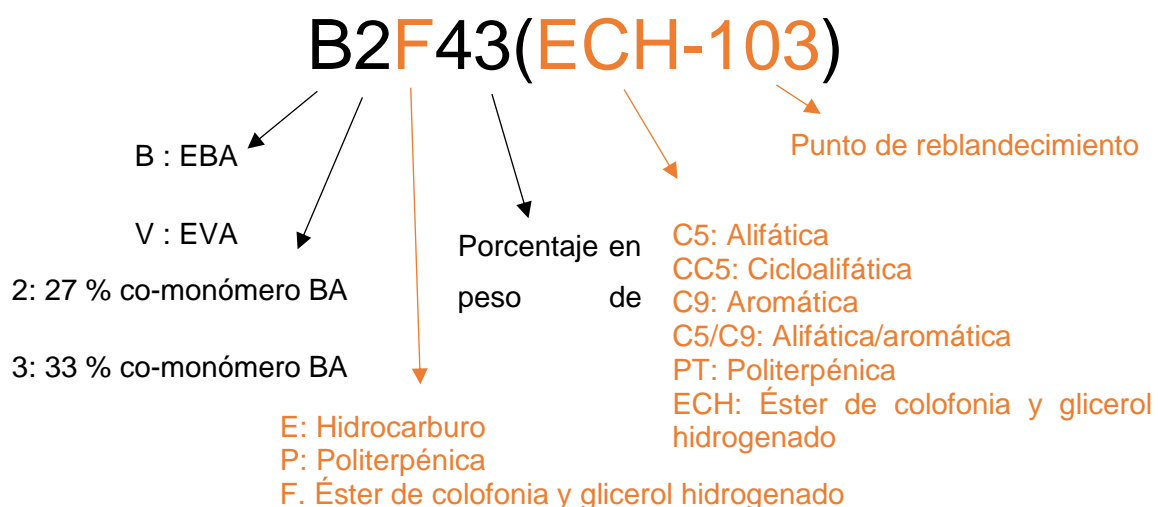


Figura V.1. Nomenclatura de las mezclas EBA27+43% resina.

La Figura V.1 describe la nomenclatura de las mezclas EBA27+43% resina usada en este capítulo, y en la Tabla V.1 se muestra la composición de las diferentes mezclas EBA27+43% resina empleadas en este capítulo.

Tabla V.1. Formulaciones de mezclas EBA27+43% resina.

Mezcla	Composición de la mezcla
EBA27	Copolímero de etileno y 27 % en peso de acrilato de n-butilo
B2E43(C5-128)	EBA27 con 43 % en peso de resina de hidrocarburo alifática (C5) con temperatura de reblandecimiento de 128 °C.
B2E43(CC5-121)	EBA27 con 43 % en peso de resina de hidrocarburo cicloalifática (CC5) con temperatura de reblandecimiento de 121°C.
B2E43(CC5-105)	EBA27 con 43 % en peso de resina de hidrocarburo cicloalifática (CC5) con temperatura de reblandecimiento de 105 °C.
B2E43(C5/C9-116)	EBA27 con 43 % en peso de resina de hidrocarburo alifática/aromática (C5/C9) – 3.5 % de C9 - con temperatura de reblandecimiento de 116 °C.
B2E43(C5/C9-110)	EBA27 con 43 % en peso de resina de hidrocarburo alifática/aromática (C5/C9) - 12.5% de C9 - con temperatura de reblandecimiento de 110 °C.
B2P43(PT-135)	EBA27 con 43 % en peso de resina politerpénica (PT) con temperatura de reblandecimiento de 135 °C.
B2P43(PT-108)	EBA27 con 43 % en peso de resina politerpénica (PT) con temperatura de reblandecimiento de 108 °C.
B2F43(ECH-103)	EBA27 con 43 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) con temperatura de reblandecimiento de 103 °C.

V.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.

Los valores de temperatura de reblandecimiento de las mezclas de EBA27 con 43 % en peso de resina se incluyen en la Tabla V.2.

Tabla V.2. Temperatura de reblandecimiento del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina.

Mezcla	T_{reblandecimiento} (°C)
EBA27	111 ± 1
B2E43(C5-128)	97± 1
B2E43(CC5-121)	91± 1
B2E43(CC5-105)	89± 1
B2E43(C5/C9-116)	85± 1
B2E43(C5/C9-110)	90± 1
B2P43(PT-135)	92± 1
B2P43(PT-108)	89± 1
B2F43(ECH-103)	91± 1

La adición de resina, independientemente de su naturaleza química y temperatura de reblandecimiento, reduce la temperatura de reblandecimiento del copolímero EBA27 (111 °C). Las mezclas EBA27+43% resina presentan temperaturas de reblandecimiento entre 85 y 97 °C. La mezcla B2E43(C5-128) es la que tiene mayor punto de reblandecimiento, y presenta la mayor viscosidad Brookfield (según se muestra en la sección V.5 de este capítulo), indicando una menor compatibilidad con el copolímero EBA27 que las demás. Por otra parte, aunque la resina politerpénica PT-135 posee mayor punto de reblandecimiento que la resina de hidrocarburo alifática C5-128, la mezcla EBA27+43 % resina PT-135 presenta menor punto de reblandecimiento, indicando mayor compatibilidad. De todas las mezclas, la menor temperatura de reblandecimiento corresponde a la formulación EBA27+43% resina C5/C9-116, siendo la mezcla más compatible.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite determinar tanto las características estructurales como la compatibilidad de las mezclas EBA27+43 % resina, obteniéndose los valores de temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), la entalpía de fusión (ΔH_f) y la entalpía de cristalización (ΔH_c).

Tabla V.3. Algunos parámetros obtenidos de los termogramas DSC del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina.

Mezcla	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
EBA27	-49	78	8	56	20
B2E43(C5-128)	-40	72	8	48	18
B2E43(CC5-121)	-40	67	8	38	19
B2E43(CC5-105)	-42	67	8	39	19
B2E43(C5/C9-116)	-43	70	8	46	15
B2E43(C5/C9-110)	-31	70	7	47	16
B2P43(PT-135)	-32	69	8	43	19
B2P43(PT-108)	-37	69	7	39	16
B2F43(ECH-103)	-28	73	6	49	14

Los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento de las mezclas EBA27+43% resinan, se incluyen en la Figura V.2. Todos los termogramas DSC muestran un pico de cristalización cuyos valores de T_c y ΔH_c difieren en las diferentes mezclas, pero siempre son inferiores a los del copolímero EBA27, indicando que la adición de cualquier resina reduce su cristalinidad. Los valores de T_c y ΔH_c de las mezclas EBA27+43% resina se incluyen en la Tabla V.3. La adición de 43 % en peso de resina de éster de colofonia hidrogenado de glicerol ECH-103 como la de resina de hidrocarburo alifática C5-128, da lugar a una menor disminución de la temperatura de cristalización (T_c) del copolímero EBA27, inhibiendo menos la cristalinidad del mismo. Por otra parte, la adición de 43 % en peso

de resinas cicloalifáticas (CC5) y de politerpeno PT-108 produce una mayor disminución de la temperatura de cristalización (T_c) del copolímero EBA27.

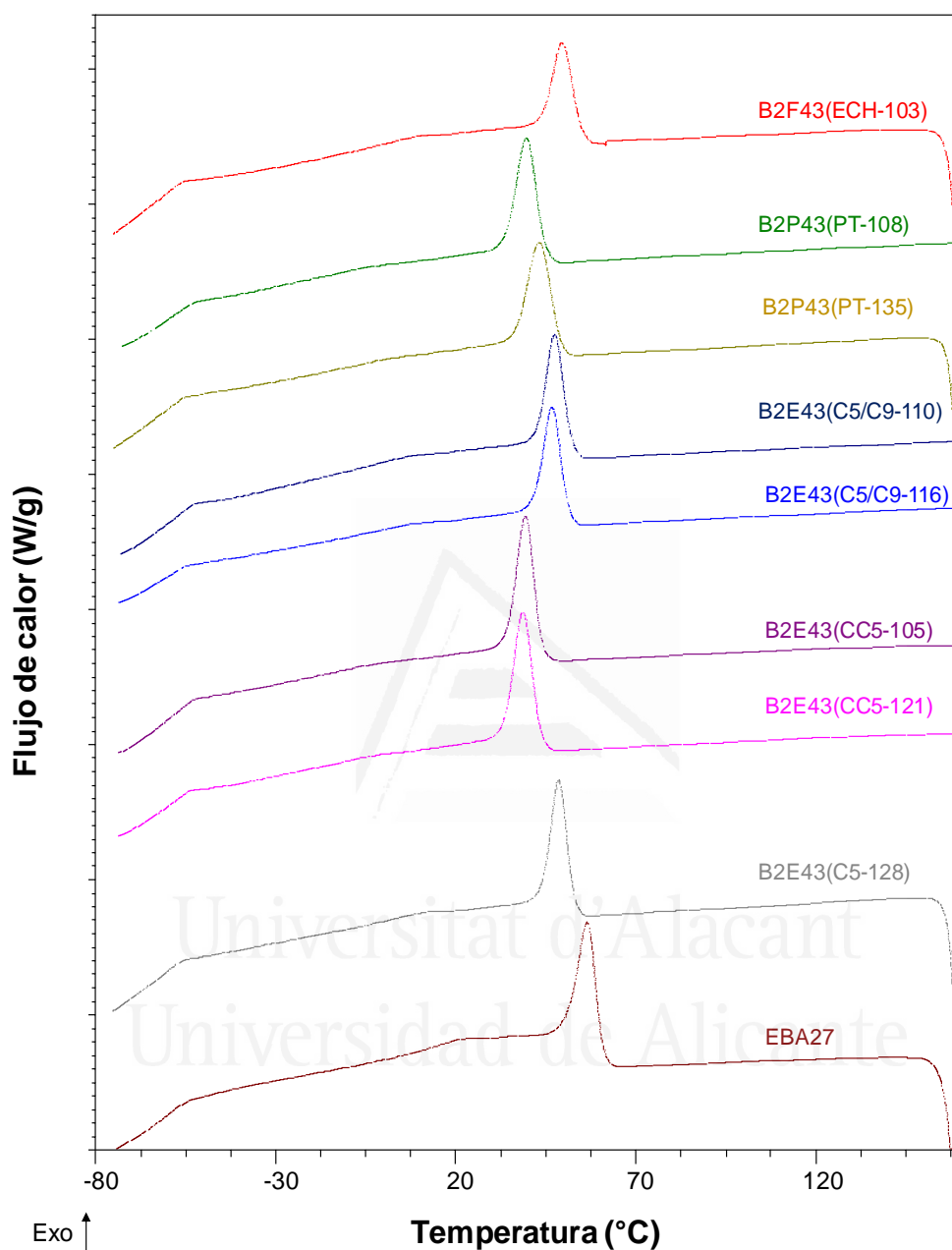


Figura V.2a. Termogramas DSC del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina. Ciclo de enfriamiento.

En general, las resinas de mayor temperatura de reblandecimiento dan lugar a mezclas EBA27+43% resina con mayor cristalinidad y mayores valores de la entalpía de cristalización (Figura V.2b), mostrando una relación lineal con una pendiente de 0.15 J/g·°C.

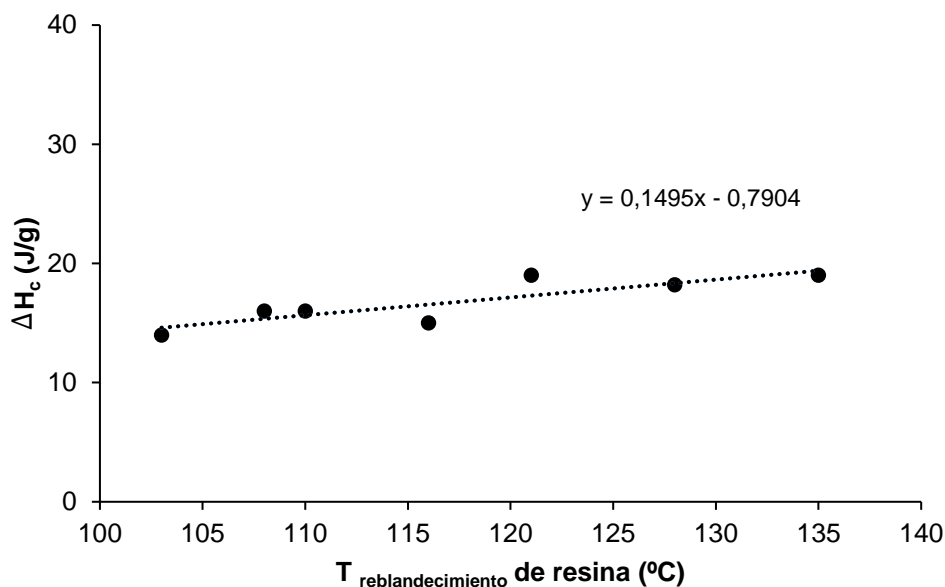


Figura V.2b. Variación de la entalpía de cristalización (ΔH_c) de las mezclas EBA27+43% resina frente a la temperatura de reblandecimiento de las resinas. EBA : $\Delta H_c = 20$ J/g; $T_{\text{reblandecimiento}} = 133^\circ\text{C}$.

Los termogramas DSC del segundo ciclo de calentamiento de las mezclas EBA27+43% resina se incluyen en la Figura V.3, los cuales muestran una transición vítrea y un pico de fusión. Independientemente de la resina empleada, se deberían observar dos transiciones vítreas en los termogramas DSC, ya que en mezclas de copolímero EVA y resina C5/C9 Shih y Hamed [51] obtuvieron dos transiciones vítreas, una asociada a la fase rica en resina y otra asociada a la fase rica en copolímero. Sin embargo, en las mezclas EBA27+43% resina, la transición vítrea asociada a la fase rica en resina es muy difícil de discernir debido al solapamiento con la fusión de la parte amorfa entre 20 y 50 °C. La adición de cualquier resina aumenta el valor de T_g del copolímero EBA27 (Tabla V.1) indicando la existencia de compatibilidad [131]. Por otra parte, la adición de la resina alifática modificada C5/C9-116 con 3.5 % de estructura C9 aumenta menos el valor de T_g de la mezcla EBA27+43% resina que la resina C5/C9-110 que contiene 12.5 % de estructura C9, siendo menos compatible. Por otra parte, las resinas C5/C9-116 y CC5-105 son las que menos aumentan el valor de la T_g en la mezcla EBA27+43% resina, siendo las menos compatibles.

En la Figura V.3 se observa es que la adición de todas las resinas, desplaza la temperatura de fusión del copolímero EBA27 (78 °C) a menores temperaturas entre 67 y 73 °C, indicando que la resina produce un desenmarañamiento de las cadenas poliméricas y una disminución de la cristalinidad del copolímero EBA. Al igual que sucede con el proceso de cristalización, los menores valores de T_f corresponden a las mezclas

de EBA7 con 43 % en peso de resinas CC5 y resinas PT, independientemente de su temperatura de reblandecimiento, afectando más al descenso de cristalinidad del copolímero EBA27 (Tabla V.1). Los mayores valores de T_f corresponden a las mezclas de EBA7 con 43 % en peso de resina ECH-103 y C5-128.

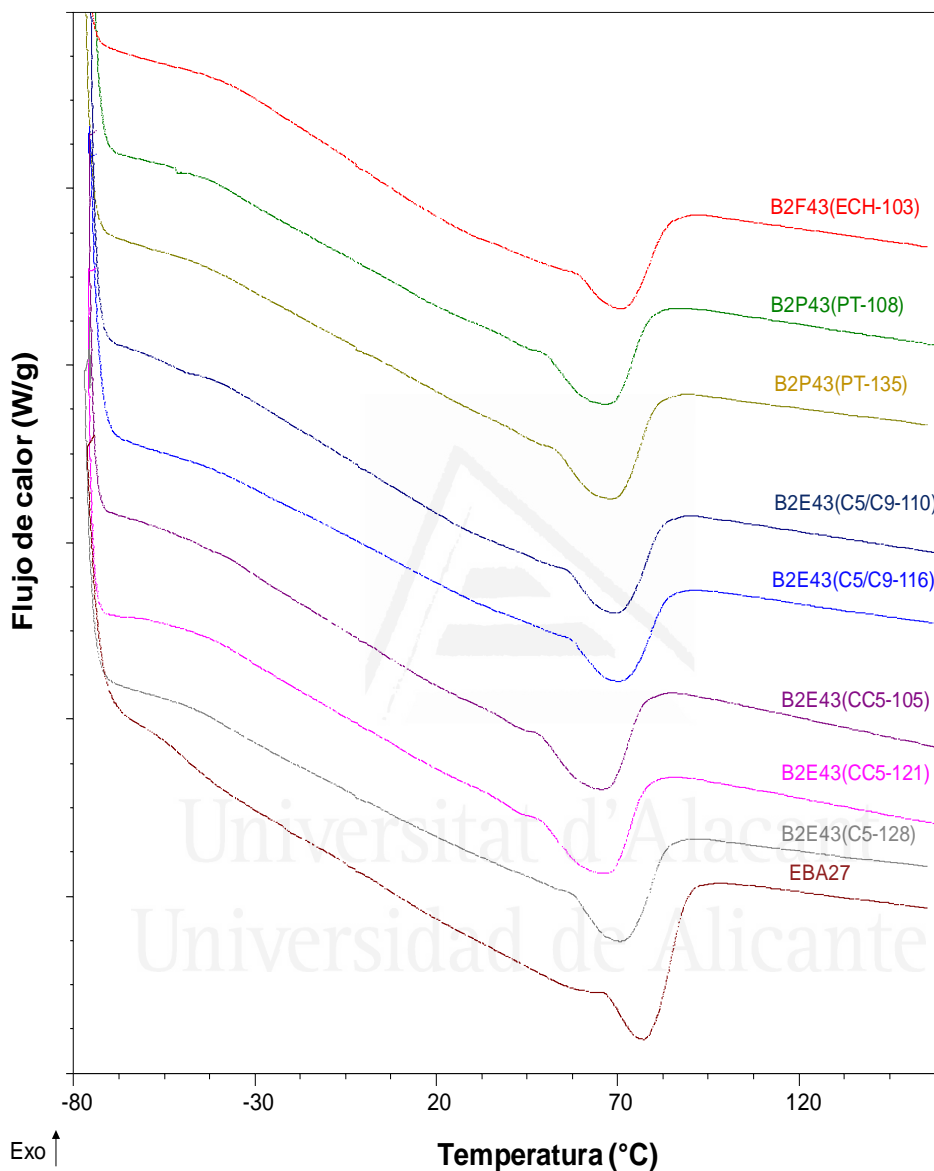


Figura V.3. Termogramas DSC del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina. Segundo ciclo de calentamiento.

A partir de las entalpías de fusión se puede determinar el grado de cristalinidad (X_c) de las mezclas EBA27+43% resina aplicando la ecuación (V.1)[118]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación (V.1)}$$

donde ΔH_f es la entalpía de la mezcla EBA27+43% resina, y ΔH_f^* es la entalpía de fusión de un polietileno totalmente cristalino (277.5 J/g). En la Figura V.4 se muestra que existe una relación lineal con una pendiente de 0.03 %/°C, entre la temperatura de reblandecimiento de la resina y el grado de cristalinidad de la mezcla EBA27+43% resina, obteniendo mayor grado de cristalinidad al usar resinas de mayor temperatura de reblandecimiento, de acuerdo con trabajos previos [56]. Puesto que la temperatura de reblandecimiento se relaciona con la compatibilidad, las resinas con menor temperatura de reblandecimiento compatibilizarán mejor con el copolímero EBA27.

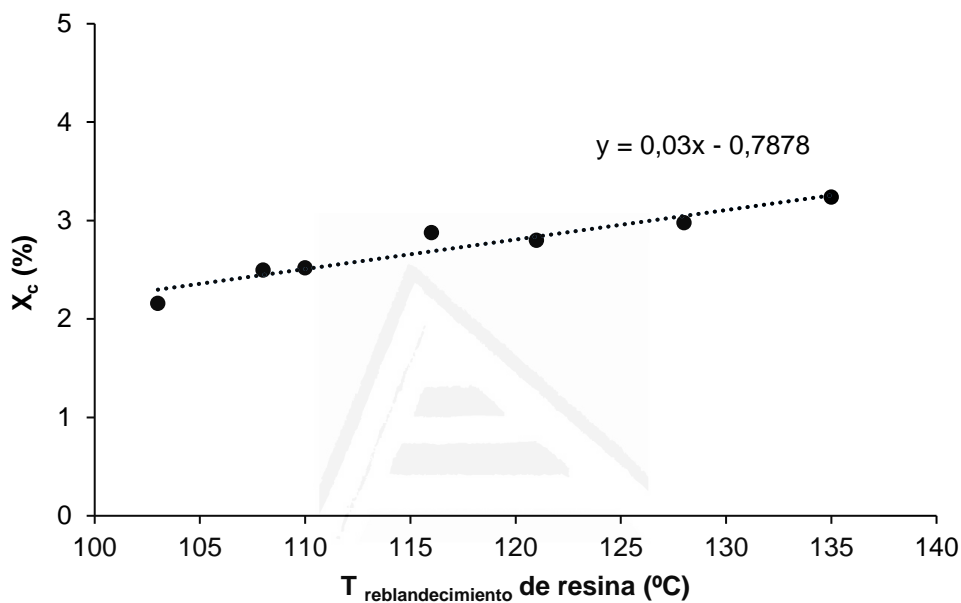


Figura V.4. Variación de la fracción de cristalinidad (X_c) de las mezclas EBA27+43 % resina frente a la temperatura de reblandecimiento de las resinas. EBA : $X_c = 7.9$ %; $T_{\text{reblandecimiento}} = 111$ °C.

V.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.

La cristalinidad de las mezclas EBA27+43% resina se ha evaluado mediante difracción de rayos X. Los difractogramas de rayos X de la Figura V.5 muestran que todas las mezclas EBA27+43% resina presentan el pico de difracción a $2\theta=21.4^\circ$ de la fase ortorrómbica del etileno [132], que no se distingue en el copolímero EBA27. Además, aparece un pico ancho de difracción a $2\theta=10-20^\circ$ debido a la resina y a la interacción con los dominios de acrilato de n-butilo. Las intensidades de los dos picos de difracción dependen de cada mezcla y se pueden relacionar con los cambios en los dominios del copolímero EBA, estos valores se incluyen en la Tabla V.4. La adición de 43% en peso de resina de éster de colofonia hidrogenada de glicerol (ECH-103) y de las resinas alifáticas modificadas (C5/C9) dan lugar a mezclas con difractogramas muy similares, mientras que las mezclas con las resinas cicloalifáticas (CC5) muestran una más notable

intensidad del pico de difracción a $2\theta=17^\circ$. Por otro lado, los difractogramas de las mezclas con resinas politerpénicas (PT) y de hidrocarburo alifática (C5) muestran un pico más amplio a valores de $2\theta=7-27^\circ$.

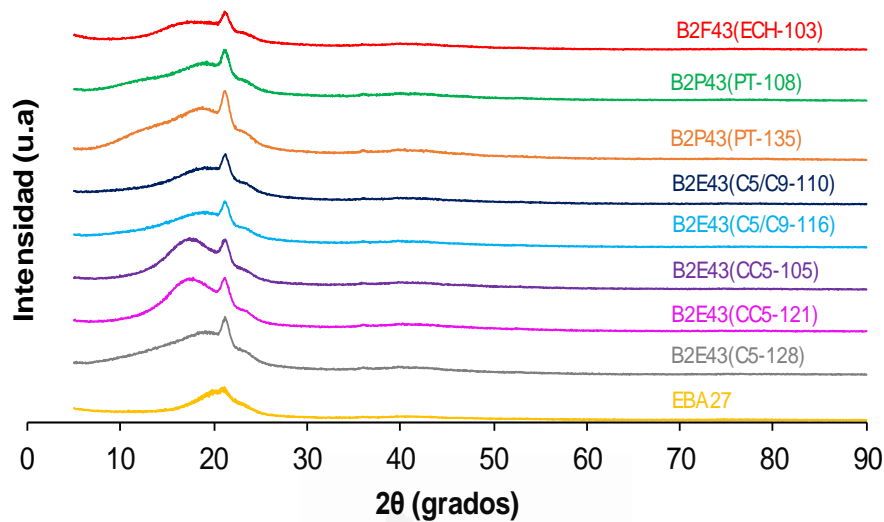


Figura V.5a. Difractogramas de rayos X del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43 % resina.

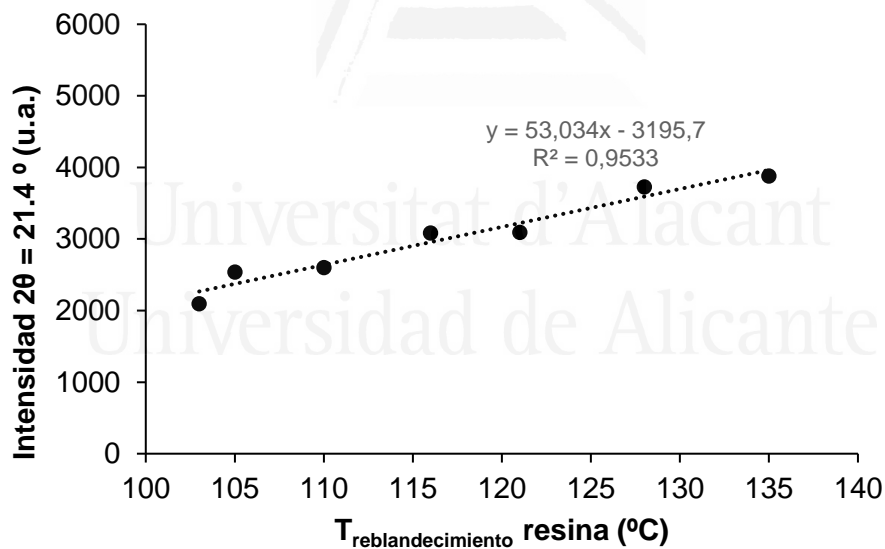


Figura V.5b. Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\theta = 21.4^\circ$ de las mezclas EBA27+43% resina frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina.

En la Tabla V.4 se muestra que las mayores intensidades de pico a $2\theta=21.4^\circ$ asociado a la fase cristalina de las mezclas corresponde a las mezclas con resina politerpénica PT-135 y alifática C5-128, y las menores a las mezclas con resina cicloalifática CC5-105 y C5/C9-110, por lo que una mayor temperatura de reblandecimiento de la resina

favorece la cristalinidad de las mezclas. De hecho, la Figura V.5b muestra que existe una relación lineal con una pendiente de 53.03 u.a./°C entre la intensidad del pico a $2\theta=21.4^\circ$ de las mezclas EBA27+43% resina y la temperatura de reblandecimiento de la resina empleada.

Tabla V.4. Intensidad de los picos de difracción de las mezclas EBA27+43% resina. Experimentos de difracción de rayos X.

Mezcla	Intensidad a $2\theta = 21.4^\circ$ (u.a.)	Intensidad a $2\theta = 10-20^\circ$ (u.a.)
EBA27	-	-
B2E43(C5-128)	3726	3545
B2E43(CC5-121)	3091	4182
B2E43(CC5-105)	2538	4149
B2E43(C5/C9-116)	3084	2188
B2E43(C5/C9-110)	2601	1566
B2P43(PT-135)	3879	4166
B2P43(PT-108)	2972	2814
B2F43(ECH-103)	2093	1950

En los experimentos de DSC, se ha mostrado que la temperatura de reblandecimiento de la resina se relaciona con las entalpías de fusión y de cristalización de las mezclas EBA27+43% resina, de manera que la cristalinidad aumentaba al aumentar la temperatura de reblandecimiento de la resina. Por tanto, parece lógico que exista una relación entre la intensidad del pico a $2\theta=21.4^\circ$ de las mezclas EBA27+43% resina y la temperatura de reblandecimiento de la resina, corroborando los resultados previos obtenidos en DSC (Figura V.4).

Por otra parte, en la Tabla V.4 se evidencia que las mayores intensidades del pico de difracción a $2\theta=17^\circ$, asociado a la fase amorfa debida a la resina y al acrilato de n-butilo, corresponden a las mezclas con las resinas cicloalifáticas CC5 y la resina politerpénica PT-135, mientras que las menores corresponden a las mezclas con la resina de éster de colofonia hidrogenada ECH-103 y la resina de hidrocarburo C5/C9-110. Por tanto, la mayor separación entre los dominios de etileno y de acrilato de n-butilo corresponde a las mezclas con las resinas cicloalifáticas CC5 y la resina politerpénica PT-135, y la menor a las mezclas con las resinas ECH-103 y C5/C9-110.

V.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+43% RESINA.

Cuando una resina es compatible con un polímero, tiene mayor capacidad de reducir el grado de enmarañamiento del mismo, acortándose la meseta cauchosa de las curvas viscoelásticas [61]. En la Figura V.6 se representa la variación del módulo elástico E' frente a la temperatura para las mezclas EBA27+43% resina. Las curvas de esta figura muestran, al aumentar la temperatura: la zona vítrea, la transición vítrea, la meseta cauchosa y la zona de fluencia.

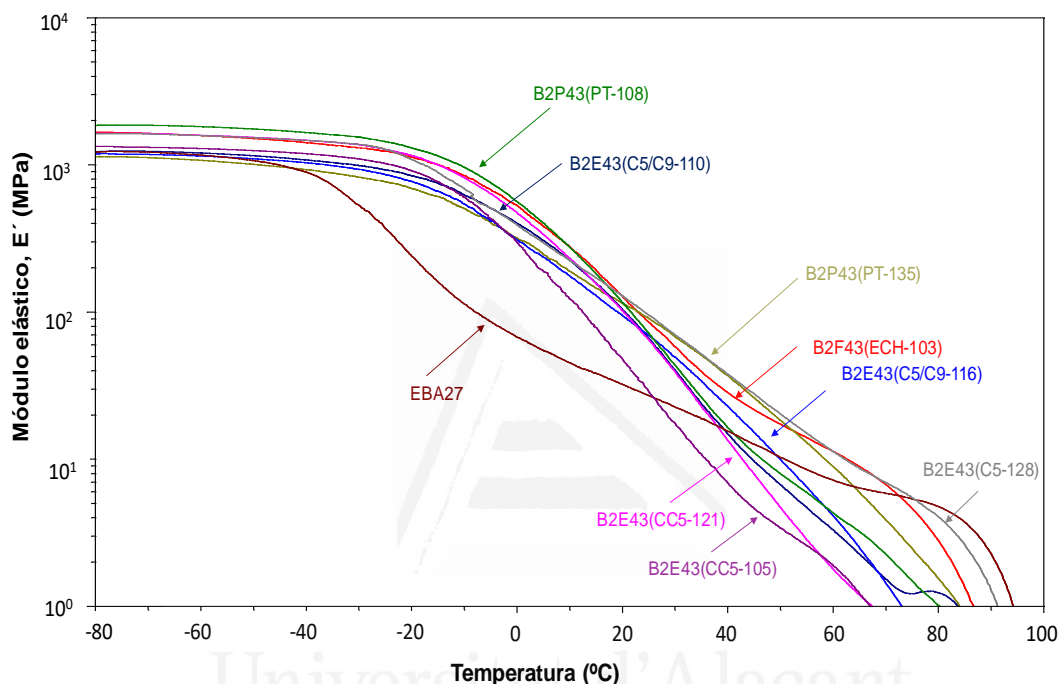


Figura V.6. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+43% resina. Experimentos de DMA.

Tabla V.5. Algunos parámetros obtenidos a partir de las curvas de variación del módulo elástico E' frente a la temperatura para las mezclas EBA27+43% resina. Experimentos de DMA.

Mezcla	E' a 25 °C (MPa)
EBA27	27
B2E43(C5-128)	124
B2E43(CC5-121)	64
B2E43(CC5-105)	28
B2E43(C5/C9-116)	69
B2E43(C5/C9-110)	65
B2P43(PT-135)	110
B2P43(PT-108)	71
B2F43(ECH-103)	85

La adición de cualquier resina aumenta el módulo elástico y alarga la zona vítrea del copolímero EBA27 (Figura V.6), particularmente en las mezclas con resina politerpénica

PT-108, resina alifática C5-128, resina cicloalifática CC5-121 y resina de éster de colofonia hidrogenado de glicerol ECH-103. Además, la adición de cualquiera de estas resinas desplaza la transición vítrea a mayores temperaturas, y la meseta cauchosa se acorta, produciéndose un mayor descenso del módulo elástico al aumentar la temperatura, este efecto es más marcado en las mezclas con las resinas cicloalifáticas CC5. Los mayores valores del módulo elástico (E') a 25 °C corresponden a las mezclas B2P43(PT-135) y B2E43(C5-128) (Tabla V.5), mientras que para el resto se obtienen valores de módulo elástico a 25 °C comprendidos entre 28 y 85 MPa.

En las Figuras V.7a a V.7d se muestran las variaciones de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA27+43% resina, agrupadas por la naturaleza de la resina pero con diferente punto de reblandecimiento. En todas las figuras se observa que la adición de resinas de menor temperatura de reblandecimiento aumenta la compatibilidad con el copolímero EBA27, apareciendo picos “más estrechos” y con mayor intensidad del máximo de tan delta, incrementándose la componente viscosa ya que se reduce el grado de enmarañamiento.

En la Figura V.7a se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura de la mezcla EBA27+43 % de resina alifática C5-128, en la que se observa un pico ancho entre -20 a 70 °C con un bajo valor del máximo de tan delta (0.30). Por tanto, la adición de la resina alifática C5 no incrementa la componente viscosa de la mezcla. Además, existen diferentes relajaciones estructurales solapadas con respecto al copolímero EBA, indicando muy baja compatibilidad con el mismo.

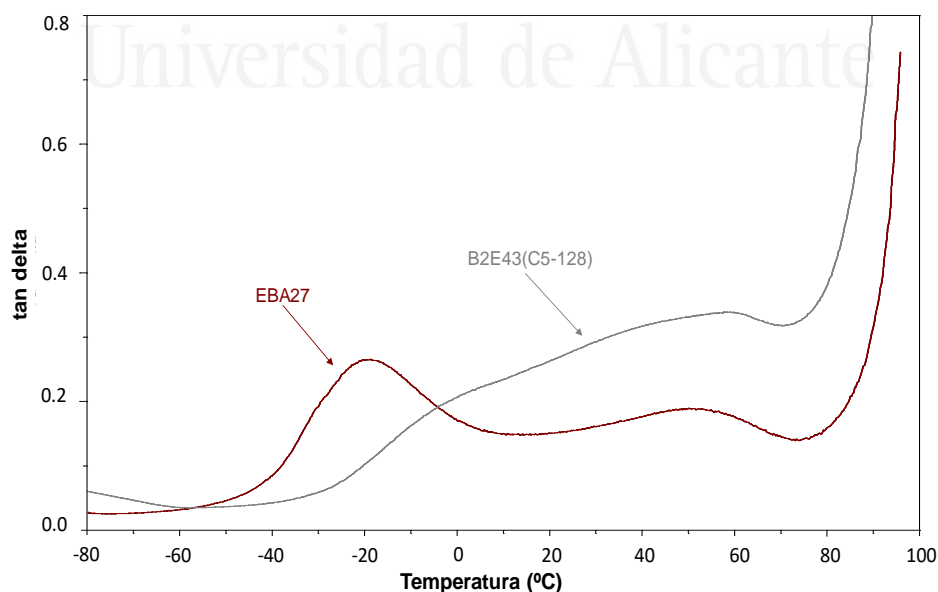


Figura V.7a. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA27 y EBA27+43 % resina alifática C5. Experimentos de DMA.

En la Figura V.7b se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura de la mezcla EBA27+43 % de resina cicloalifática con diferente temperatura de reblandecimiento. La adición de resinas cicloalifáticas en lugar de alifáticas produce un estrechamiento en el pico de tan delta y un aumento notable del máximo de tan delta (0.48-0.51) respecto al del copolímero EBA (0.30), por lo que aumentan la componente viscosa de las mezclas. La temperatura de reblandecimiento de la resina cicloalifática CC5 afecta a la compatibilidad con el copolímero EBA27, ya que cuando se adiciona una resina cicloalifática (CC5) con una temperatura de reblandecimiento de 105 °C, el pico de tan delta obtenido es más estrecho y más intenso, apareciendo a mayor temperatura que cuando se adiciona la resina con mayor temperatura de reblandecimiento (CC5-121), indicando que la compatibilidad se favorece cuando se adiciona una resina CC5 con menor temperatura de reblandecimiento.

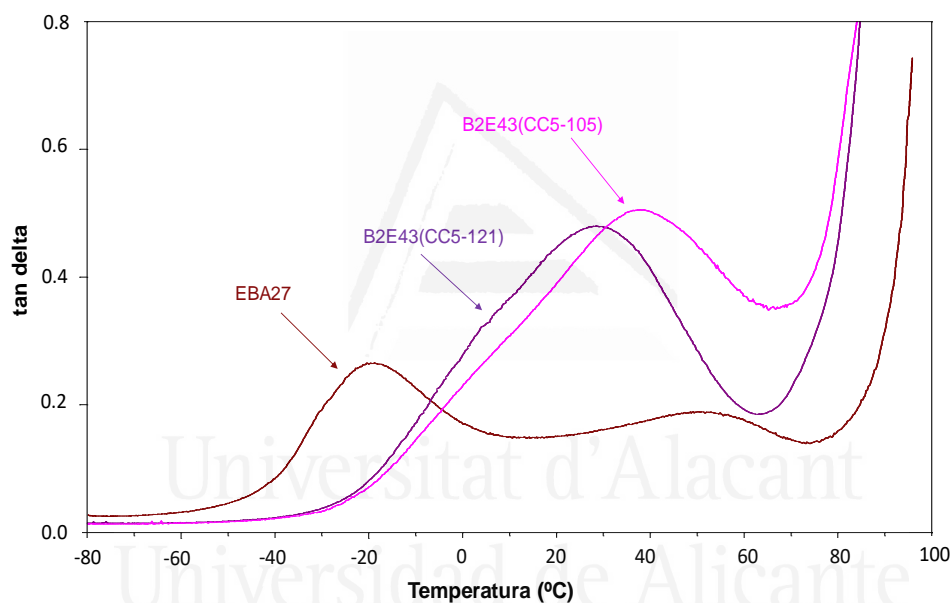


Figura V.7b. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA 27 y EBA27+43 % resina CC5 con diferente temperatura de reblandecimiento. Experimentos de DMA.

En la Figura V.7c se muestra la variación de tan delta frente a la temperatura de la mezcla EBA27+43 % de resinas alifática-aromática con diferente contenido del monómero C9. La adición de la resina C5/C9-116, que contiene 3.5 % de estructura C9, da lugar a una mezcla menos compatible, ya que aparecen dos picos a temperaturas entre las del copolímero EBA27. Sin embargo, la adición de la resina C5/C9-110, que contiene 12.5 % del monómero C9, produce un pico más estrecho de tan delta con mayor intensidad, y a mayor temperatura que en el copolímero EBA27, indicando una mayor compatibilidad. Por tanto, el mayor contenido de estructura C9 en resinas alifático-aromáticas mejora la compatibilidad con el copolímero EBA27.

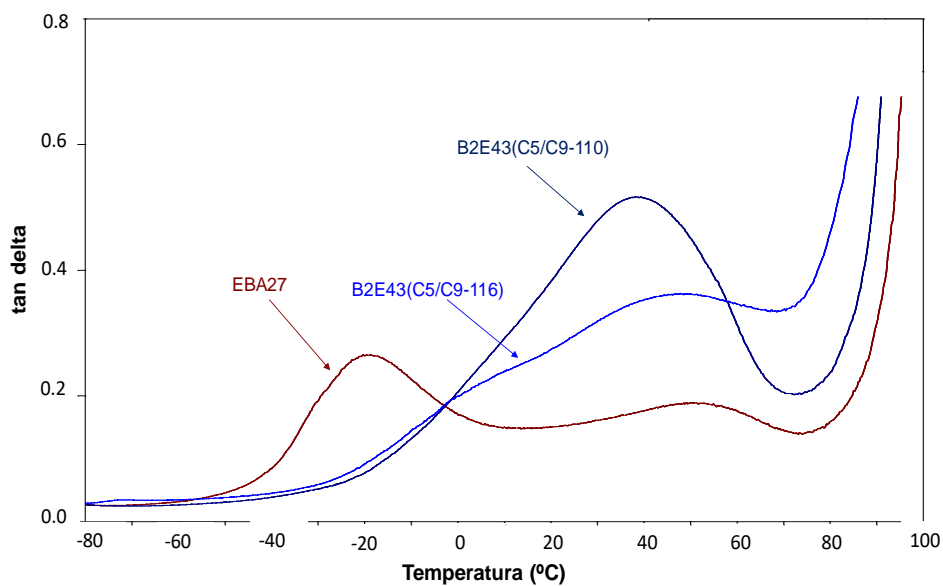


Figura V.7c. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA 27 y EBA27+43 % resina C5/C9 con diferente temperatura de reblandecimiento. Experimentos de DMA.

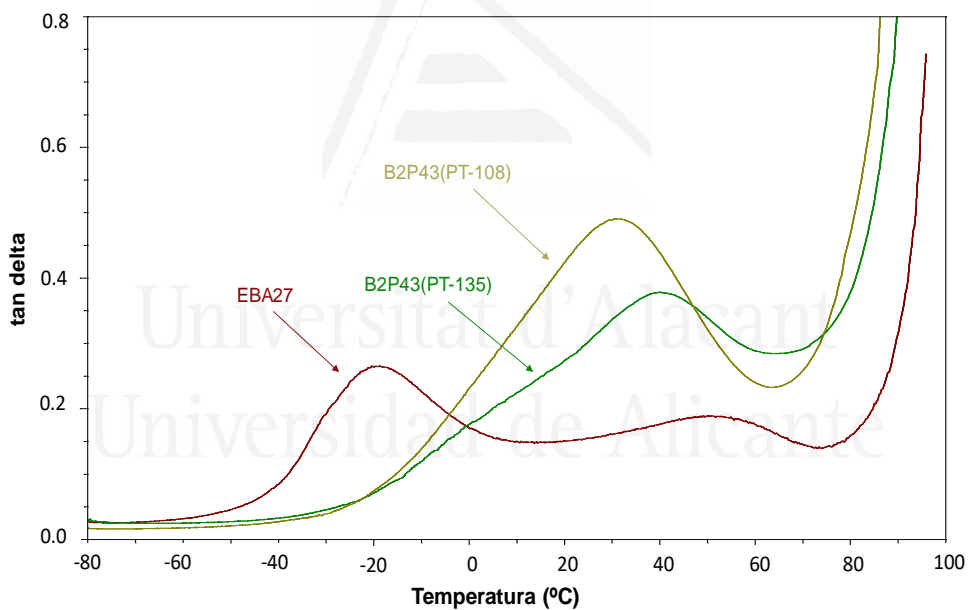


Figura V.7d. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA 27 y EBA27+43 % resina politerpénica con diferente temperatura de reblandecimiento. Experimentos de DMA.

En cuanto a la variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA27+43 % de resina politerpénica con diferente punto de reblandecimiento (Figura V.7d), aparecen picos de tan delta con mayor valor del máximo de tan delta y a mayor temperatura que el copolímero EBA27, indicando que se produce cierta compatibilidad. La adición de la resina politerpénica de menor punto de reblandecimiento muestra un mayor valor del máximo de tan delta (0.51) que la mezcla con la resina politerpénica de

mayor punto de reblandecimiento (0.37), aunque en ésta aparece otro pico a 0.30 de tan delta. Además se observa un único pico en la mezcla B2P43(PT-108) siendo este mayor que en el copolímero EBA, y se obtienen dos picos de tan delta en la mezcla B2P43(PT-135) los cuales son intermedios a los del copolímero base. Por tanto, la adición de resina politerpénica con bajo punto de reblandecimiento da lugar a una mejor compatibilidad con el copolímero EBA27, como ocurría con la resina C5-C9 y CC5.

En la Tabla V.6 se incluyen los valores de los máximos de tan delta, así como las temperaturas de las diferentes relajaciones estructurales de las mezclas EBA27+43% resina. Las mezclas B2P32(PT-135), B2E43(C5-128), B2E43(CC5-121) y B2E43(C5/C9-116) muestran dos relajaciones estructurales, lo que indica mayor incompatibilidad, y todas las resinas presentan alta temperatura de reblandecimiento, lo que disminuye la compatibilidad con el copolímero EBA27. Por otra parte, las mezclas realizadas con resinas de menor temperatura de reblandecimiento (B2E43(C5/C9-110), B2P43(PT-108), B2E43(CC5-105), B2F43(ECH-103), solamente presentan una relajación estructural, y son más compatibles. Atendiendo a los valores de T_{α} , las mezclas con las resinas CC5-105, ECH-103 y C5/C9-110 son las más compatibles con el copolímero EBA27.

Tabla V.6. Valores de temperatura y máximo de tan delta de las relajaciones estructurales de EBA27 y mezclas EBA27+43% resina. Ensayos de DMA.

Mezcla	T_{α} (°C)	Máximo tan δ_{α}	T_{β} (°C)	Máximo tan δ_{β}
EBA27	50	0.21	-18	0.25
B2E43(C5-128)	58	0.31	0	0.19
B2E43(CC5-121)	38	0.51	-2	0.29
B2E43(CC5-105)	28	0.48		
B2E43(C5/C9-116)	51	0.41	-3	0.22
B2E43(C5/C9-110)	33	0.46		
B2P43(PT-135)	40	0.37	3	0.19
B2P43(PT-108)	32	0.51		
B2F43(ECH-103)	28	0.38		

Mediante la obtención de micrografías con microscopía electrónica de transmisión (TEM) se permite determinar la compatibilidad de las mezclas EBA27+43% resina mediante la existencia o no de dominios. Si en la micrografía TEM aparece un único dominio, la mezcla es compatible, mientras que sí aparecen dominios separados significa que existe incompatibilidad entre los componentes de la mezcla. Nakamura y colaboradores [133] establecieron que en mezclas resina-polímero, el tamaño y distribución de los dominios depende de su compatibilidad. Cuando los dominios pasaban de nanómetros a

micrómetros, la compatibilidad se reducía. También se ha determinado que la adhesión interfacial afecta las propiedades adhesivas de mezclas resina-polímero [127] de manera que cuando los dominios eran de menor tamaño, la adhesión interfacial entre resina y polímero era mayor, y se mejoraba la adhesión. El copolímero EBA27 presenta por sí mismo cierta incompatibilidad entre los dominios de etileno (región cristalina) y de acrilato de n-butilo (región amorfa). Para estudiar la compatibilidad mediante TEM, se han elegido diferentes mezclas que contienen una resina de cada familia con diferente temperatura de reblandecimiento (éster de colofonia hidrogenado, politerpénica, alifática, cicloalifática y alifática modificada), estudiándose concretamente las mezclas B2F43(ECH-103), B2P43(PT-135), B2E43(C5-128), B2E43(CC5-105) y B2E43(C5/C9-110). En la Figura V.8a se observa que las micrografías TEM de la mezcla B2E43(C5-128) presentan dominios de gran tamaño (0.8-1.2 μm), mostrando alta incompatibilidad. Sin embargo, en la Figura V.8b se observa que las micrografías TEM de la mezcla B2E43(C5/C9-110) presenta dominios de menor tamaño (0.3-0.5 μm), indicando mayor compatibilidad. Estas tendencias concuerdan con las evidencias obtenidas mediante DSC y DMA.

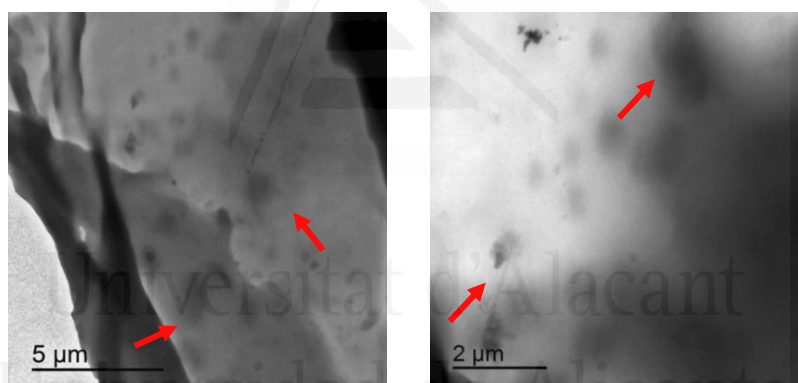


Figura V.8a. Micrografías TEM de B2E43(C5-128) a diferentes aumentos.

En la Figura V.9 se muestran las micrografías TEM de las mezclas EBA27+43% resina que se han seleccionado. Las mezclas B2F43 (ECH-103), B2P43 (PT-135) y B2E43 (C5-128) presentan dominios bien definidos (menor compatibilidad), mientras que las mezclas B2E43 (C5/C9-110) y B2E43 (CC5-105) presentan zonas de diferente densidad electrónica, sin quedar definidos los dominios (mayor compatibilidad). Por tanto, la adición de la resina de hidrocarburo alifática (C5) da lugar a mezclas de alta incompatibilidad, mientras que las resinas de hidrocarburo cicloalifáticas (CC5) o alifáticas-aromáticas (C5/C9) incrementan de la compatibilidad, mostrando menor tamaño de los dominios.

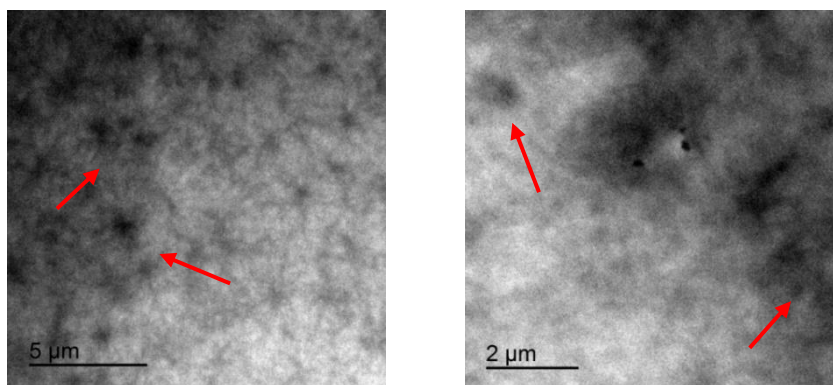


Figura V.8b. Micrografías TEM de la mezcla B2E43(C5/C9-110) a diferentes aumentos.

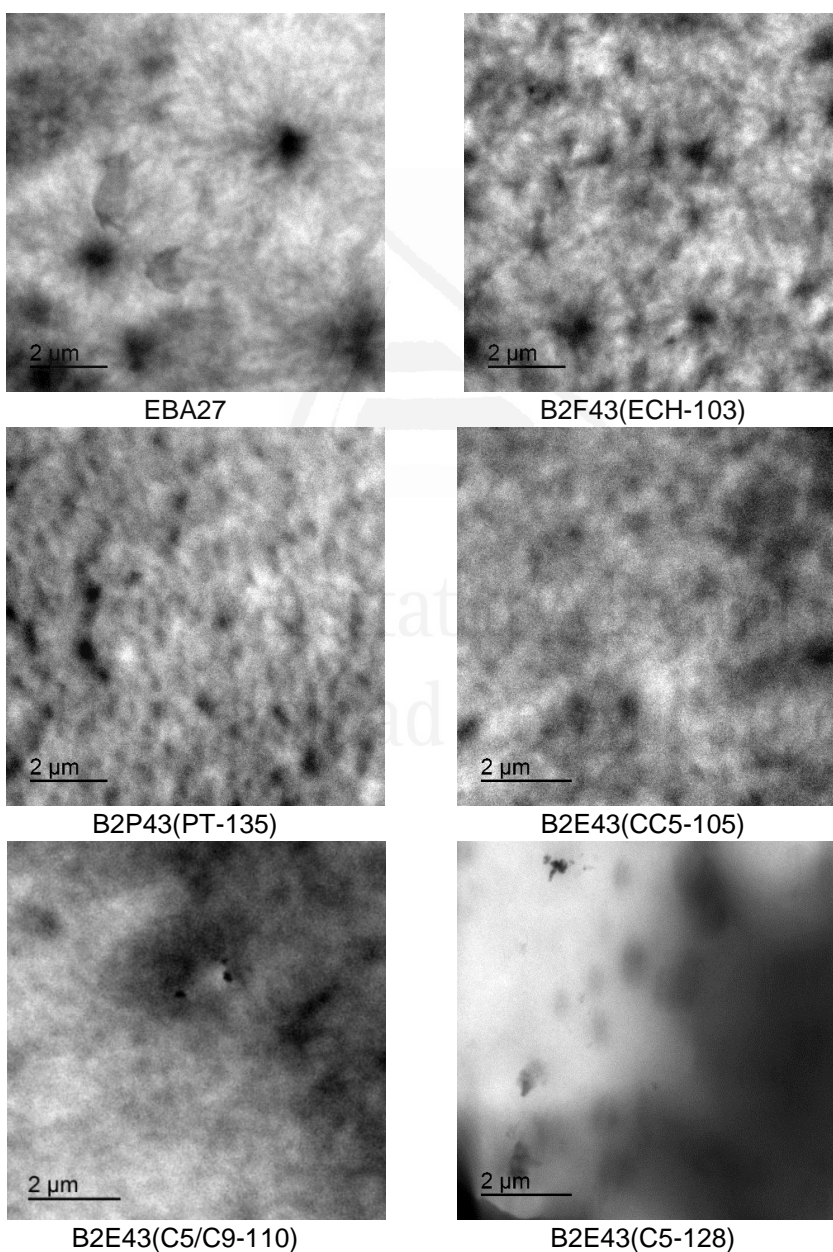


Figura V.9. Micrografías TEM de mezclas EBA27+43 % resina.

Tabla V.7. Valores de tamaño promedio de los dominios en las mezclas EBA27+43% resina. Micrografías TEM.

HMPSA	Tamaño promedio de dominios (μm)
EBA27	1-1.2
B2E43(C5-128)	0.8-1.2
B2E43(CC5-105)	0.3 -0.6
B2E43(C5/C9-110)	0.3-0.5
B2P43(PT-135)	0.3-0.5
B2F43(ECH-103)	0.4-0.6

En la Tabla V.7 se incluye el tamaño promedio de los dominios de las mezclas EBA27+43% resina obtenidos a partir de las micrografías TEM de la Figura V.9. Por una parte, la adición de 43 % en peso de resina de éster de colofonia hidrogenada (ECH-103), politerpénica (PT-135), cicloalifática (CC5), y alifática-modificada (C5/C9) da lugar a una reducción del tamaño de dominios, aunque existe un incremento del número de dominios respecto a los del copolímero EBA27. Por otro lado, la mezcla con 43 % en peso de resina alifática (C5) presenta dominios del mismo tamaño que los del copolímero EBA27, siendo más incompatible.

V.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.

La viscosidad determina la aplicabilidad de los adhesivos sensibles a la presión. En la Figura V.10 se muestra la variación de la viscosidad Brookfield frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA27+43% resina. Todas las mezclas, salvo B2E43(C5-128), B2P43(PT-135) y B2E43(CC5-105), presentan pseudoplasticidad, es decir que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla, por lo que a diferencia de los newtonianos estos dependen de la velocidad de cizalla aplicada.

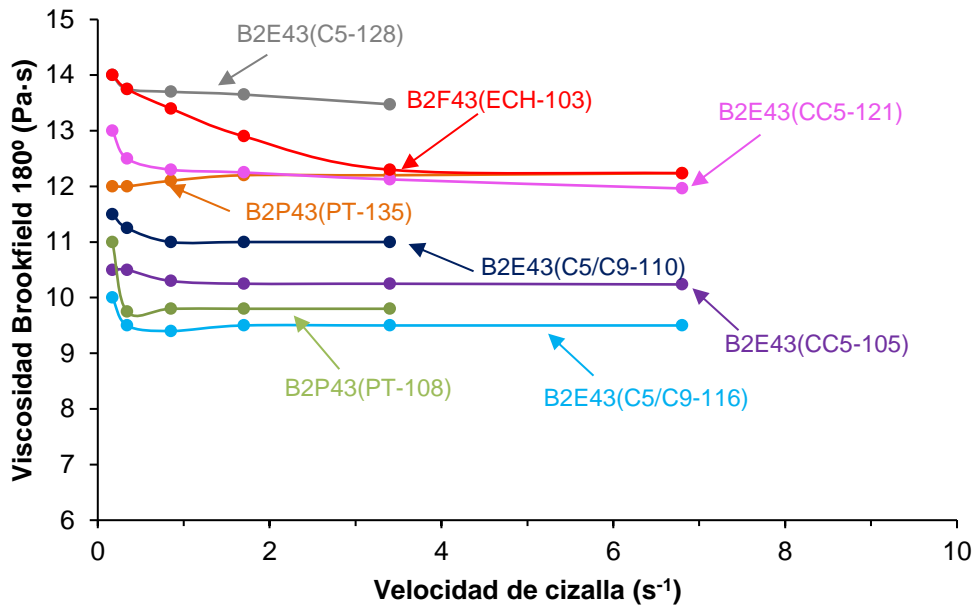


Figura V.10. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA27+43 % resina. Viscosidad Brookfield EBA27: 81 Pa·s.

En la Tabla V.8 se incluyen los valores de viscosidad Brookfield obtenidos a 180 °C y a una velocidad de cizalla de 0.85 s⁻¹ (a esta velocidad no existe prácticamente variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla). La adición de cualquier resina da lugar a una reducción notable de la viscosidad del copolímero EBA27 (81 Pa·s), obteniéndose valores relativamente similares en todas las mezclas (9-14 Pa·s). La menor viscosidad corresponde a la mezcla con 43 % de la resina C5/C9-116 y la mayor viscosidad corresponde a la mezcla B2E43(C5-128).

Tabla V.8. Viscosidad Brookfield a 180 °C del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina medida a una velocidad de cizalla de 0.85 s⁻¹.

Mezcla	Viscosidad Brookfield (Pa·s) – 180 °C, 0.85 s ⁻¹
EBA27	81
B2E43(C5-128)	14
B2E43(CC5-121)	12
B2E43(CC5-105)	10
B2E43(C5/C9-116)	9
B2E43(C5/C9-110)	11
B2P43(PT-135)	12
B2P43(PT-108)	10
B2F43(ECH-103)	13

V.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.

Aunque la viscosidad es una propiedad viscoelástica, no está directamente relacionada con la estructura de los polímeros, por lo que mediante experimentos reológicos se obtiene información más completa sobre la estructura y viscoelasticidad de los mismos.

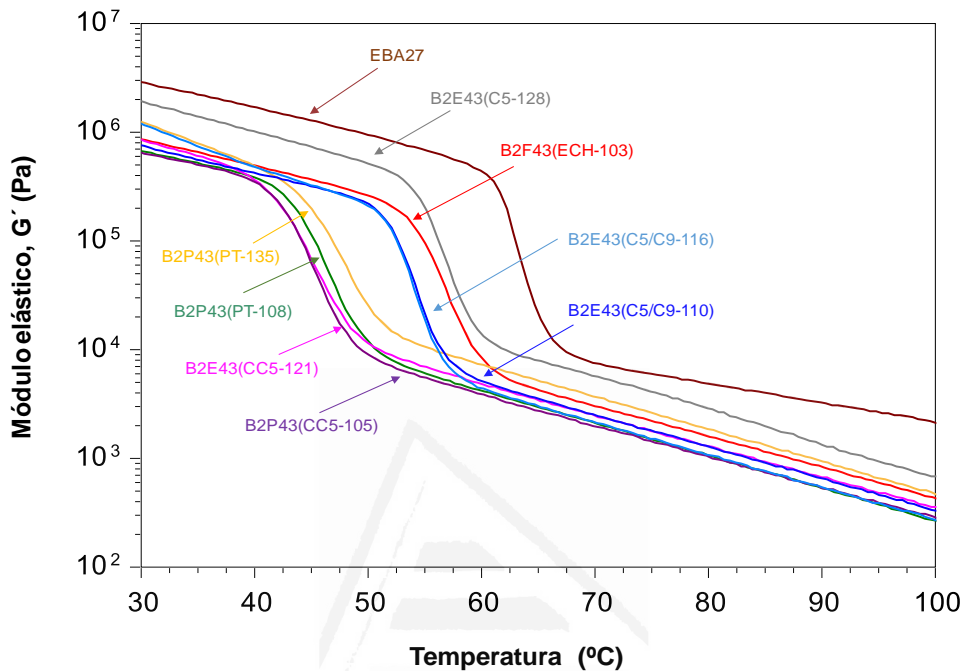


Figura V.11. Variación del módulo elástico (G') con la temperatura para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+43% resina. Ensayos de reología plato-plato.

En la Figura V.11 se muestra la variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+43% de resina. La adición de cualquier resina produce una reducción del módulo elástico (G') respecto al copolímero EBA27 en todo el rango de temperaturas estudiadas. La variación del módulo elástico frente a la temperatura depende de la naturaleza y de la temperatura de reblandecimiento de la resina. El mayor descenso de G' corresponde a las mezclas de EBA27 con 43 % de resinas politerpénicas y cicloalifáticas, siendo algo más marcado cuando la temperatura de reblandecimiento es menor. Por otra parte, los mayores valores de G' corresponden a las mezclas de EBA27 con 43 % de resina de hidrocarburo alifática y la resina de éster de colofonia hidrogenada. Las mezclas de EBA27 con 43 % de resinas alifático-aromáticas muestran módulos elásticos intermedios y similares entre sí.

N. Salim y colaboradores [134] establecieron una relación entre las propiedades reológicas y la temperatura de reblandecimiento de mezclas de polímeros. Por ello, en la Figura V.12 se muestra la variación del módulo elástico (G') a la temperatura de reblandecimiento de cada mezcla EBA27+43% resina frente a su temperatura de

reblandecimiento. Se obtiene una relación lineal con una pendiente 34.97 Pa/°C, de modo que las mezclas con alto G' a altas temperaturas son aquellas que dan lugar a una mayor temperatura de reblandecimiento de la mezcla.

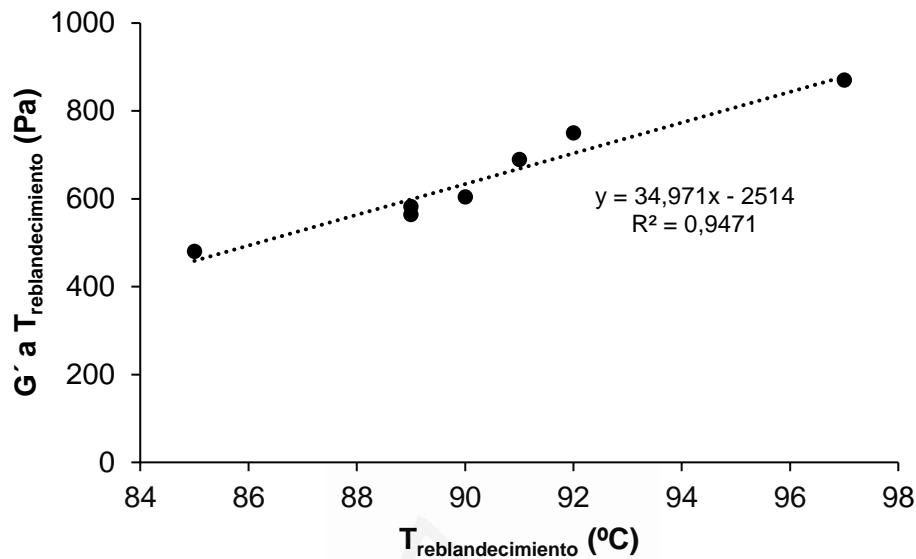


Figura V.12. Relación entre el módulo elástico (G') a la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de reblandecimiento para las mezclas EBA27+43% resina. $T_{\text{reblandecimiento EBA27}}$: 111 °C.

Las Figura V.13a y V.13b muestran la variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para dos mezclas tomadas como ejemplos representativos de diferentes comportamientos viscoelásticos. El resto de curvas se incluyen en las Figuras A.V.1 a A.V.5 del apéndice de esta tesis doctoral y en la Figura.A.IV.2 la de la formulación B2F43. En la Figura V.13a se muestra que el cruce del módulo elástico (G') y viscoso (G'') de la mezcla B2E43 (C5-128) se produce a mayor valor que el de la mezcla B2E43(CC5-105) (Figura V.13b).

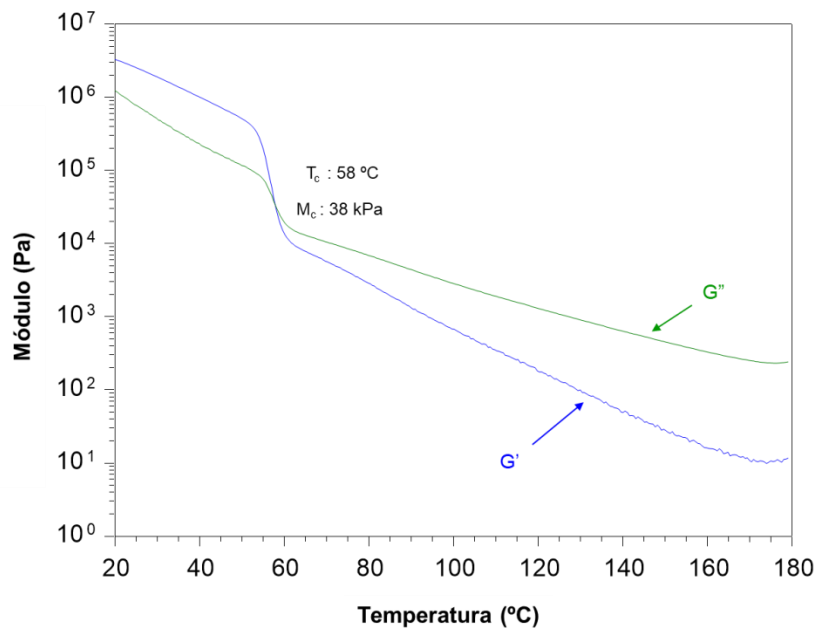


Figura V.13a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla B2E43 (C5-128). Ensayos de reología plato-plato.

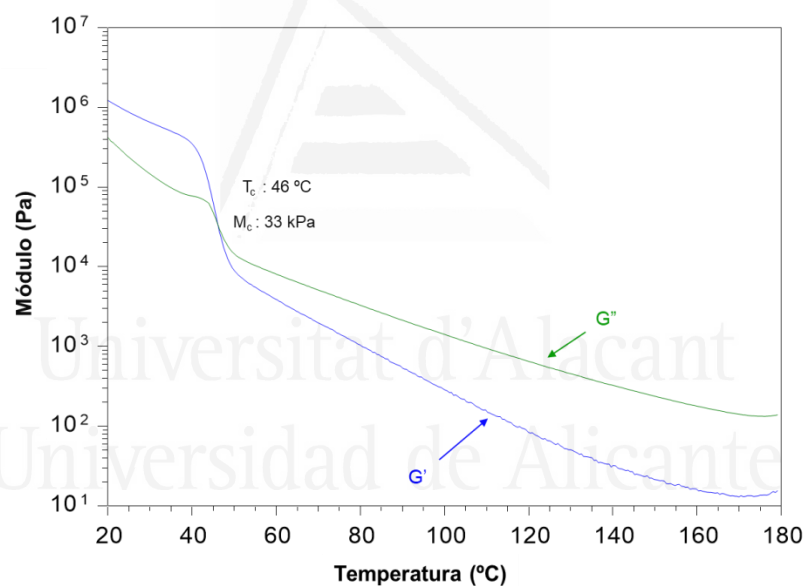


Figura V.13b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para B2E43(CC5-105). Ensayos de reología plato-plato.

En la Tabla V.9 se incluyen los valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas EBA27+43% resina. Tanto los valores de T_c como de M_c del copolímero EBA27 disminuyen al adicionar cualquier resina. Los menores valores de T_c corresponden a las mezclas con resinas politerpénicas y cicloalifáticas, mientras que los mayores valores de T_c corresponden a las mezclas con la resina de hidrocarburo alifática y la resina de éster de colofonia. Por otra parte, la temperatura de reblandecimiento de la resina no afecta a los valores de T_c .

Tabla V.9. Valores del módulo (M_c) y temperatura (T_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina. Ensayos de reología plato-plato.

Mezcla	T_c (°C)	M_c (kPa)
EBA27	64	40
B2E43(C5-128)	58	38
B2E43(CC5-121)	46	37
B2E43(CC5-105)	46	33
B2E43(C5/C9-116)	54	27
B2E43(C5/C9-110)	54	29
B2P43(PT-135)	49	39
B2P43(PT-108)	47	37
B2F43(ECH-103)	57	31

V.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.

La mayoría de los adhesivos HMPSAs contienen una cantidad en resina superior al 50 % en peso. Puesto que en este capítulo de la tesis doctoral se han preparado mezclas de copolímero EBA y solamente 43 % en peso de resina en este trabajo, se han estudiado sus propiedades adhesivas, incluyendo el tack (adhesión inmediata), ensayos de pelado a 180°, ensayos de cizalla simple, y ensayos de *creep* bajo esfuerzos de cizalla.

Tack

Las razones por las que las resinas imparten tack a los adhesivos sensibles a la presión no se conocen suficientemente. Por una parte, se considera que las resinas actúan como un diluyente del polímero que le imparte fluidez. Por otra parte, la presencia tack se ha justificado por la formación de una segunda fase en un polímero [135] de manera que mezclas parcialmente incompatibles, como las obtenidas en este capítulo de tesis doctoral, posean tack.

Las curvas de esfuerzo-deformación de las mezclas EBA27+43% resina están relacionadas con su comportamiento viscoelástico [126]. En las Figuras V.14a y V.14b se muestran las curvas de esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+43% resina. La forma de las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EBA27+43% resina a 25 °C es similar, presentando una respuesta viscoelástica típica de un adhesivo HMPSA sólido con un máximo de tensión a bajos rangos de deformación y una relativa pequeña área bajo la curva, lo que conlleva un fallo interfacial entre el vástago y la superficie de la mezcla, sin creación de fibrilaciones. Por ello, de las mezclas

EBA27+43% resina presentan un alto valor de esfuerzo (alta resistencia a la separación del vástago), además de una alta cohesión interna (baja deformación).

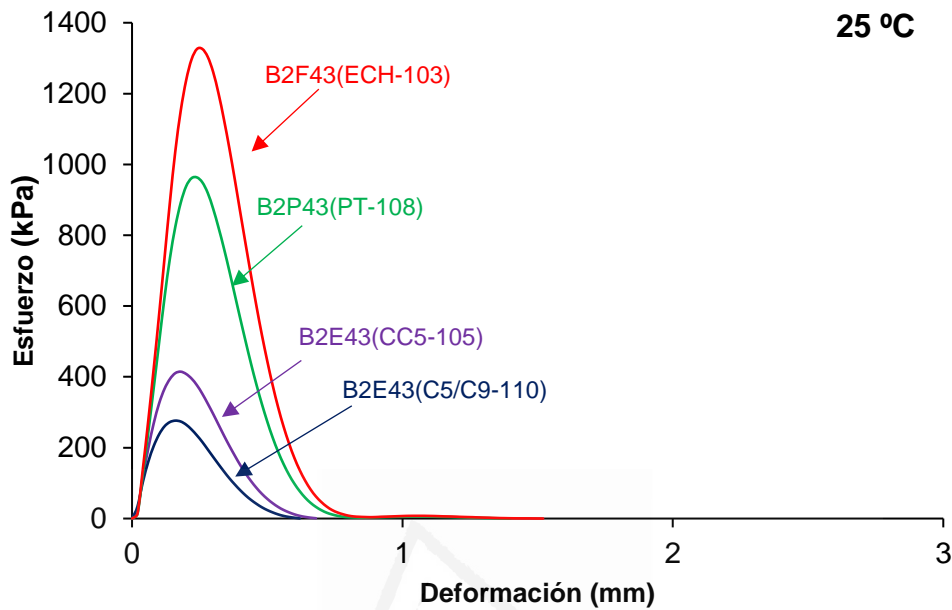


Figura V.14a. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 103-110 °C.

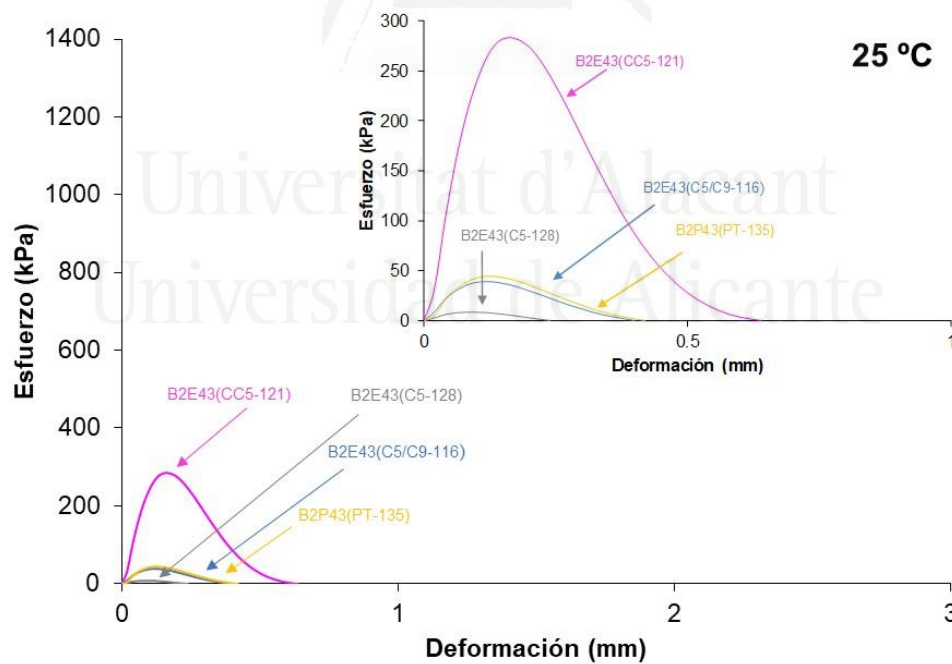


Figura V.14b. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 116-135 °C.

En las Figuras V.15a y V.15b se muestran las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EBA27+43% resina a 55 °C. Las curvas tensión-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+43% resina presentan un mismo patrón, diferente al de las curvas

esfuerzo-deformación a 25 °C, ya que aparecen fibrilaciones. La respuesta viscoelástica depende de la temperatura de reblandecimiento de las resinas. Así, en la Figura V.15a se observan bajos valores de esfuerzo y bajos valores de deformación, con menos grado de fibrilación mientras que las mezclas B2E43 (C5-128) y B2P43 (PT-135) realizadas con resinas de diferente naturaleza y alto punto de reblandecimiento presentan el mayor valor de esfuerzo y de deformación, así como la generación de fibrilaciones (Figura V.15b). Esto podría indicar que el empleo de resinas con alta temperatura de reblandecimiento da lugar a mezclas con mayor resistencia térmica, de modo que a 55 °C ofrecen mayor resistencia a ser despegadas del vástago, generando la formación de fibrilaciones [136].

En la Figura V.16a se observa que la adición de 43 % en peso de resina politerpénica se obtiene un buen valor de tack. La temperatura de reblandecimiento de la resina politerpénica determina el comportamiento del tack con la temperatura, de manera que cuando la temperatura de reblandecimiento es menor (108 °C), el tack se mantiene en un amplio rango de temperaturas, incluso por debajo de 25 °C. En la mezcla de EBA27 y 43 % de resina politerpénica con temperatura de reblandecimiento de 135 °C, la zona de temperaturas con tack se restringe y el máximo tack aparece entre 40 y 50 °C; sin embargo, el valor del máximo tack es mayor. Estas tendencias se relacionan con el grado de compatibilidad ya que la mezcla B2P43 (PT-108) presenta una única relajación estructural con temperatura cercana a 25 °C. Adicionalmente, en los estudios previos de DSC (Figura V.4) y DRX (Figura V.6) se ha mostrado que las mezclas realizadas con resinas de alta temperatura de reblandecimiento daban lugar a un mayor grado de cristalinidad, lo que no favorece el tack a temperaturas cercanas a la ambiental, ya que los movimientos de las cadenas poliméricas estén más restringidos. Por ello, la diferencia de tack a altas temperaturas es más similar en las mezclas EBA27+43% resina independientemente de la temperatura de reblandecimiento de la resina.

La temperatura de reblandecimiento de las resinas cicloalifáticas no afecta al máximo valor de tack, pero tack se desplaza a menores temperaturas cuando la temperatura de reblandecimiento es menor (105 °C) (Figura V.16b). La mezcla B2E43 (CC5-105) es más compatible y la temperatura y valor del máximo de la relajación estructural de tan delta son cercanos a 25 °C, lo que junto al menor grado de cristalinidad que presenta, favorece la existencia de tack a bajas temperaturas.

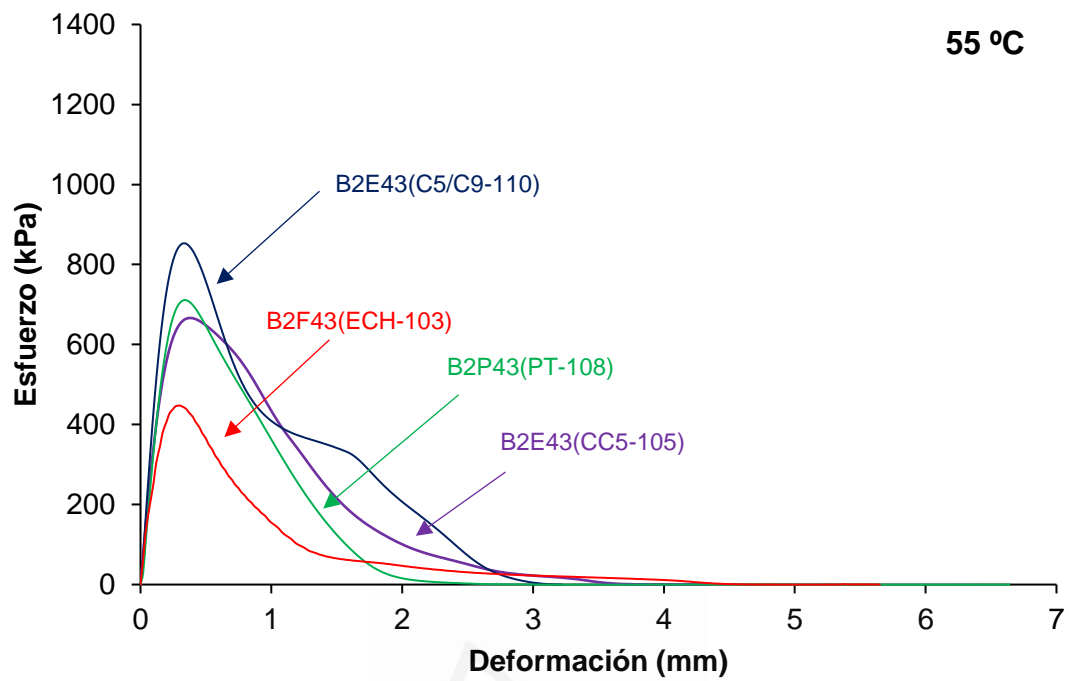


Figura V.15a. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 103-110 °C.

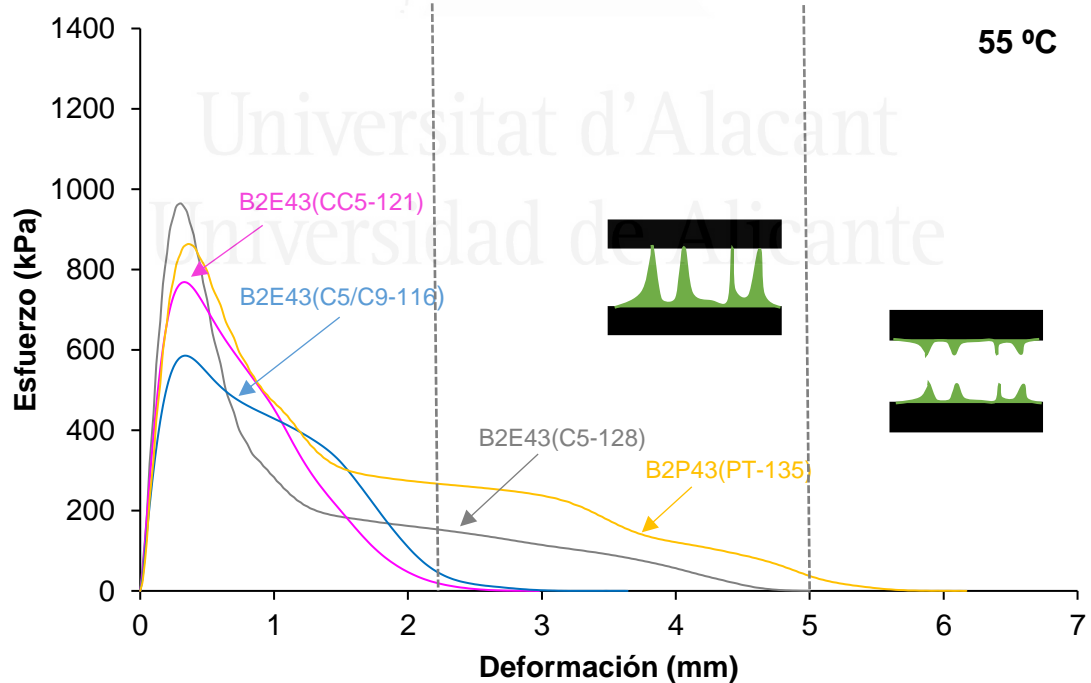


Figura V.15b. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 116-135 °C.

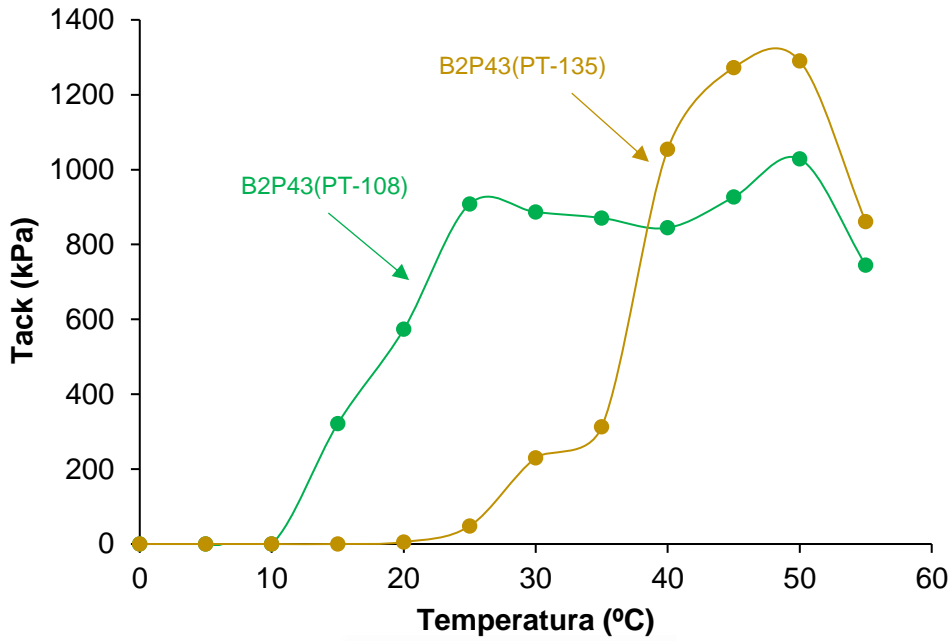


Figura V.16a. Variación del tack con la temperatura de mezclas EBA27+43% de resina politerpénica.

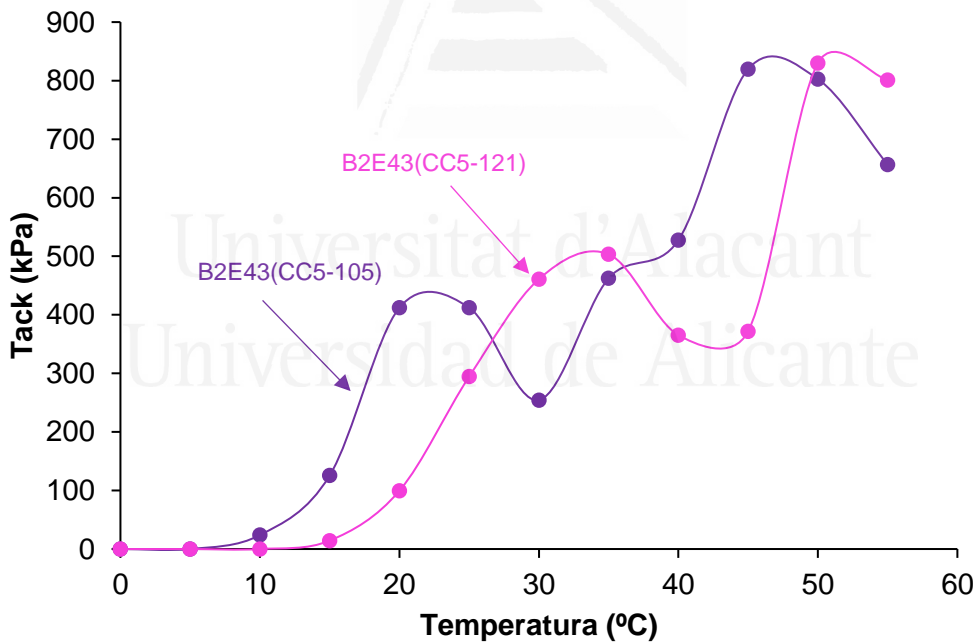


Figura V.16b. Variación del tack con la temperatura de mezclas EBA27+43% de resina de hidrocarburo cicloalifática.

El contenido de estructura C9 en las resinas (C5/C9) determina el tack de las mezclas EBA27+43% resina (Figura V.16c). El tack de la mezcla B2E43 (C5/C9-110) es mayor y se extiende en un mayor rango de temperaturas debido a su mayor contenido en estructura C9 que le imparte mayor compatibilidad. Puesto que la mezcla B2E43 (C5/C9-

116) contiene una resina C5/C9 con solamente 3.5 % de estructura C9, su compatibilidad es menor y, por tanto, su tack también.

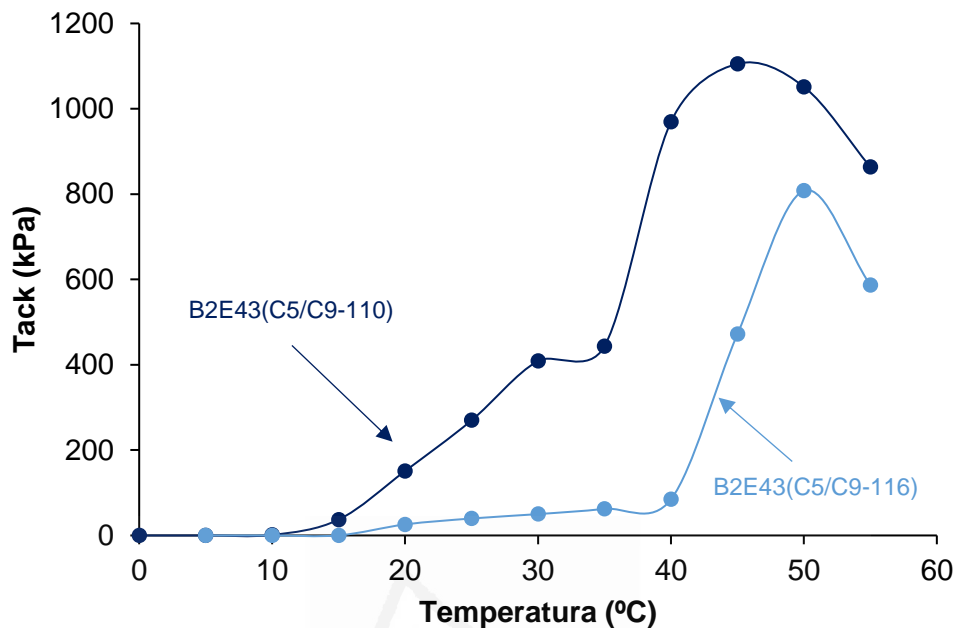


Figura V.16c. Variación del tack con la temperatura de mezclas EBA27+43% de resina hidrocarburo alifática/aromática.

En las Figuras V.17a y V.17b se muestra la variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA27+43% resina con bajas (103-110 °C) y altas (116-135 °C) temperaturas de reblandecimiento respectivamente. En general, las mezclas de EBA27 con resinas de menor temperatura de reblandecimiento muestran tack (200-1300 kPa) a temperaturas por debajo de 25 °C. En cambio, las mezclas de EBA27 con resinas de mayor temperatura de reblandecimiento muestran alto tack pero a temperaturas superiores a 25 °C, obteniéndose bajos valores de tack a 25 °C (3-300 kPa). Por tanto, la temperatura de reblandecimiento de la resina determina la existencia de tack a temperaturas cercanas a 25 °C, ya que determina su grado de compatibilidad con el copolímero EBA27. En la Tabla V.10 se incluyen los valores de tack y temperatura de máximo tack, y rango de temperatura con tack de las mezclas EBA27+43% resina.

Según la Tabla V.10, los mayores valores de máximo tack corresponden a las mezclas menos compatibles (B2E43 (C5-128) y B2F43 (ECH-103), mientras que los menores valores de máximo de tack corresponden a las mezclas con compatibilidad baja o intermedia (B2E43 (CC5-121), B2E43 (CC5-105) y B2E43 (C5/C9-116).

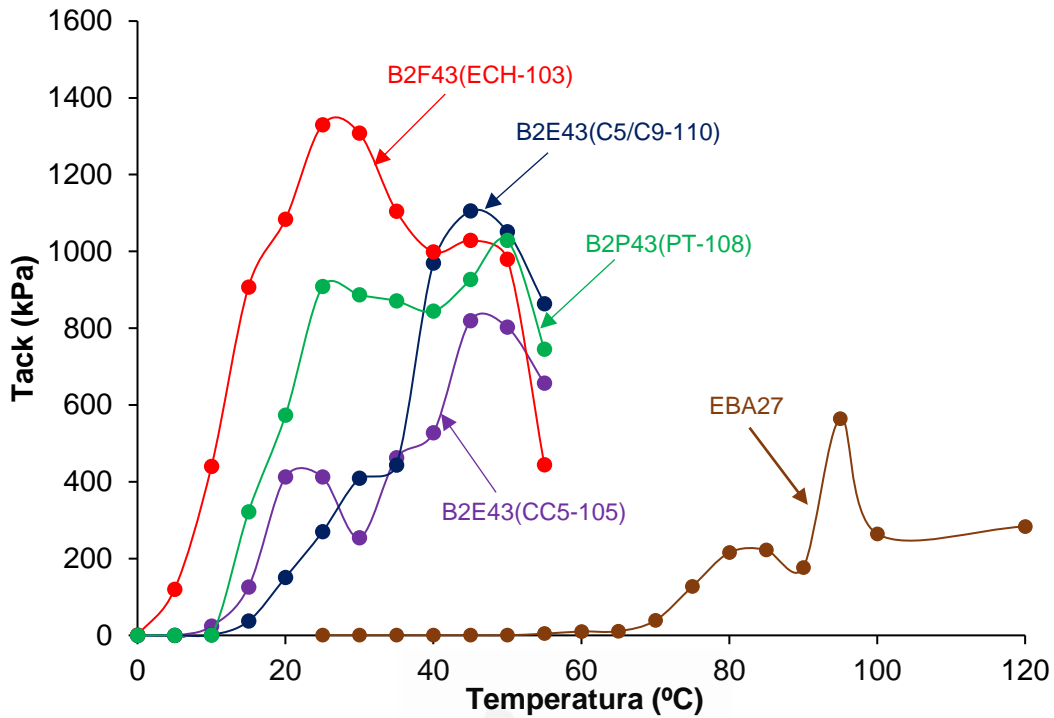


Figura V.17a. Variación del tack con la temperatura para mezclas EBA27+43% de resina con punto de reblandecimiento 103-110 °C.

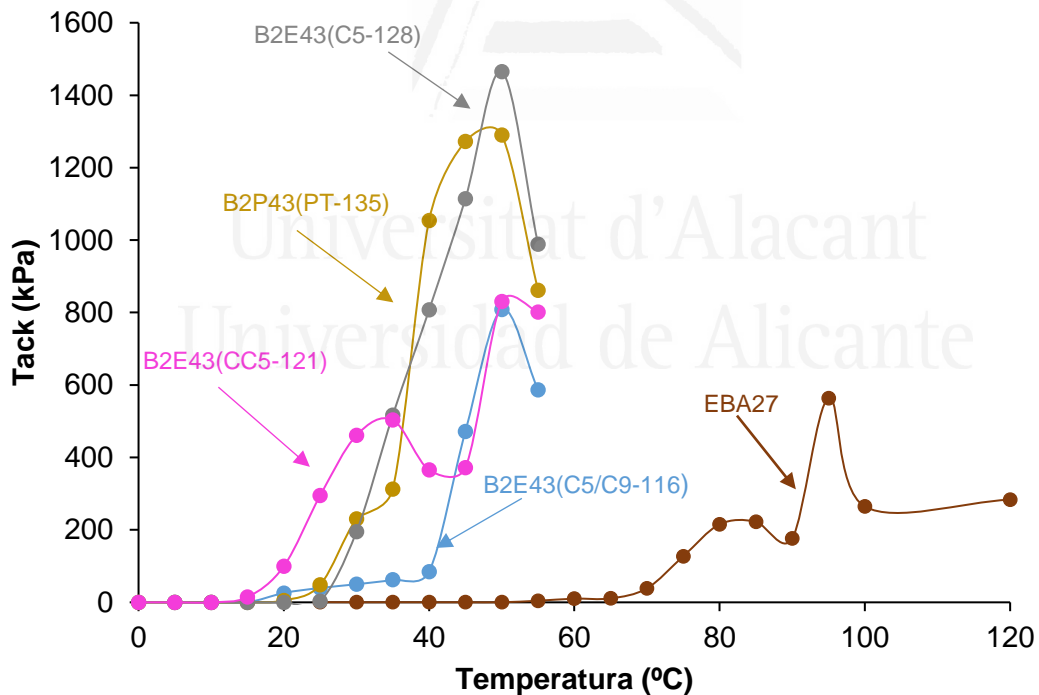


Figura V.17b. Variación del tack con la temperatura para mezclas EBA27+43% de resina con punto de reblandecimiento 116-135 °C.

Analizando con más detalle la Figura V.17a para las mezclas realizadas con 43 % en peso de resinas de baja temperatura de reblandecimiento, se concluye que los valores de tack por encima de 40 °C son relativamente similares en todas las mezclas,

independientemente de la naturaleza química de la resina. Para temperaturas inferiores a 30 °C, las mezclas B2F43 (ECH-103) y B2P43 (PT-108) presentan los mayores valores de tack, lo que se relaciona con el valor de la temperatura de la primera relajación estructural de tan delta (T_{α}). De hecho, en la Figura V.18 se muestra que el máximo valor de tack a 25 °C corresponde a las mezclas con menor valor de T_{α} .

Tabla V.10 Valores de tack y temperatura de máximo tack, y rango de temperatura con tack de las mezclas EBA27+43% resina.

Mezcla	Tack (kPa)	$T_{\text{máx. tack}}$ (°C)	Rango T con tack (°C)
EBA27	564	95	60-210
B2E43(C5-128)	1464	50	30-55
B2E43(CC5-121)	830	50	20-55
B2E43(CC5-105)	819	45	15-55
B2E43(C5/C9-116)	808	50	20-55
B2E43(C5/C9-110)	1114	45	15-55
B2P43(PT-135)	1289	50	30-55
B2P43(PT-108)	1028	50	15-55
B2F43(ECH-103)	1330	25	5-55

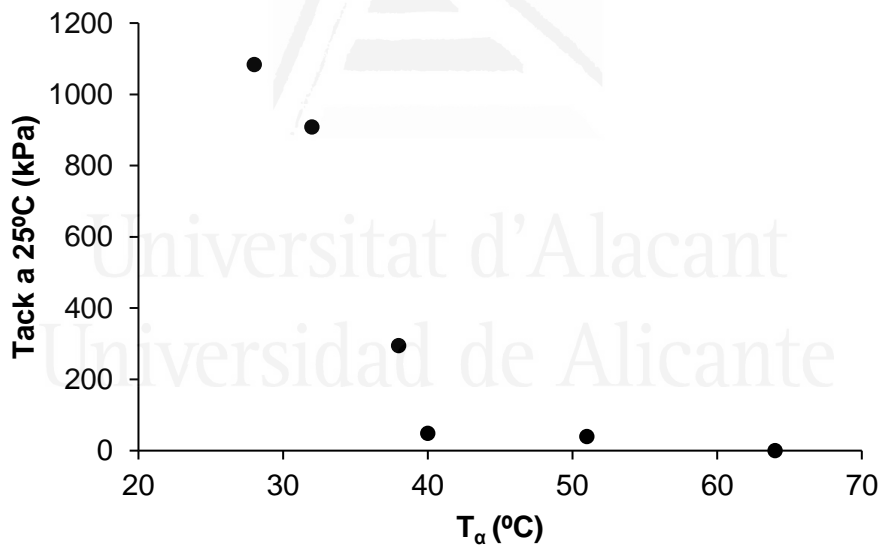


Figura V.18. Variación del tack a 25 °C para las mezclas EBA27+43% resina en función de la temperatura de la relajación α en tan delta (T_{α}).

Respecto a las mezclas realizadas con 43 % en peso de resinas de mayor temperatura de reblandecimiento (Figura V.17b), los mayores valores de tack se producen a 45-50 °C para las mezclas B2E43 (C5-128) y B2P43 (PT-135). Esta tendencia podría justificarse considerando la diferente respuesta viscoelástica proporcionada para esas mezclas durante el despegue observada en las curvas esfuerzo-deformación a 55°C (Figura V.15b), ya que ofrecen mayor resistencia térmica, mientras que el resto de mezclas

pierden cohesión, estas ofrecen resistencia a separarse del vástago produciendo mayor grado de fibrilación al generar mayor resistencia a ser despegadas.

Ensayos de pelado a 180°

La adhesión final de pelado a 180° de las mezclas EBA27+43% resina se ha evaluado en uniones realizadas con un sustrato polar (film de PET) y con un sustrato apolar (film de PP). Las fuerzas de pelado a 180° y los tipos de fallo se incluyen en la Tabla V.11.

Tabla V.11. Valores de fuerza de pelado a 180° y tipos de fallo de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PET y aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP.

Mezcla	Pelado 180° PET (N/m)	Tipo de fallo	Pelado 180° PP (N/m)	Tipo de fallo
EBA27	100±10	100%A	300±100	100%A
B2F43(ECH-103)	1400±200	100%A	2400±100	100%CS
B2P43(PT-135)	1100±100	100%SS	500±100	100%SS
B2P43(PT-108)	1200±100	90%CA+10%A	2100±200	100%CA
B2E43(C5-128)	800±100	100%SS	500±100	100%SS
B2E43(CC5-121)	1100±100	90%CA+10%A	1500±400	100%A
B2E43(CC5-105)	1200±100	90%CA+10%A	2200±300	90%CA+10%CS
B2E43(C5/C9-110)	1300±100	90%CA+10%A	2000±300	100%CS
B2E43(C5/C9-116)	1000±100	90%CA+10%A	800±100	100%SS

A: Adhesión al film de PET, CA: Cohesión del adhesivo, CS: Cohesión del film de PP, SS: Stick-slip.

La Tabla V.11 muestra que, en general, la adhesión a pelado a 180° de las mezclas EBA27+43% resina es mayor en las uniones realizadas con film de PP que con film de PET, debido a la mayor afinidad del copolímero EBA con el PP que con un sustrato más polar (PET). Para mezclas realizadas con resinas de la misma naturaleza química y diferente temperatura de reblandecimiento, las resinas con mayor temperatura de reblandecimiento proporcionan menores fuerzas de pelado a 180°, siendo las diferencias más marcadas en las uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP. Así, la fuerza de pelado a 180° de las uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP realizadas con las mezclas B2E43(CC5-105) y B2E43(CC5-121) son 2200±300 y 1500±400 N/m respectivamente, y las realizadas con las mezclas B2E43(C5/C9-110) y B2E43(C5/C9-116) son 2000±400 y 800±100 N/m respectivamente. Lo mismo, sucede en las uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP realizadas con las mezclas que contienen resinas politerpénicas – las fuerzas de pelado a 180° de uniones realizadas con las mezclas B2P43 (PT-108) y B2P43 (PT-135) son 2100±200 y 500±100 N/m respectivamente. Por lo tanto, la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP disminuye linealmente (pendiente : -56.32 N/m.°C) al aumentar la temperatura de reblandecimiento de la resina (Figura V.19a). Del mismo

modo, la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PET disminuye linealmente (pendiente : -21.17 N/m·°C) al aumentar la temperatura de reblandecimiento de la resina (Figura V.19b), aunque la variación es menor.

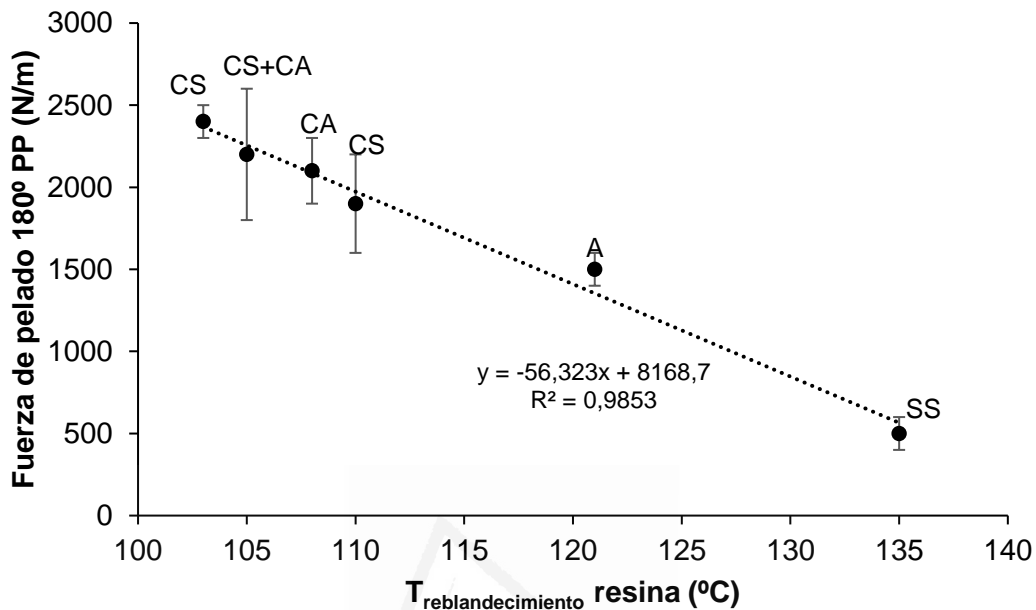


Figura V.19a. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina. Tipos de fallo : **A**: Adhesión al film de PP, **CA**: Cohesión del adhesivo, **CS**: Cohesión del sustrato, **SS**: Stick-slip.

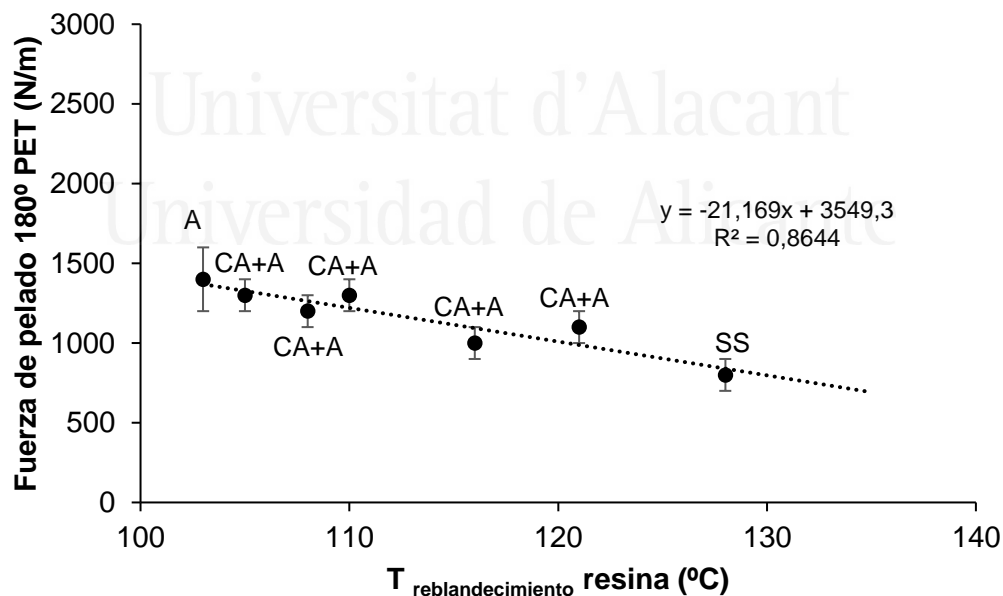


Figura V.19b. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PET frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina. Tipos de fallo : **A**: Adhesión al film de PET, **CA**: Cohesión del adhesivo, **SS**: Stick-slip.

Las mayores fuerzas de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PET corresponden a las realizadas con las resinas de éster de colofonia hidrogenada

de glicerol (mezcla B2F43(ECH-103) y alifática-aromática con temperatura de reblandecimiento de 110 °C (mezcla B2E43(C5/C9-110) (Tabla V.9). Los datos de calorimetría diferencial de barrido han mostrado que estas mezclas presentan mayor compatibilidad con el copolímero EBA27, por lo que la compatibilidad de las mezclas EBA27+43% resina puede relacionarse con su fuerza de pelado a 180°. Así, la baja fuerza de pelado a 180° de la unión realizada con la mezcla B2E43(C5-128) (800 ±100 N/m) puede asociarse a una mayor incompatibilidad. La relación entre compatibilidad y fuerza de pelado fue observada por Shih y colaboradores [51].

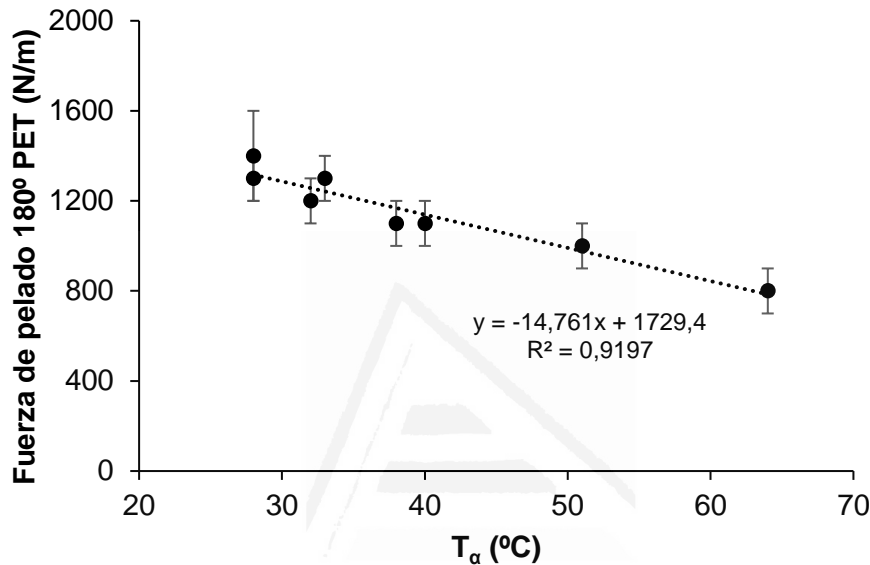


Figura V.20. Valores de fuerza de pelado 180° de uniones aluminio/EBA27+43% resina/film de PET (30 µm) frente a la temperatura de la primera relajación de tan delta (T_{α}). EBA 27 : Adhesión a pelado a 180° : 70 N/m ; T_{α} : -18 °C.

El tipo de fallo de las uniones adhesivas está relacionado con la respuesta elástica o viscosa de las mezclas EBA27+43% resina. Así, la mezcla B2E43(C5-128) que presenta mayor módulo elástico (E') a 25 °C (124 MPa), independientemente del sustrato polimérico flexible empleado, muestra un fallo stick-slip (SS). En el Capítulo IV de esta tesis doctoral se mostró que existía una relación entre las fuerzas de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+resina ECH/film de PET y las temperaturas de la relajación estructural de tan delta (T_{α}), es decir con la temperatura de transición vítrea determinada mediante DMA; al aumentar el valor de T_{α} disminuía la fuerza de pelado a 180°, ya que la temperatura de ensayo es inferior a la T_g de la mezcla. La Figura V.20 muestra que, independientemente de la naturaleza de la resina en las mezclas EBA27+43% resina, los valores de fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43%resina/film de PET disminuyen al aumentar el valor de T_{α} , siendo una relación lineal con una pendiente de -14.76 N/m·°C, de manera que las mayores fuerzas

de pelado se obtienen en las uniones realizadas con las mezclas cuya temperatura de transición es cercana o algo inferior a 25 °C.

Adhesión a cizalla simple

Los valores de fuerza de cizalla a solape simple de las uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/aluminio 5754 se incluyen en la Tabla V.12, habiéndose obtenido siempre un fallo de adhesión. Las fuerzas de cizalla varían entre 2.5 ± 0.3 MPa (unión realizada con la mezcla B2P43(PT-135) y 0.9 ± 0.0 MPa (unión realizada con la mezcla B2E43(CC5-105)).

Tabla V.12. Valores de fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/aluminio 5754. Todas las uniones presentan fallo de adhesión.

Mezcla	Fuerza de cizalla (MPa)
EBA27	1.0 ± 0.2
B2F43(ECH-103)	2.2 ± 0.1
B2P43(PT-135)	2.5 ± 0.3
B2P43(PT-108)	1.3 ± 0.2
B2E43(C5-128)	2.3 ± 0.5
B2E43(CC5-121)	1.6 ± 0.1
B2E43(CC5-105)	0.9 ± 0.0
B2E43(C5/C9-110)	1.1 ± 0.1
B2E43(C5/C9-116)	2.4 ± 0.3

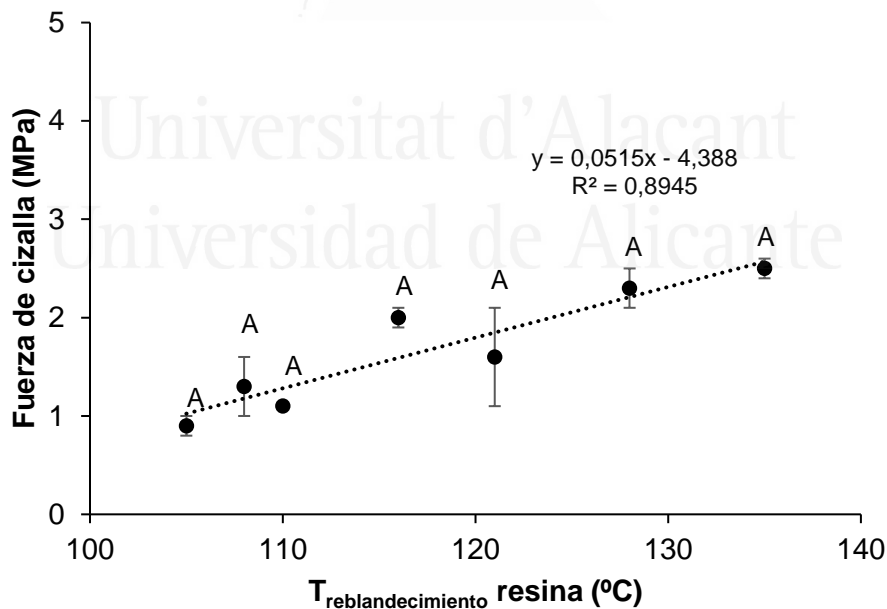


Figura V.21. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/aluminio 5754 frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina.

Al igual que sucede en las fuerzas de pelado a 180°, la temperatura de reblandecimiento de la resina tiene un efecto considerable en las fuerzas de cizalla. Así, las uniones realizadas con mezclas que contienen resinas de alta temperatura de reblandecimiento

poseen mayor fuerza de cizalla (y mayor cohesión) que las realizadas con resinas de menor temperatura de reblandecimiento, existiendo una relación lineal (pendiente : 0.052 MPa/°C) (Figura V.21). Park y Kim [56] encontraron una relación similar.

Ensayos de creep bajo esfuerzos de cizalla



Figura V.22. Ensayos de *creep* bajo cizalla para las mezclas EBA27+43% resina.

En la Figura V.22 se muestran las uniones de las mezclas EBA27+43% aplicadas sobre film de PET sometidas a ensayos de *creep*. Tras 3 días (4320 min) ninguna unión se ha desprendido de la placa de acero inoxidable, mostrando una excelente resistencia al *creep*. Por tanto, todas las mezclas EBA27+43% resina son adhesivos sensibles a la presión con alta cohesión, lo que se corrobora en la sección siguiente de este capítulo mediante las ventanas viscoelásticas de Chang.

V.8. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSAS DE LAS MEZCLAS EBA27+43 % RESINA.

Para determinar el tipo de adhesivo HMPSA que corresponde a las mezclas EBA27+43% resina, se han empleado las ventanas viscoelásticas, las cuales se construyen a partir de los valores del módulo de almacenamiento G' y del módulo de pérdida G'' a frecuencias de 10^{-2} y 10^2 Hz. Estas frecuencias se eligen porque cubren la mayoría de las escalas de tiempo correspondientes a las condiciones de servicio de los adhesivos HMPSAs. Se realizaron experimentos reológicos con barridos de frecuencia 0.1-100 Hz a diferentes temperaturas (20-130 °C), y aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura se han obtenido las curvas maestras de las mezclas EBA27+43% resina, las cuales se incluyen en la Figura V.23. Dichas curvas maestras muestran diferentes comportamientos reológicos en las zonas vítrea y de la transición vítrea para las diferentes mezclas EBA27+43% resina, por lo que deben presentar diferentes características como adhesivos HMPSAs.

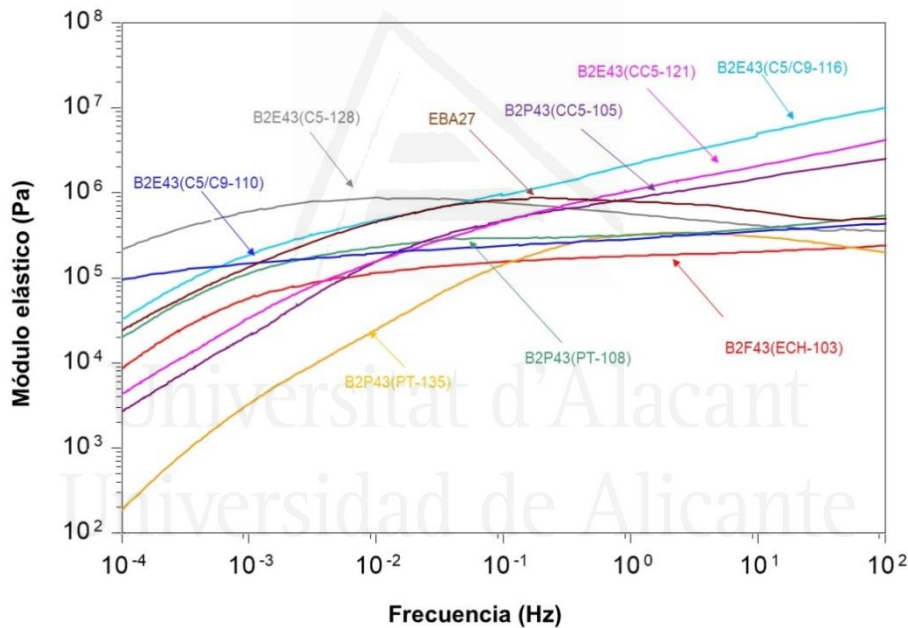


Figura V.23. Variación del módulo elástico (G') frente a la frecuencia para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+43% resina.

Las ventanas viscoelásticas se han agrupado por la naturaleza química de la resina en las mezclas. La mezcla EBA27+43% resina de éster de colofonia hidrogenado de glicerol- B2F43(ECH-103)- (Figura V.24a), posee una ventana viscoelástica situada en el cuadrante superior derecho, por lo que es un adhesivo HMPSA de alto esfuerzo (altos valores de G' y G''). Además, esta mezcla cumple el criterio de Dahlquist.

En la Figura V.24b, se muestra la ventana viscoelástica obtenida para la mezcla B2E43(C5-128) realizada con resina de hidrocarburo alifática C5, la cual se sitúa en el

cuadrante superior derecho (altos valores de módulo elástico y viscoso), no cumpliendo el criterio de Dahlquist ni a altas ni a bajas frecuencias de deformación (todo el cuadrante se encuentra por encima de $3 \cdot 10^5$ Pa), por lo que esta mezcla no tiene carácter de adhesivo HMPSA. De hecho, esta mezcla no presenta tack a 25 °C.

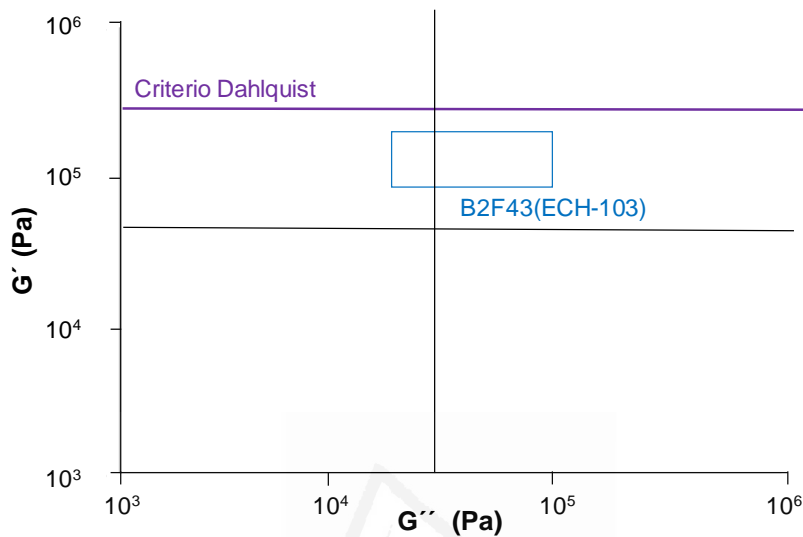


Figura V.24a. Ventana viscoelástica de la mezcla EBA27+43% resina de éster de colofonia hidrogenado.

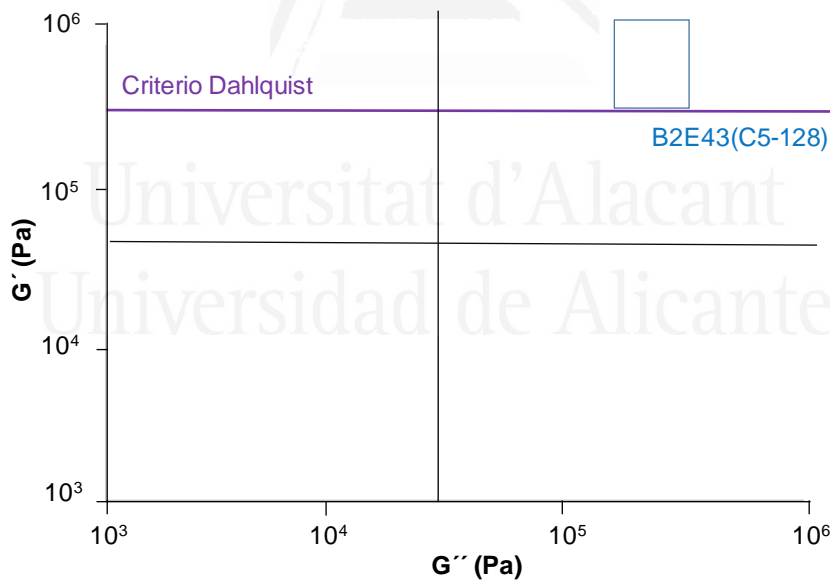


Figura V.24b. Ventana viscoelástica de la mezcla EBA27+43% resina alifática.

Las ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resina politerpénica (Figura V.24c) difieren dependiendo de la temperatura de reblandecimiento de la resina, Para la mezcla B2P43(PT-135) obtenida con la resina politerpénica de mayor temperatura de reblandecimiento, la ventana viscoelástica se sitúa en el cuadrante central que

corresponde a un adhesivo HMPESA de uso general (valores medios de módulo elástico (G') y viscoso (G'')). En cambio la mezcla obtenida con la resina politerpénica de menor temperatura de reblandecimiento - B2P43(PT-108) -, muestra una corta ventana viscoelástica en el cuadrante superior derecho (altos valores de módulo elástico y viscoso) característico de adhesivos HMPESA de alto esfuerzo, y no cumpliendo el criterio de Dahlquist (valores de módulos cercanos a $3 \cdot 10^5$ Pa). Las diferencias en los tipos de adhesivos HMPESAs en las mezclas con las resinas politerpénicas de distinta temperatura de reblandecimiento no eran esperables en base a los estudios anteriores, ya que la mezcla B2P43(PT-135) presenta pequeño tack a 25 °C, mientras que la mezcla B2P43(PT-108) muestra un importante tack a 25 °C (Figura V.14a). No obstante, la mezcla B2P43(PT-108) presenta mayor compatibilidad y su valor de T_g es cercana a 25 °C, lo que justifica las diferentes ventanas viscoelásticas de la Figura V.24c.

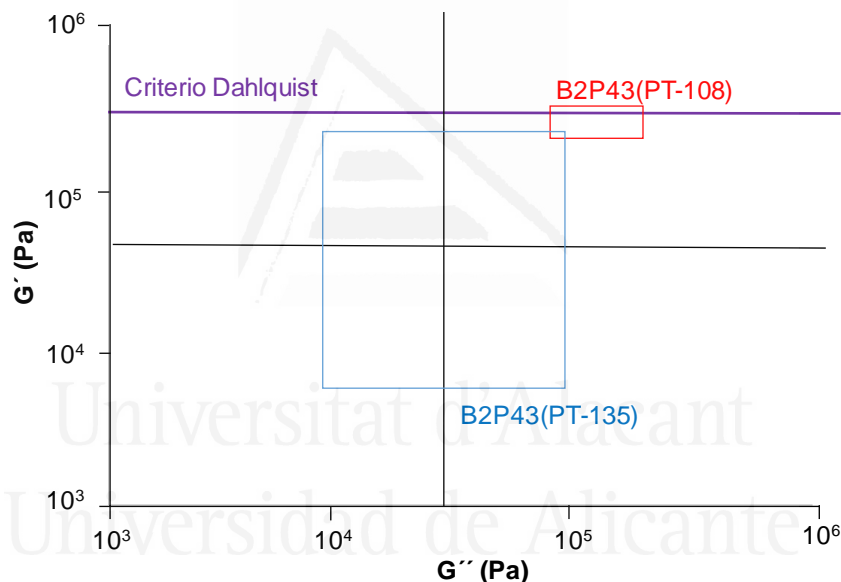


Figura V.24c. Ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resina politerpénica.

En la Figura V.24d se muestran las ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% de resinas cicloalifáticas con diferente temperatura de reblandecimiento. Ambas mezclas muestran sus ventanas viscoelásticas en el cuadrante superior derecho que corresponde a adhesivos HMPESAs de alto esfuerzo, aunque la mezcla B2E43(CC5-121) es la única que cumple el criterio de Dahlquist. Al igual que en las mezclas con las resinas politerpénicas, el valor de tack a 25 °C no concuerda con las ventanas viscoelásticas (la mezcla B2E43(CC5-121) presenta menor tack a 25 °C que la mezcla B2E43(CC5-105). Sin embargo, las ventanas viscoelásticas concuerdan con la mayor compatibilidad y valor de T_g (observado en los ensayos de DMA) más cercano a 25 °C de la mezcla B2E43(CC5-121).

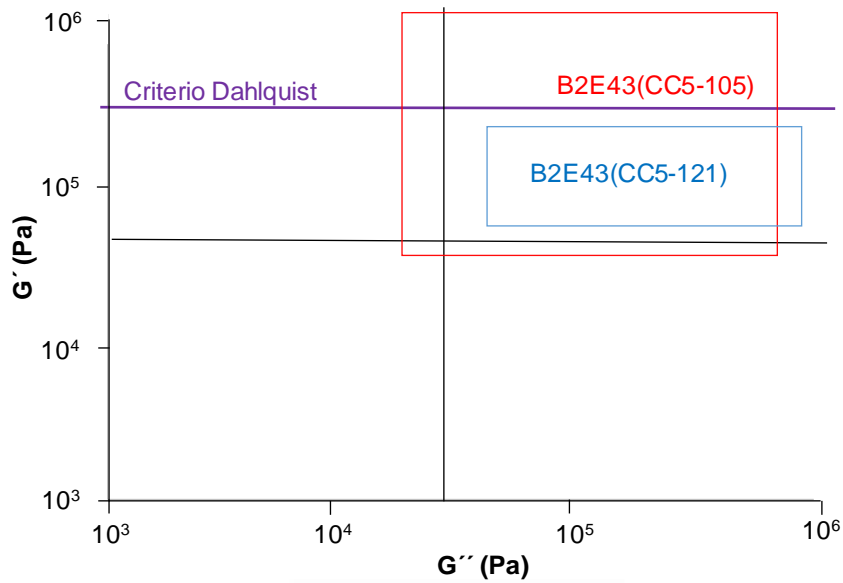


Figura V.24d. Ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resina cicloalifática.

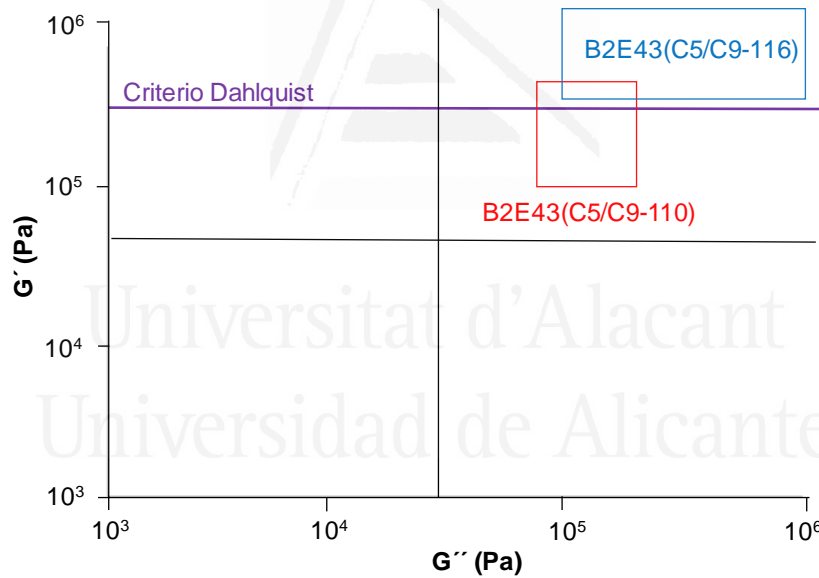


Figura V.24e. Ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resina alifática/aromática.

Las ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resinas alifáticas-aromáticas con distinto contenido de estructura C9 se sitúan en el cuadrante superior derecho que corresponde a adhesivos HMPSAs de alto esfuerzo (Figura V.24e), pero ninguna cumple el criterio de Dahlquist (los valores de módulos son superiores a $3 \cdot 10^5$ Pa). El mayor contenido de estructura C9 en la resina C5/C9 da lugar a un carácter menos marcado de adhesivo HMPSA de alto esfuerzo.

V.9. CONCLUSIONES.

El análisis de los resultados experimentales de este capítulo y la discusión de los mismos, permiten obtener las siguientes conclusiones:

La adición de cualquiera de las resinas, independientemente de su naturaleza química, reduce la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+43% resina, así como disminuye la viscosidad Brookfield y los valores del módulo elástico (G') obtenidos mediante reología plato-plato. Esto indica que el copolímero EBA27 es parcialmente compatible con todas las resinas. La mezcla B2E43(C5-128) obtenida con resina de hidrocarburo alifática C5 presenta mayor viscosidad Brookfield, mayor temperatura de reblandecimiento y mayor valor de módulo elástico (G').

La polaridad y naturaleza de la resina determina su grado de compatibilidad con el copolímero EBA27. La resina más polar - éster de colofonia hidrogenada (ECH-103) – proporciona una mezcla compatible, presentando mayor valor de Tg en los termogramas DSC, mostrando altos valores de tack y un aceptable tack hasta 5 °C. Además, las uniones adhesivas realizadas con la mezcla EBA27+43 % de resina ECH-103 proporcionan altos valores de fuerza de pelado a 180°, independientemente del sustrato flexible (polar o apolar) usado.

Las resinas politerpénicas y de hidrocarburo son menos compatibles que el éster de colofonia hidrogenado de glicerol con el copolímero EBA27. La resina de hidrocarburo alifática C5 es la menos compatible de todas, lo que se evidencia por los picos anchos de tan delta, por una importante segregación de fases y por la existencia de dominios de mayor tamaño; además, el valor de módulo elástico (E') a 25 °C es bastante elevado (124 MPa), proporcionando bajos valores de fuerza de pelado a 180°, independientemente del sustrato. Las resinas de hidrocarburo alifáticas-aromáticas C5/C9 proporcionan la mejor compatibilidad entre todas las resinas de hidrocarburo, particularmente la resina C5/C9-110 que contienen 12.5 % de estructura C9.

La naturaleza de la resina determina los valores de temperatura de fusión obtenidos mediante DSC, los valores de temperaturas de cruce de los módulos elástico y viscoso, y los valores de módulo elástico (G') obtenidos mediante ensayos de reología plato-plato.

Las mezclas realizadas con resinas de alta temperatura de reblandecimiento, dan lugar a sistemas más incompatibles, obteniéndose picos de tan delta más anchos y un aumento de la temperatura de la relajación estructural α de tan delta. Además, las resinas

de mayor punto de reblandecimiento aumentan la cristalinidad de las mezclas EBA-resina, lo que supone menor interacción con los dominios de etileno del copolímero EBA27. En consecuencia, en las mezclas con las resinas de mayor punto de reblandecimiento, el tack aparece a temperaturas por encima de 25 °C, se obtienen menores valores de fuerza de pelado a 180° en uniones a film de PP, y se obtiene mayores valores de fuerza de cizalla.

Las mezclas EBA27+43% resina de alto punto de reblandecimiento, tales como B2E43(C5-128) y B2P43(PT-135), proporcionan los mayores valores de tack, los cuales aparecen a 45-50°C, debido a que presentan una mayor resistencia térmica dando lugar a la formación de fibrilaciones.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VI

HMPSAs DE MEZCLAS EBA+RESINA
DE ÉSTER DE COLOFONIA Y
GLICEROL HIDROGENADO :
INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE
ACRILATO DE n-BUTILO

VI.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia la influencia del contenido de acrilato de n-butilo del copolímero EBA en las propiedades de mezclas EBA+resina ECH. Se ha utilizado el copolímero EBA27 (27 % en peso de acrilato de n-butilo - BA) y el copolímero EBA33 (33 % en peso de BA), ambos con un índice de fluidez de 150 g/10min a 190 °C. se han adicionado 20, 30 y 43 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH). Se ha elegido esta resina debido a su buena compatibilidad con el copolímero EBA27 (Capítulos IV y V de esta tesis doctoral) y al buen balance de propiedades cuando se adicionan cantidades de resina inferiores al 50 % en peso. La nomenclatura de las mezclas se describe en la Figura VI.1, donde en naranja se muestran las variables estudiadas.

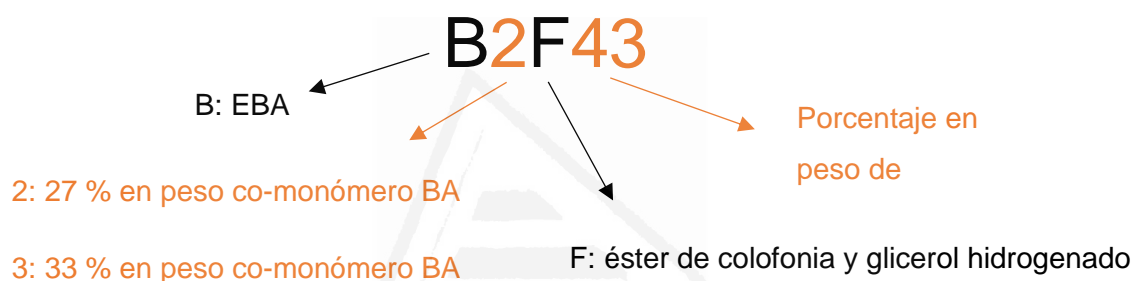


Figura VI.1. Nomenclatura de las mezclas EBA+resina ECH.

La composición y nomenclatura de las mezclas EBA+resina ECH se incluyen en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1. Composición de las mezclas EBA+resina ECH.

Mezcla	Composición
EBA27	Copolímero de etileno y 27 % en peso de acrilato de n-butilo
B2F20	EBA27 (27 % BA) con 20 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
B2F30	EBA27 (27 % BA) con 30 % en peso de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
B2F43	EBA27 (27 % BA) con 43 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
EBA33	Copolímero de etileno y 33 % en peso de acrilato de n-butilo
B3F20	EBA33 (33 % BA) con 20 % en peso de resina de ester de colofonia hidrogenada (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
B3F30	EBA33 (33 % BA) con 30 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
B3F43	EBA33 (33 % BA) con 43 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)

VI.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.

Las temperaturas de reblandecimiento de las mezclas EBA+resina ECH se incluyen en la Tabla VI.2. Tanto para el copolímero EBA27 como el EB33, la temperatura de reblandecimiento decrece al adicionar resina ECH, tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada, indicando que la resina se intercala entre las cadenas del copolímero EBA, facilitando por tanto la movilidad de las cadenas, y generando mezclas compatibles. En cuanto al efecto del contenido de acrilato de n-butilo, las mezclas realizadas con el los copolímeros EBA27 y EBA33 presentan la misma temperatura de reblandecimiento para cada cantidad de resina ECH. Por tanto, el contenido de comonomero del copolímero EBA no modifica la temperatura de reblandecimiento de las mezclas con resina ECH.

Tabla VI.2. Valores de temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA+resina ECH.

Mezcla	T _{reblandecimiento} (°C)
EBA27	111±1
B2F20	103±1
B2F30	96±1
B2F43	91±1
EBA33	110±1
B3F20	102±1
B3F30	95±1
B3F43	89±1

Las propiedades térmicas de las mezclas EBA+resina ECH se han determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), obteniendo los valores de temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c), y entalpías de fusión y cristalización.

En la Figura VI.2a se muestran los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento para las mezclas EBA+resina ECH. El grado de cristalinidad es menor en las mezclas del copolímero EBA33 que las del copolímero EBA27, ya que presentan menor temperatura y entalpía de cristalización (Tabla VI.3). Cuanto mayor es la cantidad de resina ECH, el descenso en la temperatura y la entalpía de cristalización es más marcado, siendo las diferencias en entalpía de cristalización menos marcadas en las mezclas EBA33+resina ECH. Por ejemplo, la adición de 43 % de resina ECH reduce la T_c del copolímero EBA27 en 7 °C y la entalpía de cristalización en 6 J/g, mientras que reduce la T_c del copolímero EBA33 en 11 °C y la entalpía de cristalización en 2 J/g. El copolímero EBA33 posee menor cristalinidad debido a que posee menor cantidad de dominios de etileno, por lo

que las diferencias producidas al adicionar resina ECH son menos marcadas en el copolímero EBA33.

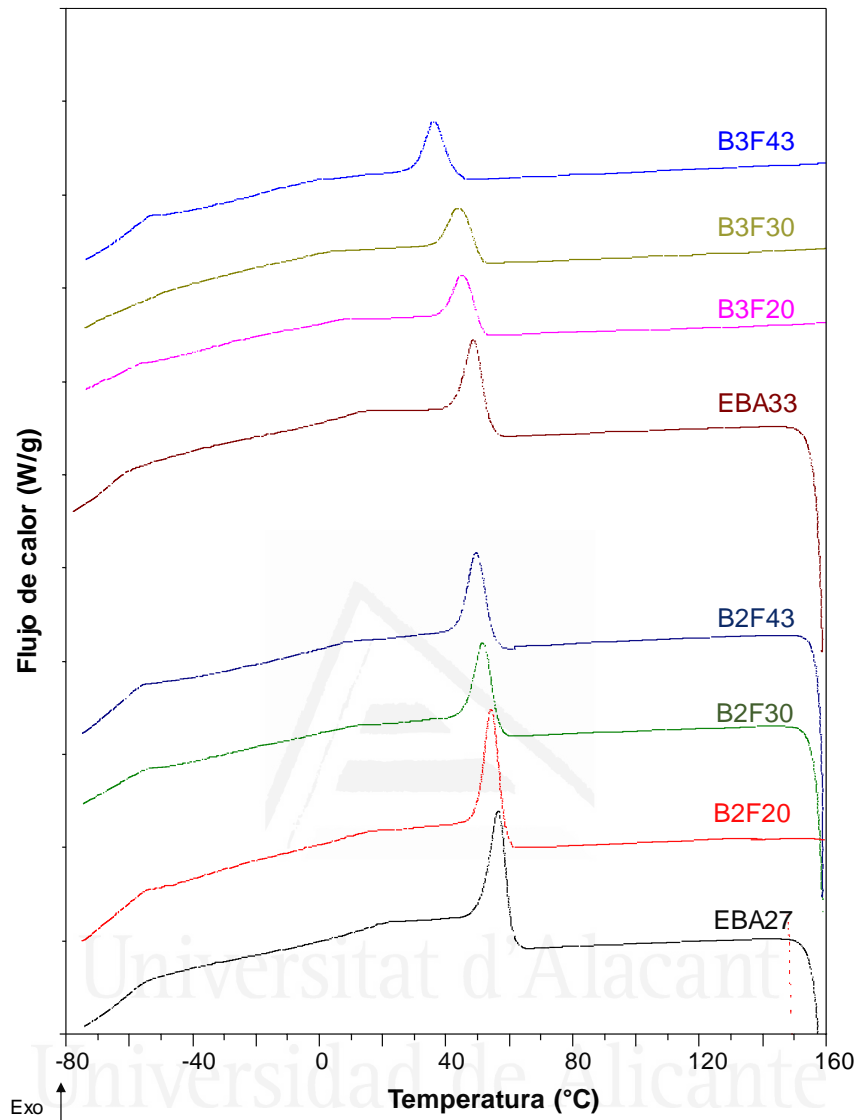


Figura VI.2a. Termogramas DSC de las mezclas EBA+resina ECH. Ciclo de enfriamiento.

Tabla VI.3. Algunos parámetros obtenidos a partir de los termogramas DSC de las mezclas EBA+resina ECH.

Mezcla	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
EBA27	-49	78	8	56	20
B2F20	-37	75	7	54	17
B2F30	-33	74	6	52	14
B2F43	-28	73	6	49	14
EBA33	-53	69	6	47	12
B3F20	-39	67	4	45	9
B3F30	-37	65	3	44	10
B3F43	-32	62	3	36	10

En la Figura VI.2b se incluyen los termogramas DSC del segundo barrido de calentamiento de las mezclas EBA+resina ECH, los cuales muestran una transición vítrea a baja temperatura y un pico de fusión. Solo se observa una temperatura de transición vítrea en las mezclas EBA+resina ECH aunque lo existencia de una segunda transición, no puede observarse ya que esta se solaparía con el proceso de reblandecimiento de la fase amorfa. El copolímero EBA27 presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) ligeramente mayor que la del copolímero EBA33. En ambos copolímeros, la adición de resina ECH, aumenta el valor de T_g , tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH que se adiciona, lo que indica la existencia de compatibilidad entre el copolímero EBA y la resina ECH.

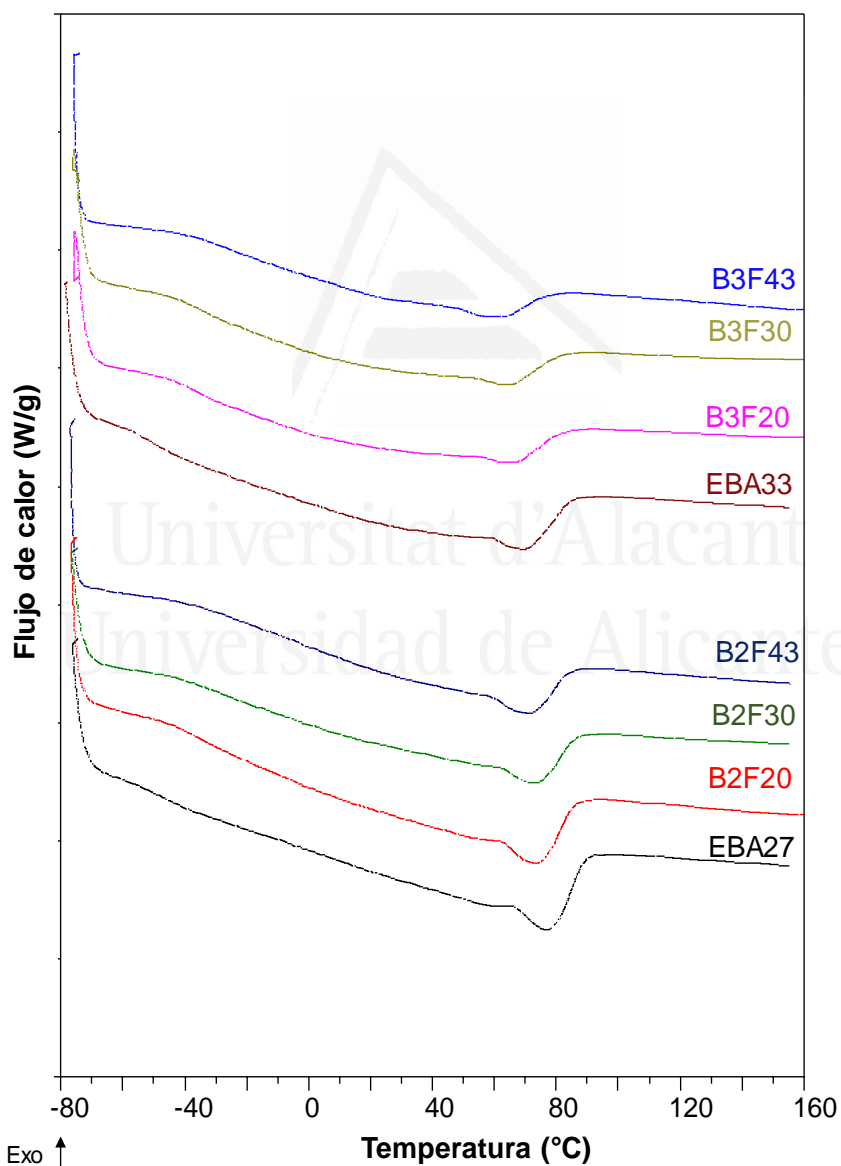


Figura VI.2b. Termogramas DSC de las mezclas EBA+resina ECH. Segundo ciclo de calentamiento.

En la Figura VI.2b se muestra que tanto la temperatura como la entalpía de fusión de las mezclas EBA33+resina ECH son menores que las de las correspondientes mezclas EBA27+resina ECH (Tabla VI.3), indicando menor cristalinidad. Por otra parte, la adición de resina ECH disminuye la temperatura y la entalpía de fusión de las mezclas EBA+resina ECH, tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada.

A partir de los valores de la entalpía de fusión se ha determinado el grado de cristalinidad de las mezclas EBA+resina ECH empleando la ecuación (VI.1):

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación (VI.1)}$$

donde ΔH_f es la entalpía de fusión de la mezcla EBA+resina ECH en este caso, y ΔH_f^* es la entalpía de fusión de un polietileno totalmente cristalino (277.5 J/g). Los valores obtenidos se muestran en la Figura VI.3, la cual muestra que la cristalinidad de las mezclas EBA33+resina ECH es menor que la de las mezclas EBA27+resina ECH; además, para ambas mezclas, la cristalinidad disminuye linealmente (pendientes :- 0.0082 %/phr para EBA27+resina ECH y -0.0017%/phr para EBA33+resina ECH) al aumentar la cantidad de resina ECH, siendo la disminución mucho más marcada en las mezclas EBA27+resina ECH. Así, el copolímero EBA27 tiene un grado de cristalinidad del 7.9 % y al adicionar resina ECH disminuye gradualmente hasta 2.2 % en la mezcla EBA27+43 % de resina ECH. En cambio, el grado de cristalinidad del copolímero EBA33 es menor (2.1 %), disminuyendo al adicionar resina hasta 1.2 en la mezcla EBA33+43 % de resina ECH.

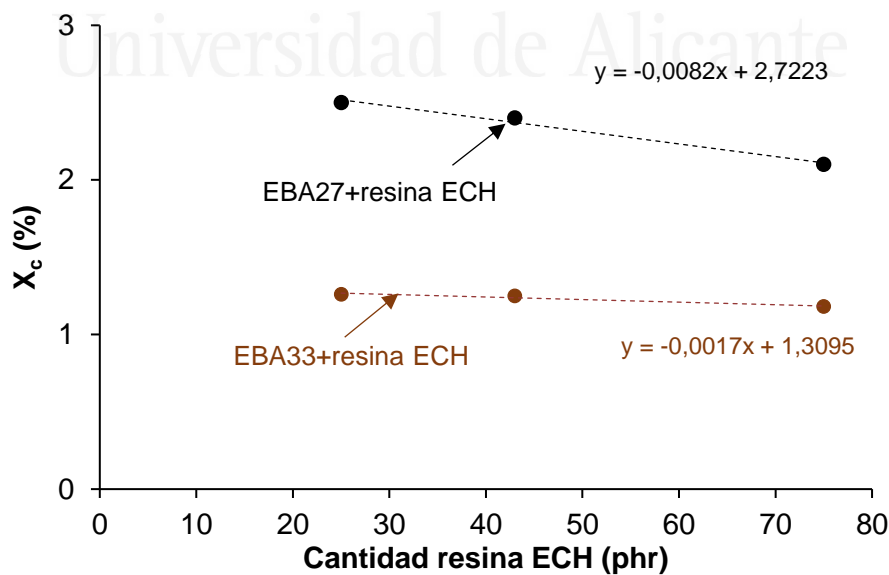


Figura VI.3. Variación del grado de cristalinidad de mezclas EBA+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH.

VI.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.

La cristalinidad de las mezclas EBA27+resina ECH también se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X de los dos copolímeros EBA de la Figura VI.4 presentan un patrón de difracción típico de muestras de alto carácter amorfo. Cuando se adiciona resina ECH aparece un pico de difracción a $2\theta=21.4^\circ$ correspondiente a la fase cristalina ortorrómbica característica de los dominios de polietileno en el copolímero EBA, el cual es más marcado en las mezclas EBA27+resina ECH, indicando un mayor carácter cristalino e incompatibilidad parcial entre el copolímero EBA y la resina de éster de colofonia [132]. Además, en las mezclas EBA+resina ECH aparece otro pico de gran anchura y baja intensidad a $2\theta=18^\circ-19^\circ$ asociado a la resina y a la fase amorfa de acrilato de n-butilo de los copolímeros EBA (Figura VI.4); este pico de difracción de la fase amorfa es más intenso en las mezclas EBA33+resina ECH que en las mezclas EBA27+resina ECH y aparece a un valor de 2θ menor al ir aumentando la cantidad de resina ECH, como se puede observar en la Figura VI.5b, lo que resulta un claro indicativo de que las mezclas en base EBA33 poseen un mayor carácter amorfo.

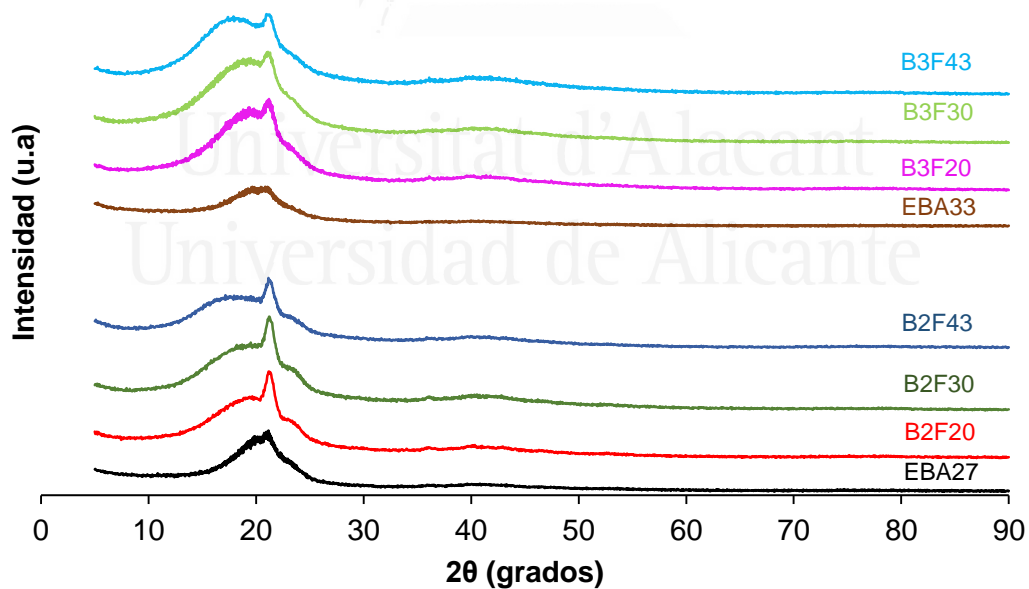


Figura VI.4. Difractogramas de rayos X de las mezclas EBA+resina ECH.

La intensidad del pico de difracción de etileno a $2\theta=21.4^\circ$ en las mezclas EBA+resina ECH disminuye al aumentar la cantidad de resina ECH, indicando un descenso de la cristalinidad (Figura VI.5a), que es más marcado en las mezclas EBA33+resina ECH.

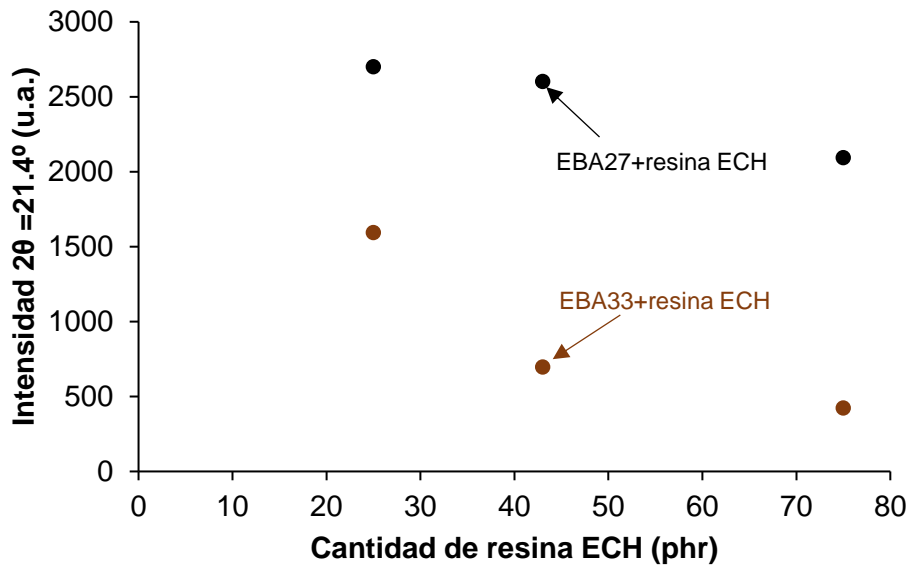


Figura VI.5a. Variación de la intensidad del pico a $2\theta=21.4^\circ$ de las mezclas EBA+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.

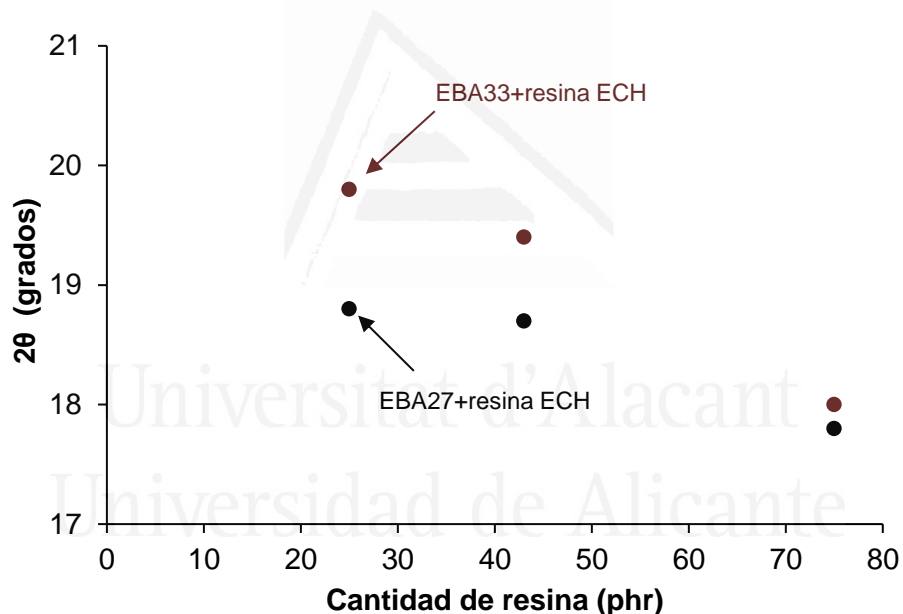


Figura VI.5b. Variación del valor de 2θ de la fase amorfa de mezclas EBA27+resina ECH y EBA33+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.

VI.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.

La compatibilidad de las mezclas EBA+resina ECH se ha estudiado mediante DMA. La Figuras VI.6a y VI.6b muestran la variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH y EBA33+resina ECH respectivamente. Ambas figuras muestran cuatro zonas características: la zona vítrea ("glassy state") a baja temperatura y con alto módulo elástico, donde la movilidad de las

cadena está limitada; la zona de la transición vítrea donde se produce una inflexión y una disminución de los valores de E' con el aumento de temperatura; la zona de la meseta cauchosa (“*rubbery plateau*”) donde el módulo elástico desciende más gradualmente frente a la temperatura; y la zona de fusión en la que módulo elástico decrece considerablemente. Independientemente del contenido de acrilato de n-butilo en el copolímero EBA, la adición de resina ECH extiende la zona vítrea, desplaza la transición vítrea a mayor temperatura, acorta la zona cauchosa y adelanta la temperatura de fusión de las mezclas, todo ello indicativo de la menor cristalinidad de las mezclas respecto a los copolímeros EBA. En la zona vítrea, se espera que la adición de resina ECH disminuya el valor del módulo elástico de las mezclas EBA+resina ECH, ya que se reduce su cristalinidad y se crean interacciones con los dominios de etileno del copolímero EBA [13]; sin embargo, al aumentar la cantidad de resina ECH, debido a su mayor módulo elástico respecto al de los copolímeros EBA, se espera que el módulo elástico en la zona vítrea aumente (Tabla VI.4). Las mezclas de EBA27 con 30 y 43 % de resina ECH tienen mayor módulo elástico que el del copolímero EBA27 en la zona vítrea, lo que sugiere menor compatibilidad que con el copolímero EBA33 que posee mayor contenido de acrilato de n-butilo. La Tabla VI.4 muestra que las tendencias en los valores de módulo elástico a 25 °C (en la meseta cauchosa) son similares a las encontradas en la zona vítrea (E' a -50 °C). De nuevo, los módulos elásticos de las mezclas EBA27+resina ECH son mayores que los de las mezclas EBA33+resina ECH.

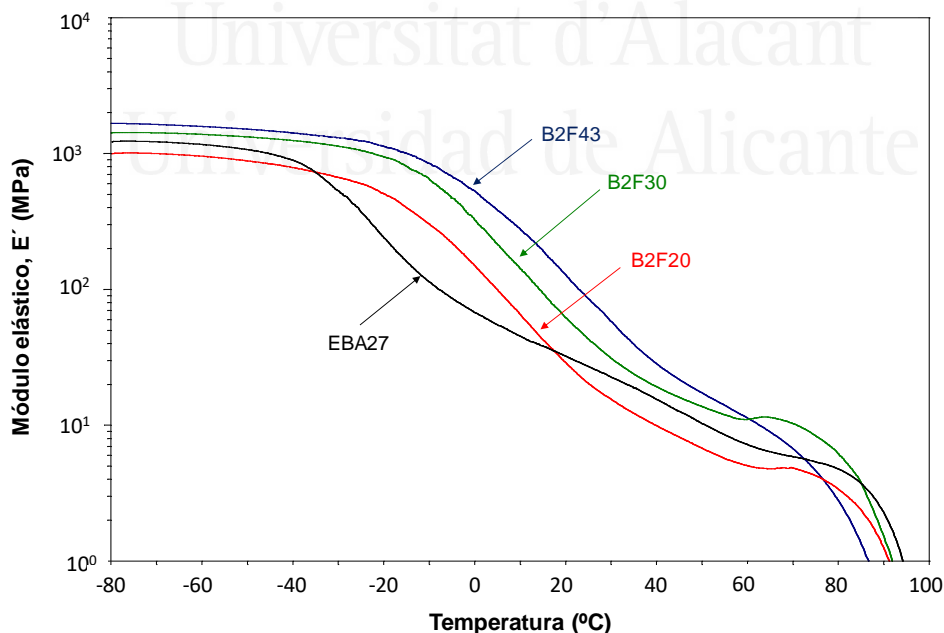


Figura VI.6a. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

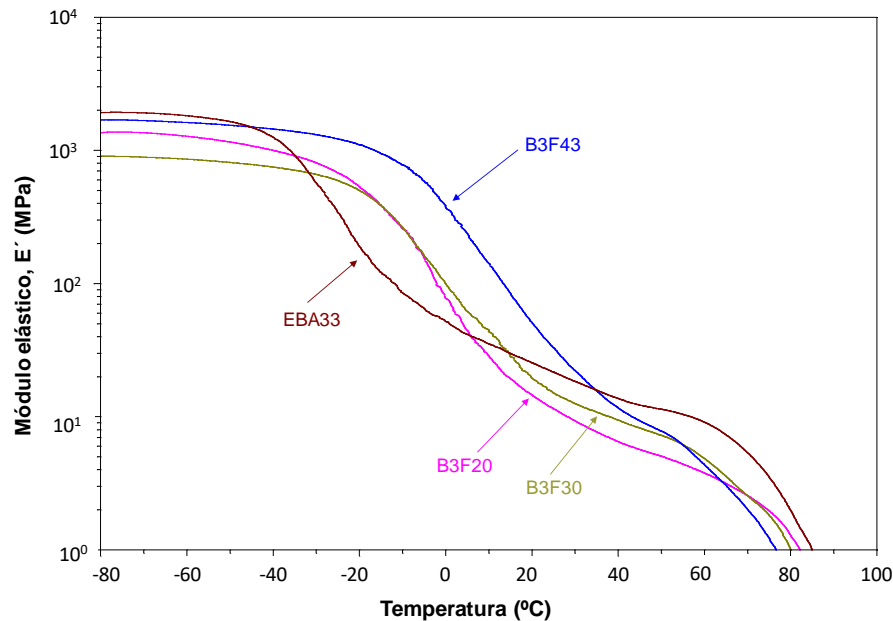


Figura VI.6b. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA33+resina. Experimentos de DMA.

Tabla VI.4. Algunos parámetros obtenidos a partir la variación del módulo elástico frente a la temperatura de las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de DMA.

Mezcla	E' a -50 °C (MPa)	E' a 25 °C (MPa)
EBA27	1070	37
B2F20	883	21
B2F30	1327	43
B2F43	1513	80
EBA33	1648	21
B3F20	1157	11
B3F30	812	15
B3F43	1546	32

La compatibilidad de las mezclas EBA+resina ECH se analiza mejor en las variaciones de tan delta frente a la temperatura que se muestran en las Figuras VI.7a y VI.7b.

Los dos copolímeros EBA presentan dos relajaciones estructurales α y β , caracterizadas por máximos a T_α y T_β , asociados a los dominios de etileno y de acrilato de n-butilo respectivamente. Según la Tabla VI.5, los valores de T_α son parecidos en los dos copolímeros, pero el valor de T_β es mucho menor en el copolímero EBA33, indicando menos separación de fases que en el copolímero EBA27. Además, el máximo de tan delta de la relajación estructural α es mayor en el copolímero EBA33 que en el copolímero EBA27, mientras que el de la relajación β es mayor en el copolímero EBA27, lo que indica que el copolímero EBA33 posee mayor componente viscosa, debido a su

mayor contenido en acrilato de n-butilo. Al adicionar 20 % de resina ECH, los valores de T_{α} y T_{β} se desplazan a mayores temperaturas aumentando el máximo de máximo de tan delta de la relajación estructural α , lo que indica compatibilidad parcial [137]. La compatibilidad aumenta al adicionar 30 y 43 % en peso de resina ECH en las mezclas de ambos copolímeros EBA, apareciendo una única relajación estructural y manteniéndose el valor del máximo de tan delta de la misma, siendo las variaciones más marcadas en las mezclas EBA27+resina ECH. La adición de resina ECH al copolímero EBA27 desplaza la T_{α} a temperaturas próximas a 25 °C, siendo algo inferiores en las mezclas EBA33+resina ECH.

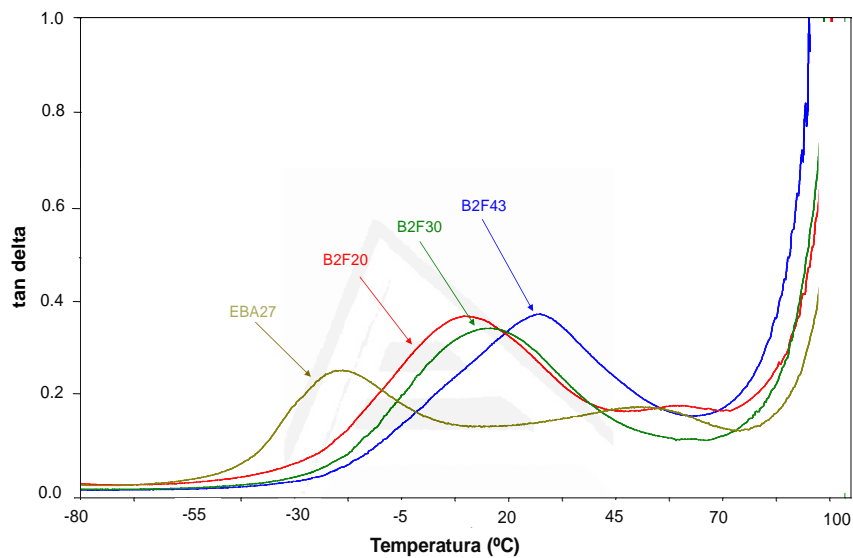


Figura VI.7a. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

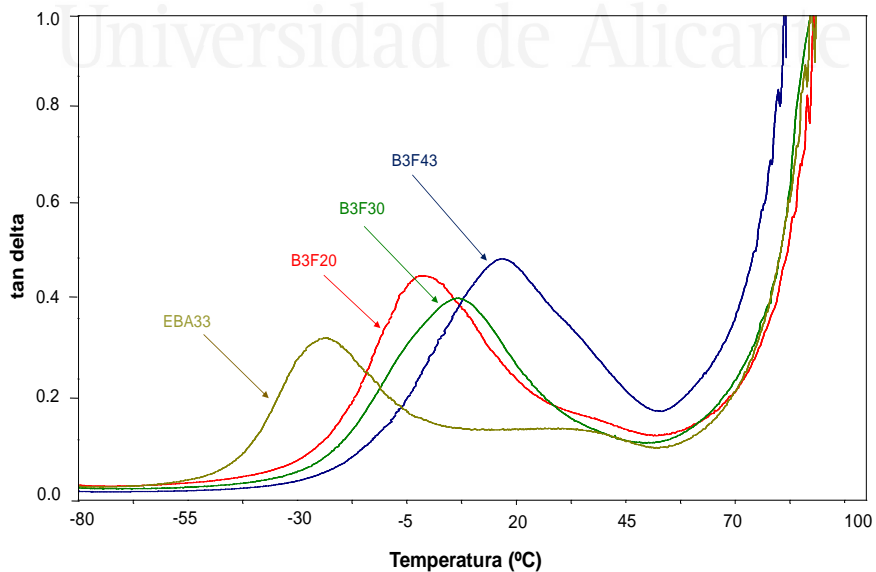


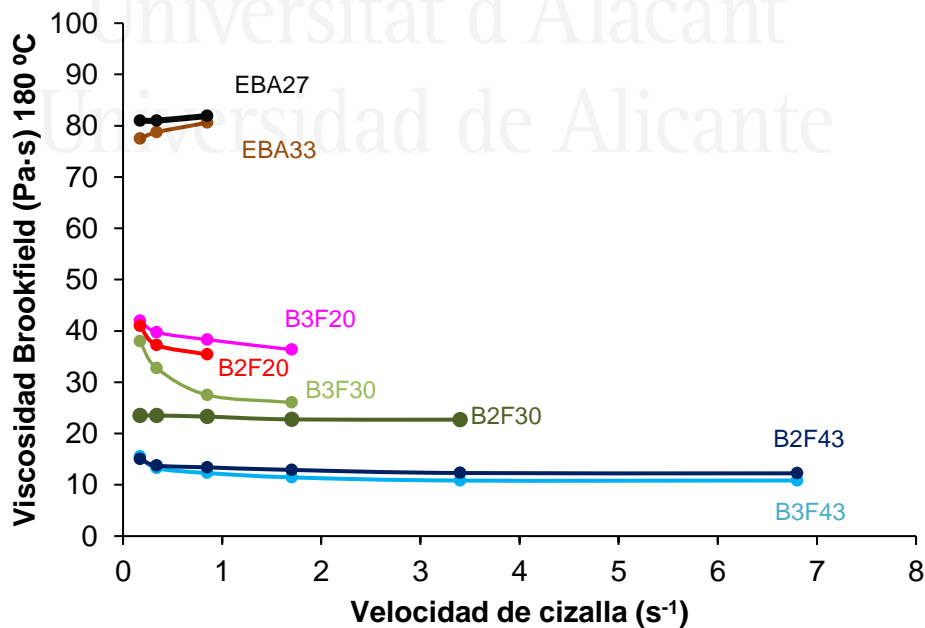
Figura VI.7b. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA33+resina ECH. Experimentos de DMA.

Tabla VI.5. Valores de máximos de tan delta y temperaturas en las relajaciones estructurales de las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de DMA.

Mezcla	T_{α} (°C)	Máximo tan δ_{α}	T_{β} (°C)	Máximo tan δ_{β}
EBA27	-18	0.25	50	0.21
B2F20	9	0.37	60	0.20
B2F30	16	0.35		
B2F43	27	0.38		
EBA33	-23	0.35	29	0.15
B3F20	-1	0.46	39	0.16
B3F30	6	0.41		
B3F43	17	0.49		

VI.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.

La viscosidad es un parámetro relevante en adhesivos sensibles a la presión, ya que valores muy altos dificultan su aplicación sobre la superficie del *carrier*. En la Figura VI.8 se muestra la variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla de las mezclas EBA+resina ECH. Los valores de viscosidad son parecidos en los copolímeros y en las mezclas EBA+resina ECH, independientes del contenido de acrilato de n-butilo del copolímero EBA. Los valores de viscosidad Brookfield obtenidos a 180 °C y a 0.85 s⁻¹ de los copolímeros EBA disminuyen al adicionar resina ECH, tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada (Figura VI.9). Las viscosidades a 180 °C de las mezclas con 43 % en peso de resina son cercanos a 12 Pa·s, que son similares a las habituales en adhesivos termofusibles de EVA (9-17 Pa·s) [138].

**Figura VI.8.** Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA+resina ECH.

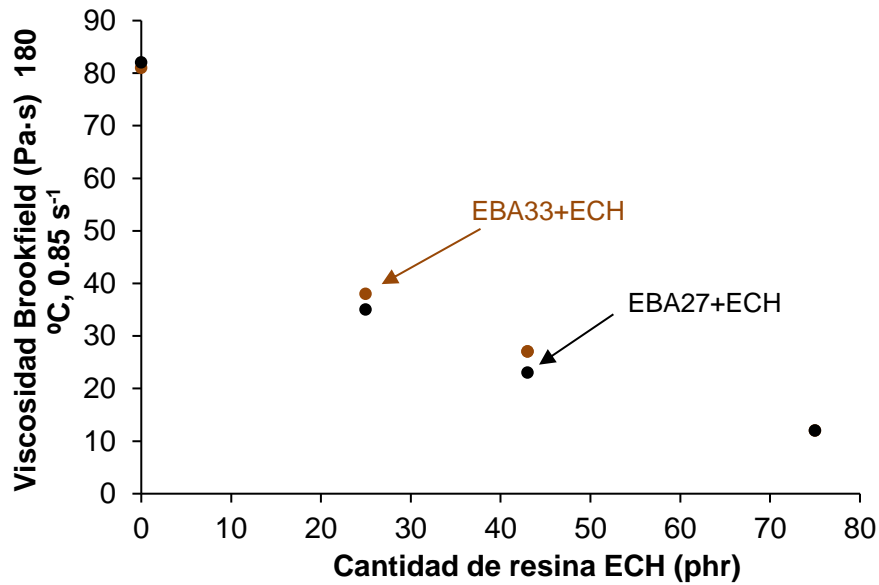


Figura VI.9. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C (velocidad de cizalla : 0.85 s⁻¹) frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH.

VI.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA.

Las propiedades viscoelásticas de las mezclas EBA+resina ECH se han estudiado mediante reología plato-plato usando barridos de temperatura. Las Figuras VI.10a y VI.10b muestran la variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para las mezclas EBA+resina ECH, presentando similar forma.

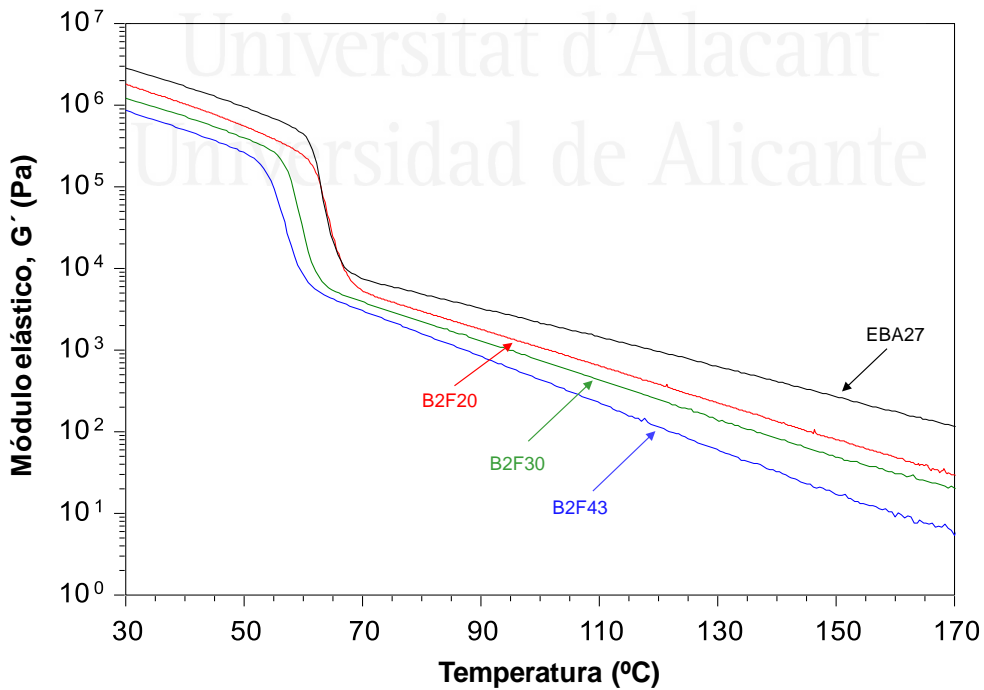


Figura VI.10a. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

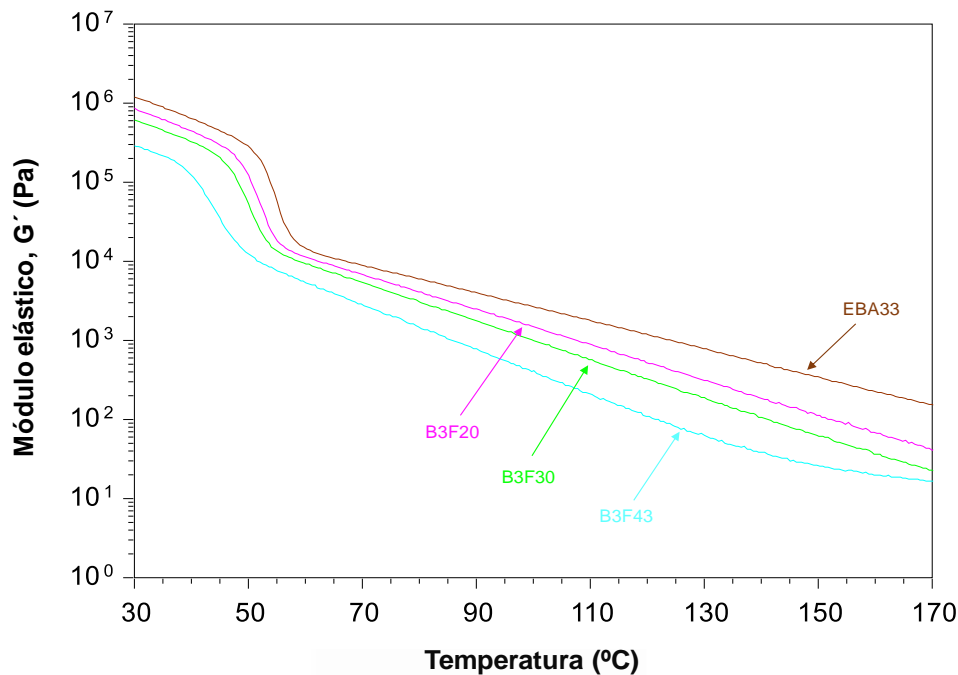


Figura VI.10b. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EBA33+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

A bajas temperaturas, una mayor cantidad de acrilato de n-butilo en el copolímero EBA produce formulaciones HMPSA con menores valores de módulo elástico debido a su menor grado de cristalinidad [29] que se ha evidenciado en los termogramas DSC y difractogramas de rayos X. Por otro lado, a altas temperaturas, los valores del módulo elástico son algo mayores en las mezclas EBA33+resina ECH, siendo muy similares en las mezclas con 43 % de resina ECH (B2F43 y B3F43), indicando que las propiedades viscoelásticas de las mezclas están dominadas por las del copolímero base. Además, la adición de resina ECH disminuye los módulos elásticos de los copolímeros EBA, disminuyendo la temperatura en la subida brusca del módulo, tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH que se adiciona.

Las Figuras VI.11a y VI.11b muestran la variación del módulo elástico y viscoso en función de la temperatura para las mezclas de EBA con 43 % de resina ECH (B2F43 y B3F43 respectivamente), tomadas como ejemplo típico. El resto de gráficas para las demás mezclas se incluyen en las Figuras A.VI.1 a A.VI.2 para las mezclas con EBA33 y en las Figuras A.IV.1 a A.IV.2 para las mezclas con EBA27 del apéndice de esta tesis doctoral.

En la Figura VI.12 se muestra que las temperaturas de cruce de las mezclas EBA27+resina ECH son mayores que las de las de las mezclas EBA33+resina ECH, disminuyendo linealmente y de manera muy parecida al aumentar la cantidad de resina

ECH. Por ejemplo, la mezcla EBA27+resina ECH presenta una pendiente de $-0.1346^{\circ}\text{C}/\text{phr}$ mientras que la mezcla EBA33+resina ECH presenta una pendiente lineal de $-0.1596^{\circ}\text{C}/\text{phr}$

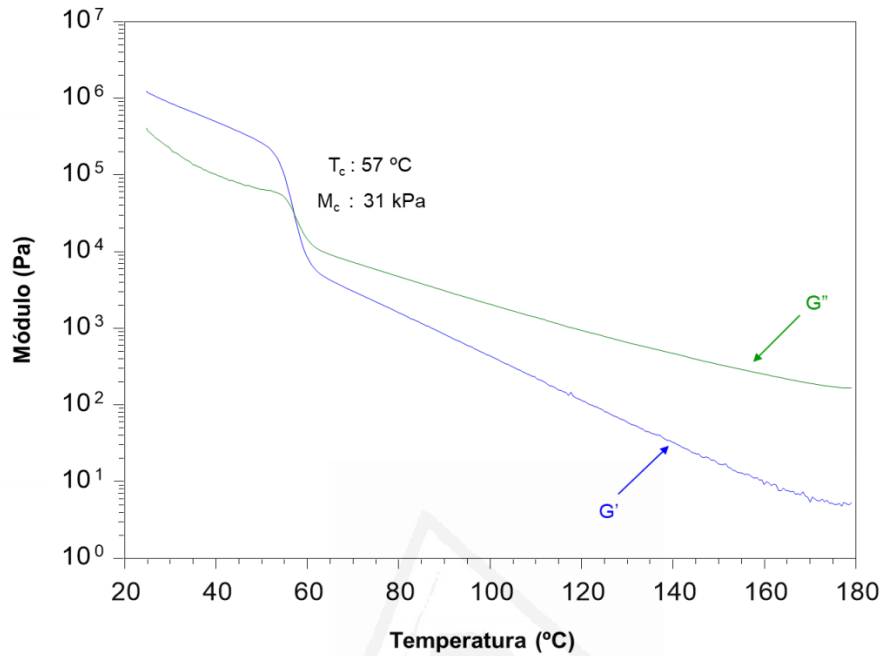


Figura VI.11a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para B2F43. Experimentos de reología plato-plato.

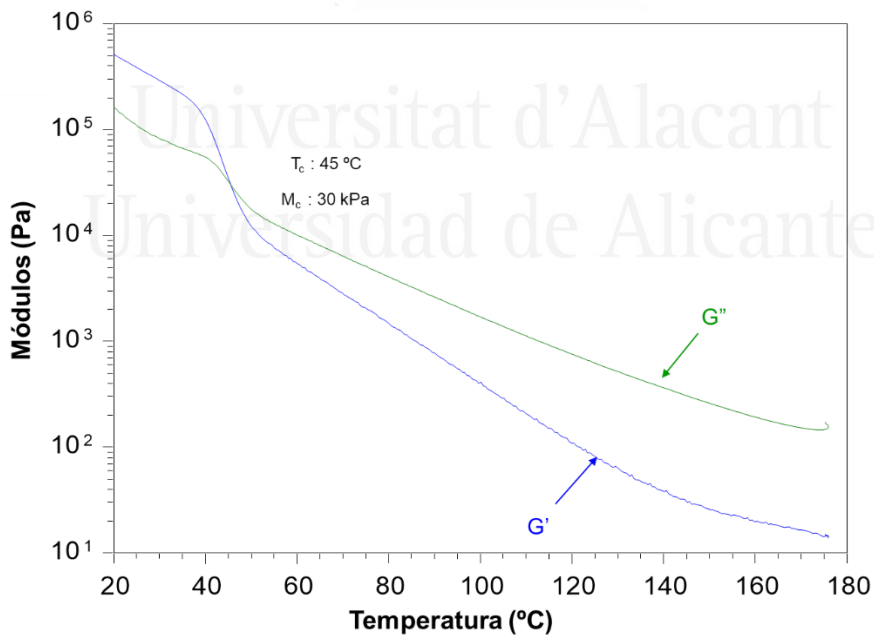


Figura VI.11b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para B3F43. Experimentos de reología plato-plato.

Los módulos elásticos de las mezclas se cruzan y los valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en dicho cruce se incluyen en la Tabla VI.6. La temperatura en el cruce T_c es inferior

en las mezclas con copolímero EBA33, debido a su mayor carácter amorfo, aunque los valores de M_c son parecidos.

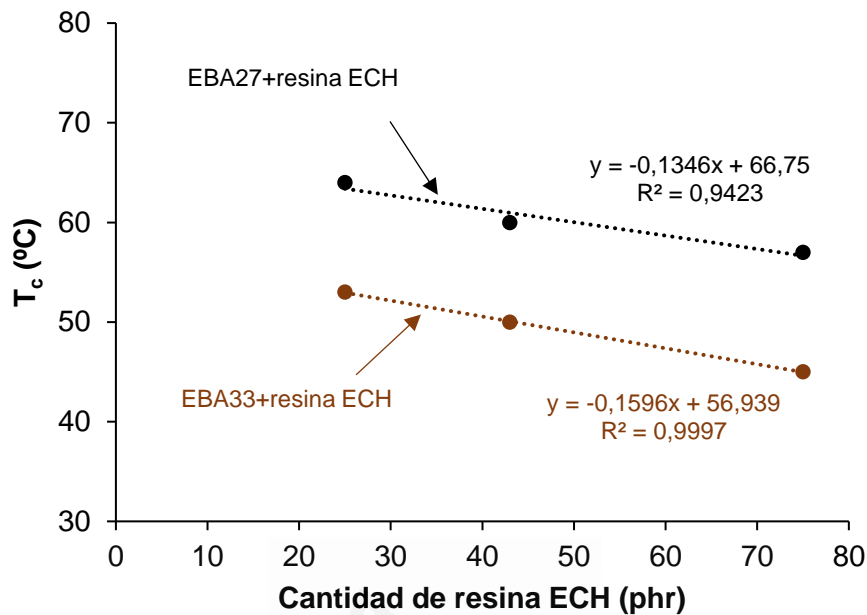


Figura VI.12. Variación de la temperatura de cruce (T_c) de los módulos elástico y viscoso frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

Tabla VI.6. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

Mezcla	T_c (°C)	M_c (kPa)
EBA27	64	40
B2F20	64	34
B2F30	60	30
B2F43	57	31
EBA33	56	39
B3F20	53	41
B3F30	50	38
B3F43	45	30

VI.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.

Se han evaluado las propiedades de tack, adhesión en pelado a 180° , adhesión de cizalla y adhesión bajo *creep* de las mezclas EBA+resina ECH.

Tack

El tack está íntimamente relacionado con las propiedades viscoelásticas de las mezclas EBA+resina ECH. Las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EBA+resina ECH a 25°C se incluyen en la Figura A.VI.3 del apéndice de esta tesis doctoral, y no se discuten en esta sección por ser similares a las discutidas en los capítulos anteriores. En las

Figuras VI.13a y VI.13b se muestra la variación del tack de los copolímeros EBA y de las mezclas EBA+resina ECH al aumentar la temperatura. El máximo valor de tack de los copolímeros EBA es similar, pero el tack se empieza a desarrollar a menores temperaturas en el copolímero con mayor cantidad de acrilato de n-butilo, ya que posee mayor carácter viscoso. Todas las gráficas de las mezclas EBA+resina ECH muestran similar comportamiento, aumentando el tack hasta un valor máximo, a partir del cual disminuye, y el tack depende más de la cantidad de resina ECH que se adiciona que del contenido de acrilato de n-butilo del copolímero EBA. Las mezclas con 20 % de resina ECH muestran bajos valores de tack en la mezcla con EBA27 y similar al del copolímero en la mezcla con EBA33, pero el tack se produce en un rango de temperaturas más amplio (Tabla VI.7).

Tabla VI.7. Valores de tack, máxima temperatura de tack y rango de temperatura con tack para las mezclas EBA+ECH.

Mezcla	Tack (kPa)	T _{máx. tack} (°C)	Rango T con tack (°C)
EBA27	563	95	70-120
B2F20	169	55	20-80
B2F30	870	30	15-55
B2F43	1330	25	5-55
EBA33	500	65	40-110
B3F20	500	45	5-100
B3F30	531	20	5-55
B3F43	1574	25	5-55

Al aumentar la cantidad de resina ECH al 30 % en peso, el tack se sigue desplazando a menores temperaturas, aumenta el valor del máximo de tack en la mezcla con el copolímero EBA27, indicando la existencia de interacción del grupo éster de la resina con el acrilato de n-butilo del copolímero EBA. Cuando se adiciona 43 % en peso de resina ECH, el tack aumenta notablemente y el máximo tack aparece a 20-25 °C, siendo mayor en la mezcla con el copolímero EBA33, e incluso se consigue un buen tack a 5 °C, debido principalmente a que el valor de la T_g de tan delta de la mezcla con el copolímero EBA33 es inferior a la de la mezcla con el copolímero EBA27. Además, el mayor valor del máximo de tan delta en las mezclas EBA33+resina ECH indica que posee un mayor carácter viscoso, permitiendo una mayor movilidad, lo que favorece el tack a temperaturas bajas

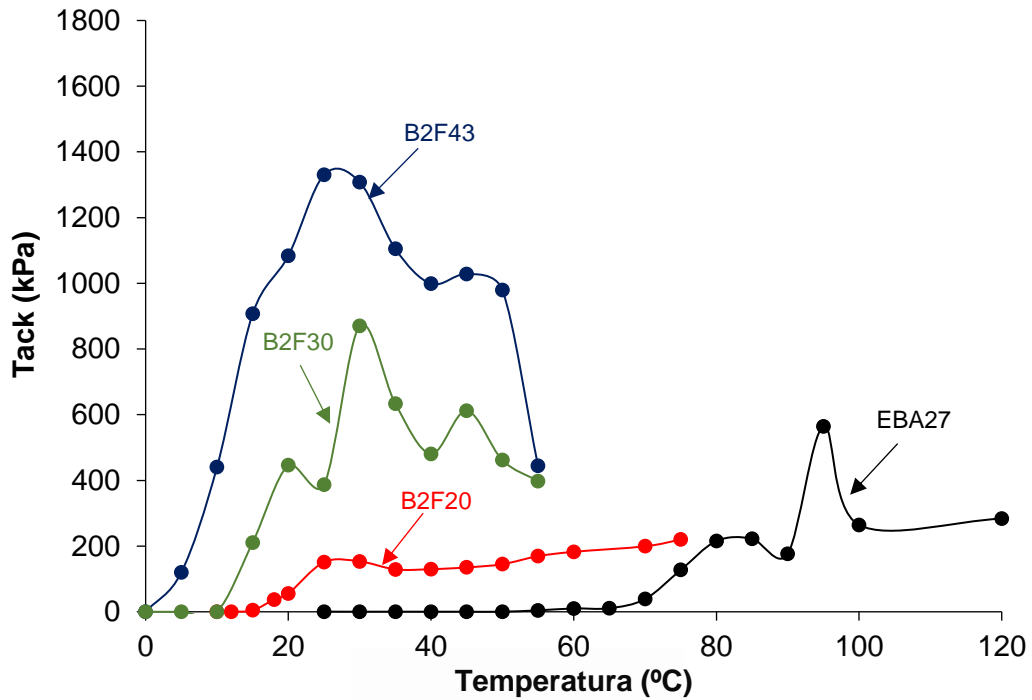


Figura VI.13a. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA27+ECH.

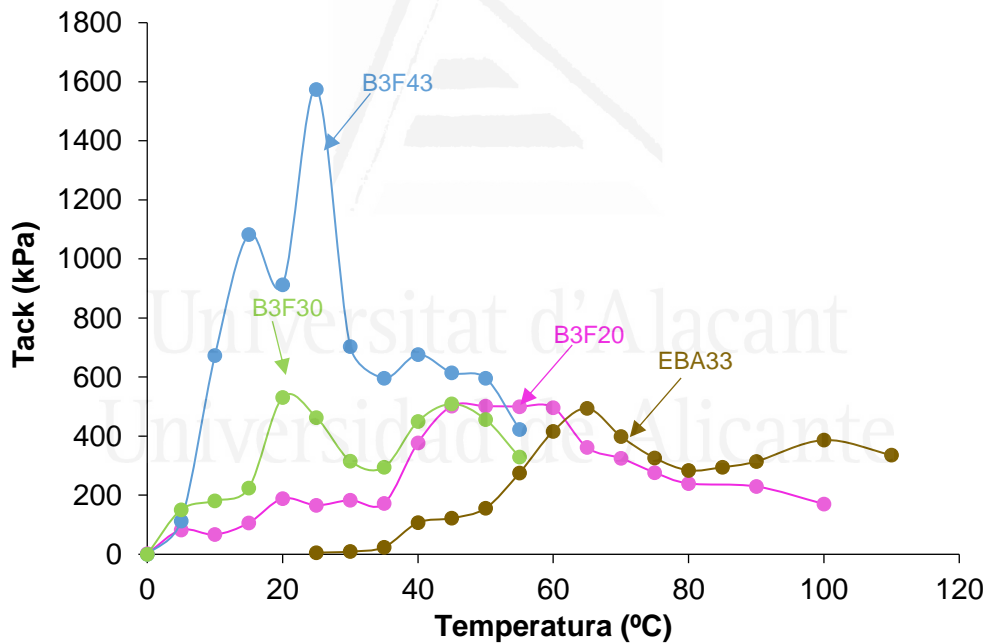


Figura VI.13b. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA33+ECH.

Ensayos de pelado a 180°

Las propiedades adhesivas se evaluaron mediante ensayos de pelado a 180° en uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET y aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PP. Las fuerzas de pelado a 180° y los fallos de las uniones se incluyen en la Tabla VI.8. Las fuerzas de pelado a 180° de las uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET son algo mayores en las mezclas con EBA27 y disminuyen linealmente al incrementar la

cantidad de resina ECH (Figura VI.14a). Por otro lado, las fuerzas de pelado de las uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET son muy similares en las uniones realizadas con mezclas de EBA27 o EBA33 con la misma cantidad de resina ECH, pero mayores que las obtenidas en las uniones a film de PET, tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH (Figura VI.14b).

Tabla VI.8. Valores de fuerza de en pelado a 180° y tipos de fallos de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET y de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PP realizadas con las mezclas EBA+ECH.

Mezcla	Fuerza de pelado 180° - PET (N/m)	Tipo de fallo	Fuerza de pelado 180° - PP (N/m)	Tipo de fallo
EBA27	70±1	100% A	300±10	100% A
B2F20	1700±100	100% A	1600±100	80% SS+20% A
B2F30	1600±100	100% A	1900±100	100% A
B2F43	1400±200	100% A	2400±100	100% CS
<hr/>				
EBA33	10±1	100% A	100±10	100% A
B3F20	1500±200	100% A	1600±100	100% A
B3F30	1400±100	100% A	1700±100	100% A
B2F43	1300±100	100% A	2000±100	100% A

A: Fallo de Adhesión al sustrato flexible; CS: Fallo de Cohesión del sustrato flexible; SS : Stick-slip

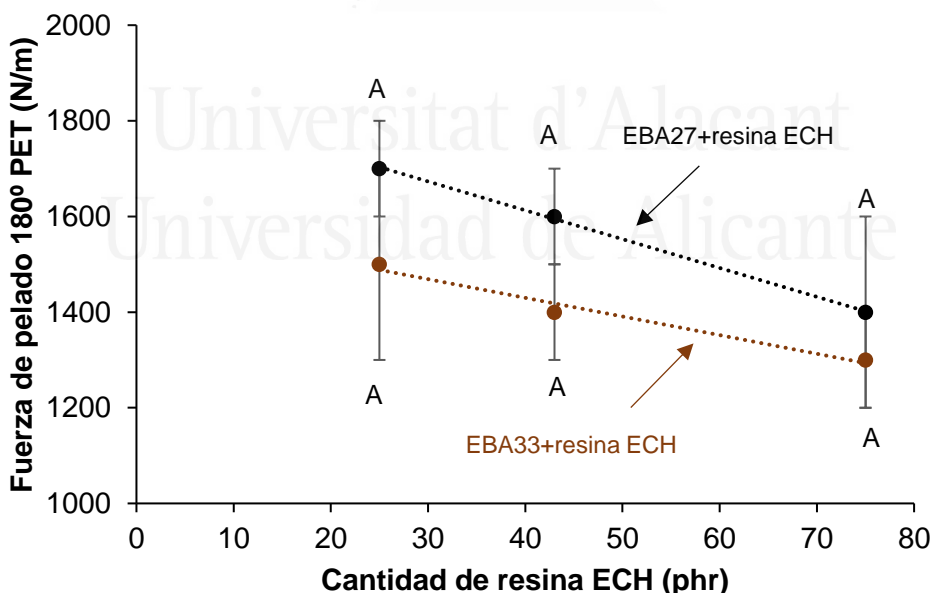


Figura VI.14a. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH. A: Adhesión a PET.

Las diferencias en las fuerzas de pelado a 180° realizadas con film de PET o de PP no concuerdan con las tendencias obtenidas en los capítulos anteriores de esta tesis

doctoral. En el Capítulo V de esta tesis doctoral se ha observado que las mezclas donde existía una buena compatibilidad resina/EBA presentaban mayores fuerzas de pelado a 180° en las uniones a film de PP, mientras que en las uniones realizadas con las mezclas más incompatibles, las fuerzas de pelado eran mayores usando film de PET como sustrato. Por tanto, dado que las mezclas EBA33+resina ECH son bastante compatibles, tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH, se puede justificar la tendencia en la Figura VI.14b.

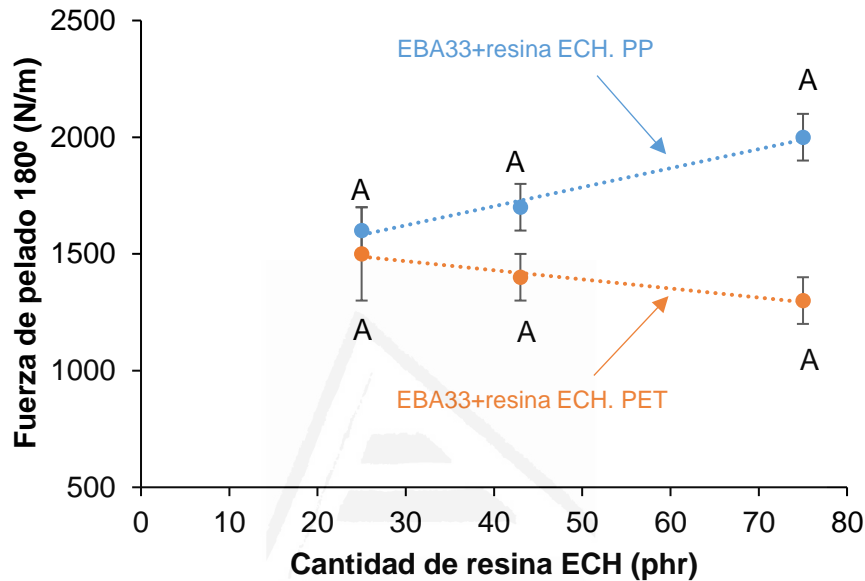


Figura VI.14b. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA33+resina ECH/film de PET y de uniones aluminio 5754/EBA33+resina ECH/film de PP frente a la cantidad de resina ECH. A: Adhesión a PET.

Adhesión a cizalla simple

También se han caracterizado las propiedades adhesivas de las mezclas EBA+resina ECH mediante ensayos de cizalla simple de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/aluminio 5754. La Tabla VI.9 muestra que las fuerzas de cizalla son mayores en las mezclas EBA27+resina ECH, aumentando con respecto a la fuerza de pelado de las uniones realizadas con los copolímeros EBA.

Mientras que la fuerza de cizalla de las uniones realizadas con mezclas EBA33+resina ECH disminuye al aumentar la cantidad de resina ECH, los valores son similares en las uniones realizadas con las mezclas EBA27+resina ECH, independientemente de su contenido de resina ECH (Figura VI.15). Esta tendencia se debe al menor valor de módulo elástico a 25°C tanto del copolímero EBA33 como de las mezclas EBA33+resina ECH.

Tabla VI.9. Valores de fuerza de cizalla y tipos de fallo de las uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/aluminio 5754 para las mezclas EBA+resina ECH.

Mezcla	Fuerza de cizalla (MPa)	Tipo de fallo
EBA27	1.0±0.1	100% A
B2F20	2.1±0.1	100% A
B2F43	2.0±0.1	100% A
B2F43	2.2±0.4	100% A
EBA33	0.5±0.1	100% A
B3F20	0.7±0.1	100% CA
B3F30	0.9±0.1	100% CA
B3F43	1.3±0.2	100% A

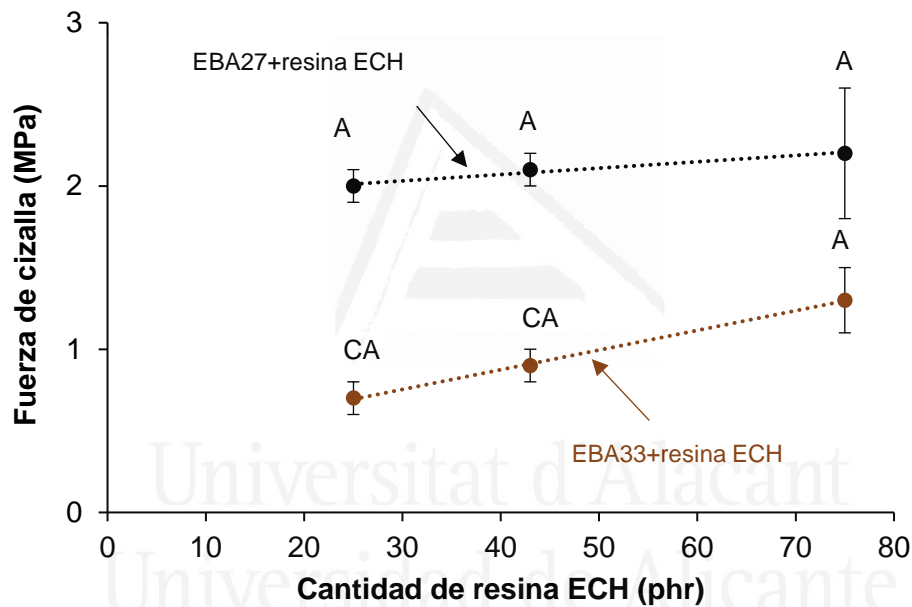


Figura VI.15. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/aluminio 5754 frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH.

La relación existente entre las propiedades viscoelásticas, principalmente el módulo elástico (E') a 25 °C, y las propiedades adhesivas de las mezclas EBA33+resina ECH se muestra en la Figura VI.16, en la que se observa que al incrementar la cantidad de resina ECH, el módulo elástico a 25 °C también se incrementa, y también aumentan las fuerzas de cizalla crecen. El aumento del módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EBA33+resina ECH implica también un descenso de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/ EBA33+resina ECH/film de PET.

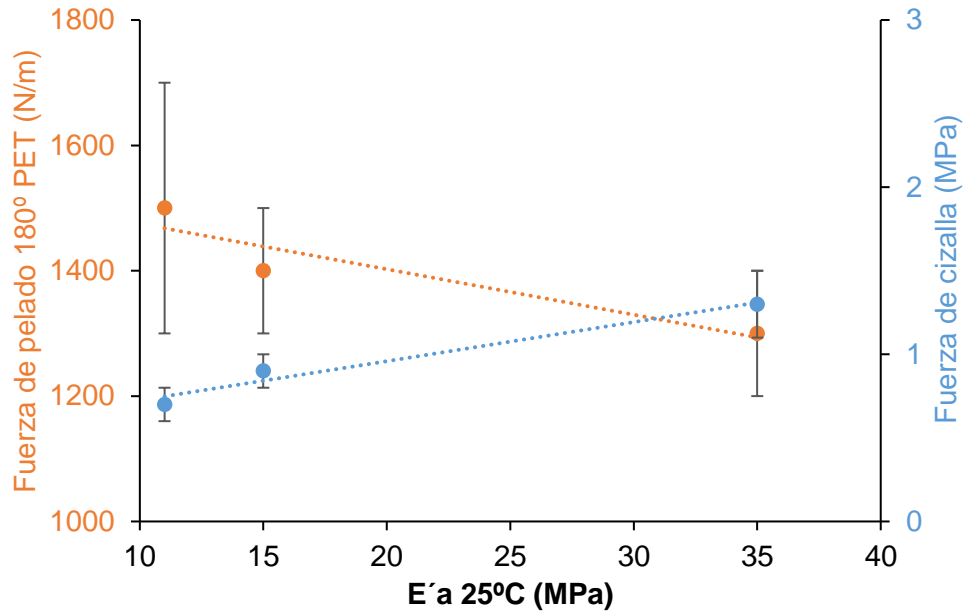


Figura VI.16. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA33+resina ECH/aluminio 5754 y de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/ EBA33+resina ECH /film de PET frente al módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EBA33+resina ECH.

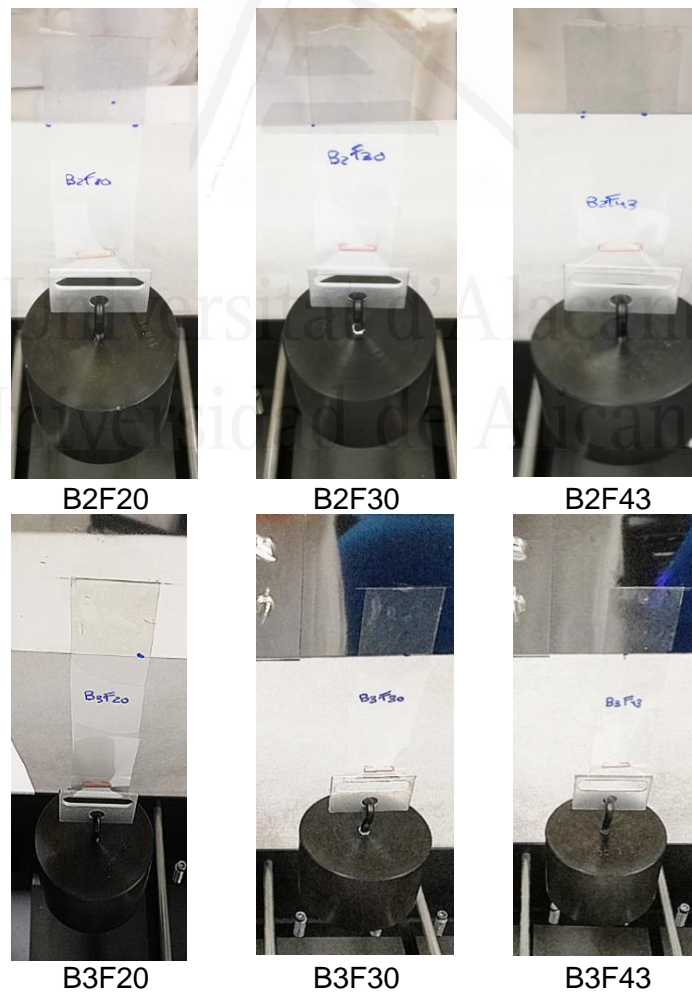


Figura VI.17. Ensayos de *creep* bajo cizalla de las mezclas EBA+resina ECH.

Ensayos de creep bajo esfuerzos de cizalla

En la Figura VI.17 se muestran los ensayos de *creep* bajo esfuerzos de cizalla de las uniones realizadas con los adhesivos HMPSA de mezclas EBA+resina ECH soportados sobre film de PET. Todas las uniones se mantienen sin despegarse durante al menos 3 días (4320 min), lo que hace pensar que son buenos adhesivos sensibles a la presión de alta cohesión, lo que se confirma mediante las ventanas viscoelásticas de Chang.

VI.8. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSA DE LAS MEZCLAS EBA+RESINA ECH.

Una de las maneras comúnmente aceptadas para la clasificación de los adhesivos HMPSAs es el empleo de las ventanas viscoelásticas de Chang [39]. Las ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA+resina ECH se obtienen a partir de sus curvas maestras obtenidas a 25 °C mediante barridos de frecuencia, tomando los valores de módulos elástico y viscoso a las frecuencias de “*debonding*” a 100 Hz y a las de “*bonding*” a 0.01 Hz.

Las curvas maestras de los copolímeros EBA y las mezclas EBA+resina ECH se muestran en las Figuras VI.18a y VI.18b, las cuales muestran que la adición de resina ECH cambia el comportamiento reológico en la zona vítrea (altas frecuencias) y en la zona cauchosa (bajas frecuencias), tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH que se adiciona. En la Figura VI.19a se muestran las ventanas viscoelásticas de las mezclas con 20 % en peso de resina ECH, las cuales se sitúan en el cuadrante superior derecho propio de adhesivos HMPSAs de alta cohesión con altos valores de G' y G'' , pero no cumplen el criterio de Dahlquist, ya que el módulo elástico es superior a $3 \cdot 10^5$ Pa. Lo mismo sucede en las mezclas con 30 % en peso de resina ECH (Figura VI.19b).

En la Figura VI.19c se muestran las ventanas viscoelásticas de las mezclas con 43 % en peso de resina ECH, las cuales se sitúan entre la parte baja del cuadrante superior derecho y la parte central propias de adhesivos HMPSAs de uso general con alta cohesión con altos valores de G' y G'' medios. Solamente la mezcla con el copolímero EBA27 cumple el criterio de Dahlquist.

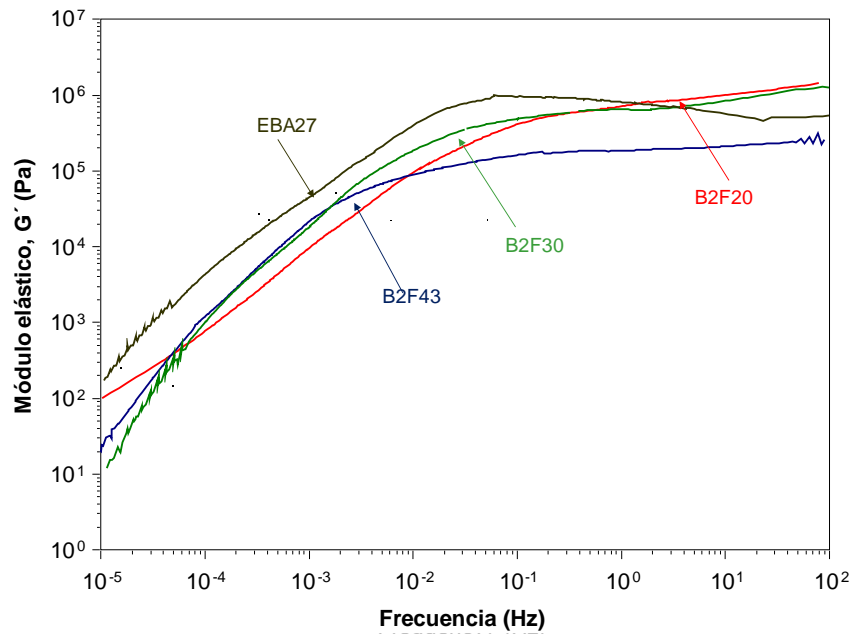


Figura VI.18a. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

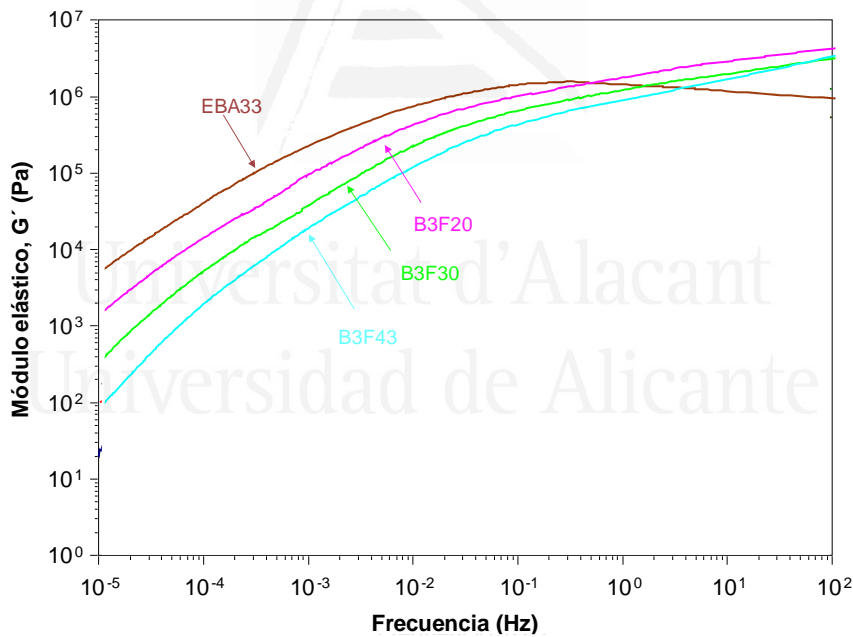


Figura VI.18b. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia de las mezclas EBA33+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

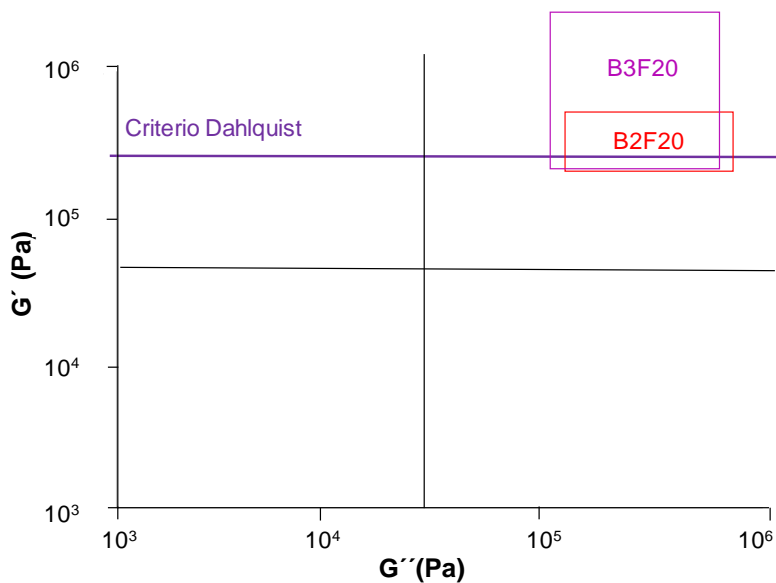


Figura VI.19a. Ventanas viscoelásticas para las mezclas B2F20 y B3F20.

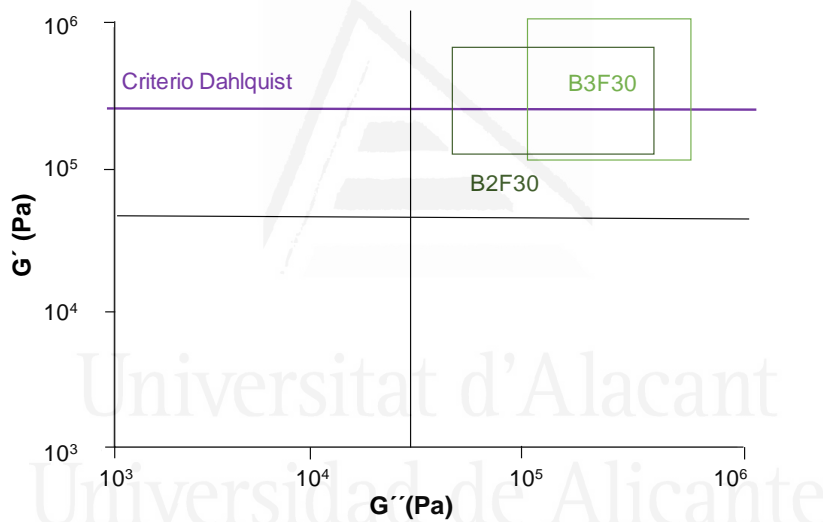


Figura VI.19b. Ventanas viscoelásticas para las mezclas B2F30 y B3F30.

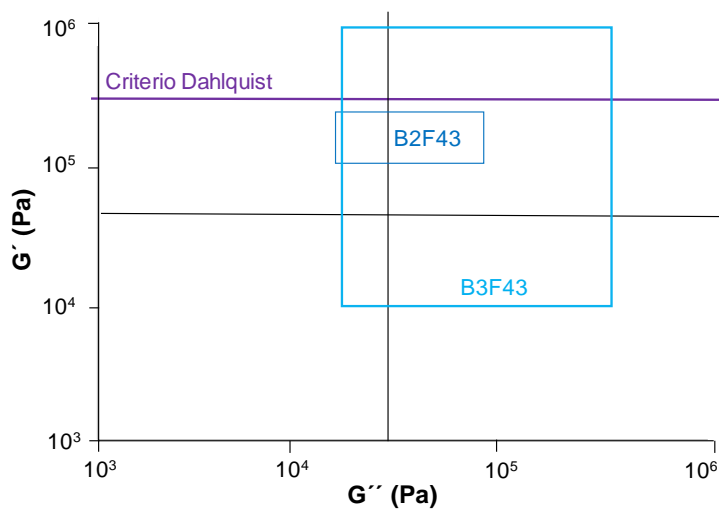


Figura VI.19c. Ventanas viscoelásticas para las mezclas B2F43 y B3F43.

VI.9. CONCLUSIONES.

El análisis de los resultados experimentales de este capítulo y la discusión de los mismos, permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. Las mezclas EBA27+resina ECH y EBA33+resina ECH muestran los mismos valores de viscosidad Brookfield a 180 °C, siendo por tanto el contenido de acrilato de n-butilo del EBA un parámetro irrelevante en la viscosidad. En cambio, la viscosidad Brookfield a 180 °C de las mezclas EBA+resina ECH disminuye al aumentar la cantidad de resina ECH.
2. Los valores de temperatura de reblandecimiento son prácticamente los mismos para las mezclas EBA+resina ECH con una misma cantidad de resina ECH, independientemente del contenido de acrilato de n-butilo del copolímero EBA.
3. Al incrementar el contenido de acrilato de n-butilo del copolímero EBA, el grado de cristalinidad de las mezclas EBA+resina ECH disminuye, presentando menores entalpías de fusión y cristalización, así como se observan picos más anchos en los difractogramas de rayos X y menor intensidad en el pico de difracción de etileno a $2\theta=21.4^\circ$.
4. En las mezclas EBA33+resina ECH se obtienen mayores intensidades de máximo de tan delta y menores temperaturas de las relajaciones estructurales α , indicando un mayor carácter viscoso debido al incremento en el carácter amorfo. Este mayor carácter amorfo, hace que las temperaturas de cruce de los módulos elástico y viscoso aparezcan a menores valores en las mezclas EBA33+resina ECH en los estudios de reología plato-plato.
5. El tack de las mezclas EBA33+resina ECH aparece a menores temperaturas (incluso hasta 5 °C) y el máximo de tack se obtiene a temperaturas inferiores que en las mezclas EBA27+resina ECH.
6. Las uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET realizadas con mezclas EBA33+resina ECH presentan menores fuerzas de pelado a 180° y la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/aluminio 5754 son menores que las obtenidas con las mezclas EBA27+resina ECH. La resistencia al *creep* de todas las mezclas es muy buena.

7. Independientemente del contenido de acrilato de n-butilo del copolímero EBA, las mezclas EBA+resina ECH podrían ser adhesivos HMPSAs de alto esfuerzo, pero la mayor parte de ellos no cumple el criterio de Dahlquist.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VII

HMPSAs DE MEZCLAS EBA O EVA
CON RESINA DE ÉSTER DE
COLOFONIA Y GLICEROL
HIDROGENADO

VII.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudia la influencia de la naturaleza del co-monómero de copolímeros de etileno en las propiedades de las mezclas realizadas con diferentes cantidades (20, 30 y 43 % en peso) de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH), debido a que en el Capítulo IV de esta tesis doctoral se ha mostrado que estas cantidades daban lugar al mejor balance de propiedades de tack, adhesión a pelado y de cizalla. Se han seleccionado el copolímero EBA27 (copolímero de etileno y 27 % en peso de acrilato de n-butilo) y el copolímero EVA27 (copolímero de etileno y 27 % en peso de acetato de vinilo), ambos con un índice de fluidez de 150 g/10 min a 190 °C. La nomenclatura de las mezclas se detalla en la Figura VII.1, donde en color naranja se muestran las variables que se estudian en este capítulo.

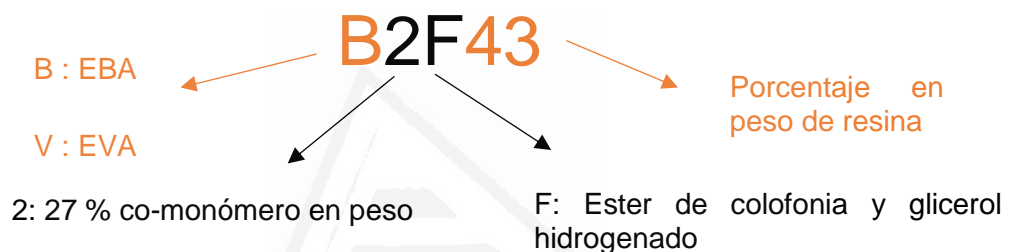


Figura VII.1. Nomenclatura de los adhesivos sensibles a la presión.

En la Tabla VII.1 se muestra la nomenclatura y composición de las mezclas utilizadas en este capítulo.

Tabla VII.1. Composición de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

Mezcla	Composición
EBA27	Copolímero de etileno y 27 % en peso de acrilato de n-butilo
B2F20	EBA27 (27 %BA) con 20 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
B2F30	EBA27 (27 %BA) con 30 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
B2F43	EBA27 (27 %BA) con 43 % en peso de resina de éster de colofonia hidrogenada (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
EVA27	Copolímero de etileno y 27 % en peso de acetato de vinilo
V2F20	EVA27 (27 %VA) con 20 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
V2F30	EVA27 (27 %VA) con 30 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)
V2F43	EVA27 (27 %VA) con 43 % en peso de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) (temperatura de reblandecimiento : 103 °C)

VII.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH

Se han determinado los valores de la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH, los cuales se incluyen en la Tabla VII.2. Los valores de temperatura de reblandecimiento de las mezclas disminuyen al adicionar resina ECH, tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada; sin embargo, tanto los copolímeros EBA27 como EVA27 como las mezclas de los mismos que contienen igual cantidad de resina presentan similares temperaturas de reblandecimiento.

Tabla VII.2. Valores de temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

Mezcla	T _{reblandecimiento} (°C)
EBA27	111±1
B2F20	103±1
B2F30	96±1
B2F43	91±1
EVA27	111±1
V2F20	101±1
V2F30	97±1
V2F43	92±1

Los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH se muestran en la Figura VII.2a. Todos los termogramas DSC muestran un pico de cristalización que se desplaza a menores temperaturas al aumentar la cantidad de resina ECH (Tabla VII.3) lo que indica un descenso de cristalinidad. El descenso de cristalinidad es más marcado en las mezclas EBA27+resina ECH que las mezclas EVA27+resina ECH, ya que presentan mayores entalpías (ΔH_c) y temperaturas de cristalización (T_c). Así, la adición de 43 % en peso de resina ECH reduce el valor de ΔH_c del copolímero EBA27 en 6 J/g, mientras que se reduce en 2 J/g en la mezcla con el copolímero EVA27. Los termogramas DSC del segundo barrido de calentamiento de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH se muestran en la Figura VII.2b, los cuales presentan una transición vítrea a baja temperatura y un proceso de fusión. En la Figura VII.2b se muestra que las transiciones vítreas quedan mejor marcadas en las mezclas EVA27+resina ECH que en las mezclas EBA27+resina ECH, lo que indica que la movilidad de los dominios de acetato de vinilo lleva asociada una mayor capacidad calorífica que la de los dominios de acrilato de n-butilo [139]. Según la Tabla VII.3, la T_g del copolímero EBA27 es mucho menor que la del copolímero EVA27, pero la adición de

resina ECH compatibiliza bien con ambos copolímeros. No obstante, los valores de T_g son menores en las mezclas EBA27+resina ECH.

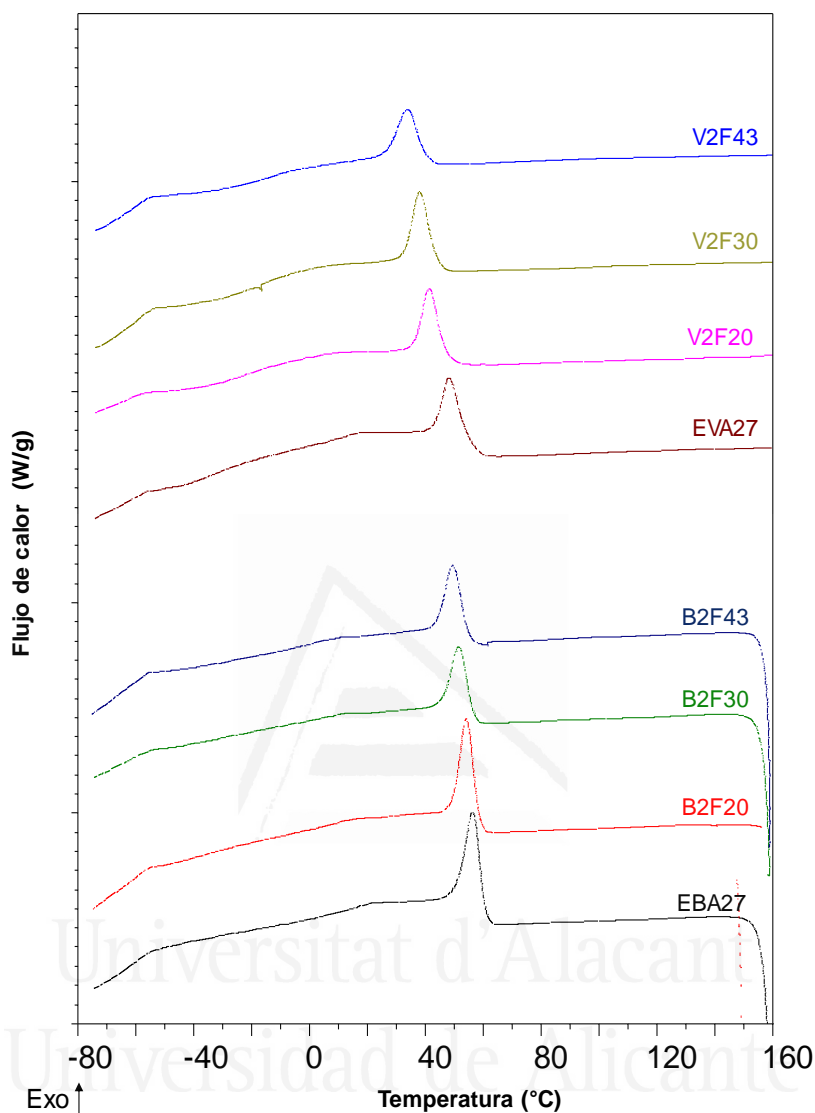


Figura VII.2a. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Ciclo de enfriamiento.

Tabla VII.3. Algunos parámetros obtenidos a partir de los termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

Mezcla	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
EBA27	-49	78	8	56	20
B2F20	-37	75	7	54	17
B2F30	-33	74	6	52	14
B2F43	-28	73	6	49	14
EVA27	-32	69	5	48	14
V2F20	-22	66	6	41	14
V2F30	-21	63	5	38	14
V2F43	-14	61	5	34	12

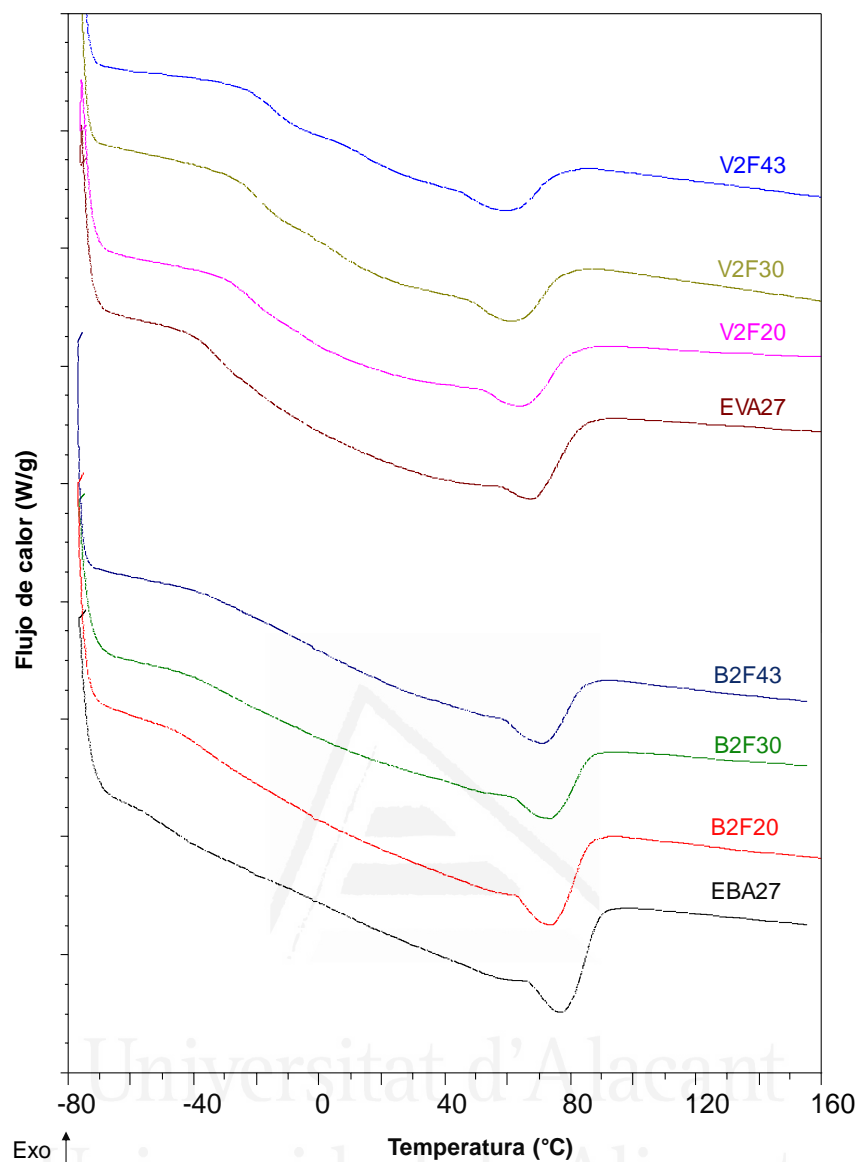


Figura VII.2b. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Segundo ciclo de calentamiento.

En la Figura VII.2b se observa de nuevo que las mezclas EBA27+resina ECH las que presentan mayor T_f y ΔH_f , pero se reduce la T_f del copolímero EBA27 en 5 °C y la del copolímero EVA27 en 8 °C (Tabla VII.3). La adición de la resina ECH al copolímero EBA27 y EVA27 genera diferente grado de compatibilidad, ya que tanto las temperaturas de fusión como de cristalización de las mezclas se modifican más cuando se emplea copolímero EVA27.

A partir de los valores de la entalpía de fusión de las mezclas se ha determinado su grado de cristalinidad (X_c) aplicando la ecuación (VII.1) [118].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación (VII.1)}$$

donde ΔH_f es la entalpía de fusión de la mezcla, y ΔH_f^* es la entalpía de fusión de un PE totalmente cristalino (277.5 J/g). La Figura VII.3 se muestra la variación del grado de cristalinidad de las mezclas en función de la cantidad de resina ECH. Al aumentar la cantidad de resina ECH, la cristalinidad disminuye en las mezclas realizadas con los copolímeros EBA27 y EVA27, siendo la cristalinidad mayor en las mezclas EBA+resina ECH.

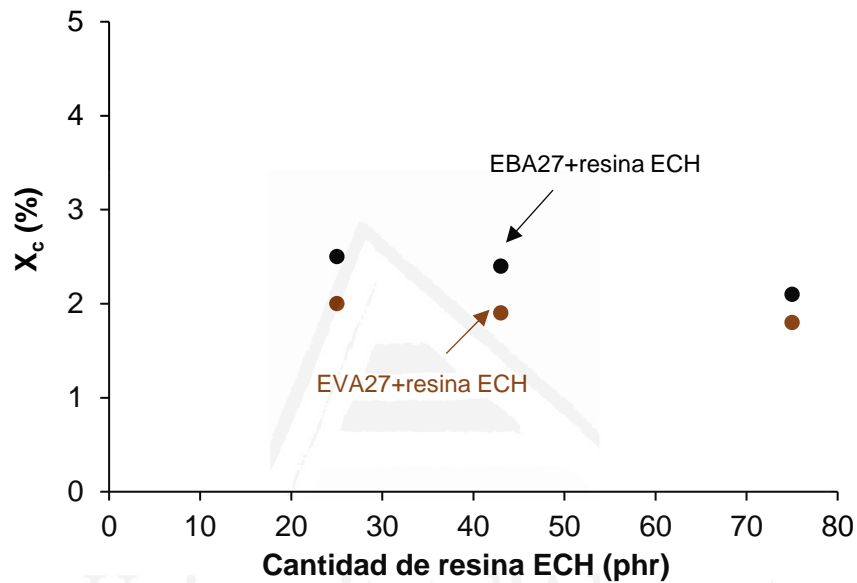


Figura VII.3. Variación del grado de cristalinidad de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH frente a la cantidad de resina.

VII.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH

En la Figura VII.4 se incluyen los difractogramas de rayos X de los copolímeros y de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Mientras que los copolímeros no muestran cristalinidad, las mezclas presentan un pico ancho y amorfo a $2\theta=13-20^\circ$ debido a la resina y al co-monómero, y un pico de cristalinidad del polietileno a $2\theta=21.4^\circ$ [140]. En las mezclas EBA27+resina ECH, el pico de difracción de polietileno es más intenso que en las mezclas EVA27+resina ECH (Figura VII.5a), mientras que la intensidad y valor de 2θ de la fase amorfa (Figura VII.5b) son ligeramente mayores en las mezclas EVA27+resina ECH. Por tanto, las mezclas EVA27+resina ECH presentan menor cristalinidad, debido a que la relación entre de intensidad entre fase cristalina y

amorfa es menor, este hecho concuerda con los resultados previos obtenidos mediante la técnica DSC, además de que los ángulos de difracción de ambas fases están más próximos entre sí, indicando una menor separación de fases, lo que indicaría una mayor compatibilidad en estas mezclas, este hecho se estudia con más detenimiento mediante DMA.

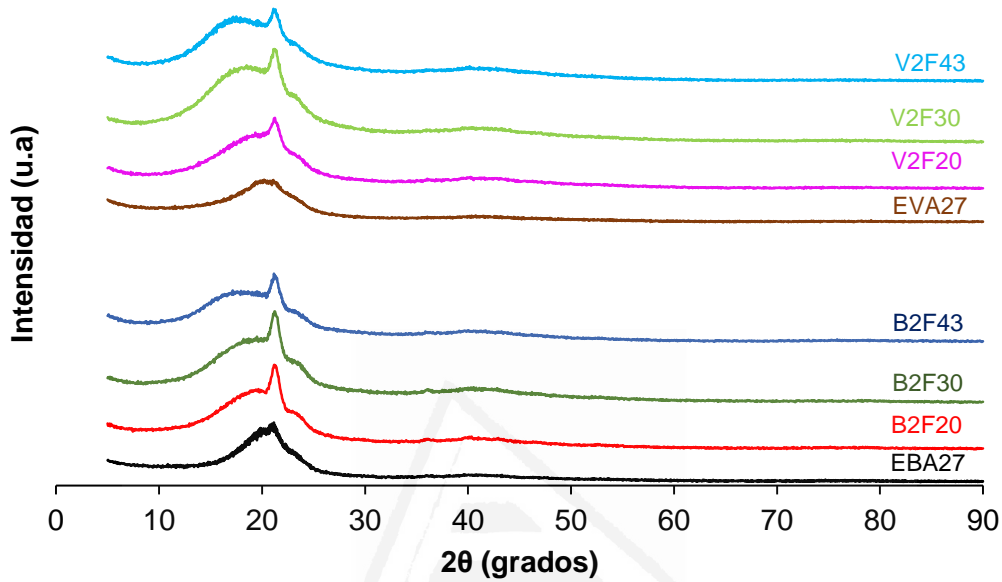


Figura VII.4. Difractogramas de rayos X de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

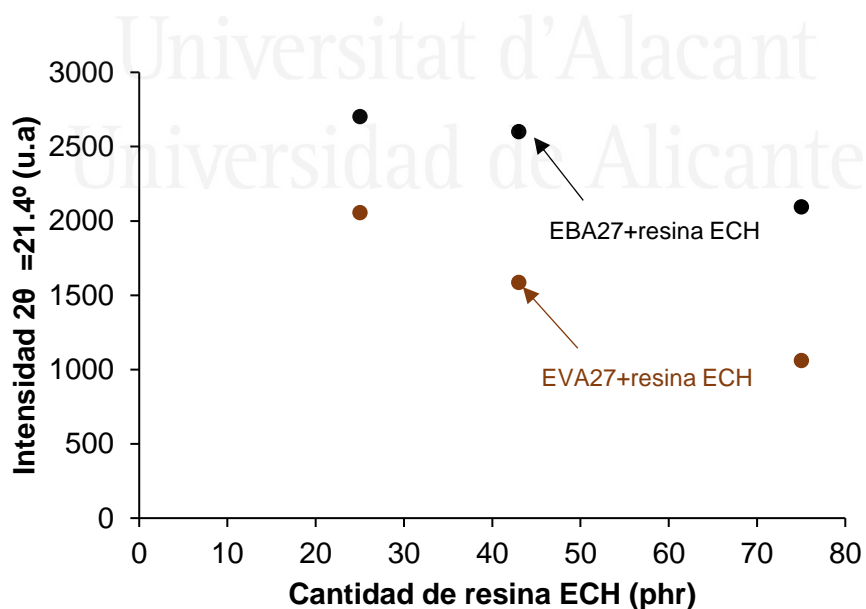


Figura VII.5a. Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\theta=21.4^\circ$ para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.

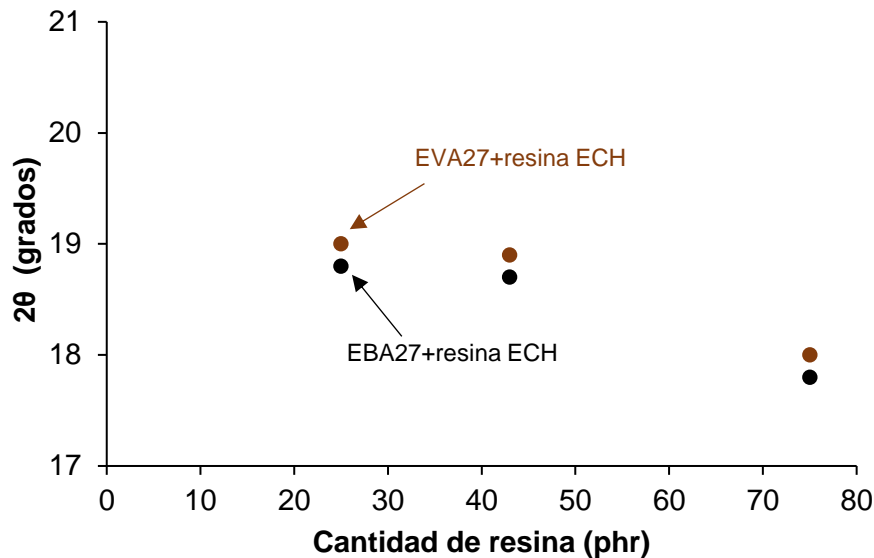


Figura VII.5b. Variación del valor de 2θ de la fase amorfa de mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.

VII.4. COMPATIBILIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH

La polaridad de los copolímeros EBA es menor que la de los copolímeros EVA con igual contenido de co-monómero [139], por lo que se podría esperar que presentasen diferente compatibilidad con las resinas. La compatibilidad de las mezclas EBA+resina ECH se ha estudiado mediante DMA. La Figuras VII.6a y VII.6b muestran la variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH respectivamente.

Ambas figuras muestran cuatro zonas características: la zona vítrea ("*glassy state*") a baja temperatura y con alto módulo elástico, donde la movilidad de las cadenas está limitada; la zona de la transición vítrea donde se produce una inflexión y una disminución de los valores de E' con el aumento de temperatura; la zona de la meseta cauchosa ("*rubbery plateau*") donde el módulo elástico desciende más gradualmente frente a la temperatura; y la zona de fluencia en la que módulo elástico decrece considerablemente. Independientemente del co-monómero del copolímero, la adición de resina ECH extiende la zona vítrea, desplaza la transición vítrea a mayor temperatura, acorta la zona cauchosa y adelanta la temperatura de fusión de las mezclas, todo ello indicativo de la menor cristalinidad de las mezclas respecto a los copolímeros.

En la zona vítrea, los valores de módulo elástico son muy similares entre sí para todas las formulaciones HMPSA, independientemente del copolímero base empleado (Tabla

VII.4). Todas las mezclas con 30 y 43 % de resina ECH tienen mayor módulo elástico que el del copolímero en la zona vítrea.

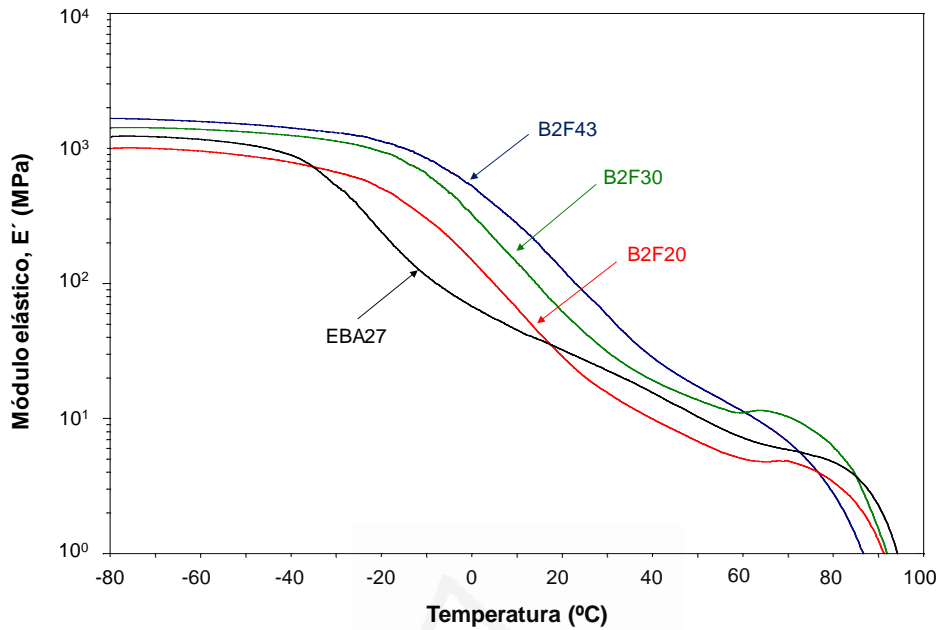


Figura VII.6a. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

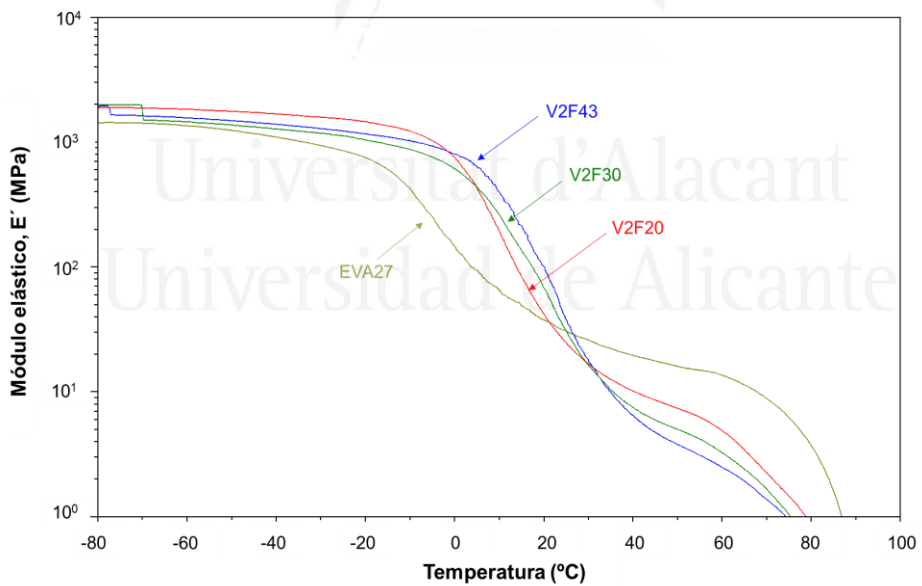


Figura VII.6b. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

La Tabla VII.4 muestra que las tendencias en los valores de módulo elástico a 25 °C (en la meseta cauchosa) son algo diferentes a las encontradas entre las formulaciones HMPSA de EVA27 y EBA27 encontrándose que los módulos elásticos de las mezclas EBA27+resina ECH son mayores que el de mezclas EVA27+resina ECH, debido a que

el valor de E' está relacionado con el grado de cristalinidad de las mezclas [111], las mezclas EVA27+resina ECH presentan menor cristalinidad, lo que concuerda con los resultados de DSC y difracción de rayos X, así como con estudios previos como los realizados por M.A. Moyano [121].

Tabla VII.4. Algunos parámetros obtenidos a partir la variación de E' frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

Mezcla	E' a -50 °C (MPa)	E' a 25 °C (MPa)
EBA27	1070	37
B2F20	883	21
B2F30	1327	43
B2F43	1513	80
EVA27	1169	28
V2F20	1761	20
V2F30	1368	30
V2F43	1483	37

La compatibilidad de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH se analiza mejor en las variaciones de tan delta frente a la temperatura [114] que se muestran en las Figuras VII.7a y VII.7b.

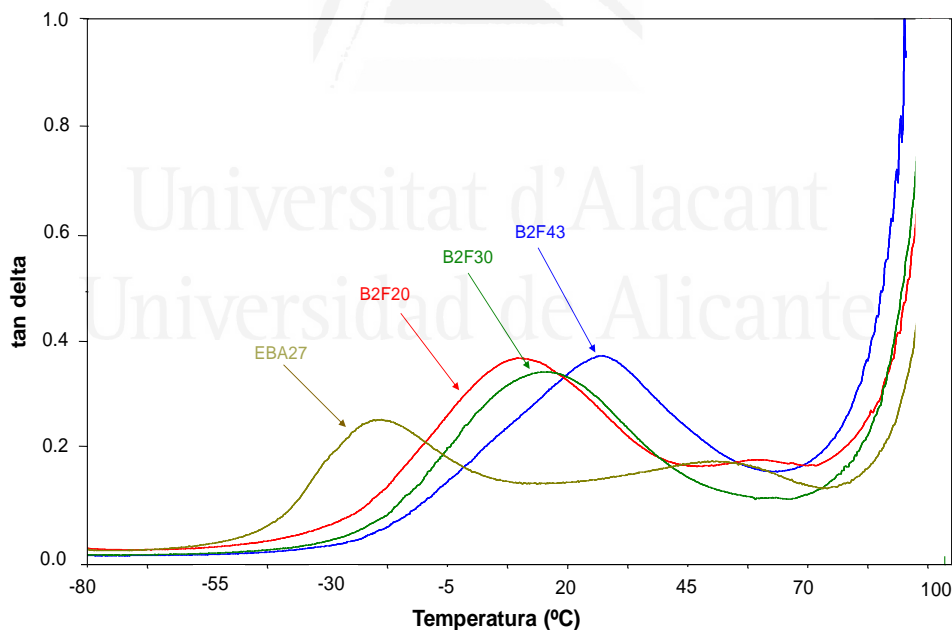


Figura VII.7a. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

Los dos copolímeros presentan dos relajaciones estructurales α y β , caracterizadas por máximos a T_α y T_β , asociados al movimiento de los dominios de etileno en la fase amorfa y de co-monómero en la fase cristalina respectivamente.

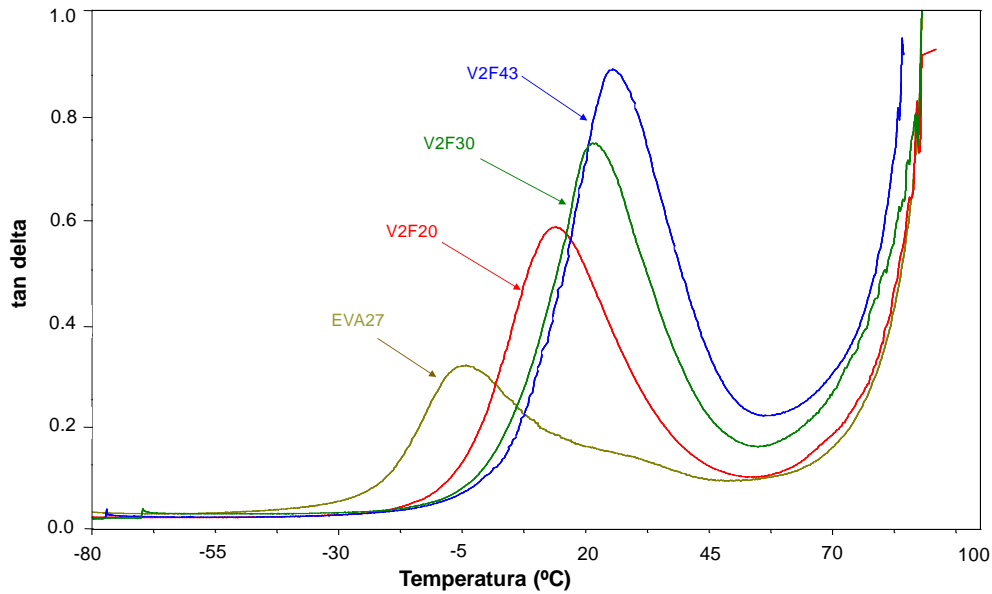


Figura VII.7b. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

Según la Tabla VII.5, el valor de la temperatura T_{α} del copolímero EBA27 es menor que el del copolímero EVA27 y el valor de temperatura T_{β} es menor en el copolímero EVA27, indicando menos separación de fases en el copolímero EVA27. Además, el máximo de tan delta de la relajación estructural α es mayor en el copolímero EVA27 que en el copolímero EBA27, mientras que el de la relajación β es mayor en el copolímero EBA27, lo que indica que el copolímero EVA27 posee mayor componente viscosa, debido a su co-monómero de acetato de vinilo. Al adicionar 20 % de resina ECH, los valores de T_{α} y T_{β} se desplazan a mayores temperaturas en la mezcla B2F20, apareciendo solo una relajación estructural en la mezcla V2F20 lo que indica una mayor compatibilidad parcial, también se produce un aumento en el máximo de tan delta de la relajación estructural α en las dos mezclas, debido al mayor carácter viscoso que aporta la resina [141]. La compatibilidad aumenta al adicionar 30 y 43 % en peso de resina ECH en las mezclas de ambos copolímeros, en mayor medida en las mezclas EVA27+resina ECH, apareciendo una única relajación estructural y más estrecha. La adición de resina ECH a los dos copolímeros desplaza la T_{α} a temperaturas próximas a 25 °C. Además, mientras que el valor del máximo de tan delta es similar en todas las mezclas EBA27+resina ECH, aumenta en las mezclas EVA27+resina ECH, tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH, lo que indica una mayor compatibilidad del EVA27 y la resina ECH, que hace que la componente viscosa vaya incrementándose. Por tanto, la resina ECH polar es más compatible con el copolímero EVA27 que con el copolímero EBA27, debido a la mayor polaridad de los grupos acetato vinilo respecto al acrilato de n-butilo. Además, la mayor intensidad del máximo de tan delta en las mezclas EVA27+resina indica que

presentan menor cristalinidad que las mezclas EBA27+resina ECH, ya que se produce una disminución de la capacidad de amortiguación o de tan delta cuando aumenta la cristalinidad [112].

Tabla VII.5. Valores de tan delta para las mezclas EVA27+resina ECH y EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.

Mezcla	T_{α} (°C)	Máximo $\tan \delta_{\alpha}$	T_{β} (°C)	Máximo $\tan \delta_{\beta}$
EBA27	-18	0.25	50	0.21
B2F20	9	0.37	60	0.20
B2F30	16	0.35	-	-
B2F43	27	0.38	-	-
EVA27	-4	0.31	29	0.14
V2F20	13	0.59	-	-
V2F30	21	0.74	-	-
V2F43	23	0.88	-	-

VII.5. VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH.

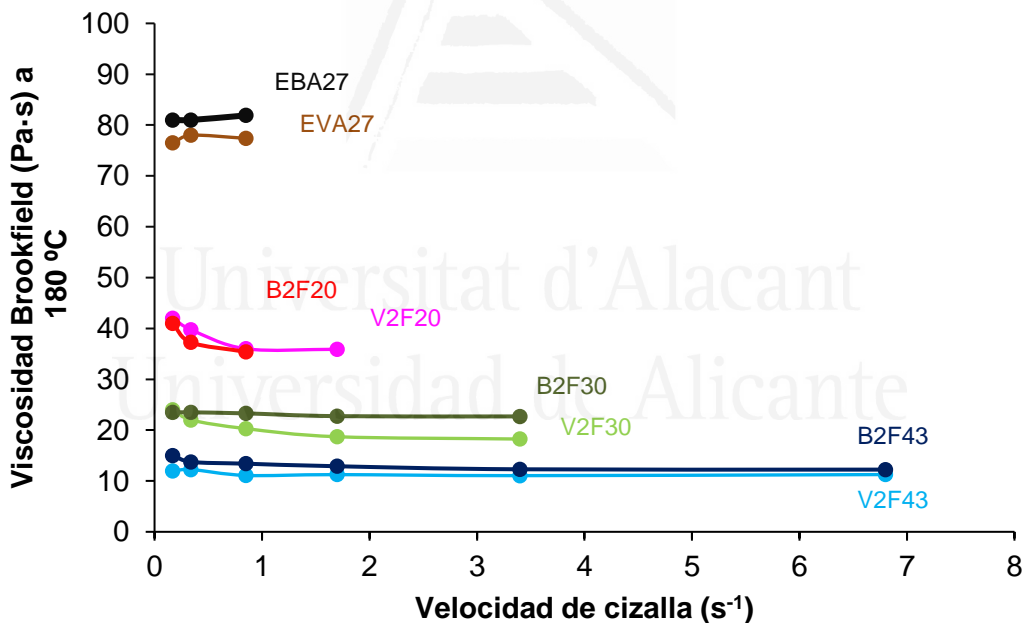


Figura VII.8. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

La viscosidad es un parámetro relevante en adhesivos sensibles a la presión, ya que valores muy altos dificultan su aplicación sobre la superficie del *carrier*, este parámetro depende tanto del peso molecular del polímero empleado, como de la cantidad y tipo de resina adicionada. En la Figura VII.8 se muestra la variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla de los copolímeros EBA27 y EVA27y de las

mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Cabe destacar que por sí solos el EVA27 y EBA27 presentan prácticamente los mismos valores de viscosidad en todo el rango de velocidad de cizalla estudiado de 77 Pa·s y 82 Pa·s respectivamente (algo inferior en el copolímero EVA27) así como en las mezclas con el mismo contenido de resina.

Los valores de viscosidad Brookfield obtenidos a 180 °C y a 0.85 s⁻¹ de los copolímeros disminuyen exponencialmente al adicionar resina ECH, tanto más cuanto mayor es la cantidad adicionada (Figura VII.9), de manera similar para las mezclas con los dos copolímeros.

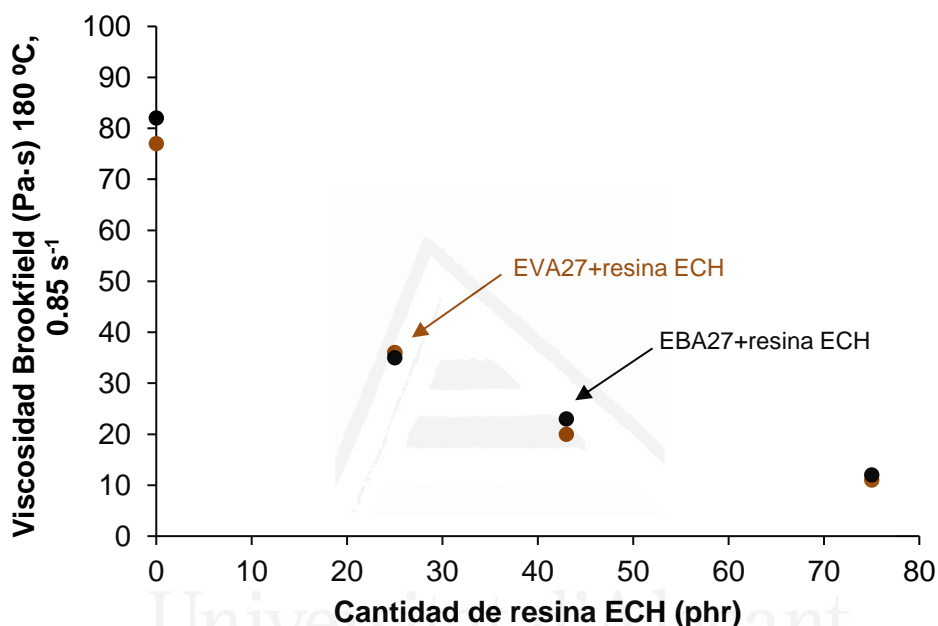


Figura VII.9. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

VII.6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH

Las propiedades viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH se han estudiado mediante reología plato-plato usando barridos de temperatura. Las Figuras VII.10a y VII.10b muestran la variación del módulo elástico (G') en función de la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH respectivamente, presentando similar forma. A bajas temperaturas, las mezclas EVA27+resina ECH producen menores valores de módulo elástico debido a su menor grado de cristalinidad [140] que se ha evidenciado en los termogramas DSC y difractogramas de rayos X. Por otro lado, a alta temperatura, los valores del módulo elástico son algo mayores en las mezclas EBA27+resina ECH, indicando que las

propiedades viscoelásticas de las mezclas están dominadas por las del copolímero base. Además, la adición de resina ECH disminuye los módulos elásticos de los copolímeros en todo el rango de temperaturas, disminuyendo la temperatura de cruce, tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH que se adiciona, y la pendiente es más brusca en las mezclas EBA27+resina ECH.

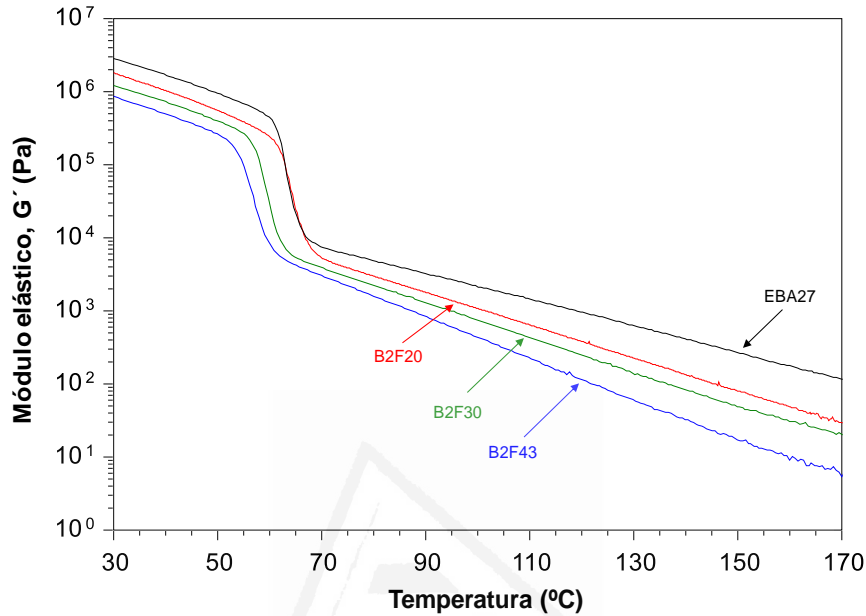


Figura VII.10a. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

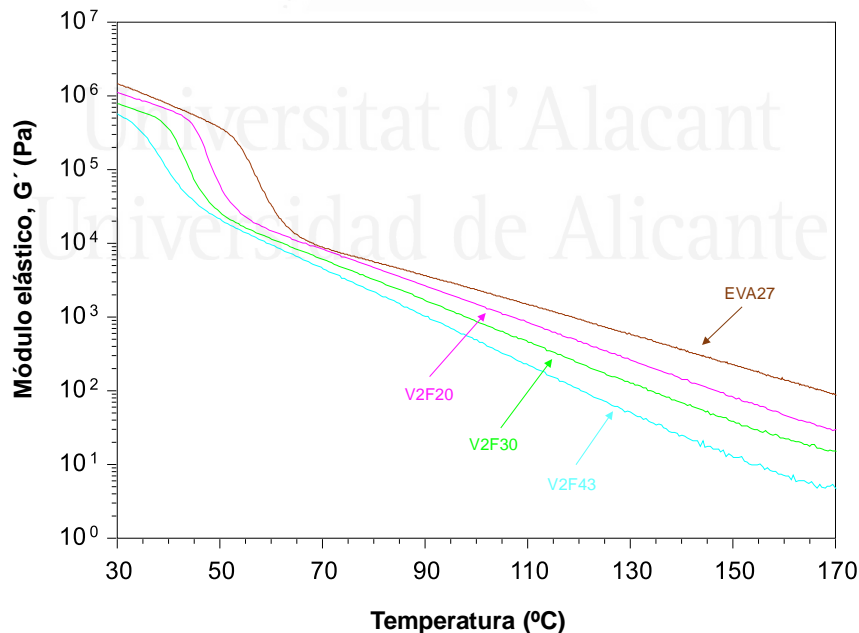


Figura VII.10b. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

Las Figuras VII.11a y VII.11b muestran la variación del módulo elástico y viscoso en función de la temperatura para las mezclas de EBA27 y EVA27 con 43 % de resina ECH

(B2F43 y V2F43 respectivamente), tomadas como ejemplo típico. El resto de gráficas para las demás mezclas se incluyen en las Figuras A.VII.1 a A.VII.2 del apéndice de esta tesis doctoral.

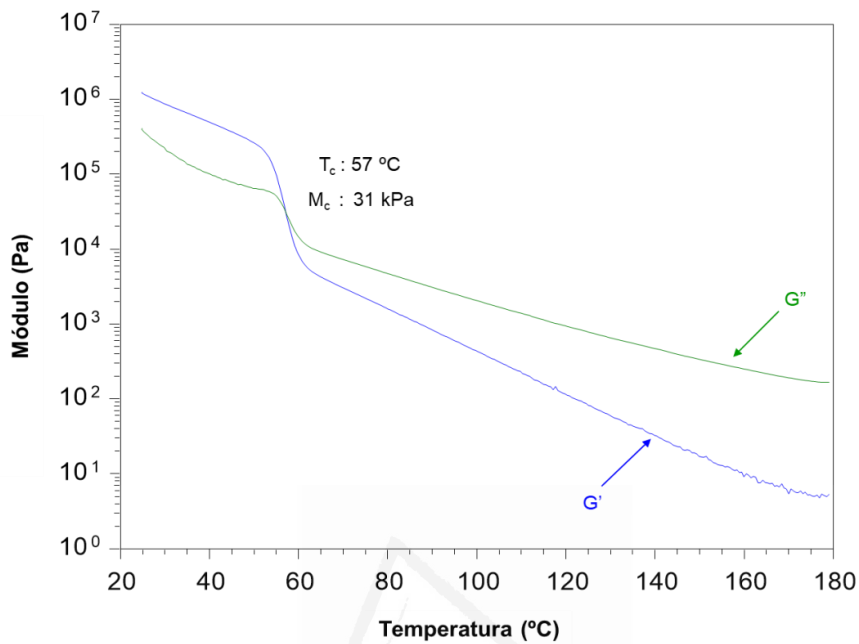


Figura VII.11a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla B2F43. Experimentos de reología plato-plato.

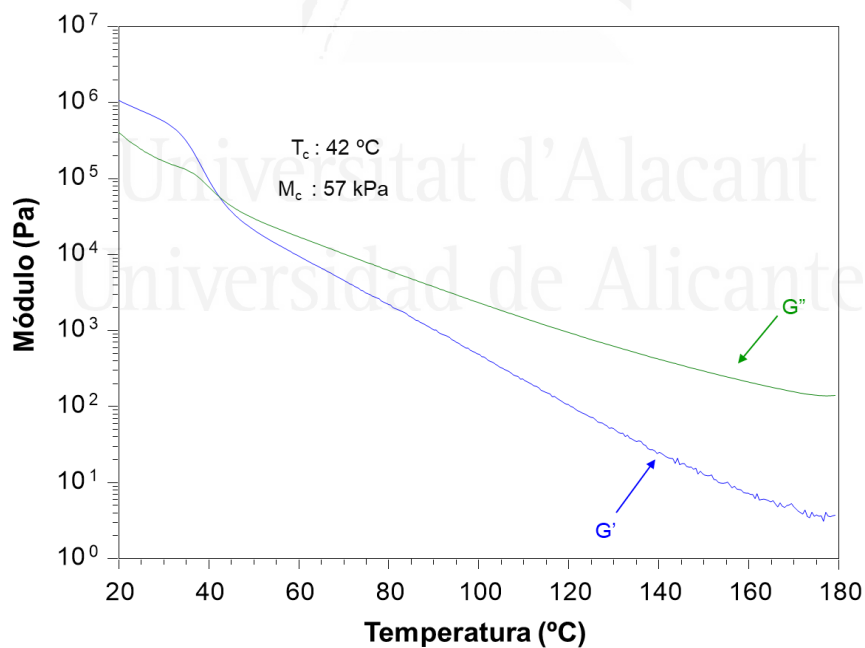


Figura VII.11b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla V2F43. Experimentos de reología plato-plato.

Los módulos elástico y viscoso de las mezclas se cruzan y los valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en dicho cruce se incluyen en la Tabla VII.6. La temperatura en el

cruce T_c es inferior y el valor de M_c es mayor en las mezclas con copolímero EVA27, debido a su mayor carácter amorfo.

Tabla VII.6. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

Mezcla	T_c (°C)	M_c (kPa)
EBA27	64	40
B2F20	64	34
B2F30	60	30
B2F43	57	31
EVA27	59	35
V2F20	50	53
V2F30	46	54
V2F43	42	57

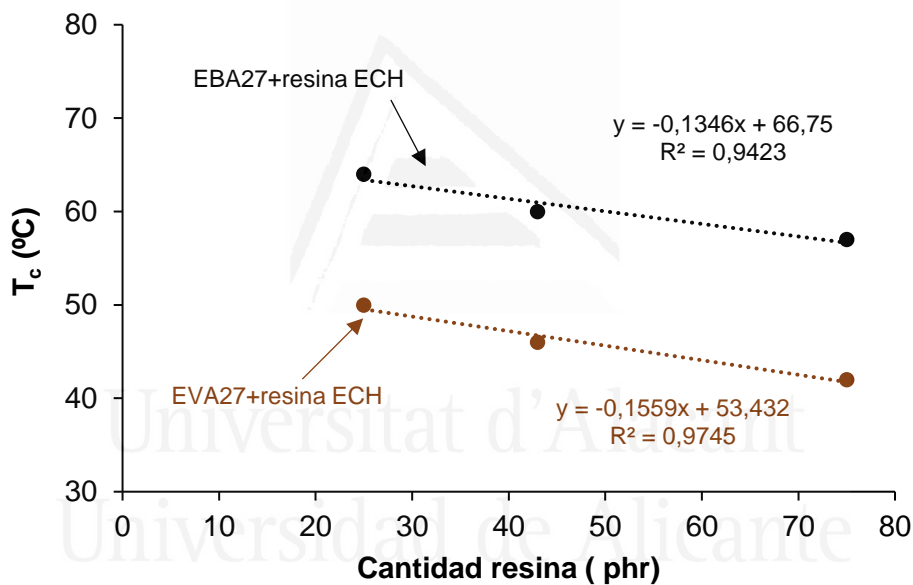


Figura VII.12. Variación de la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso (T_c) frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+ resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

En la Figura VI.12 se muestra que las temperaturas de cruce de las mezclas EBA27+resina ECH son mayores que las de las de las mezclas EVA27+resina ECH, disminuyendo linealmente y de manera muy parecida al aumentar la cantidad de resina ECH (con una pendiente de $-0.1346^\circ\text{C}/\text{phr}$ para las mezclas EBA27+resinaECH y una pendiente de $-0.1559^\circ\text{C}/\text{phr}$ para las mezclas EVA27+resinaECH). Por tanto, la

compatibilidad de la resina ECH con los copolímeros aumenta al aumentar su cantidad. Por otra parte, atendiendo a que las mezclas EVA27+resina ECH presentan menores valores de temperatura de cruce (T_c) así como un cambio más gradual de propiedades viscoelásticas, se concluye estas mezclas poseen mayor tiempo abierto que las correspondientes mezclas EBA27+resina ECH. Además, en el estado fundido, los valores de módulo elástico, son muy similares para las mezclas en base EVA27 como EBA27, mientras que a temperaturas cercana a la ambiental, son las formulaciones en base EVA27, las que presentan menor módulo elástico.

VII.7. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH.

Se han evaluado las propiedades de tack, adhesión en pelado a 180°, adhesión de cizalla y adhesión bajo *creep* de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

Tack

El tack está íntimamente relacionado con las propiedades viscoelásticas de las mezclas EBA+resina ECH. Las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EBA o EVA+resina ECH a 25 °C se incluye en la Figura A.VII.3 del apéndice de esta tesis doctoral, y no se discuten en esta sección por ser similares a las discutidas en los capítulos anteriores. El tack es la propiedad clave que debe de presentar un adhesivo para formar un enlace fehaciente en un corto periodo de tiempo bajo la acción de una ligera presión, las formulaciones HMPSA del mercado están diseñados y se han desarrollado para su uso a temperatura ambiente, donde desarrollan un buen tack así como un buen pelado, pero no presentan una buena actuación a temperaturas sub-ambientales. Por eso se pretende desarrollar diferentes formulaciones que ofrezcan una buena actuación tanto a temperatura ambiente como por debajo de esta. En este capítulo se han desarrollado diferentes formulaciones que cumplen con este objetivo, por ejemplo, con diferentes formulaciones HMPSA en base EBA27 y EVA27 con diferentes cantidades resina ECH adicionada. En las Figuras VII.13a y VII.13b se muestra la variación del tack de los copolímeros y de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH al aumentar la temperatura. El máximo valor de tack de los copolímeros es similar, pero el tack se empieza a desarrollar a menores temperaturas en el copolímero EVA27. Todas las gráficas de las mezclas copolímero+resina ECH muestran similar comportamiento, aumentando el tack hasta un valor máximo, a partir del cual disminuye. Las mezclas con 20 % de resina ECH muestran bajos valores de tack en la mezcla con EBA27 y mucho

más alto en la mezcla con el copolímero EVA27, y el tack se produce en un rango de temperaturas más amplio (Tabla VII.7).

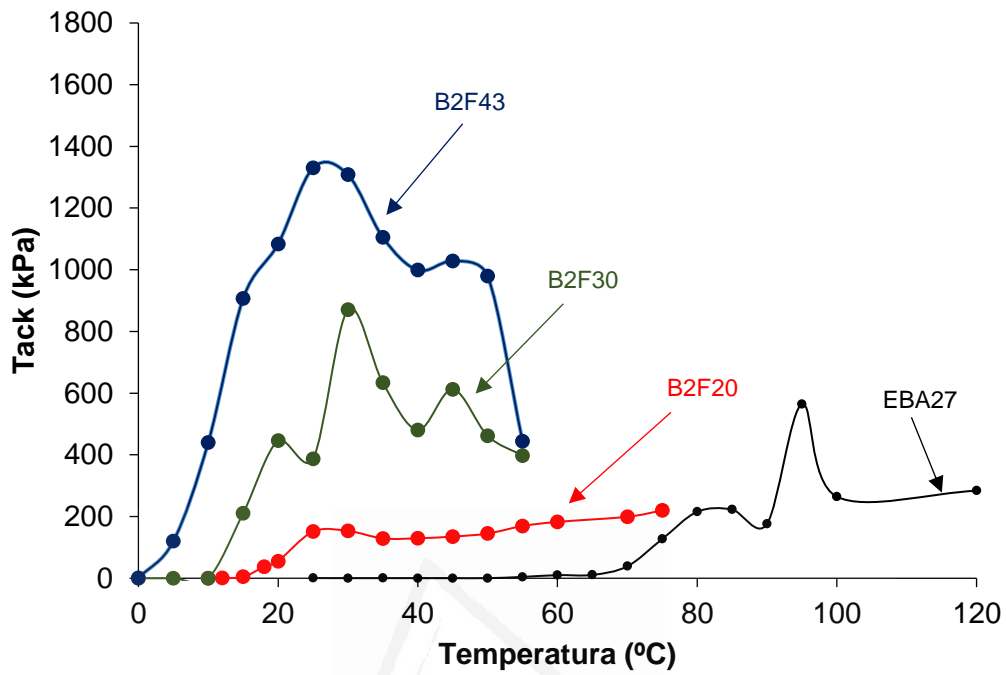


Figura VII.13a. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA27+ECH.

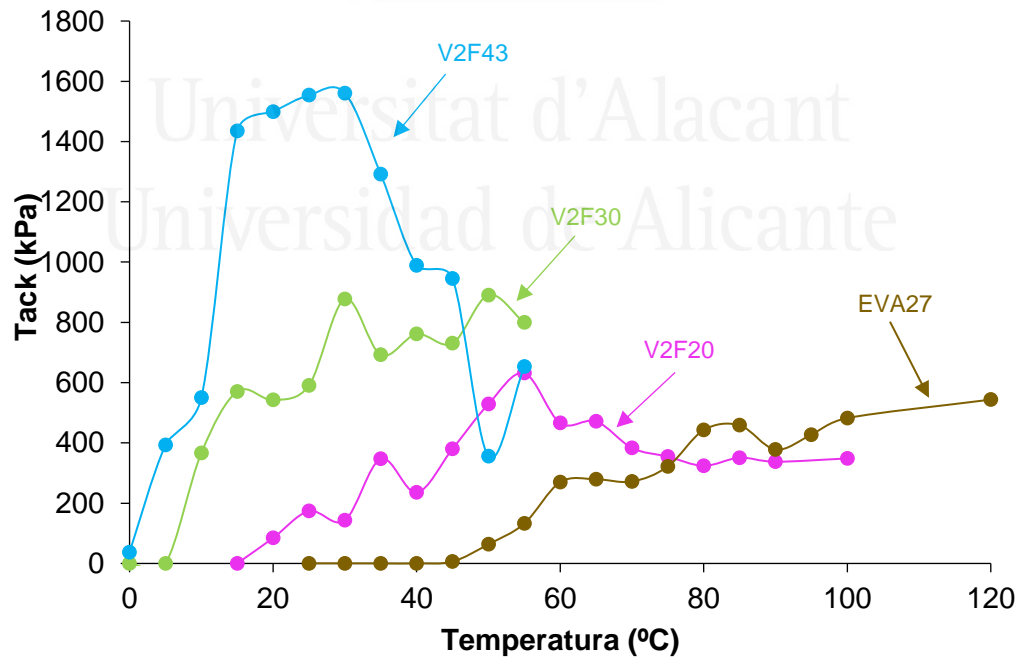


Figura VII.13b. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EVA27+ECH.

Tabla VII.7. Valores de tack, máxima temperatura de tack y rango de temperatura con tack para las mezclas EBA27+ECH y EVA27+ECH.

Mezcla	Tack (kPa)	T _{máx. tack} (°C)	Rango T con tack (°C)
EBA27	563	95	75-120
B2F20	219	75	20-80
B2F30	870	30	15-55
B2F43	1330	25	5-55
EVA27	542	120	50-120
V2F20	652	55	20-100
V2F30	877	30	10-55
V2F43	1560	25	5-55

Al aumentar la cantidad de resina ECH al 30 y 43 % en peso, el tack se sigue desplazando a menores temperaturas, aumenta el valor del máximo de tack similarmente en las mezclas, indicando la existencia de interacción del grupo éster de la resina con el co-monómero del copolímero. Además, en estas mezclas el máximo tack aparece a 25-30 °C, siendo similar en ambas mezclas, e incluso se consigue un buen tack a 5 °C.

Ensayos de pelado a 180°

Las propiedades adhesivas se evaluaron mediante ensayos de pelado a 180° en uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PET y aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PP. Las fuerzas de pelado a 180° y los fallos de las uniones se incluyen en la Tabla VII.8.

Tabla VII.8. Valores de adhesión de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PET y de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PP realizadas con las mezclas EVA27+ECH y EBA27+ECH.

HMPSA	Fuerza de pelado 180° PET (N/m)	Tipo de fallo	Fuerza de pelado 180° PP (N/m)	Tipo de fallo
EBA27	70±1	100%A	300±10	100%A
B2F20	1700±100	100%A	1600±100	80%SS+20%A
B2F43	1600±100	100%A	1900±100	100%A
B2F43	1400±200	100%A	2400±100	100%CS
EVA27	11±0	100%A	50±10	100%A
V2F20	700±100	100%A	1500±100	50%SS+50%A
V2F30	800±100	100%A	1600±100	60%SS+40%A
V2F43	900±100	100%A	1700±300	90%SS+10%CS

A: Adhesión a sustrato flexible; CS: Cohesión del sustrato flexible ; SS : Stick-slip

Las fuerzas de pelado a 180° de las uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PET son mayores en las mezclas con EBA27 (1400-1700 N/m) y disminuyen

linealmente al incrementar la cantidad de resina ECH (Figura VII.14); sin embargo, al aumentar la cantidad de resina ECH, aumentan linealmente las fuerzas de pelado de las uniones realizadas con EVA27 (700-900 N/m). Todas las uniones muestran fallo de adhesión al sustrato flexible. Estas variaciones también fueron observadas por Lim y colaboradores [122], donde se justificaba este efecto, debido a que la resina provee de la fluidez necesaria al adhesivo final. Por otra parte, Shih y Hamed encontraron que las fuerzas de pelado de mezclas EVA/resina aumentaban conforme la compatibilidad era mayor [51], concordando con los resultados obtenidos en este capítulo. Además, Nakamura y colaboradores [127] establecieron que las fuerzas de pelado aumentaban al aumentar la cantidad de resina en las mezclas, debido a un incremento en la adhesión interfacial entre polímero y resina.

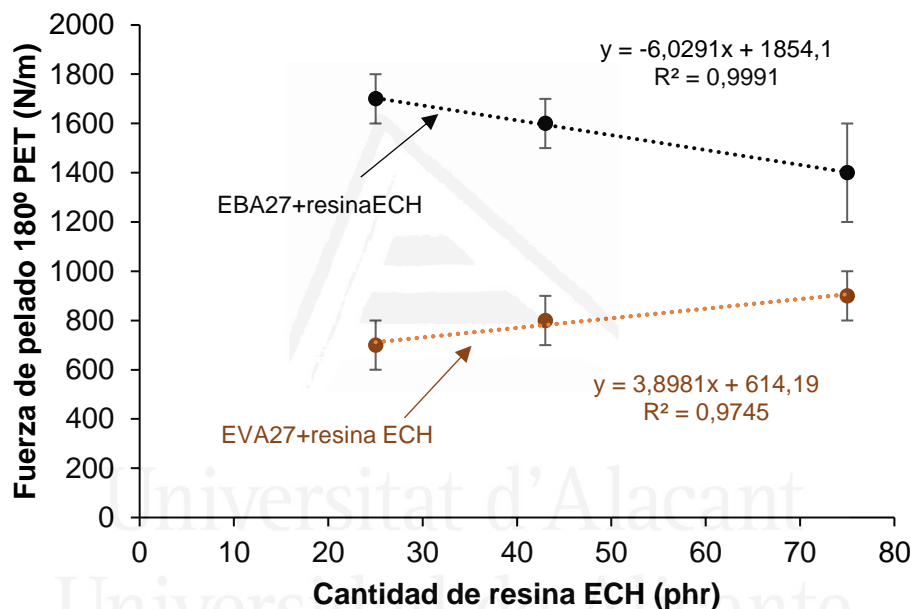


Figura VII.14. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PET frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

Por otro lado, las fuerzas de pelado de las uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PP (Tabla VII.8) son también mayores en las uniones realizadas con las mezclas EBA27+resina ECH (1600-2400 N/m), y aumentan al hacerlo la cantidad de resina ECH para las uniones realizadas con las mezclas de ambos copolímeros.

Adhesión a cizalla simple

También se han caracterizado las propiedades adhesivas de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH mediante ensayos de cizalla simple de uniones aluminio

5754/copolímero+resina ECH/aluminio 5754. La Tabla VII.9 muestra que las fuerzas de cizalla son mayores en las uniones realizadas con las mezclas EBA27+resina ECH, pero en todos los casos da lugar a que la adición de resina mejora la cohesión del adhesivo respecto a la que presenta el copolímero por sí solo.

Tabla VII.9. Valores de fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/aluminio 5754 obtenidos para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

Mezcla	Fuerza de cizalla (MPa)	Tipo de fallo
EBA27	1.0±0.1	100%A
B2F20	2.1±0.1	100%A
B2F43	2.0±0.1	100%A
B2F43	2.2±0.4	100%A
EVA27	0.6±0.4	100%A
V2F20	1.2±0.3	100%A
V2F30	1.6±0.1	100%A
V2F43	2.3±0.2	100%A

En todas las uniones se produce un fallo de adhesión. Mientras que la fuerza de cizalla de las uniones realizadas con mezclas EVA27+resina ECH aumentan más bruscamente al aumentar la cantidad de resina ECH, aunque finalmente, con un 43% de resina los valores son similares a las uniones realizadas con las mezclas EBA27+resina ECH, (Figura VII.15).

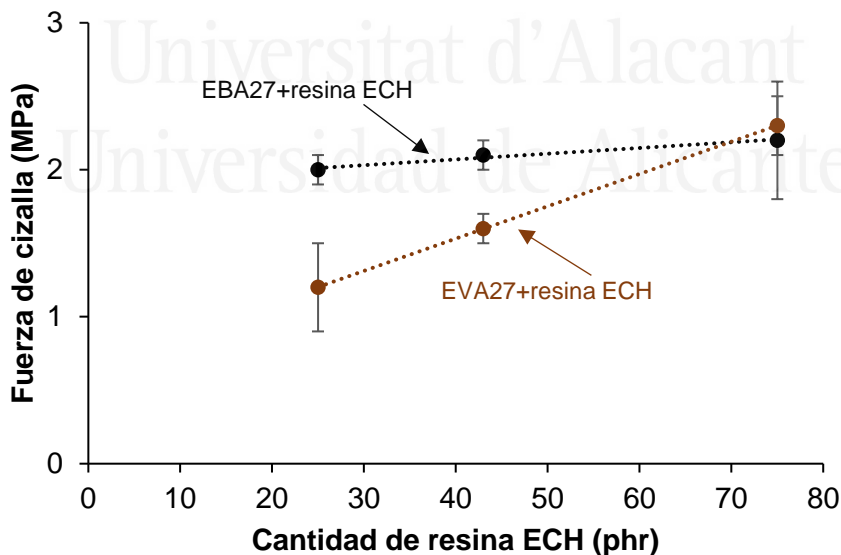


Figura VII.15. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/aluminio 5754 frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+ECH y EVA27+ECH.

Esta tendencia se debe al menor valor de módulo elástico a 25 °C tanto del copolímero EVA27 como de las mezclas EVA27+resina ECH, las cuales dan lugar a menores valores de cizalla. La relación existente entre las propiedades viscoelásticas, principalmente el módulo elástico (E') a 25 °C, y las propiedades adhesivas de las mezclas EVA27+resina ECH se muestra en la Figura VII.16, en la que se observa que al incrementar la cantidad de resina ECH, el módulo elástico a 25 °C también se incrementa, y también aumentan las fuerzas de cizalla. El aumento del módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EVA27+resina ECH también cabría esperar que diese lugar a un descenso de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EVA27+resina ECH/film de PET, pero este no es el caso, debido probablemente a ese aumento de compatibilidad como predijo Shih [51].

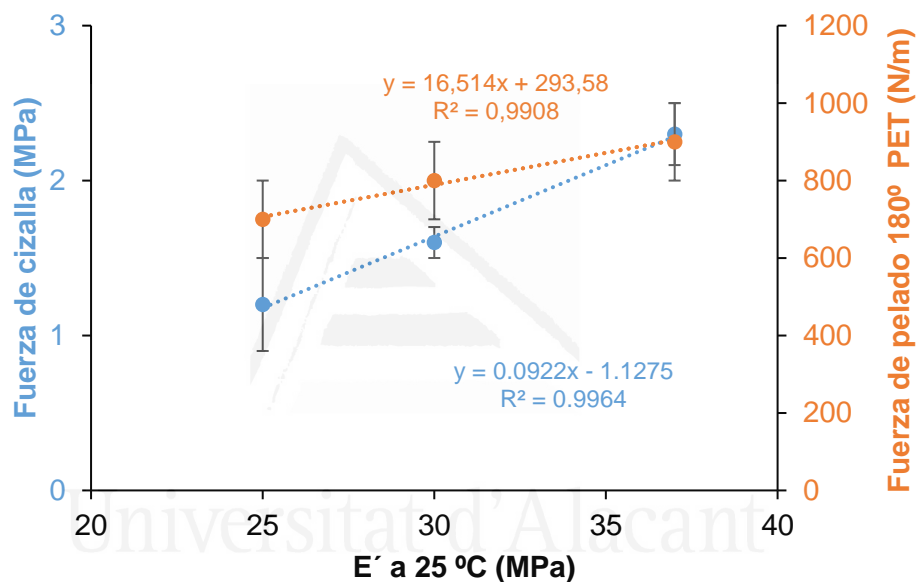


Figura VII.16. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EVA27+resina ECH/aluminio 5754 y de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EVA27+resina ECH/film de PET frente al módulo elástico (E') a 25 °C para las mezclas EVA27+resina ECH.

Ensayos de creep bajo esfuerzos de cizalla

En la Figura VII.17 se muestran los ensayos de *creep* bajo esfuerzos de cizalla de las uniones realizadas con los adhesivos HMPSA de mezclas EVA27+resina ECH y EVA27+resina ECH soportados sobre film de PET. En todos los casos estudiados independientemente del copolímero base empleado, las uniones no han mostrado ninguna pérdida de adhesión durante los 3 días que han sido evaluadas. Esto indica que son adhesivos sensibles a la presión que presentan una alta cohesión, este hecho puede ser corroborado mediante los estudios reológicos de las ventanas de Chang los cuales

se describen en el siguiente apartado, ya que adhesivos con altos valores de módulos, tanto a altas como bajas frecuencias dota al adhesivo de una gran cohesión interna. Además, en los valores de fuerza de cizalla aluminio5754/ HMPSA/Aluminio5754 también se obtenían altos valores de cizalla, estos resultados son un indicativo de la resistencia del adhesivo.

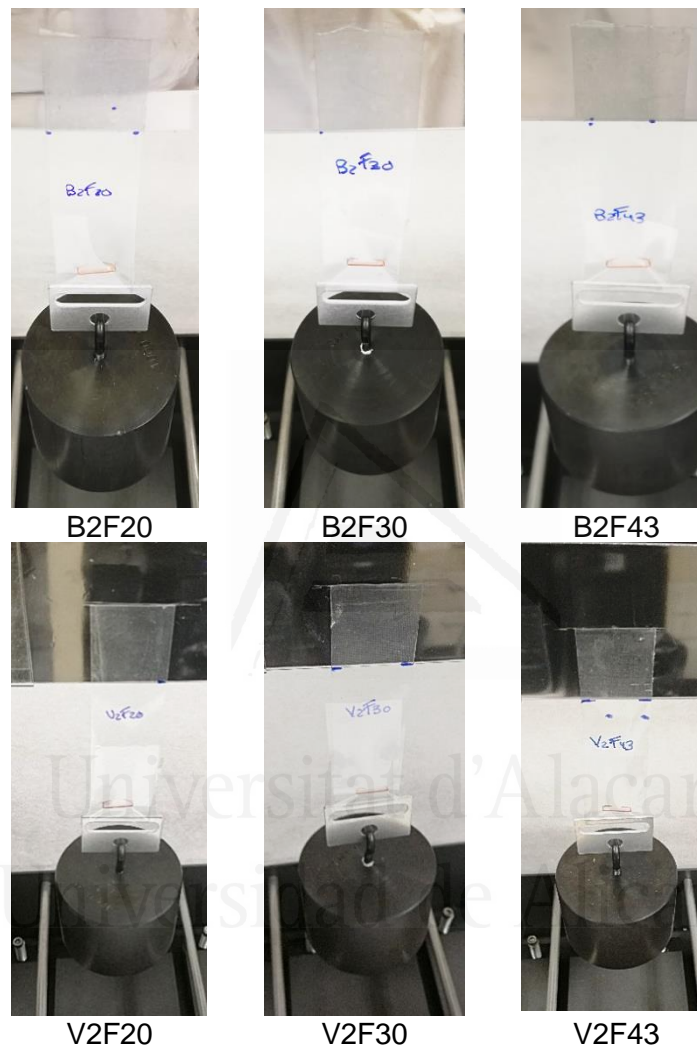


Figura VII.17. Ensayos de *creep* bajo esfuerzos de cizalla de los adhesivos HMPSA de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.

VII.8. TIPOS DE ADHESIVOS HMPSA DE LAS MEZCLAS EBA27+RESINA ECH Y EVA27+RESINA ECH.

Una de las maneras comúnmente aceptadas para la clasificación de los adhesivos HMPSA es el empleo de las ventanas viscoelásticas de Chang [39]. Las ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH se obtienen a

partir de sus curvas maestras obtenidas a 25 °C mediante barridos de frecuencia, tomando los valores de módulos elástico y viscoso a las frecuencias de “*debonding*” a 100 Hz y a las de “*bonding*” a 0.01 Hz.

Las curvas maestras de los copolímeros y de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH se muestran en las Figuras VII.18a y VII.18b, las cuales muestran que la adición de resina ECH cambia el comportamiento reológico en la zona vítrea (altas frecuencias) y en la zona cauchosa (bajas frecuencias), tanto más cuanto mayor es la cantidad de resina ECH que se adiciona.

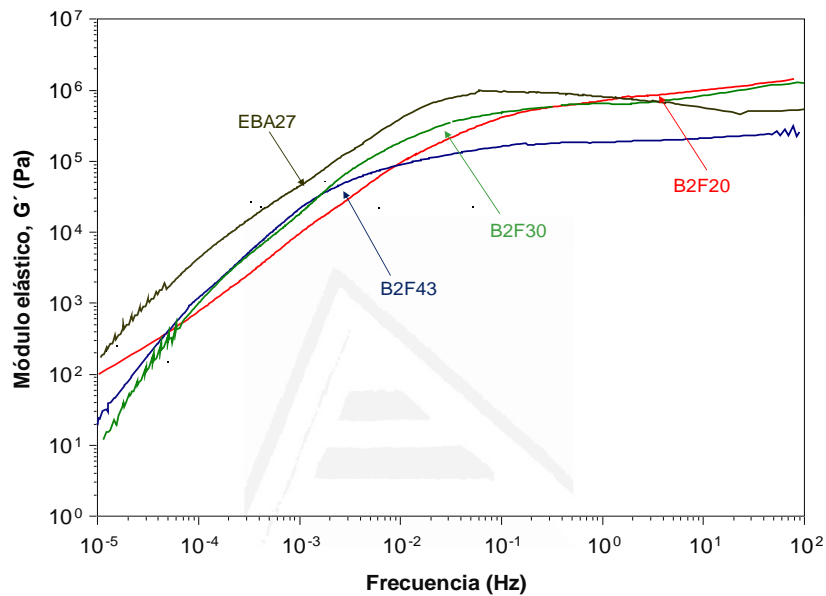


Figura VII.18a. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

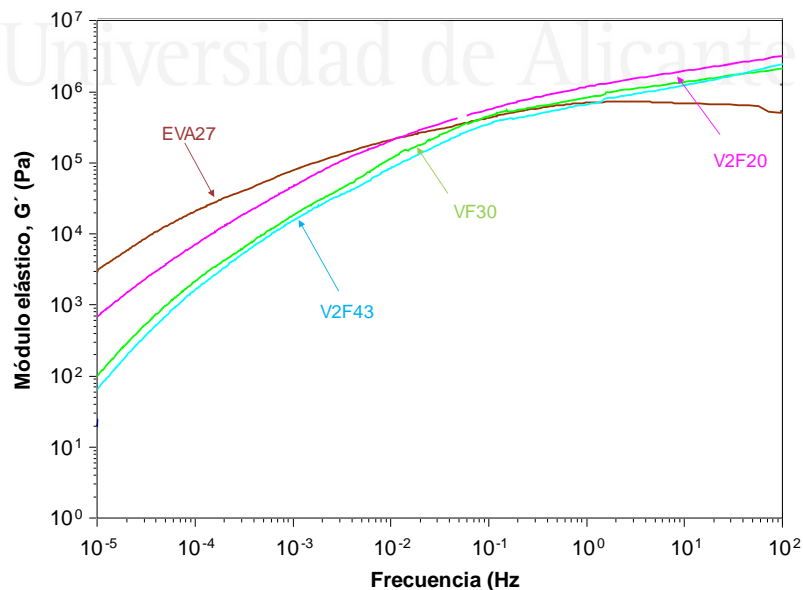


Figura VII.18b. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

En la Figura VII.19a se muestran las ventanas viscoelásticas de las mezclas con 20 % en peso de resina ECH, las cuales se sitúan en el cuadrante superior derecho propio de adhesivos HMPSAs de alta cohesión con altos valores de G' y G'' , pero no cumplen el criterio de Dahlquist, ya que el módulo elástico es superior a $3 \cdot 10^5$ Pa.

En las Figuras VII.9b y VII.19c se muestran las ventanas viscoelásticas de las mezclas con 30 y 43 % en peso de resina ECH, las cuales se sitúan entre la parte baja del cuadrante superior derecho y la parte central propias de adhesivos HMPSAs de uso general con alta cohesión con altos valores de G' y G'' medios. Solamente la mezcla B2F43 cumple el criterio de Dahlquist.

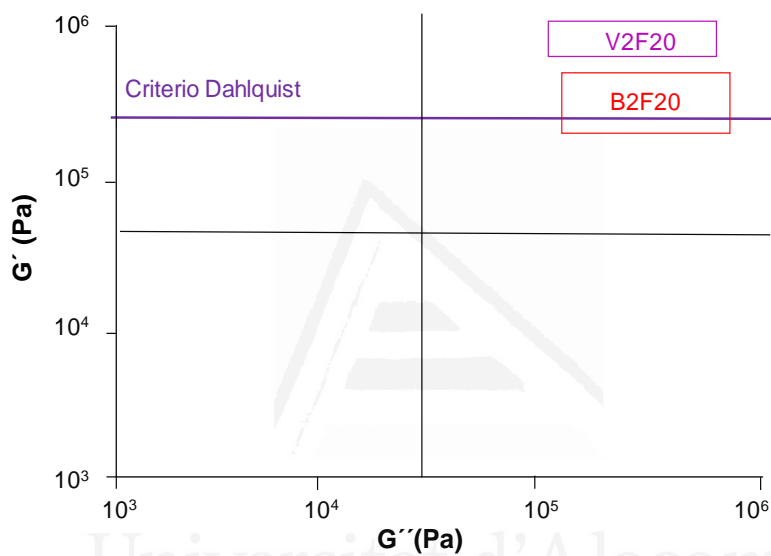


Figura VII.19a. Ventana viscoelástica para B2F20 y V2F20.

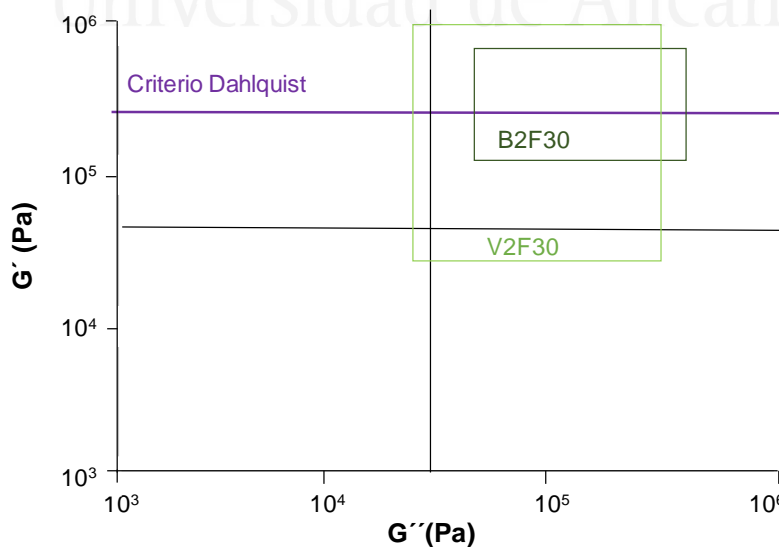


Figura VII.19b. Ventana viscoelástica para B2F30 y V2F30.

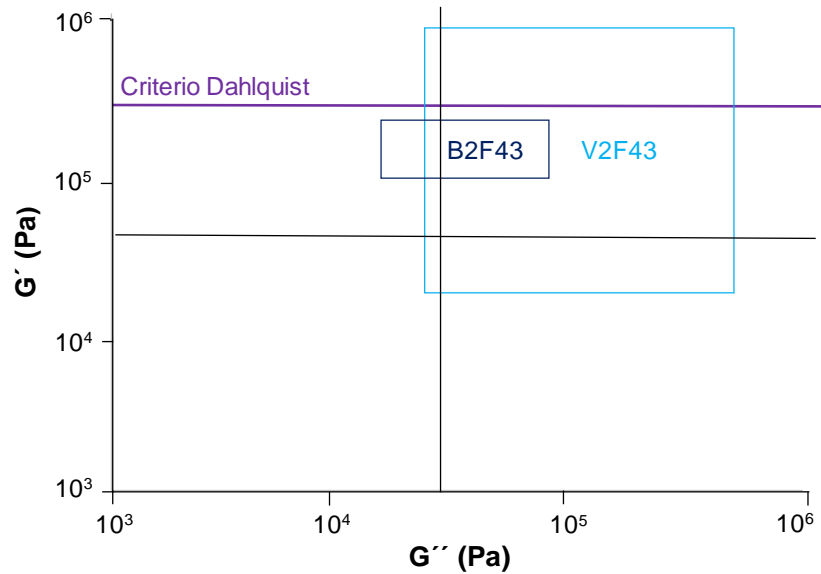


Figura VII.19c. Ventana viscoelástica para B2F43 y V2F43.

VII.9. CONCLUSIONES.

El análisis de los resultados experimentales de este capítulo y la discusión de los mismos, permiten obtener las siguientes conclusiones :

1. Las mezclas de EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH proporcionan los mismos valores de viscosidad Brookfield para una misma cantidad de resina ECH, siendo por tanto independiente de la naturaleza del co-monómero. Al aumentar la cantidad de resina ECH disminuye la viscosidad Brookfield.
2. Los valores de temperatura de reblandecimiento de las mezclas de EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH son prácticamente los mismos para una misma cantidad de resina, siendo por tanto independiente del copolímero. Al aumentar la cantidad de resina ECH disminuye la temperatura de reblandecimiento.
3. El grado de cristalinidad de las mezclas EVA27+resina ECH es menor que el de las mezclas EBA27+resina ECH, debido a que presentan menores valores tanto de entalpía de fusión (ΔH_f) como de entalpía de cristalización (ΔH_c), obteniéndose una mayor intensidad del pico de difracción a $2\theta = 21.4^\circ$ el cual se asocia a la fase cristalina de la resina y dominios del etileno.

4. Las mezclas EVA27+resina ECH son más compatibles y poseen mayor carácter viscoso que las mezclas EBA27+resina ECH, obteniéndose ángulos de difracción de la fase amorfa y cristalina más próximos entre sí, indicando menor separación de fases, así como picos más estrechos y de mayor $\tan \delta$, en los estudios mediante DMA
5. Las mezclas EVA27+resina ECH producen menores valores de temperatura (T_c) y mayor módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso, así como presentaban mayor tiempo abierto, debido a un cambio más gradual desde el estado predominantemente viscoso al predominantemente elástico.
6. En cuanto a las propiedades adhesivas, las mezcla EVA27+resina ECH presentan mayor tack, pero menores valores de fuerzas de pelado a 180° y de cizalla que las mezclas EBA27+resina ECH. En general, las mezclas que contienen 30-43 % de resina ECH presentan buen tack a temperaturas inferiores a 25 °C, llegando a presentar tack a temperaturas de 5 °C.
7. Las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH tienen potencial como adhesivos HMPSAs de alto esfuerzo, pero en general, no cumplen el criterio de Dahlquist.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VIII

HMPSAs DE MEZCLAS DE
COPOLIMERO EVA Y
POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) CON
PROPIEDADES DE ADHESIÓN
INTELIGENTES

VIII.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se preparan mezclas de un copolímero EVA con un polihidroxicanoato (PHA), más concretamente con PHB (polihidroxibutirato), el cual es el polímero más simple de la familia de los PHAs, y cuya fórmula es (Figura VIII.1a) :

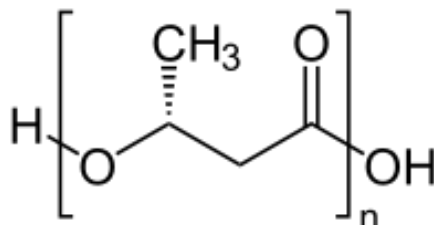


Figura VIII.1a. Estructura química del PHB [84].

El polímero PHB fue identificado en 1926 en las bacterias *Bacillus mageterium*. El PHB es un poliéster alifático, biodegradable, biocompatible, insoluble en agua y poco permeable a gases como O₂, H₂O y CO₂. Se utiliza en envases de cosméticos y alimentos, productos de higiene, agricultura y en el área biomédica para la liberación controlada de fármacos, en suturas y en implantes médicos [142].

El objetivo de este capítulo es mostrar el potencial de estas mezclas como adhesivos HMPSAs y plantear la posibilidad de obtener adhesivos parcialmente biodegradables, un campo de interés actual tanto a nivel científico como tecnológico. Por tanto, se propone utilizar PHB como alternativa a las resinas tackificantes naturales y derivadas del petróleo, para obtener adhesivos con potencial biodegradabilidad.

Se ha utilizado un copolímero EVA con 40% de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min (EVA40), cuyas características se han estudiado en el Capítulo III de esta tesis doctoral. Se ha elegido este copolímero debido a que presenta relativamente alto tack y su máximo tack aparece a relativamente bajas temperaturas. Respecto al biopolímero PHB, ha sido suministrado en forma de pellets por Metabolix Mirel (Woburn, MA, USA), y no posee propiedades adhesivas.

La nomenclatura de las mezclas EVA40+PHB se muestra en la Figura VIII.1b.

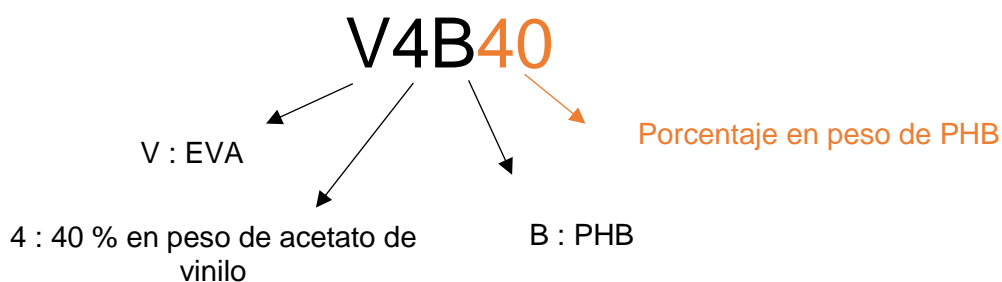


Figura VIII.1b. Nomenclatura de las mezclas EVA40+PHB.

En la Tabla VIII.1 se incluye la nomenclatura y composición de las mezclas EVA40+PHB. La cantidad de PHB adicionada se ha variado entre 20 y 80 % en peso, de manera que unas mezclas presentaban EVA40 como componente mayoritario y otras con PHB como componente mayoritario.

Tabla VIII.1. Nomenclatura y composición de las mezclas EVA40+PHB.

Mezcla	Composición
EVA40	Copolímero de etileno y 40% en peso de vinil acetato. IF :55 g/10min
PHB	Polihidroxibutirato
V4B20	Copolímero EVA40 con 20% en peso de PHB
V4B30	Copolímero EVA40 con 30% en peso de PHB
V4B40	Copolímero EVA40 con 40% en peso de PHB
V4B50	Copolímero EVA40 con 50% en peso de PHB
V4B60	Copolímero EVA40 con 60% en peso de PHB
V4B70	Copolímero EVA40 con 70% en peso de PHB
V4B80	Copolímero EVA40 con 80% en peso de PHB

VIII.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS EVA+PHB.

Algunos polímeros, debido a la falta de regularidad de sus cadenas y a la polidispersidad de las mismas, son amorfos, mientras que otros polímeros con cadenas más regulares, pueden formar cristalitas, siendo polímeros semicristalinos (siempre presentan un porcentaje de zonas amorfas y otro de zonas cristalinas). Una de las técnicas para determinar el grado de cristalinidad de los copolímeros es la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En las zonas cristalinas del polímero se producen los procesos de fusión y cristalización, es decir, destrucción y formación de cristales, mientras que en las zonas amorfas ocurre el proceso de transición vítrea, es decir, el comienzo de los movimientos de segmentos de las cadenas de polímero, que se encuentran impedidos a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea (T_g) y que empiezan a producirse cuando se alcanza dicha temperatura. Por tanto, mediante DSC también se puede analizar la compatibilidad de mezclas de polímeros.

En la Figura VIII.2 se muestran los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB. El termograma DSC de PHB presenta un pico exotérmico a 99 °C con una entalpía de cristalización de 39 J/g, mientras que la cristalización de los dominios de etileno de EVA40 se observa a 28 °C, con una entalpía de cristalización de 8 J/g. Por tanto, el PHB es más cristalino EVA40.

En los termogramas DSC de las mezclas EVA40+PHB de la Figura VIII.2 se observan dos procesos de cristalización, uno a bajas temperaturas (26-29 °C) asociado a los dominios de etileno de EVA40 y otro proceso exotérmico de cristalización a altas

temperaturas (110-112 °C) asociado a PHB, lo que indica una importante incompatibilidad entre ambos polímeros. Mientras la temperatura de cristalización (T_c) asociada a los dominios de EVA40 en las mezclas aparece a la misma temperatura o a valores inferiores que la que presenta el copolímero EVA40, la T_c asociada a los dominios de PHB en las mezclas aumentado respecto a la del polímero PHB. Las mezclas V4B20 y V4B40 (con 20 y 40 % de PHB respectivamente) presentan un menor aumento en la temperatura de cristalización (100-104 °C) (Tabla VIII.2). Por otra parte, la presencia de los dos picos de cristalización en las mezclas indica alto grado de incompatibilidad entre EVA40 y PHB, de acuerdo con el estudio de S.H. El-Taweel [99] en el que se concluye que existe compatibilidad entre EVA y PHB cuando el copolímero EVA posee un contenido de acetato de vinilo superior al 90% en peso.

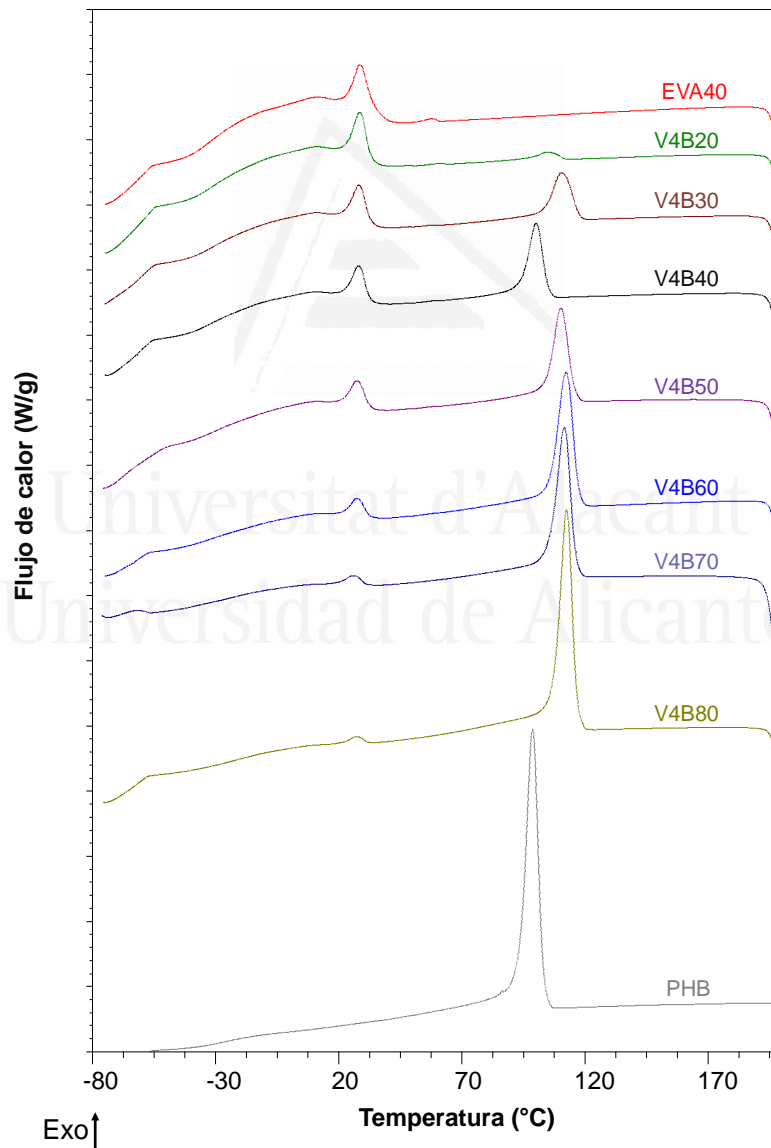


Figura VIII.2. Termogramas DSC de las mezclas EVA40+PHB. Ciclo de enfriamiento.

La Tabla VIII.2 muestra que los cambios producidos en las temperaturas de cristalización de las mezclas EVA40+PHB no dependen de la cantidad de EVA o PHB, mientras que la entalpía de cristalización de la fase de EVA40 en las mezclas ($\Delta H_{c\text{ EVA}}$) disminuye proporcional y linealmente (pendiente : $-0.056\text{ J/\% peso-g}$) al aumentar la cantidad de PHB (Figura VIII.3). Además, la entalpía de cristalización de la fase de PHB en las mezclas ($\Delta H_{c\text{ PHB}}$) aumenta linealmente (pendiente : 0.42 J/\% peso-g) al aumentar la cantidad de PHB (Figura VIII.3).

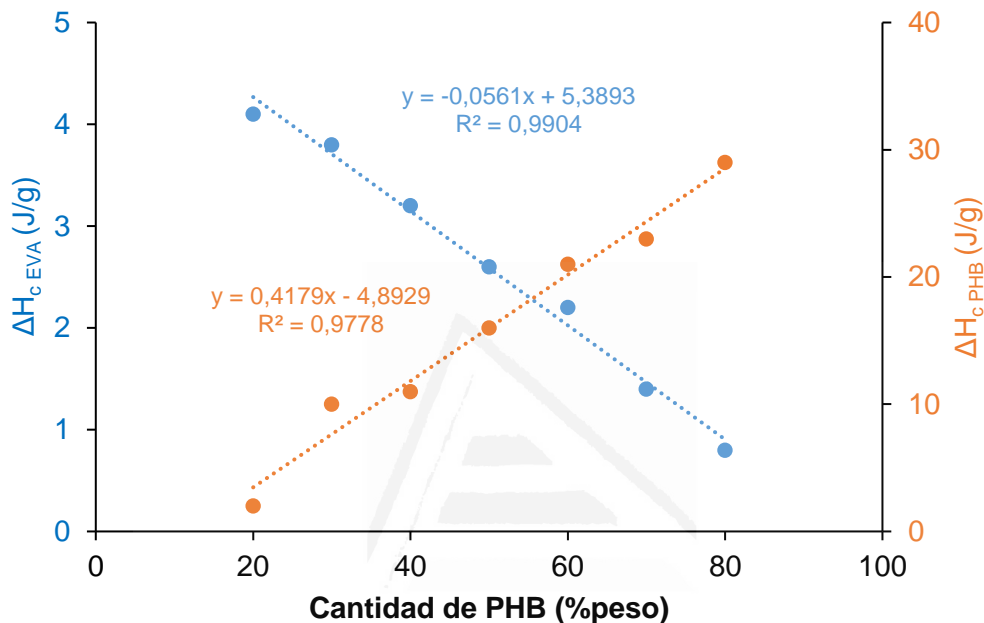


Figura VIII.3. Variación de las entalpías de cristalización de los dominios de EVA40 y de PHB en las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB.

En la Figura VIII.4 se muestran los termogramas DSC del segundo ciclo de calentamiento para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB. El copolímero EVA40 presenta una temperatura de transición vítrea a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, junto con un amplio pico endotérmico de fusión con dos picos, uno a $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ asociado al reblandecimiento del acetato de vinilo [102] y otro a $54\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está mejor definido, asociado a la fusión de los dominios de etileno. La transición vítrea del polímero PHB aparece a $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su termograma DSC muestra dos procesos endotérmicos asociados a la fusión de los dominios cristalinos, uno a $131\text{ }^{\circ}\text{C}$ asociado a la fusión de los cristales imperfectos, y otro a $147\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la fusión de cristales perfectos producidos por recristalización [143].

Los termogramas DSC de la Figura VIII.4 de las mezclas EVA40+PHB muestran una única transición vítrea entre -31 y $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, exceptuando la mezcla V4B80 cuya transición vítrea aparece a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aunque se esperaba la aparición de otra transición vítrea a mayor temperatura, no se observa debido a su solapamiento con el proceso de reblandecimiento de los dominios de acetato de vinilo de EVA40. En cuanto a la

temperatura de fusión de las mezclas EVA40+PHB se observa un pico ancho a 6-14 °C asociado al reblandecimiento de los dominios de acetato de vinilo de EVA40 (Tabla VIII.2). Independientemente del contenido de PHB, a 49-55°C aparece la fusión de los dominios de polietileno del copolímero EVA en las mezclas, y a 131-157 °C aparece la fusión de las formas cristalinas imperfectas de PHB, así como un segundo pico de fusión a 147-166 °C debido a los cristales perfectos de PHB. Al igual que en los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento, las transiciones endotérmicas asociadas a la fase rica en EVA40 en las mezclas aparecen a menores temperaturas a medida que el contenido de PHB se incrementa, las transiciones endotérmicas asociadas a los dominios de PHB aparecen a mayor temperatura en las mezclas que el PHB solo.

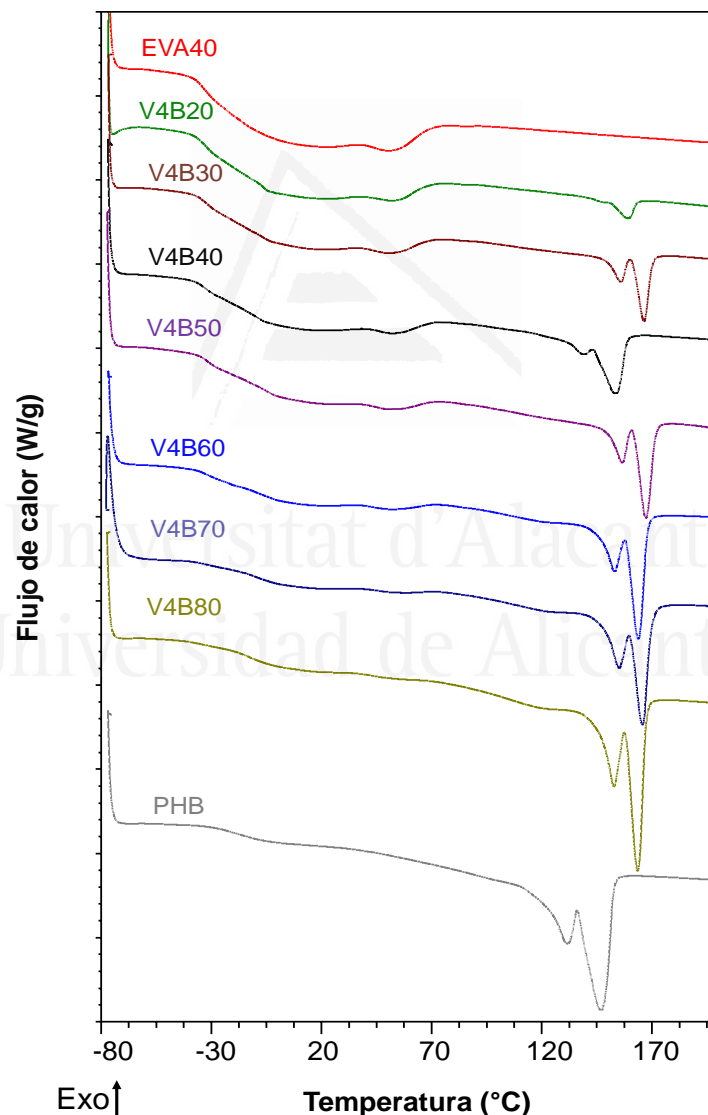


Figura VIII.4. Termogramas DSC de EVA40, PHB y mezclas EVA40+PHB. Segundo ciclo de calentamiento.

Tabla VIII.2. Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_f), entalpía de fusión (ΔH_f) para EVA40, PHB y mezclas EVA+PHB.

Mezcla	T_g (°C)	$\Delta H_{f\text{ EVA}}$ (J/g)	$T_{m\text{ EVA}}$ (°C)	$T_{f\text{ PHB}}$ (°C)	$\Delta H_{f\text{ PHB}}$ (J/g)
EVA40	-33	4	22 / 54	-	-
V4B20	-33	3	14 / 55	147 / 159	2
V4B30	-31	2	14 / 49	156 / 166	11
V4B40	-33	2	12 / 54	138 / 154	8
V4B50	-32	1	15 / 53	156 / 167	13
V4B60	-32	1	12 / 52	154 / 166	12
V4B70	-33	<1	12 / 53	155 / 166	13
V4B80	-22	<1	6 / 53	153 / 164	20
PHB	-21	-	-	131 / 147	25

En la Tabla VIII.2 se muestra que la mezcla V4B30 que contiene 30% en peso de PHB, tiene un comportamiento térmico muy similar al de las mezclas que contienen una cantidad de PHB igual o superior al 50%. Más concretamente, en cuanto a los dominios de PHB las temperaturas de fusión ($T_{f\text{ PHB}}$) aparecen a 156 y 166 °C, con una entalpía ($\Delta H_{f\text{ PHB}}$) de 11 J/g, mientras que la formulación V4F60 presenta prácticamente los mismos valores de temperatura de fusión ($T_{f\text{ PHB}}$) (154 y 166 °C) y entalpía de fusión ($\Delta H_{f\text{ PHB}}$) de 12 J/g. En cambio, las mezclas V4B20 y V4B40 presentan una fusión de las regiones cristalinas a menores temperaturas, V4B20 presenta las $T_{f\text{ PHB}}$ a 147 y 159 °C, y $\Delta H_{f\text{ PHB}}$ de 2 J/g; V45B40 presenta las $T_{f\text{ PHB}}$ a 138 y 159 °C, y $\Delta H_{f\text{ PHB}}$ de 8 J/g. Los diferentes valores de $T_{f\text{ PHB}}$ y $\Delta H_{f\text{ PHB}}$ podría deberse a la creación de nuevas interacciones interfaciales entre los dominios de PHB y de EVA40. Además, la disminución en los valores de ΔH_f de estas mezclas podría implicar un mayor movimiento de los dominios del copolímero EVA que facilitan la movilidad de las cadenas poliméricas en las mezclas EVA40+PHB [144].

Según la Tabla VIII.2, las temperaturas de fusión de las mezclas EVA40+PHB son mayores que las del polímero PHB debido a la existencia de interacciones físicas entre EVA y PHB. Recientes estudios [145] han establecido que el polímero PHB cristaliza formando una hélice antiparalela, produciéndose una reorientación del grupo carbonilo y metilo creando interacciones físicas débiles entre ambos. Estas mismas interacciones pueden crearse entre el acetato de vinilo de las cadenas del copolímero EVA40 y los grupos carbonilo y metilo de las cadenas del polímero PHB, es decir, se podrían crear interacciones débiles entre los grupos C=O y CH₃ de EVA40 y los grupos CH₃ y C=O de PHB. Hadi y colaboradores [146] confirmaron la existencia de estas interacciones en PHB y diversos trabajos han demostrado la existencia de interacciones similares en polímeros de ácido poliláctico, polipropileno carbonatos y poliacetato de vinilo [147-153].

Shi y colaboradores [118] propusieron determinar el grado de cristalinidad de polímeros a partir de los valores de entalpía de fusión obtenida a partir de los termogramas DSC, mediante la ecuación VIII.1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación VIII.1}$$

donde ΔH_f es la entalpía de fusión del polímero, y ΔH_f^* es la entalpía de fusión de polietileno totalmente cristalino (277.5 J/g). En las mezclas EVA40+PHB, debido a su incompatibilidad, se aprecian los procesos de fusión de ambos polímeros de forma independiente, por lo que se puede estudiar la variación del grado de cristalinidad de los dominios de EVA40 independientemente.

En la Figura VIII.5 se observa que al ir incrementando la cantidad de PHB en las mezclas, el grado de cristalinidad asociada a la fase rica en EVA40 disminuye linealmente (pendiente : -0.017 % cristalinidad/% peso de PHB), lo que concuerda con los resultados obtenidos en los termogramas DSC del ciclo de enfriamiento (la entalpía de cristalización de los dominios de EVA40 también disminuyen proporcionalmente al aumentar la cantidad de PHB).

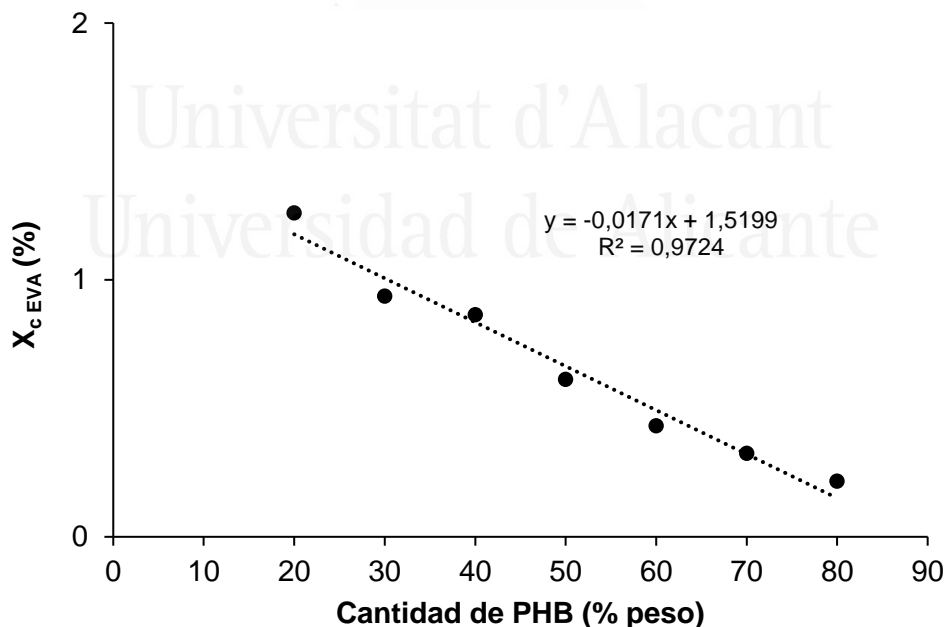


Figura VIII.5. Variación de la fracción de cristalinidad (X_c) de las mezclas EVA40+ PHB frente a la cantidad de PHB. EVA40 : $X_c = 1.4 \%$.

VIII.3. CRISTALINIDAD DE LAS MEZCLAS EVA+PHB.

Los difractogramas de rayos X de EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB se muestran en la Figura VIII.6. El difractogramas de rayos X del copolímero EVA40 muestra un pico ancho y de poca intensidad a $2\theta=15-25^\circ$, debido a su gran carácter amorfo. El difractogramas de rayos X del polímero PHB presenta unos picos de difracción a $2\theta=13.3^\circ$ y $2\theta=16.9^\circ$, que están asociados con la estructura cristalina ortorrómbica [12,13]; además, a $2\theta=21-22^\circ$ aparece un pico más ancho asociado a la fase α , dos picos de difracción que aparecen a $2\theta=26^\circ$ y $2\theta=27^\circ$, y el pico de difracción de la fase β cristalina aparece a $2\theta=20^\circ$ [145]. La existencia en las mezclas EVA40+PHB de al menos dos estructuras cristalinas diferentes se ha evidenciado en los dos picos de fusión y cristalización de los dominios de PHB en los termogramas DSC. En los difractogramas de las mezclas EVA40+PHB, no se observan las fases α y β de los dominios de PHB, debido al solapamiento con el pico ancho de difracción de los dominios de EVA40.

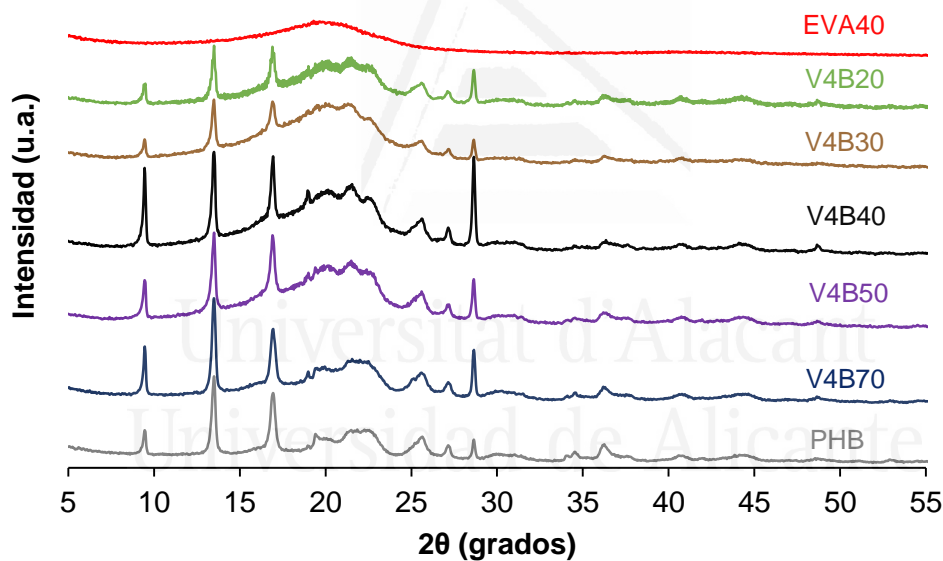


Figura VIII.6. Difractogramas de rayos X de EVA40, PHB y mezclas EVA40+PHB.

En las mezclas EVA40+PHB, los picos de difracción asociados a la fase cristalina de PHB aparecen a los mismos ángulos de difracción que en el polímero PHB, lo que sugiere incompatibilidad entre los dominios de EVA40 y PHB, pero existen diferencias en las intensidades de los picos de difracción. En la Figura VIII.7 se muestra a modo de ejemplo, la variación en las intensidades de los picos de difracción a $2\theta=13.3^\circ$ y $2\theta=16.9^\circ$ (asociados con la estructura cristalina ortorrómbica de PHB) de las mezclas EVA40+PHB en función de la cantidad de PHB. Se obtienen similares intensidades de estos picos de

difracción para las mezclas que contienen más del 40 % en peso de PHB, y dichas intensidades coinciden con la de los picos de difracción del polímero PHB; por tanto, las mezclas EVA40+PHB presentan una importante separación de fases entre EVA40 y PHB, siendo un indicativo de la presencia de fases de PHB puro. Sin embargo, las mezclas EVA40+PHB que contienen menos del 40% en peso de PHB, poseen menor intensidad de ambos picos de difracción, curiosamente, las intensidades de los picos de difracción de la mezcla V4B30 (con 30 % en peso de PHB) es similar o menor a la de la mezcla V4B20, al igual que sucede con los valores de temperaturas de cristalización y fusión determinadas mediante DSC.

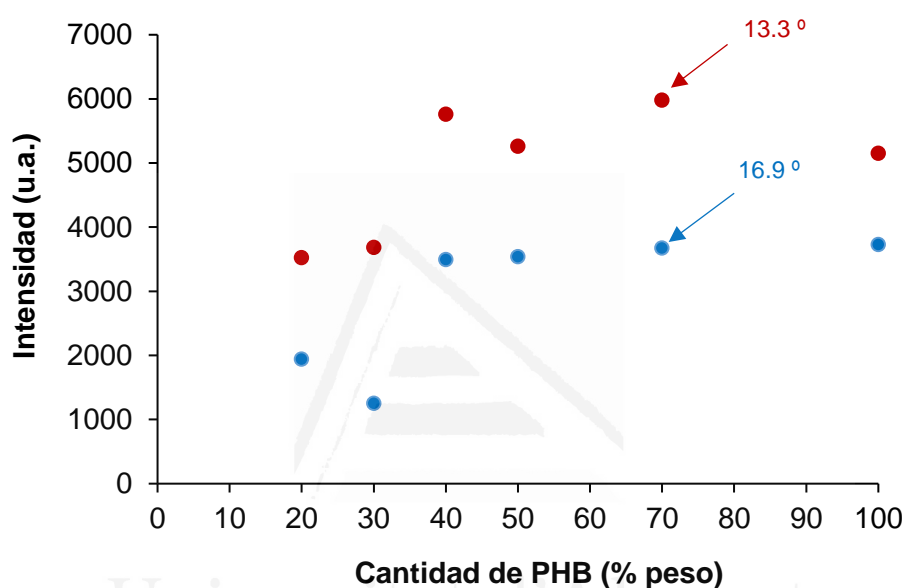


Figura VIII.7. Variación de la intensidad de los picos de difracción a $2\theta=13.3^\circ$ y $2\theta=16.9^\circ$ de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB. Experimentos de difracción de rayos X.

Debido a la diferencia de los valores de T_f entre los polímeros que constituyen una mezcla, los dominios del polímero con mayor T_f cristaliza primero, y se crean esferulitas que pueden ocupar un mayor volumen, por lo que los dominios del polímero con menor valor de T_f , cristaliza a una temperatura más baja en las zonas espacialmente limitadas dentro de las esferulitas del otro polímero [144]. La cristalinidad de las mezclas EVA40+PHB se ha seguido también mediante microscopía láser confocal.

En la Figura VIII.8 se muestran las micrografías de láser confocal del polímero PHB y de algunas mezclas EVA40+PHB. El copolímero EVA no muestra esferulitas por su carácter amorfo y pobre cristalinidad. El polímero PHB presenta alta cristalinidad que se evidencia por un alto número de núcleos de cristalización de tamaño en torno a $5 \mu\text{m}$, que no llega a generar esferulitas bien definidas. Sin embargo, todas las mezclas EVA40+PHB presentan esferulitas. En la mezcla V4B70, a diferencia del polímero PHB, se observan

esferulitas bien definidas y de gran tamaño (40-80 μm) indicando que la adición de pequeñas cantidades de EVA40 facilita que los dominios de PHB con mayor T_f cristalicen primero, ocupando un gran volumen, ya que los dominios de EVA40 constituyen una matriz flexible que se intercala entre los dominios de PHB [144].

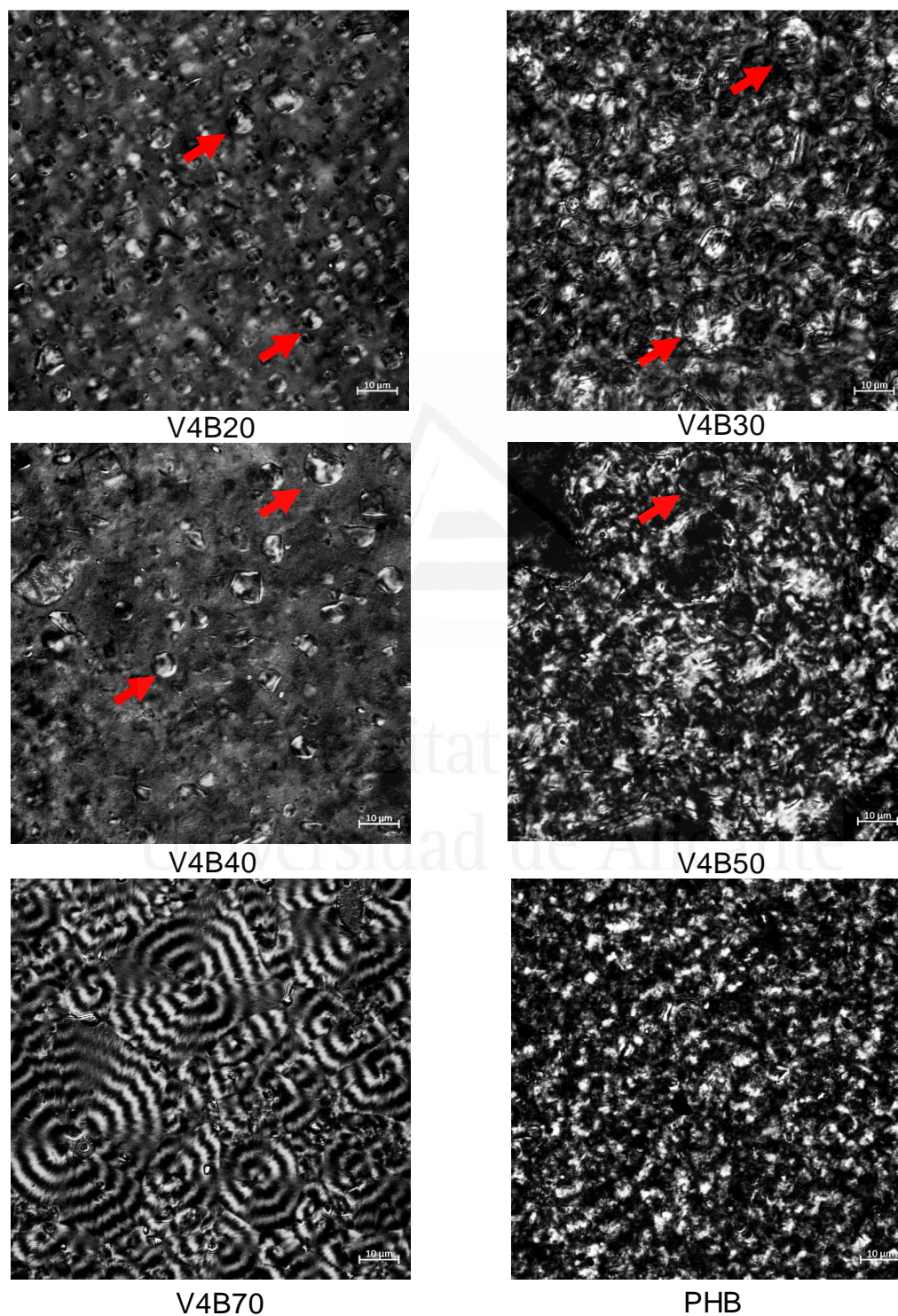


Figura VIII.8. Micrografías láser confocal de PHB y de las mezclas EVA40+PHB.

La mezcla V4B50 la cual contiene un 50% en peso de PHB, muestra diferente estructura cristalina (Figura VIII.8) ya que presenta una distribución de dominios cristalinos muy similar a la del polímero PHB, pero el tamaño de los dominios cristalinos es mayor (alrededor de 10 μm) que los del polímero PHB. Por otro lado, las mezclas V4B20 y V4B40 con 20 y 40 % en peso de PHB muestran un menor número de esferulitas de PHB que en la mezcla V4B50 diseminadas en una matriz amorfa de EVA40, con un tamaño promedio de 5-10 μm , indicando que el grado de cristalinidad de estas mezclas es menor que en el resto de las mezclas. Lo mismo se ha observado en las temperaturas de fusión y cristalización asociadas a la fase de PHB en las mezclas y en los difractogramas de rayos X. Sin embargo, la mezcla V4B30 con 30 % en peso de PHB presenta una estructura de esferulitas diferente a la esperada, mostrando tanto un mayor número como tamaño de las esferulitas que en las mezclas V4B20 y V4B40, lo que sugiere una diferente estructura. De nuevo, las diferencias en la estructura de la mezcla V4B30 concuerdan con las mayores temperaturas de cristalización y fusión y mayor entalpía de fusión asociada a la fase del PHB, y con la menor intensidad de los picos de difracción de la fase ortorrómbica de PHB a $2\theta = 13.3^\circ$ y 16.9° .

VIII.4. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LAS MEZCLAS EVA40+PHB

La Figura VIII.9 muestra la variación de módulo elástico G' frente a la temperatura de a EVA40 y las mezclas EVA40+PHB que contienen 50 % en peso o menos de PHB. Las mezclas con más del 50 % de PHB no se han podido medir debido a su alto módulo elástico a temperaturas inferiores a 140 $^\circ\text{C}$, a consecuencia de su elevada cristalinidad.

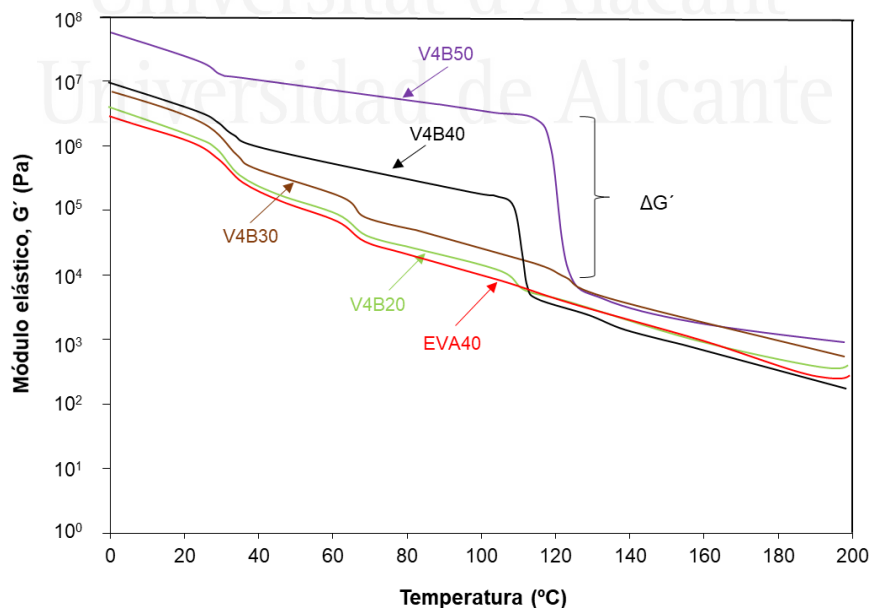


Figura VIII.9. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para EVA40 y las mezclas EVA40+PHB. Experimentos de reología plato-plato.

Las propiedades reológicas del copolímero EVA40 presentan el que menor valor de módulo elástico en todo el rango de temperaturas estudiado, debido a su carácter amorfo. Cuando se adiciona 20%-30% en peso de PHB, el módulo elástico de las mezclas se incrementa en todo el rango de temperaturas, pero el comportamiento viscoelástico sigue siendo dominado por el EVA40. En cambio, cuando el contenido de PHB aumenta a 40-50 % en peso, se observa un rápido aumento en el valor de G' a temperaturas superiores a 110°C, que se asocia a la fase rica en PHB, y que es tanto más marcado cuanto mayor es la cantidad de PHB. El brusco aumento de G' en la mezclas V4B40 y V4B50 se relaciona con la cristalización de los dominios de PHB en la fase del EVA.

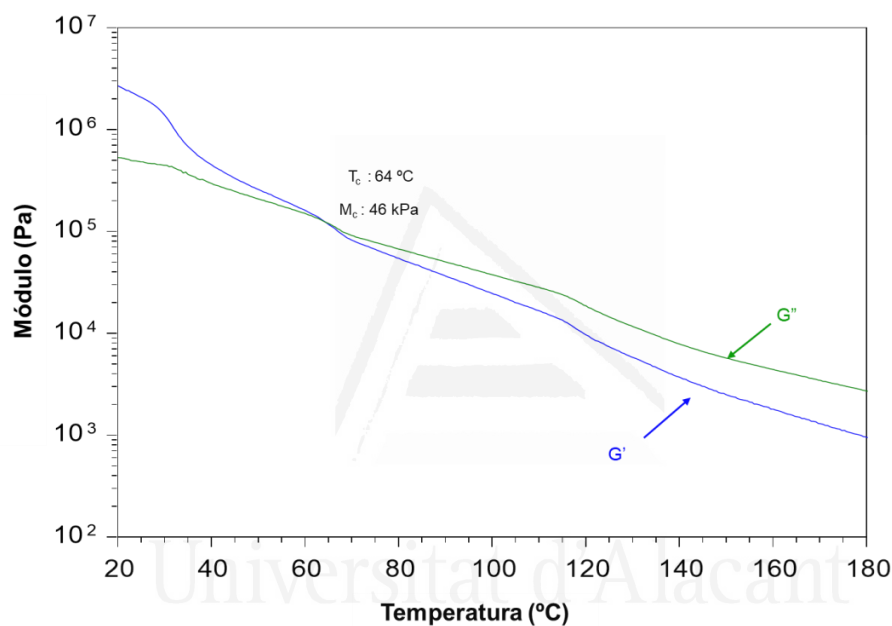


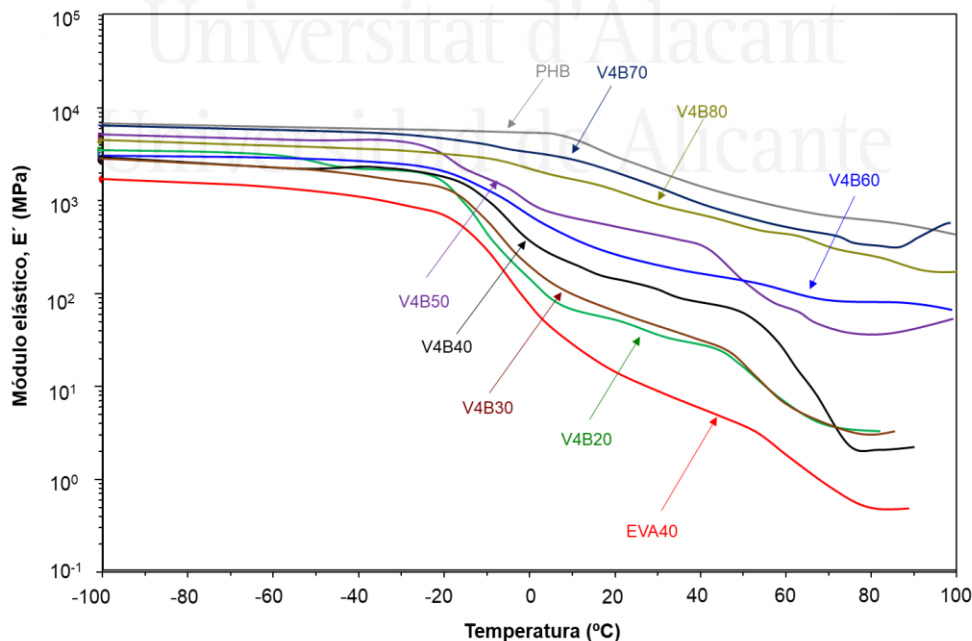
Figura VIII.10. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla V4B30. Experimentos de reología plato-plato.

Cuando se representa la variación de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA40 y las mezclas EVA40+PHB (Figura VIII.10), se observa un cruce de los módulos. Por debajo de la temperatura de dicho cruce, el comportamiento elástico es predominante, y a temperaturas superiores el comportamiento dominante es viscoso. Las variaciones de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA40 y el resto de mezclas EVA40+PHB se incluyen en las Figuras AVIII.1 a A.VIII.3 del apéndice de esta tesis doctoral. En la Tabla VIII.3 se incluyen los valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas. Al incrementar el contenido de PHB en la mezcla, el valor de T_c se desplaza a mayor temperatura, debido al incremento en el grado de cristalinidad.

Tabla VIII.3. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de EVA40 y de las mezclas EVA40+PHB. Experimentos de reología plato-plato.

Mezcla	T_c (°C)	M_c (kPa)
EVA40	64	53
V4B20	67	48
V4B30	64	46
V4B40	110	35
V4B50	121	58

Debido a las limitaciones de la reología plato-plato en las mezclas EVA40+PHB con más del 50 % en peso de PHB, se han estudiado las propiedades viscoelásticas de las mezclas mediante DMA. La variación del módulo elástico E' en función de la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB se representa en la Figura VIII.11. El copolímero EVA40 presenta una región vítrea en la que el módulo elástico no varía con el incremento de la temperatura, después se produce una caída en el módulo elástico asociado a la transición vítrea, y posteriormente aparece la zona cauchosa (“*rubbery plateau*”) seguida de la fusión a temperaturas superiores a 80 °C, donde se pierde la dimensionalidad. Por otro lado, el polímero PHB muestra el comportamiento viscoelástico típico de un material rígido en el que la región vítrea se produce en un amplio rango de temperaturas, seguido de una transición vítrea con un pequeño descenso del módulo E' , y al aumentar la temperatura aparece la meseta cauchosa en la que el módulo elástico es alto y prácticamente no varía al aumentar la temperatura.

**Figura VIII.11.** Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB. Experimentos de DMA.

Las propiedades viscoelásticas de las mezclas EVA40+PHB con 70 y 80 % en peso de PHB son muy similares a las de polímero PHB, indicando que dichas propiedades viscoelásticas están dominadas por los dominios de PHB (Figura VIII.11). Sin embargo, las propiedades viscoelásticas de las mezclas con menos del 50 % en peso de PHB están regidas por el EVA40. La mezcla V4B50 presenta mayores valores de módulo elástico que la mezcla V4B60 a diferencia de lo que cabría esperar, así como también la mezcla V4B70 posee un mayor módulo elástico que la de la mezcla V4B80, debido a que el tamaño de las cristalitas de dominios de PHB es diferente. Además, la mezcla V4B30 es una excepción porque presenta propiedades viscoelásticas similares a las de la mezcla V4B20. Por otra parte, al aumentar la cantidad de PHB, el módulo E' en la zona vítrea aumenta, y la meseta cauchosa se hace más marcada.

En las Figuras VIII.12a y VIII.12b se muestra la variación del tan delta (E''/E') en función de la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB con más y menos del 50% en peso en peso respectivamente. El copolímero EVA40 presenta una única relajación estructural a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, asociada a su temperatura de transición vítrea, mientras que el polímero PHB muestra dos relajaciones estructurales a $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ (relajación α) y $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ (relajación β). El máximo de tan delta en el copolímero EVA40 es 0.52, y los del polímero PHB son 0.12. Puesto que un menor valor del máximo de tan delta un predominante carácter elástico, tratándose de un material con alta rigidez, en cambio, una mayor intensidad de tan delta es indicativo de un mayor carácter viscoso, y es característico de materiales más flexibles, por ello cabe decir que el polímero PHB es rígido mientras que el copolímero EVA40 es flexible.

Las mezclas EVA40+PHB con altas cantidades de PHB (70-80% en peso) muestran importante incompatibilidad (Figura VIII.12a), debido a que las temperaturas de las relajaciones estructurales corresponden a los polímeros PHB y EVA40. Así, estas mezclas presentan tres relajaciones estructurales, una a bajas temperaturas ($-10\pm 1^{\circ}\text{C}$) asociada a los dominios de EVA40, y otras dos relajaciones a 21 y $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ asociadas a los dominios de PHB. No obstante, la relajación estructural a mayor temperatura de las mezclas se desplaza a menor temperatura que en el polímero PHB, indicando cierta compatibilidad. Al aumentar la proporción de EVA40, por ejemplo, en las mezclas V4B50 y V4B60, no se observa la relajación estructural a alta temperatura, ya que por encima de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ la muestra pierde su dimensionalidad. En estas mezclas, se acercan las temperaturas de transición vítrea de los dominios de EVA40 y de PHB, indicando que cuando se adiciona una cantidad de PHB inferior al 70% en peso, la compatibilidad entre ambos polímeros se incrementa, y además la movilidad de las cadenas poliméricas crece, aumentando la componente viscosa (aumenta el máximo de tan delta). Las

mezclas EVA40+PHB con cantidades de PHB menores al 50% en peso muestran mejor compatibilidad cuanto menor es la cantidad de PHB (Figura VIII.12b), observándose un estrechamiento del pico tan delta, además de un aumento del máximo de tan delta. Además, la relajación estructural a 109 °C del polímero PHB se desplaza a 80-84 °C en las mezclas con 20 y 30 % en peso de PHB.

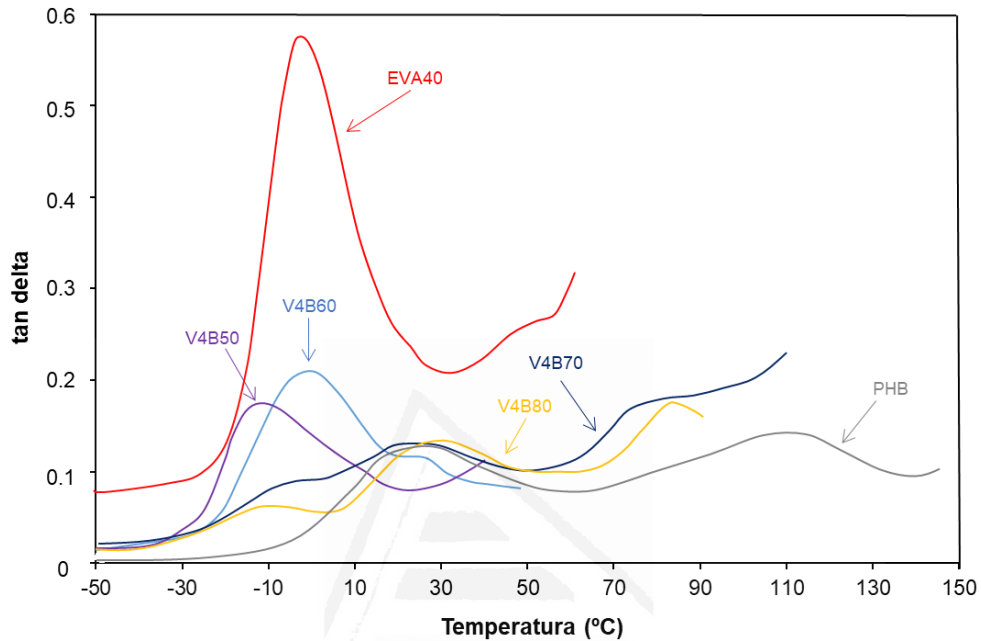


Figura VIII.12a. Variación del tan delta con la temperatura para el EVA40, PHB y de las mezclas EVA40+PHB (cantidad de PHB igual o mayor del 50% en peso). Experimentos de DMA.

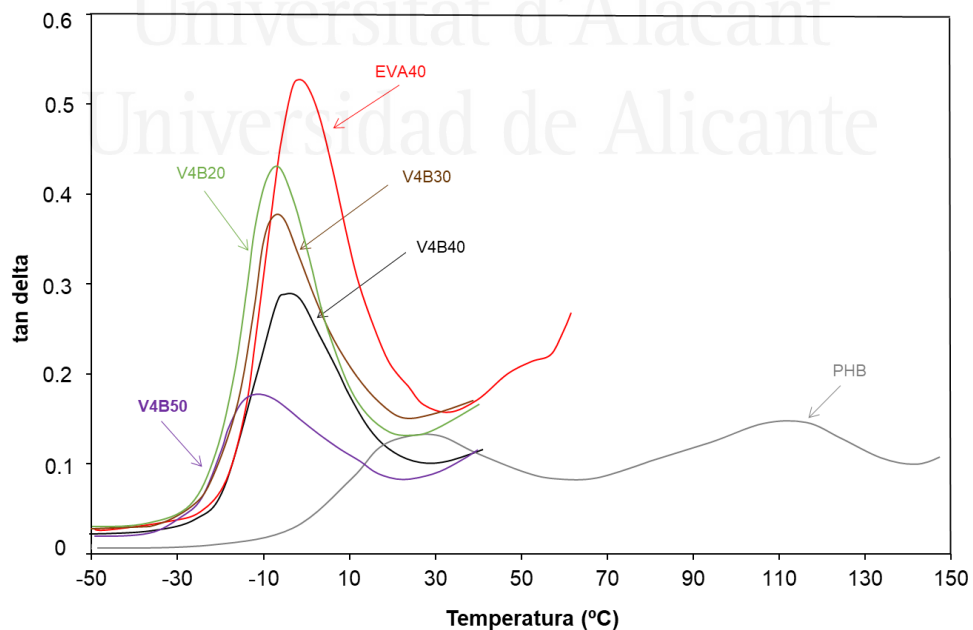


Figura VIII.12b. Variación del tan delta frente a la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB (cantidad de PHB igual o menor del 50% en peso). Experimentos de DMA.

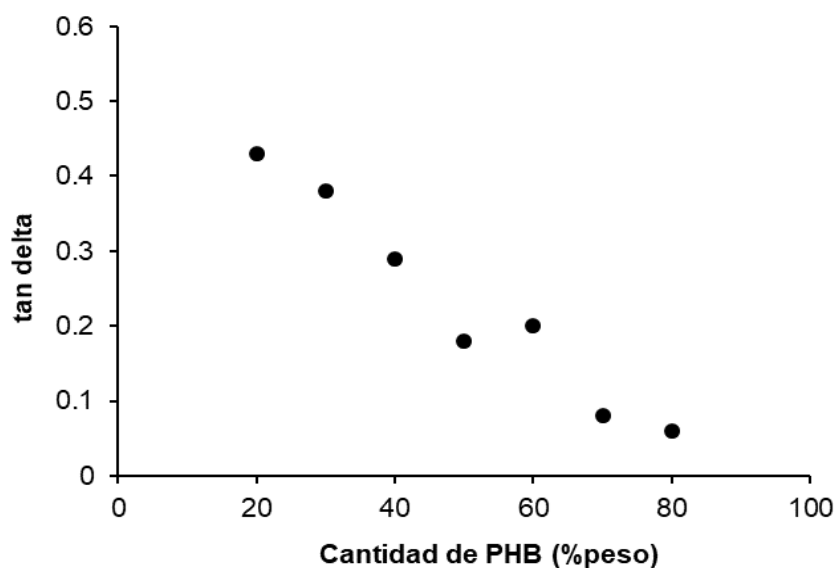


Figura VIII.13. Variación del máximo de tan delta de la relajación estructural α de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad en peso de PHB. Experimentos de DMA.

En la Figura VIII.13 se muestra la variación del máximo de tan delta de la relajación estructural α asociada a la transición vítrea de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB. El máximo de tan delta en las mezclas con 20-50% en peso de PHB disminuye bruscamente, mientras que es pequeño y se mantiene prácticamente constante en las mezclas con cantidades de PHB superiores al 50% en peso.

Atendiendo a todos los resultados experimentales de las mezclas EVA40+PHB se constata que la estructura de las mezclas con cantidades iguales o superiores al 50% en peso de PHB está determinada por los dominios de PHB, mientras que se determina por los dominios de EVA cuando el contenido de PHB de las mezclas es inferior al 50% en peso de PHB.

En las mezclas EVA40+PHB con contenido de PHB superior al 50% en peso, la adición de EVA40 aumenta el tamaño de las esferulitas respecto al del polímero PHB, lo que indica la creación de interacciones entre los dominios de EVA40 y PHB que implican un aumento del tamaño de la fase PHB y una mayor separación de fases entre los dominios de etileno y acetato de vinilo en fase EVA (Figura VIII.14a). Sin embargo, en las mezclas EVA40+PHB con un contenido de PHB inferior al 50% en peso, la fase de PHB se distingue la matriz de EVA40 amorfa y sus propiedades se determinarán por la fase de EVA. La mezcla V4B30 con 30 % en peso de PHB es una excepción debido a la creación de nuevas interacciones físicas más netas entre los grupos carbonilo y metileno de EVA y PHB que en las otras mezclas, lo que conduce a una importante alteración de los dominios de etileno y acetato de vinilo en EVA y, en consecuencia, se produce una nueva

estructura con diferentes propiedades de cristalinidad, térmicas y viscoelásticas (Figura VIII.14b).

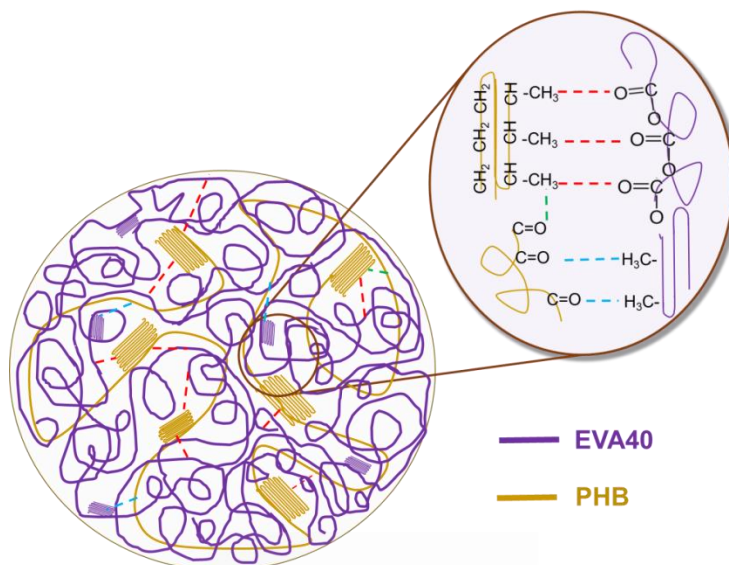


Figura VIII.14a. Esquema de las interacciones entre PHB y EVA40 en mezclas EVA40+PHB que contienen más del 50% en peso de PHB.

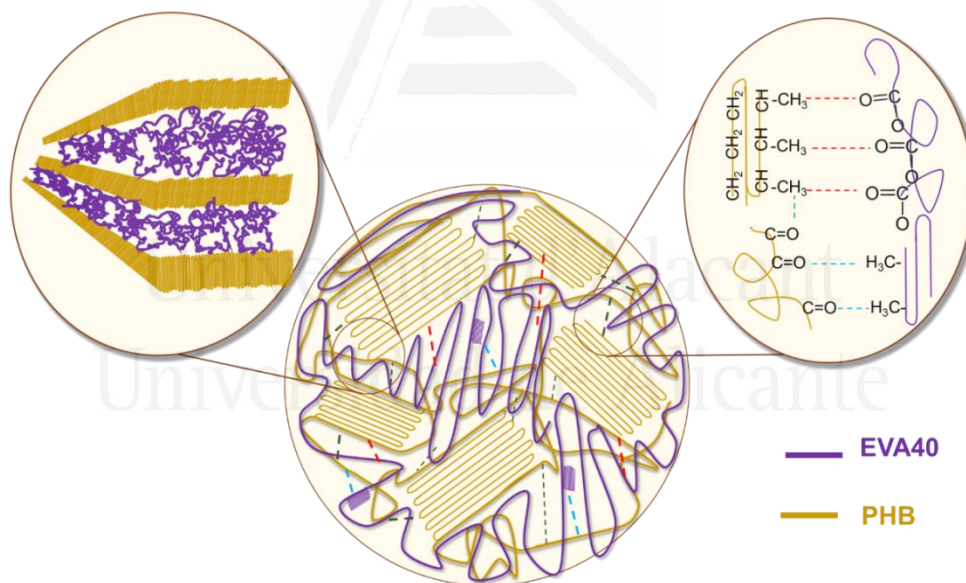


Figura VIII.14b. Esquema de las interacciones entre PHB y EVA40 en la mezcla V4B30.

Las interacciones entre los dominios de EVA40 y PHB en las mezclas EVA40+PHB podrían ser de tipo dipolo-dipolo entre los grupos carbonilo del acetato de vinilo en EVA40 y el grupo carbonilo de PHB, como propusieron inicialmente Gao y colaboradores [148] así como Sato y colaboradores [150], indicando que podrían darse entre los grupos carbonilo de PHB, así como con los grupos carbonilo en polímeros con una estructura química similar al PHB, pero este tipo de interacciones se descartaron en base a la similitud de los espectros IR y Raman que obtuvieron en sus estudios. Además, en las

mezclas EVA40+PHB, el grupo carbonilo del acetato de vinilo del EVA no interactuará fácilmente con el grupo carbonilo de PHB, debido a impedimento estérico, así como al efecto inductivo del grupo metilo del acetato de vinilo. Por lo tanto, las propiedades particulares de las mezclas de EVA40+ PHB que contienen menos del 50% en peso de PHB pueden atribuirse a la existencia de interacciones $C=O \cdots CH_3$ entre EVA40 y PHB, las cuales también se han descrito en la bibliografía entre mezclas de diferentes polímeros [147-155].

VIII.5. PROPIEDADES ADHESIVAS DE LAS MEZCLAS EVA40+PHB.

Se han evaluado las propiedades de tack y adhesión en pelado a 180° de las mezclas EVA40+PHB.

Tack

El tack es la medida de la adhesión instantánea, definida como la resistencia que ofrece un adhesivo a ser despegado de un sustrato cuando es sometido a una ligera presión durante un corto periodo de tiempo. El tack está relacionado con las propiedades viscoelásticas del material [156].

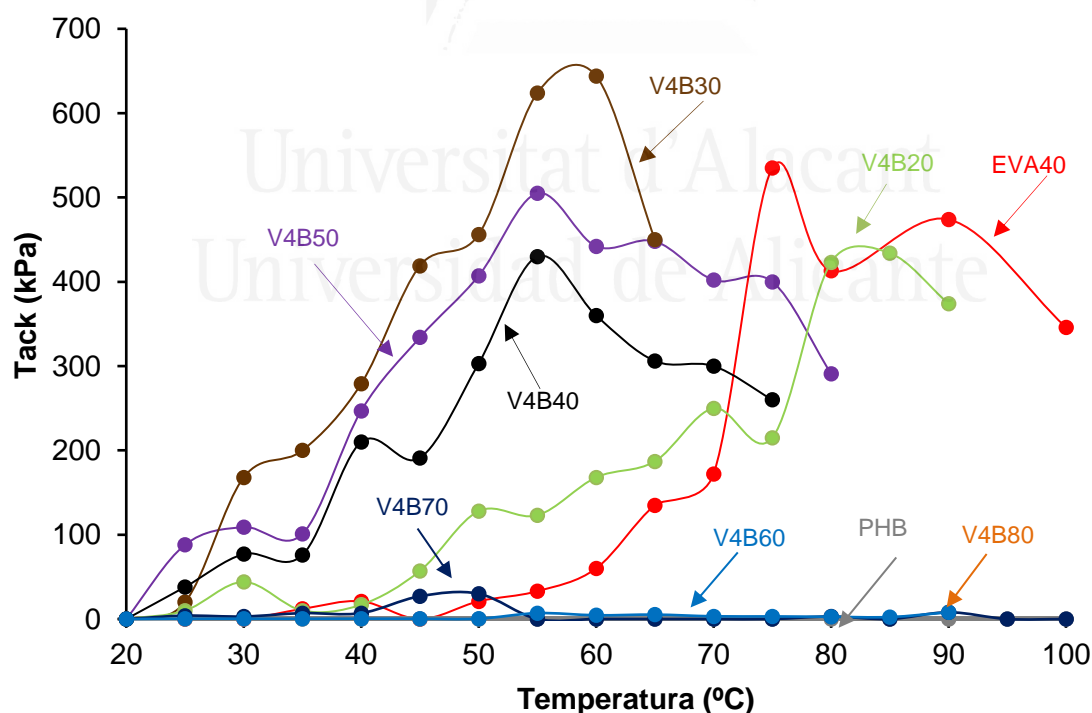


Figura VIII.15. Variación del tack frente a la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB.

La Figura VIII.15 muestra la variación del tack frente a la temperatura para EVA40, PHB, y las mezclas EVA40+PHB. El polímero PHB no muestra tack a ninguna temperatura debido a su elevada cristalinidad y alto valor del módulo elástico. Por otro lado, el copolímero EVA40 empieza a presentar tack a temperaturas superiores a 50 °C, alcanzando el máximo a 75 °C con un valor de 536 kPa. Por tanto, cabe esperar que las mezclas que contienen mayoritariamente PHB en su formulación no presenten tack, debido a que las propiedades viscoelásticas se determinan por los dominios de PHB, como así sucede. Por otro lado, las mezclas EVA40+PHB con una cantidad de PHB igual o inferior al 50 % en peso de PHB presentan tack, el cual se desplaza a menores temperaturas, llegando a presentar tack a 30 °C. Además, la mezcla V4B30 presenta mayor máximo de tack que el del copolímero EVA40, así como indicar que las mezclas que contienen 30 y 50% en peso de PHB incrementan más acentuadamente el tack respecto al del copolímero EVA40.

En la Figura VIII.16 muestra la variación del tack a 60°C de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB. Las mezclas que contienen 20-50% en peso de PHB aumentan notablemente el tack con respecto al del copolímero EVA, y el valor de tack para la mezcla V4B30 es el mayor debido posiblemente a las interacciones interfaciales entre los dominios de EVA40 y PHB. Por otro lado, las mezclas con más del 60% de PHB no presentan tack a 60 °C.

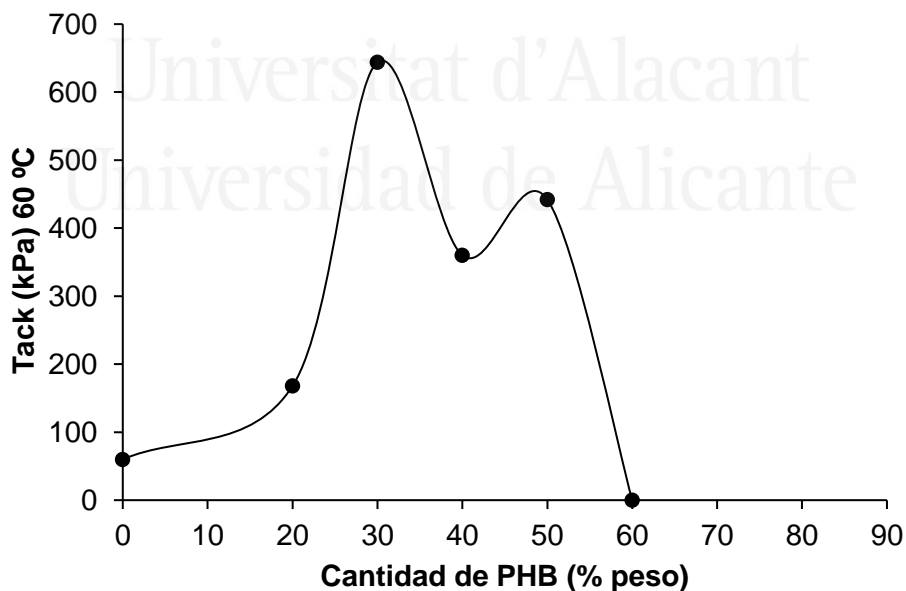


Figura VIII.16. Variación del tack a 60 °C de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB.

Las curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EVA40+PHB frente a la temperatura donde se obtiene el máximo tack se muestran en la Figura VIII.17a, y muestran diferente

comportamiento como adhesivos HMPSAs. Tanto el copolímero EVA40 como la mezcla V4B20 presentan una respuesta viscoelástica muy similar ya que presentan un bajo valor de tensión y alto valor de deformación, apareciendo algunas fibrilaciones. Al aumentar la cantidad de PHB al 30 % en peso en la mezcla, aparecen fibrilaciones más importantes durante la separación del vástago de la superficie de la mezcla. Además, esta mezcla muestra la mayor área bajo la curva y el mayor valor de tack entre todas las mezclas EVA40+PHB. Las mezclas V4B40 y V4B50 presentan una respuesta viscoelástica típica de un adhesivo HMPSA sólido-liquido, ya que poseen un máximo de tensión a bajos rangos de deformación, y una relativa pequeña área bajo la curva, lo que favorece un fallo interfacial entre el vástago y la superficie de la mezcla, sin creación de fibrilaciones (“*adhesive debonding*”) [126]. En resumen, la mezcla V4B30 presenta un óptimo tack (superior a 600 kPa) y muestra tack a 30 °C, siendo prometedora como adhesivo HMPSA.

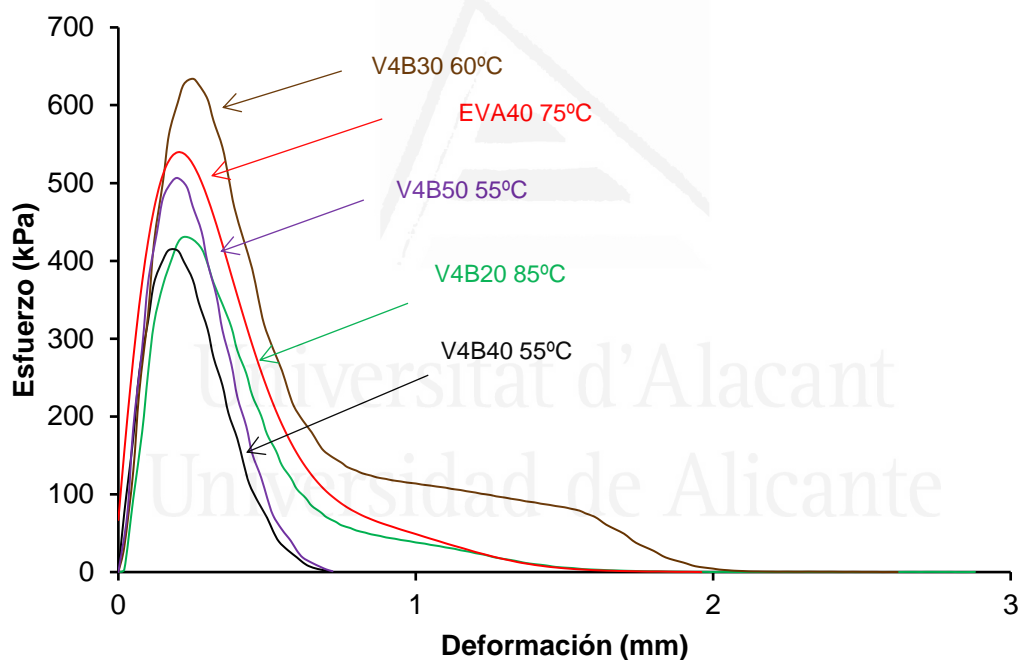


Figura VIII.17a. Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EVA40+PHB a la temperatura de máximo tack (cantidad de PHB igual o inferior a 50 % en peso).

Se ha evaluado la respuesta viscoelástica del copolímero EVA40 y de las mezclas V4B30 y V4B30 a 30°C, temperatura a la que empieza a aparecer tack. Las curvas esfuerzo-deformación a 30 °C de las mezclas EVA40+PHB frente a la temperatura se muestran en la Figura VIII.17b. A 30 °C, las dos mezclas presentan una respuesta viscoelástica típica de un adhesivo HMPSA sólido, presentando un máximo de tensión a bajos rangos de deformación, y una relativa pequeña área bajo la curva de tack, así como ausencia

de fibrilaciones. Tanto el esfuerzo como la deformación adquieren prácticamente el mismo valor en las mezclas V4B20 y V4B40, lo que corrobora la idea de que los dominios de PHB en la matriz de EVA40 proporcionan similar comportamiento viscoelástico al que imparte la adición de una resina tackificante, dando lugar a propiedades adhesivas mejoradas.

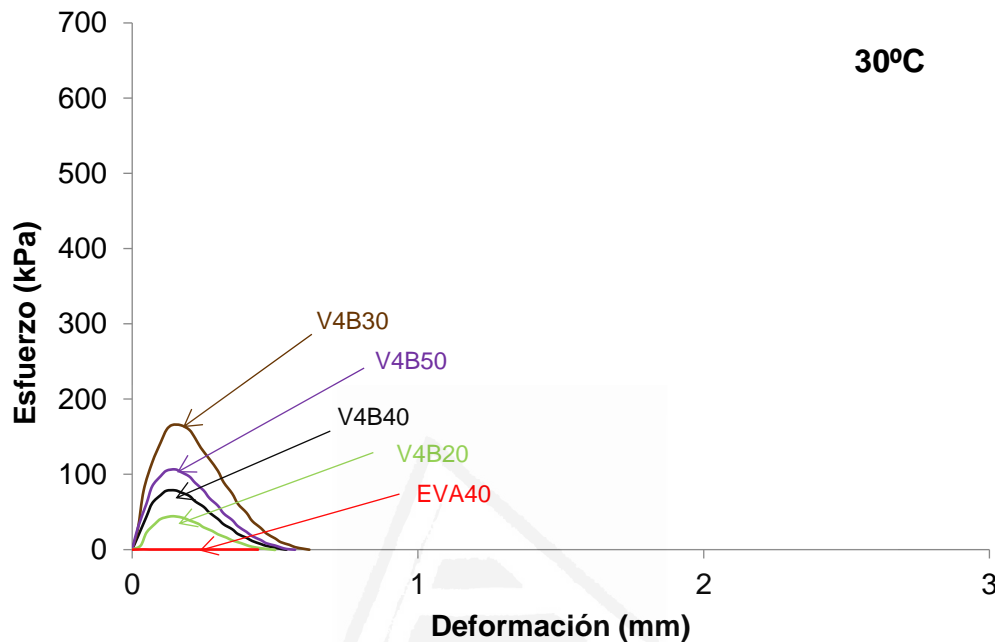


Figura VIII.17b. Curvas esfuerzo-deformación a 30 °C de las mezclas EVA40+PHB (cantidad de PHB igual o inferior a 50 % en peso).

Ensayos de pelado a 180°

La adhesión de EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB se han evaluado mediante ensayos de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PET y uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PP.

En la Figura VIII.18a se muestra la variación de la fuerza de pelado a 180° de las uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PET frente a la cantidad de PHB. Todas las uniones muestran un fallo de adhesión al film de PET. La unión realizada con EVA40 proporciona la mayor fuerza de pelado a 180°, disminuyendo al aumentar la cantidad de PHB. La unión realizada con la mezcla V4B30 presenta una fuerza de pelado (243 N/m) similar a la de la mezcla V4B20 ligeramente superior al resto de formulaciones. Las uniones realizadas con las mezclas con contenido de PHB igual o superior a 60% en peso muestran fuerzas de pelado a 180° muy bajas.

En la Figura VIII.18b se muestra la variación de la fuerza de pelado a 180° de las uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PP frente a la cantidad de PHB. Todas las uniones muestran un fallo de adhesión film de PP. La fuerza de pelado a 180° de las uniones

realizadas con las mezclas que contienen 20-30 % en peso de PHB son superiores a las de las uniones con EVA40 y con todas las demás mezclas, indicando una sinergia de propiedades adhesivas debida a la mejor interacción de los dominios de etileno en los dominios de EVA causada por las interacciones entre los dominios de acetato de vinilo y los grupos carbonilo y metilo del PHB. Para las uniones realizadas con las mezclas con contenido de PHB igual o superior a 60% en peso se obtienen fuerzas de pelado a 180° muy bajas.

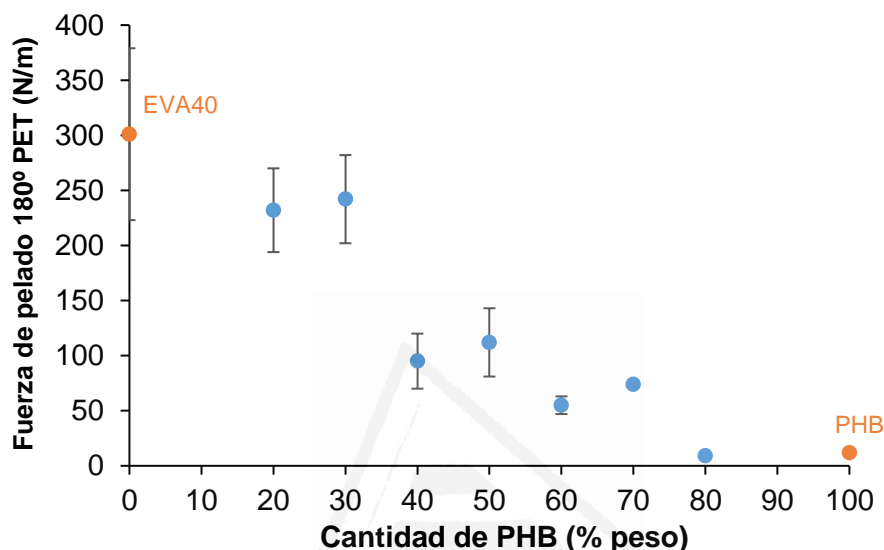


Figura VIII.18a. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones Aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PET frente al contenido de PHB. Todas las uniones presentan fallo de adhesión al film de PET.

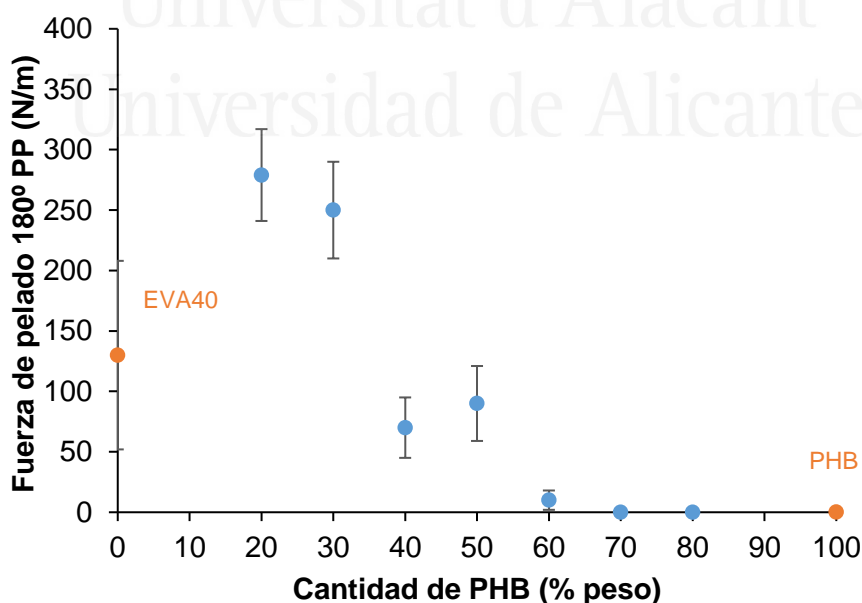


Figura VIII.18b. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PP frente al contenido de PHB. Todas las uniones presentan fallo de adhesión al film de PP.

VIII.6. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados experimentales de este capítulo y la discusión de los mismos, permiten obtener las siguientes conclusiones :

1. La estructura de las mezclas de EVA y PHB dependen de su contenido de PHB. Para mezclas cuyo contenido de PHB es superior al 50 % en peso, las propiedades se rigen por los dominios de PHB, mientras que cuando el contenido de PHB es menor del 50 % en peso, las propiedades de las mezclas se rigen por los dominios de EVA40.
2. La temperatura de cristalización asociada a la fase de PHB en las mezclas EVA40+PHB aumenta independientemente de la cantidad de PHB, de manera menos marcada en las mezclas V4B20 y V4B40, que poseen menor número de esferulitas diseminadas en la matriz amorfa de EVA40. Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de EVA40, da lugar a la formación de grandes esferulitas (40-80 μm). La mezcla V4B30 muestra una estructura de esferulitas más parecida a la de la mezcla V4B50 que a la de las formulaciones V4B20 y V4B40, debido a la creación de nuevas interacciones físicas C=O----CH₃ entre los dominios de EVA40 y PHB.
3. Las curvas reológicas del copolímero EVA40 y de las mezclas EVA40+PHB con 20 y 30 % en peso de PHB son similares, pero el módulo de almacenamiento aumenta drásticamente en las mezclas de EVA+PHB que contienen 40-50 % en peso de PHB, debido a la cristalización de los dominios de PHB inmiscibles en las mezclas.
4. Las mezclas que contienen 60 % en peso o más de PHB no muestran tack, debido a la baja movilidad de las cadenas poliméricas, pero se obtiene alto tack, incluso superior al que presenta el copolímero EVA40, en la mezcla V4B30 debido a su peculiar cristalinidad, estructura e interacciones interfaciales entre los dominios de EVA40 y PHB. Además, las fuerzas de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PP realizadas con las mezclas V4B20 y V4B30 son mayores que las del copolímero EVA40.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES GENERALES

IX. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se han preparado y caracterizado adhesivos termofusibles sensibles a la presión (HMPSAs) de mezclas de diferentes copolímeros de etileno, tanto de etileno-acetato de vinilo (EVA), como etileno-acrilato de n-butilo (EBA), y diferentes resinas. Se ha considerado la influencia de la cantidad de resina, de la naturaleza química y temperatura de reblandecimiento de la resina, del contenido de acrilato de n-butilo en el copolímero EBA, de la naturaleza del co-monómero (acetato de vinilo, acrilato de n-butilo), y de polihidroxibutirato, en las propiedades estructurales y adhesivas de las diferentes mezclas, particularmente sus propiedades adhesivas.

Considerando los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y la discusión de los mismos, se pueden obtener las siguientes conclusiones generales:

1. Caracterización de los copolímeros EVA y EBA. Al incrementar el contenido de co-monómero, se produce una reducción de la cristalinidad, lo que conlleva la obtención de menores entalpías de fusión y cristalización, así como en una menor intensidad de los picos de difracción, afectándose también las propiedades viscoelásticas. El descenso de la cristalinidad es responsable del menor valor de la temperatura de cruce del módulo elástico y viscoso, así como del incremento en del máximo de tan delta en los experimentos de DMA. En cuanto a las propiedades adhesivas, el incremento del contenido de co-monómero, da lugar al desplazamiento del tack a menores temperaturas, a un aumento de las fuerzas de pelado 180° en uniones aluminio 5754/copolímero/aluminio 5754 y a una reducción en las fuerzas de cizalla en los copolímeros EVA. En los copolímeros EBA, las fuerzas de pelado 180° en uniones aluminio 5754/copolímero/aluminio 5754 decrecen al incrementar el contenido de acrilato de n-butilo. La viscosidad Brookfield y la temperatura de reblandecimiento de los copolímeros no se afectan por su contenido de co-monómero pero sí por su índice de fluidez, ya que un incremento del índice de fluidez de los copolímeros con el mismo contenido de co-monómero da lugar a menor temperatura de reblandecimiento y menor viscosidad. Además, un incremento del índice de fluidez del copolímero EVA da lugar a una reducción del valor de módulo elástico (G') a altas temperaturas, lo que indica una mayor movilidad de las cadenas en estado fundido.
2. Mezclas de copolímero EBA27 con diferentes cantidades de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH). Al incrementar la cantidad de resina ECH disminuye la viscosidad Brookfield y la temperatura de reblandecimiento, los

cuales están interrelacionados. También se produce una reducción en el grado de cristalinidad del copolímero EBA27, obteniéndose menores entalpías de cristalización y de fusión, así como picos de difracción de menor intensidad. Cuando se adicionan cantidades de resina ECH superiores al 50% en peso, no se observan dominios cristalinos bien definidos y aumenta notablemente el máximo de tan delta en los experimentos de DMA. Por otro lado, el incrementar el contenido de resina ECH, la mezcla se hace más compatible, aumentando la temperatura de transición vítrea, reduciéndose el grado de enmarañamiento y el valor de la temperatura de cruce los módulos elástico y viscoso. También se acorta la meseta cauchosa y el valor del módulo elástico E' a 25 °C se incrementa, lo que afecta las propiedades adhesivas (las mezclas con mayor valor de E' presentan mayores fuerzas de cizalla y menores fuerzas de pelado a 180°). En cuanto al tack, el incremento de resina ECH, da lugar a un incremento en el tack de las mezclas, y aquellas con un contenido inferior al 50 % en peso muestran tack por debajo de 25 °C. La mezcla de copolímero EBA27 y 43 % de esta resina ECH es la que muestra un mejor balance de propiedades de adhesión en pelado a 180°, adhesión de cizalla y tack, presentando un tack aceptable incluso a 5°C.

3. Mezclas de copolímero EBA27 con 43 % de resinas de diferente naturaleza química y distinta temperatura de reblandecimiento. La adición de cualquier resina disminuye los valores de viscosidad Brookfield, la temperatura de reblandecimiento, y temperatura y módulo de cruce de los módulos elástico y viscoso. Por otro lado, las mezclas más compatibles se obtienen con las resinas “polares”, principalmente la resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH) y la resina de hidrocarburo alifático-aromática con 12.5 % de estructura C9 (C5/C9-110). En las resinas apolares, la compatibilidad se incrementa en las que poseen menor temperatura de reblandecimiento, mostrando las mezclas picos de tan delta más estrechos. Adicionalmente las resinas de mayor temperatura de reblandecimiento dan lugar a mezclas con mayor grado de cristalinidad, que presentan mayores valores de módulo elástico a 25 °C. Por ello, con estas resinas se obtienen mayores fuerzas de cizalla, pero menores fuerzas de pelado 180°, y el máximo de tack es mayor, aunque a temperaturas superiores a 25°C. En contraposición, el empleo de resinas de menor temperatura de reblandecimiento, desplaza el tack a temperatura ambiente e incluso inferiores.

4. Mezclas de copolímeros EBA con distinta cantidad de acrilato de n-butilo con 43 % de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH). Los valores de viscosidad Brookfield y de temperatura de reblandecimiento no se afectan por la cantidad de co-monómero. Al aumentar la cantidad de acrilato de n-butilo se obtienen mezclas con menor cristalinidad, observándose picos de difracción menos intensos a $2\theta = 21.4^\circ$ asociados a la fase ortorrómbica del etileno; por tanto, se incrementa la componente viscosa y el tack aparece a temperaturas inferiores a 25°C . Las mezclas EBA33+resina ECH presentan menores fuerzas de pelado a 180° y de cizalla que los de las mezclas EBA27+resina ECH.

5. Mezclas de copolímeros EBA27 o EVA27 con distintas cantidades de resina de éster de colofonia y glicerol hidrogenado (ECH). Independientemente del copolímero de etileno, se obtienen los mismos valores de viscosidad Brookfield y de temperatura de reblandecimiento para la misma cantidad de resina ECH. Las mezclas con EVA27 presentan menor cristalinidad, apareciendo picos de difracción a $2\theta = 21.4^\circ$ menos intensos, así como menores entalpías de cristalización y fusión. Así mismo, las mezclas con EVA27 presentan una mayor compatibilidad que las realizadas con las mezclas de EBA27, apreciándose picos de tan delta más estrechos. De igual modo, las mezclas EVA27+resina ECH poseen un carácter más viscoso que las mezclas EBA27+resina ECH, dando lugar a menores módulos elásticos (G') a bajas temperaturas y máximos de tan delta mayores. En cuanto a las propiedades adhesivas, las mezclas de EVA27 presentan mayores valores de tack máximo, pero menores fuerzas de pelado a 180° y también menores fuerzas de cizalla.

6. Mezclas de copolímero EVA40 con distintas cantidades de polihidroxibutirato. La estructura de las mezclas EVA40+PHB depende de su contenido de PHB. Para mezclas con contenido de PHB es superior al 50% en peso, las propiedades se rigen por los dominios de PHB, mientras que cuando el contenido de PHB es menor del 50% en peso, las propiedades de las mezclas se rigen por los dominios de EVA40, debido a la alta incompatibilidad existente entre ambos polímeros. Sin embargo, cuando se mezcla 70 % en peso de EVA40 con 30 % en peso de PHB (formulación V4B30) se produce una sinergia de propiedades, obteniéndose un valor de tack muy superior al de sus componentes por separado, y desplazando la aparición de tack a temperatura cercana a la ambiental, además de obtenerse buenas fuerzas de pelado a 180° en uniones tanto a film de PP como de PET.

Estas propiedades particulares se deben a la creación de nuevas interacciones físicas $C=O\cdots CH_3$ entre los dominios de EVA40 y PHB. De hecho, las mezclas que contienen 60 % en peso o más de PHB no muestran tack, ni adhesión en pelado a 180° debido a la baja movilidad de las cadenas poliméricas.

7. En todas las mezclas estudiadas a lo largo de esta tesis doctoral, se han obtenido altos valores de resistencia al *creep*, con tiempos superiores a 4320 minutos (3 días). Además, las ventanas viscoelásticas de Chang muestran que las mezclas de esta tesis doctoral podrían ser buenos adhesivos HMPSAs de alto esfuerzo, caracterizados por altos valores de módulo elástico y viscoso, tanto a bajas como a altas frecuencias de deformación.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO X

BIBLIOGRAFÍA

X. BIBLIOGRAFÍA

1. Producción de adhesivo termofusible (hot-melt) PSA y No-PSA. http://www.samaraez.com/archivos/KnowHow.Hot-Melt_E_I_.pdf Transferencia de Tecnología. SAMARAEZ CHEMICAL CONSULTING, S.L.
2. <http://simes.es/hotmelt/hot-melt.html>. Mayo de 2017.
3. D. Herrera. El uso de las ceras en los adhesivos termofusibles. IBERCERAS SPECIALTIES S.L.U.
4. S. Albrecht. Today's applications of hot melt adhesives in the packaging and converting markets. ASC hot melt short course. 2005.
5. <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2012/07/adhesivos-hot-melt.html> Mayo de 2017.
6. Z. Czech, A. Kowalczyk. Wide spectra of quality control. West Pomeranian University of Technology, Szczecin Poland, 2011. ISBN 978-953-307-683-6 Capítulo 17 : Pressure-sensitive adhesives for medical applications.
7. A. Palenzuela Tejero. "Las poliolefinas en la industria actual: Del petróleo a los plásticos". Trabajo de Fin de Grado. Universidad Politécnica de Madrid. 2015.
8. <http://www.upcinc.com/resources/materials/EVA.html>. Junio de 2017.
9. <http://adhesives.specialchem.com/selection-guide/ethylene-copolymers-for-adhesives-and-sealants>. Junio de 2017.
10. <https://www.interempresas.net/Chemistry/Companies-Products/Product-Copolymers-for-packaging-films-Repsol-Quimica-EVA-EBA-93524.html>. Junio de 2017.
11. <http://www.adhesivesmag.com/articles/86753-styrene-isoprene-butadiene-sibs-block-copolymers-improve-psa-label-adhesive-performance>. Junio de 2017.
12. www.adhesivesmag.com/articles/92769-rubber-based-hot-melt-pressure-sensitive-adhesives. Junio de 2017.
13. Y. Hu, K. Puwar. "Use of rheology in hot melt PSA formulation". National Starch & Chemical Company. Bridgewater. NJ. USA.
14. <http://www.jpbindustry.com/flexibility-multiple-applications.html>. Julio de 2017
15. M. A Moyano. "Síntesis y caracterización de adhesivos termofusibles en base EBA (copolímeros de etileno y acrilato de N-butilo) conteniendo diferentes resinas y ceras". Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, 2015. Capítulo 1 : Introducción.

16. F. Espada. Los plásticos y su procedencia. Repsol Química S.A. CEPLA. Presentación. 2013.
17. Nexant's ChemSystems. Specialty LPDE copolymers. PERP Program, New report alert, Mayo de 2005.
18. T. Ozawa, K. Ishiwata. "Adhesive properties of ultraviolet curable pressure-sensitive adhesive tape for semiconductor processing (I) - Interpretation via rheological viewpoint". Furukawa review. 2001; 20 : 83-88.
19. C. Donker. The chemistry of tackifying resins. Eastman Chemical Middelburg B.V.
20. http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Pages/Tackifier_Families.aspx . Julio de 2017
21. R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. Hydrocarbon Resins. Wiley-VCH. Weinheim, Alemania. 1997. ISBN 3527286179. Capítulo 4 : Resin structure and properties, 41-45.
22. A. Deshpande. Terpene resins in pressure sensitive adhesives. Arizona Chemical Company, Savannah, GA. 2014.
23. <http://www.pinovasolutions.com/polyterpene-resins> Julio de 2017.
24. http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Selection/.aspx. Julio de 2017.
25. J.M. Martín Martínez. Adhesivos. Volumen I. 1ª Edición. Red CYTED VIII.D, Alicante, España, 2001. ISBN 8493153869. Capítulo 3 : Resinas de uso específico en adhesivos.
26. I. Benedek. Pressure sensitive formulation. VSP BV, Zeist, Holanda. 2000. ISBN 9067643300. Capítulo 1 : Introducción.
27. J.M. Martín Martínez. Adhesivos. Volumen I. 1ª Edición. Red CYTED VIII.D, Alicante, España, 2001. ISBN 8493153869. Capítulo 11 : Cintas adhesivas.
28. J.M. Martín Martínez. Adhesivos. Volumen I. 1ª Edición. Red CYTED VIII.D, Alicante, España, 2001. ISBN 8493153869. Capítulo 10 : Adhesivos termofusibles.
29. M.L. Barrueso-Martinez, T.P. Ferrándiz-Gómez, C.M.Cepeda-Jiménez, J. Sepulcre-Guilabert, J.M. Martín-Martínez. "Influence of the vinyl acetate content and the tackifier nature on the rheological, thermal and adhesion properties of EVA adhesives". J. Adhes. Sci. Technol. 2001;15(2):243-263.

30. A. Ramírez Guillén. "Incidencia de la formulación en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EVA que contienen resinas de hidrocarburo y ceras de diferente naturaleza". Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 2005. Capítulo I : Introducción.
31. <http://www.gluemachinery.com/cloud-point-eva-based-hot-melt-adhesive/>. Julio de 2017.
32. <http://www.glue4u.com/en/gbpt/7-hot-melts/10-hot-melt-psa>. Julio de 2017.
33. <http://www.embagrap.com/adhesivohotmelt-it.htm>. Julio de 2017.
34. Y. Peykova, O.V. Lebedeva, A. Diether, P. Muller. "Effect of the nature of the substrate and copolymer functionality". *Int. J. Adhes. Adhes.* 2012; 34:107-116.
35. Pressure-sensitive adhesives. Inspired brands. Intelligent World. Presentación. 2011.
36. <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-adhesion/psa-shear.php>.
37. F.A. Mazzeo. "Characterization of pressure sensitive adhesives by rheology". TA Instruments, New Castle, DE, USA.
38. J.B. Class, S.G. Chu. "The viscoelastic properties of rubber-resin blends. III. The effect of resin concentration". *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985; 30:825-842.
39. E.P. Chang. "Viscoelastic windows of pressure sensitive adhesives". *J. Adhesion* 1991, 34:189-200.
40. L.F.M. da Silva, A. Öchsner, R. Adams. Handbook of adhesion technology. Volume I. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, Alemania. 2011. ISBN 9783642011689. Ch. W. Paul. Capítulo 15 : Pressure-sensitive adhesives (PSAs).
41. G. Kraus, K.W. Rollmann, S.G. Gray. "Tack and viscoelasticity of block copolymer based adhesive". *J. Adhes.* 1979; 10:221-236.
42. K.F. Foley, S.G. Chu, "Rheological characterization of elastomer latexes of PSAs". *Adhes. Age.* 1986; 29:24-26.
43. W.C. Dale, M.D. Paster, J.K. Haynes. "Mechanical properties of acrylic pressure sensitive adhesives and their relationships to industry standard testing". *J. Adhes.* 1989; 31:1-20.
44. C.D. Han, J. Kim, D.M. Baek. "Viscoelastic behavior thermodynamic compatibility in block copolymer based pressure sensitive adhesives". *J. Adhes.* 1989; 28:201-230.

45. S.S. Heddleson, D.D. Hamann, D.R. Lineback. "The Dahlquist criterion: Applicability of a rheological criterion to the loss of pressure-sensitive tack in flour-water dough". *Cereal Chem.* 1993; 70(6): 744-748.
46. M. Madrid "Tecnología de la adhesión". Loctite. Madrid, España. pp. 5-59.
47. <http://www.gluemachinery.com/principles-pressure-sensitive-adhesion/> Julio de 2017.
48. A.T. Hu, R.S. Tsai, Y.D. Lee. "Preparation of block copolyetheramides and their properties as hot melt adhesives". *J. Appl. Polym. Sci.* 1989 ; 37:1863-1876.
49. P.J. Raffield. "Hot-melt adhesives based on ethylene-vinyl acetate copolymer resins". Simposio organizado por el Grupo de Plásticos y Polímeros del Imperial College of Science and Technology, Londres 1969 ; 1(5):221-224.
50. G. Marin. "Rheological properties of hot-melt adhesives: A model for describing the effects of resin content". *J. Adhesion* 1991; 35(1):23-37.
51. H.H. Shih, G.R. Hamed. "Peel adhesion and viscoelasticity of poly (ethylene-co-vinyl acetate)-based hot melt adhesives. I. The effect of tackifier compatibility". *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 63:323-331.
52. L.D. Turreda, Y. Sekiguchi, M. Takemoto, M. Kajiyama, Y. Hatano. "Rheological study on the adhesion properties of the blends of ethylene vinyl acetate/terpene phenol adhesives". *J. Appl Poly Sci.* 1998; 70:409-418.
53. F.X. Gilbert, A. Allal, G. Marin, C. Derail. "Effect of the rheological properties of industrial hot-melt and pressure-sensitive adhesives on the peel behavior". *J. Adhes. Sci Technol.* 1999; 13(9):1029-1044.
54. M. Takemoto, T. Karasawa, H. Mizumachi, M. Kajiyama. "Miscibility between ethylene vinyl acetate copolymers and tackifier resins". *J. Adhes.* 2000; 72(1):85-96.
55. M. Takemoto, M. Kajiyama, H. Mizumachi, A. Takemura, H. Ono. "Miscibility and adhesive properties of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)-based hot-melt adhesives. I. Adhesive tensile strength". *J. Appl Polym Sci.* 2002 ; 83:719-725.
56. Y.J. Park, H.J. Kim. "Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend". *Int. J. Adhes. Adhes.* 2003; 23:383-392.
57. M.L. Barrueso-Martínez, T.P. Ferrándiz-Gómez, M.D. Romero-Sánchez, J.M. Martín-Martínez. "Characterization of EVA-based adhesives containing different amounts of rosin ester or polyterpene tackifier". *J. Adhes.* 2003; 79(8-9):805-824.
58. Y.J. Park, H.J. Kim. "Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives". *Int. J. Adhes. Adhes.* 2005 ; 26:571-576.

59. Y.J. Park, H.J. Kim. "Viscoelastic and adhesion properties of EVA/tackifier/wax ternary blend systems as hot-melt adhesives". *Int. J. Adhes. Adhes.* 2006; 20:1561-1571.
60. X. Zhou, P. Zhang, Z. Li, G. Rao. "Miscibility behavior of ethylene/vinyl acetate and C5 petroleum resin by FTIR imaging". *Anal. Sci.* 2007; 23:877-880.
61. J.J. Lee, Y.H. Song, S.K. Lim, D.S. Park, I.K. Sung, I.J. Chin. "Effect of composition of EVA-based hot-melt adhesives on adhesive strength". *J. Adhes Inter.* 2010; 11(4):155-161.
62. F.X. Brady, T.F. Kauffman. *Ethylene-n-butylacrylate copolymer hot melt adhesives*. EP 0300158 A2. 19 de Enero de 1987.
63. S.W. Albrecht, F. Lake. *Hot melt adhesive with excellent heat resistance*. US 5928782. 15 de Noviembre de 1996.
64. I. Liedermooy, J. Birch, D.C. Stauffer, P. Puletti. *Low application temperature hot melt adhesive*. US 550472. 19 de Marzo de 1996.
65. L. Wild, K. Koch. *Modified ethylene/n-butyl acrylate copolymer having improved adhesion*. US 5300580. 5 Abril de 1994.
66. M. A Moyano, R. Paris, J.M Martín-Martínez. "Compatibility and viscoelastic properties of n-butyl acrylate-ethylene copolymer hot melt containing tackifiers of different nature". Adhesion society. 37th Annual meeting. 2014. San Diego, CA, USA.
67. W. Karmann, A.B. Kummer. "Tapes, Adhesive" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania. 2000. doi:10.1002/14356007.a26_085.
68. H. Inoue, H. Komai, S. Okada. *Adhesive composition*. US 4104327-A1. Agosto de 1978.
69. P.J. Butch, P.P. Puletti. *Hot melt pressure sensitive adhesive and diaper tape closures coated therewith*. US 4411954. 25 de Octubre de 1983.
70. C.E. Salerno. *Thermoplastic elastic adhesive*. US 4699941. 13 de octubre de 1987.
71. M.E. Peterkin. *Hot melt adhesive having pressure sensitivity comprising atactic polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polyterpene*. US 3342902. 19 de Septiembre de 1967.
72. A.B. Bradley. *Pressure sensitive adhesive tape*. US 3445263. 20 de Mayo de 1969.

73. T.E. Rusell. *Pressure-sensitive hot melt adhesives*. US 3630980. 28 de Diciembre de 1971.
74. R.S. Shenfeld, F.M. Musser, G.U. Kothari. *Adhesive compositions containing styrene/isobutadiene copolymer*. US 3644252. 22 de Febrero de 1972.
75. E.C. Ballard. *Ethylene copolymer blends and adhesives based thereon*. US 4338227. 6 de Julio de 1982.
76. H. Tonniessen, A. Seiler, R. Rauberger. *Pressure-sensitive hot-melt adhesives adhering to flexible substrate*. US 20090270540 A1. 29 de Octubre de 2009.
77. S. Caveda-Cepas, C. Ruiz-Orta, L.A. Rodríguez-Guadarrama, B. Montalvo-Barroso, B. Peña-García, C. Sierra-Escudero, J.M. Martín-Martínez. *Hot melt pressure sensitive adhesive*. EP 2902461 A1. 5 de Agosto de 2015.
78. G. W. Prejean. *Hot melt pressure sensitive adhesives*. US 5373041 A. 13 de Diciembre de 1994.
79. P.J. Richardson, P. W. Salthouse, J. Preston, E.J. Stewart. *Pressure sensitive adhesive tape*. US 6200677. 13 de Marzo de 2001.
80. E. Radigon, J. Lebez, J.M. Pierrot. *Hot-melt adhesive based on a copolymer of ethylene and of an alkyl (meth) acrylate*. US 20040122143. 24 de Junio de 2004.
81. E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. Alvarez. "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging". *eXPRESS Polymer Letters*. 2014; 8:791–808.
82. R. P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram. "Current progress on bio-based polymers and their future trends". *Prog. Biomater.* 2013; 8:2-16.
83. A. Steinbüchel, H.E. Valentin. "Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids". *FEMS Microbiol. Lett.* 1995 ; 128 : 219–228.
84. R.S. Langer, N.A Peppas (Eds). *Biopolymers I. Advances in Polymer Science*. Springer, Berlin, Alemania, 1993. ISBN 9783540474784. R.W. Lenz. Capítulo 1 : Biodegradable polymers.
85. E.A. Dawes, P.J. Senior. "The role and regulation of energy reserve polymers in microorganisms". *Adv. Microb. Physiol.* 1973; 10:135-266.
86. K. H. Chia, T. F. Ooi, A. Saika, T. Tsuge, K. Sudesh. "Biosynthesis and characterization of novel polyhydroxyalkanoate polymers with high elastic property by *Cupriavidus necator* PHB⁻4 transformant". *Polym. Degrad. Stab.* 2010;95 : 2226-2232.

87. J. Xu, B.H. Guo, R. Yang, Q. Wu, G.Q. Chen, Z.M. Zhang. "In situ FTIR study on melting and crystallization of Polyhydroxyalkanoates". *Polymer*. 2002;43 : 6893-6899.
88. S. Khanna, A.K. Srivastava. "Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates". *Process Biochem*. 2005; 40:607-619.
89. M.N. Belgacem, A. Gandini. "Monomers, polymers and composites from renewable resources". Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, 2008, ISBN 9780080453163. Capítulo 3 : Materials from vegetable oils: Major sources, properties and applications.
90. Y. Inoue, J. Kamiya, Y. Yamamoto, R. Chujo, Y. Doi. "The microstructures of commercially available poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)s". *Macromolecules*. 1989; 22:3800-3802.
91. E. Shimamura, K. Kasuya, G. Kobayashi, T. Shiotani, Y. Shima, Y. Doi. "Physical properties and biodegradability of microbial poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)". *Macromolecules*. 1994; 27:878-880.
92. M. Avella, E. Martuscelli. "Poly-D-(-) (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene oxide) blends: Thermal and crystallization behavior". *Polymer*. 1988; 29:1731-1737.
93. E.D. Paglia, P.L. Behrame, M. Canetti, A. Seves, B. Martcandalli, E. Martuscelli. "Crystallization and thermal behavior of poly (D (-) 3-hydroxybutyrate)/poly (epichlorohydrin) blends". *Polymer*. 1993; 34:996-1001.
94. P. Greco, E. Martuscelli. "Crystallization and thermal behavior of poly (D(-)-3-hydroxybutyrate)-based blends". *Polymer*. 1989; 30:1475-1483.
95. H. Marand, M. Collins. "Crystallization and morphology of poly (vinylidene fluoride)/poly (3-hydroxybutyrate) blends". *Polym. Prepr*. 1990; 31:552-553.
96. E. Blümm, A.J. Owen. "Miscibility crystallization and melting of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (L-lactide) blends". *Polymer*. 1995; 36:4077-4081.
97. F. Gassner, A.J. Owen. "On the physical properties of BIOPOL/ethylene-vinyl acetate blends". *Polymer*. 1992; 33:2508-2512.
98. Y. Jin-San, O. Seong-Hwan, K. Mal-Nam. "Compatibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends". *Polymer*. 1998; 39:2479-2487.
99. S.H. El-Taweel, B. Stoll, C. Schick. "Crystallization kinetics and miscibility of blends of polyhydroxybutyrate (PHB) with ethylene vinyl acetate copolymers (EVA)". *e-Polymers*. 2011; 11:191-206.
100. S. Schaible, C. Bernet, P. Ledergerber, T. Balmer, C. Brändli. "Basic study on the evaluation of thermoplastic polymers as hot-melt adhesives for mixed-substrate joining". *Open J. Appl. Sci*. 2016; 6:579-592.

101. M.A. Llorente Uceta, A. Horta Zubiaga. "Técnicas de Caracterización de polímeros". UNED, Madrid, 1991.
102. A. Arsac, C. Carrot, J. Guillet. "Rheological characterization of ethylene vinyl acetate copolymers". J. Appl. Polym. Sci. 1999 ; 74:2625-2630.
103. Y.T. Shieh, Y.G. Lin "Induced crystallization of EVA having various VA contents by compressed CO₂". J. Appl. Polym. Sci. 2003 ; 87:1144-1151.
104. A.L. Da Róza. A.M. Ferreira, F.M. Yamaji, A.J.F. Carvalho "Compatible blends of thermoplastic starch and hydrolyzed ethylene-vinyl acetate copolymers". Carbohydr. Polym. 2012 ; 90(1):34-40.
105. J.S. Ramírez Navas. "Introducción a la reología de los alimentos". Reciteia. 2006 ; 6(1):5-46.
106. A.J. Frank. TA Instrument. Hot melt adhesives. Application note AAN001.
107. E. McBride "Consistent viscosity in EVA based hot melt adhesives". Adhesive Age. 1995 ; 22-26.
108. H. Münstedt. "Influence of crystallinity on rheological properties of unfilled and particle-filled polycarbonates". Polymer. 2011 ; 52:3677-3680.
109. M.L. Barrueso Martínez. "Adhesivos termofusibles en base EVA: Modificación de las propiedades en función de la composición". Tesis doctoral. Universidad de Alicante. 1997. Capítulo 3 : Naturaleza de la resina.
110. H. A. Khonakdar, U. Wagenknecht, S. H. Jafari, R. Hassler, H. Eslami. "Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends". Adv. Polym. Tech. 2004 ; 23(4):307-315.
111. <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/RubberyPlateau.html>.
112. N. Lona Batista, P. Olivier, G. Bernhart, M. Cerqueira Rezendec. "Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates". Mater. Res. 2016 ; 19(1):195-201.
113. A.M. Henderson. "Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: A general review". IEE Electrical Insulation Magazine. 1993 ; 1(1):30-38.
114. http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Selection/Compatibility/Pages/DMA.aspx. Septiembre de 2017
115. J. S. Sefadi, A. S. Luyt. "Morphology and properties of EVA/empty fruit bunch composites". J. Thermoplast. Compos. Mater. 2012 ; 25(7):895-914.

116. P. Doody. "The rheology and strength of hot melt adhesives". Tesis Doctoral. Universidad de Coventry. 1997. Capítulo 1 : Introducción.
117. 1 <http://www.gluemachinery.com/good-hot-melt-pressure-sensitive-adhesives/>. Septiembre de 2017.
118. X. M. Shi, J. Zhang, J. Jin, S. J. Chen." Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents". Ex. Polym. Let. 2008; 2:623-629.
119. Y.Y Sung, C.K Kum, H.S Lee, J.S Kim, H.G Yoon, W.N. Kim. "Effects of crystallinity and crosslinking on the thermal and rheological properties of ethylene vinyl acetate copolymer". Polym. 2005 ; 46 :11844-11848.
120. A. Ramírez-Guillem, T. P. Ferrandiz-Gomez and J. M. Martín-Martinez, in: Proceedings of the 26th Annual Meeting of the Adhesion Society.2003. pp. 396–398.
121. M.A. Moyano, R.Paris, J.M.Martín-Martínez. "Assessment of the compatibility in hot melts by using different thermoanalytical methods. Ethylene/n-butyl acrylate (EBA) hot melts containing tackifiers of different nature". J. Therm. Anal. Calorim. 2017;129 : 1495-1503
122. D.H. Lim, H.S. Do, H.J. Kim. "PSA performances and viscoelastic properties of SIS-based HMPA blends with H-DCPD tackifiers". J. Appl. Polym. Sci. 2006; 102:2839-2846.
123. L. E. Jacob. *Low viscosity hot melt pressure sensitive adhesive compositions* .Patente US 5714254 A. 3 de Febrero de 1998.
124. M.A. Moyano, R. París, J. M. Martín-Martínez. "Changes in compatibility, tack and viscoelastic properties of ethylene n-butyl acrylate (EBA) copolymer–pentaerythritol rosin ester blend by adding microcrystalline wax, Fischer–Tropsch wax and mixture of waxes". Int. J. Adhes. Adhes. 2016; 65:47-52.
125. A. Zosel. "The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives". Int. J. Adhes. Adhes.1998; 18: 265-271.
126. B.E. Gdlain, E.V. Bermesheva, G.A. Shandryuk, M.M. Feldstein. "Effect of temperature on probe tack adhesion: Extension of the Dahlquist criterion of tack". J. Adhes. 2011; 87:111-138.
127. Y. Nakamura, M. Adachi, K.Ito, Y. Kato, S. Fuji, M. Sasaki, Y. Urahama, S. Sakuri. "Effects of compatibility between tackifier and polymer on adhesion property and pase structure: Tackifier-added polystyrene-based triblock/diblock copolymer blend system" J. Appl. Polym. Sci. 2011; 120:2251-2260.

128. A.J. Franck. "Generating mastercurve". TA Instruments. AN005.
129. A.J. Franck. "Characterizing HMPSAs by rheology". TA Instruments.
130. Y. Rüdener. "Influence of interfacial parameters on the adhesion of soft polymers". Tesis doctoral, Universidad de Sevlievo, Bulgaria, 2013. Capítulo 1 : Introducción.
131. A. Ramírez Guillem. "Incidencia de la formulación en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EVA que contienen resinas de hidrocarburo y ceras de diferente naturaleza". Tesis doctoral. Universidad de Alicante. 2005. Capítulo 4 : Influencia de la naturaleza y polaridad de la resina (tackifier) en las propiedades de mezclas binarias EVA-resina de hidrocarburo.
132. A. Morro, F. Catalina, T. Corrales, J.L. Pablos, I. Marin, C. Abrusci. "New blends of ethylene-butyl acrylate copolymers with thermoplastic starch. Characterization and bacterial biodegradation". *Carbohydr. Polym.* 2016; 149: 68–76.
133. Y. Nakamura, Y. Sakai, K. Imamura, K. Ito, S. Fujii, Y. Urahuma "Effect of the compatibility of a polyacrylic block copolymer/tackifier blend on the phase structure and tack of pressure-sensitive adhesive" *J Appl Polym Sci.* 2012; 123: 2883-2893
134. N. Salim Mashaan, M. Rehan Karin. "Investigating the Rheological Properties of Crumb Rubber Modified Bitumen and its Correlation with Temperature Susceptibility" *Mat.Research.* 2013; 16(1): 116-117.
135. M. Sasaki, K. Fujita, M. Adachi, S. Fujii, Y. Nakamura, Y. Uruhama. "The effect of tackifier on phase structure and peel adhesion of triblock copolymer pressure-sensitive adhesive" *Int. J. Adhes. Adhes.* 2008; 28: 372-381.
136. I. Benedek. Pressure sensitive formulation. VSP BV, Zeist, Holanda. 2000. ISBN 9067643300. Capítulo 3 : Formulation principes.
137. Thermal analysis application brief. Characterization of ethylene vinyl acetate copolymers by dielectric analysis" TA Instruments.
138. <http://www.indumarsan.com/es/hot-melt-gluestick/hotmelt-glue-stick/p-101>. Octubre de 2017.
139. M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz. "Effect of vinylacetate content in crystallinity and second-order transitions in ethylene-vinylacetate copolymer". *J. Appl. Polym. Sci.* 1997; 64: 1903-1912.
140. R. Zhang, X. He. "Crystallization and molecular dynamics of ethylene-vinyl acetate copolymer/butyl rubber blends". *RSC Adv.* 2015; 5: 130-135.

141. G.C. Basak, A. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick. "Effect of tackifier compatibility and blend viscoelasticity on peel strength behaviour of vulcanized EPDM rubber co-cured with unvulcanized rubber". *Int. J. Adhes. Adhes.* 2010; 30:489-499.
142. A.C. Lemos, A. Mina. "Polihidroxicanoatos (PHA) producidos por bacterias y su posible aplicación a nivel industrial". *Informador Técnico.* 2015; 79(1):93-101.
143. J. Ribeiro Lopes, R. Azevedo dos Reis, L. Eduardo Almeida. "Production and characterization of films containing poly(hydroxybutyrate) (PHB) blended with esterified alginate (ALG-e) and poly(ethylene glycol) (PEG)". *J. Appl. Polym. Sci.* 2016; 134 (44362):1-10.
144. M.A. Abdelwahab, A. Flynn, B.S Chiou, S. Imam, W. Orts, E. Chiellini. "Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends". *Polym. Degrad. Stab.* 2012; 97:1822-1828.
145. A.C. Mottin, E. Ayres, R. Lambert Orefice, J.J.D. Camara. "What changes in poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB) when processed as electrospun nanofibers or thermo-compression molded film". *Mat. Res.* 2016; 19:57-66.
146. A.M. El-Hadi. The effect of additives interaction on the miscibility and crystal structure of two immiscible biodegradable polymers, *Polímeros.* 2014; 24: 9-16.
147. T. Furukawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, Y.X. Duan, I. Noda, S. Ochiai, Y. Ozaki. "Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/ poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry". *Macromol.* 2005; 38:6445-6454.
148. J. Gao, H. Bai, Q. Zhang, Y. Gao, L. Chen, Q. Fu. "Effect of homopolymer poly(vinyl acetate) on compatibility and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/poly(lactic acid) blends". *eXPRESS Polymer Letters.* 2012; 6(11):860–870.
149. M. M. Porter, J. Yu. "Crystallization Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate) Granules in Different Environmental Conditions". *J. Biomater. Nanobiotechnol.* 2011; 2: 301-310.
150. H. Sato, R. Murakami, A. Padermshoke, F. Hirose, K. Senda, I. Noda, Y. Ozaki "Infrared Spectroscopy Studies of CH \cdots O Hydrogen Bondings and Thermal Behavior of Biodegradable Poly(hydroxyalkanoate)". *Macromol.* 2004; 37: 7203-7213.
151. J. Zhang, H. Sato, I. Noda, Y. Ozaki. "Conformation Rearrangement and Molecular Dynamics of Poly(3-hydroxybutyrate) during the Melt-Crystallization Process Investigated by Infrared and Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy". *Macromol.* 2005; 38: 4274-4281.
152. M. Zhang, N. I. Thomas. "Blending Polylactic Acid With Polyhydroxybutyrate : The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties". *Adv. Polym. Tech.* 2011; 30(2):67–79.

153. O. Sharhan, A.H Yahaya, F.A.Q Mohammed. "Crystallization and thermal behaviour of poly(3-hydroxybutyric acid)/poly(vinyl acetate) blend films". *J. Asian. Chem.* 2016; 28:607-612.

154. H. Ren, Y. Zhang, H. Zhai, J. Chen. "Production and evaluation of biodegradable composites based on polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with short and long pulp fibers". *Cellul. Chem. Technol.* 2015; 49:641-652.

155. L.J. Chen, M. Wang. "Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer". *Biomaterials.* 2002; 23:2631-2639.

156. C. Creton, P. Fabre. "Tack", in: D.A. Dillard, A.V. Pocius (ed.). *Adhesion Science and Engineering.* Elsevier Science B.V. Amsterdam. 2002. ISBN: 9780444511409. Capítol 14.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO

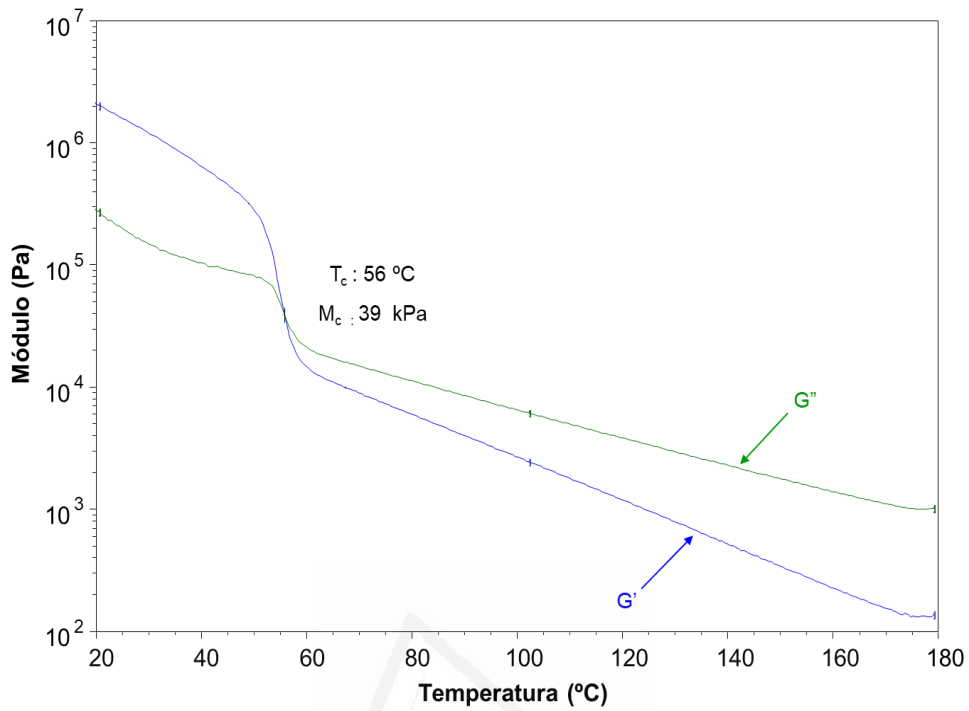


Figura A.III.1. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA33. Experimento de reología plato-plato.

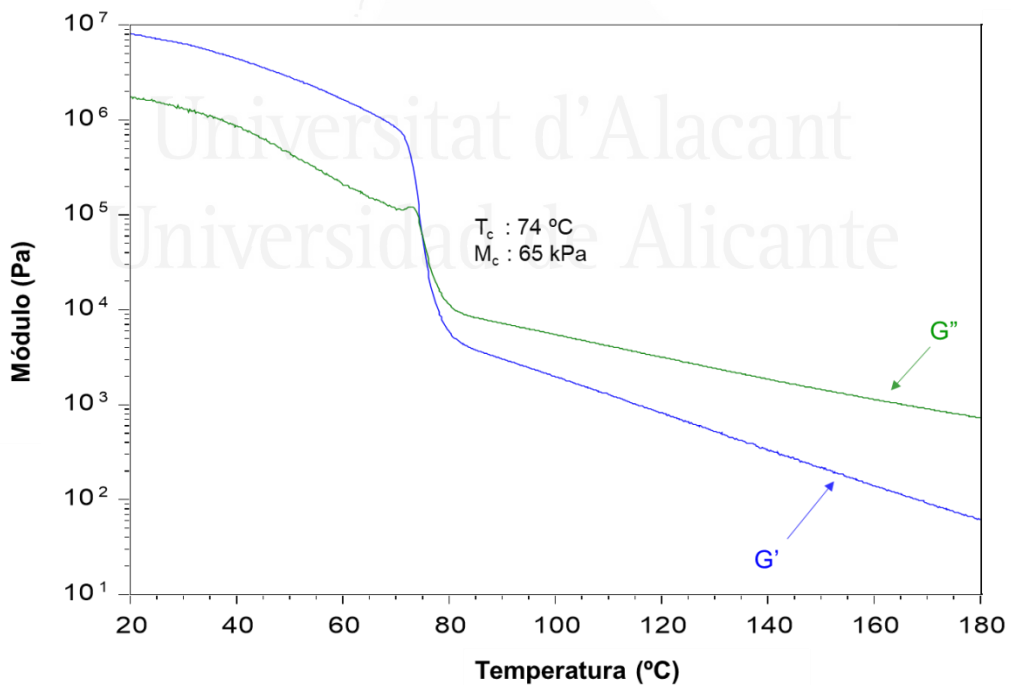


Figura A.III.2. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 18 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 150 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

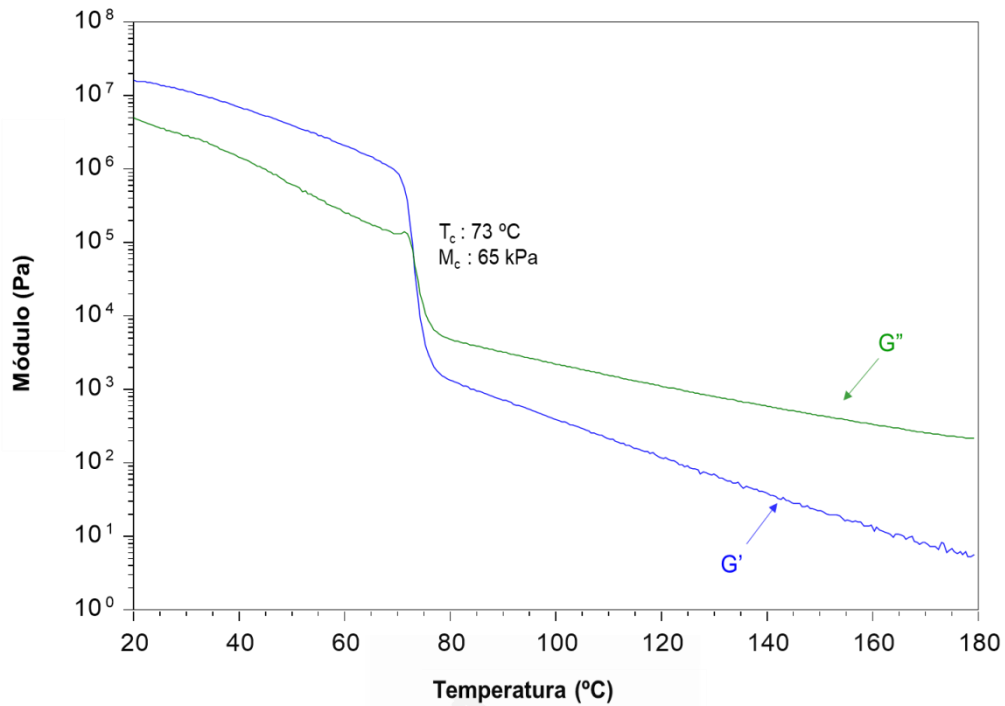


Figura A.III.3. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 18 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 500 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

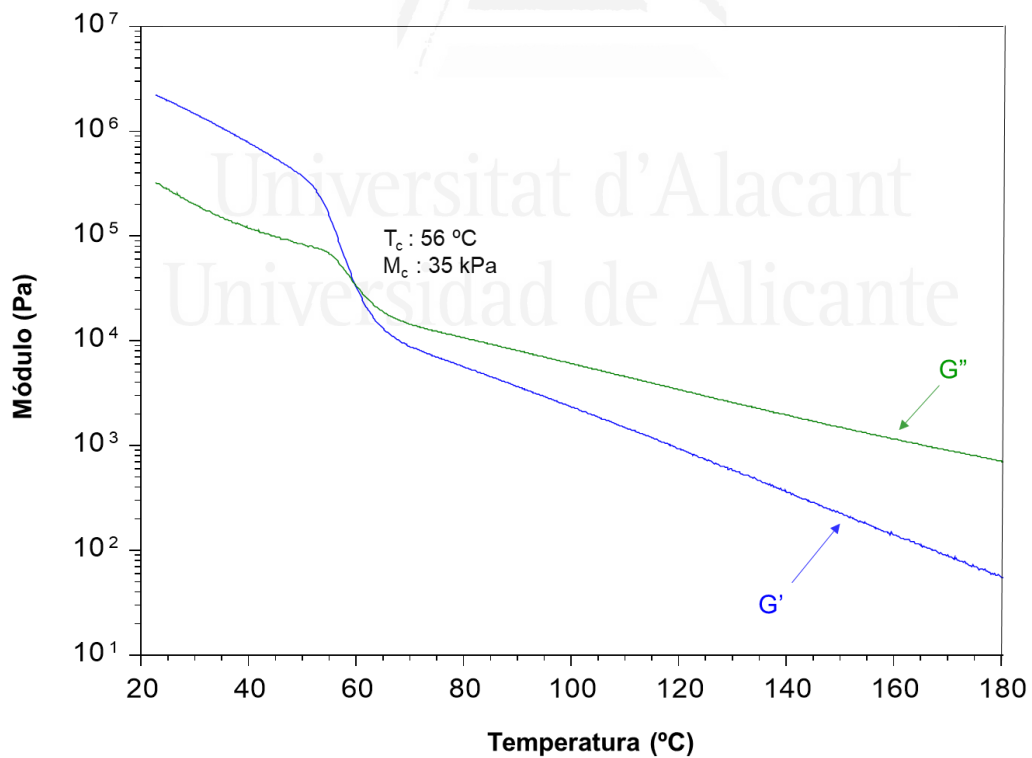


Figura A.III.4. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 27 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 150 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

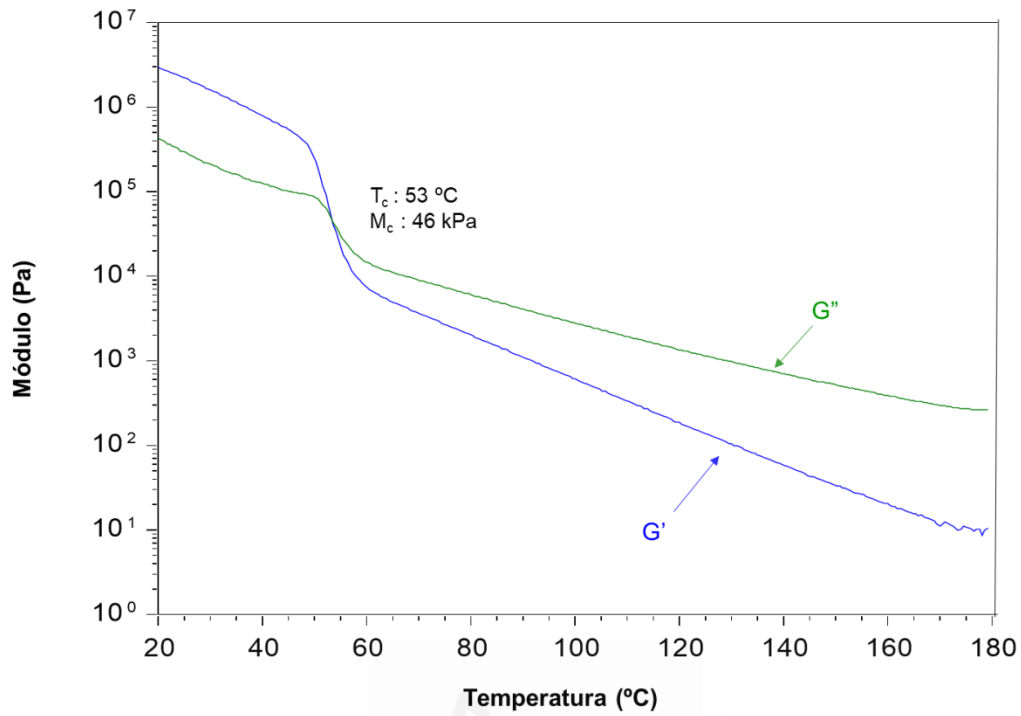


Figura A.III.5. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 27 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 400 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

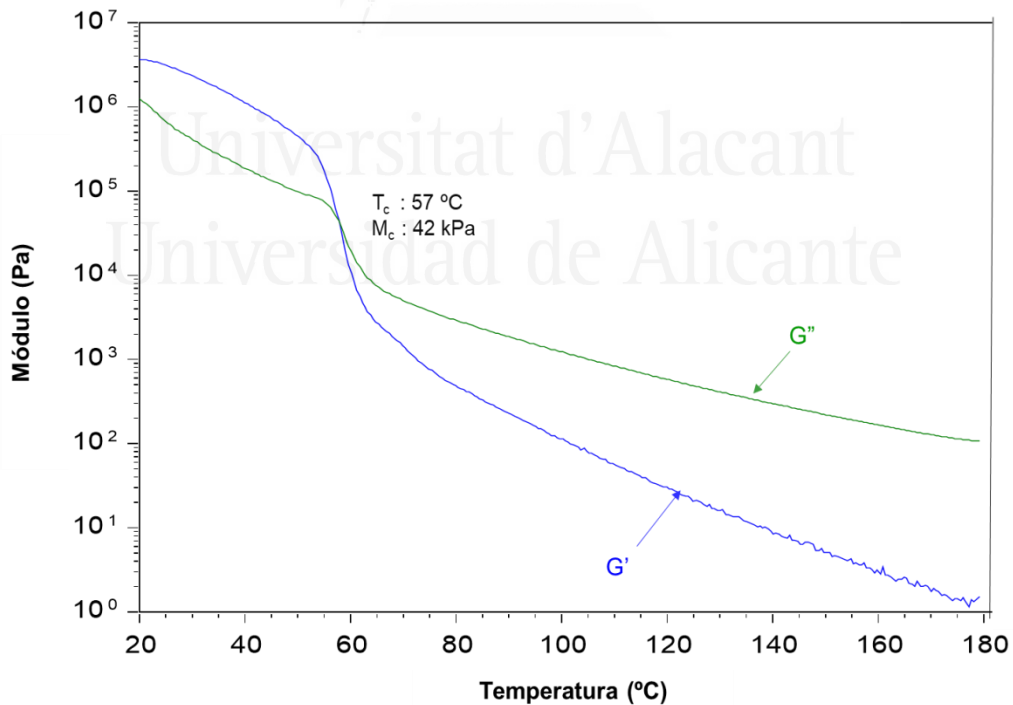


Figura A.III.6. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 27 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 800 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

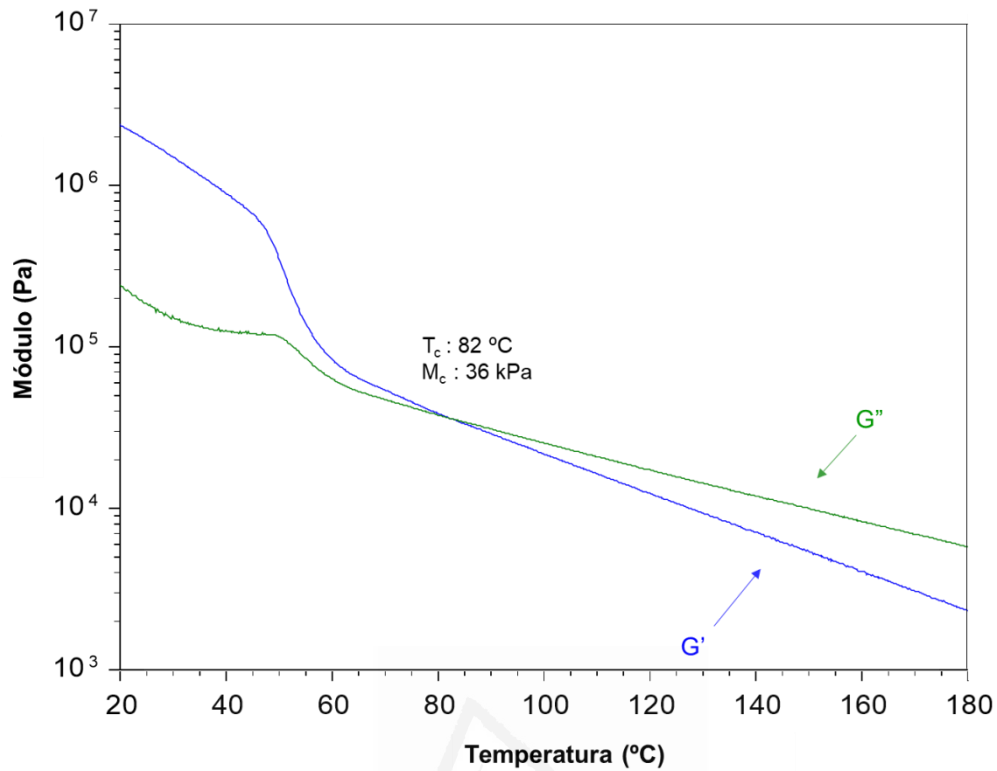


Figura A.III.7. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 33 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 15 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

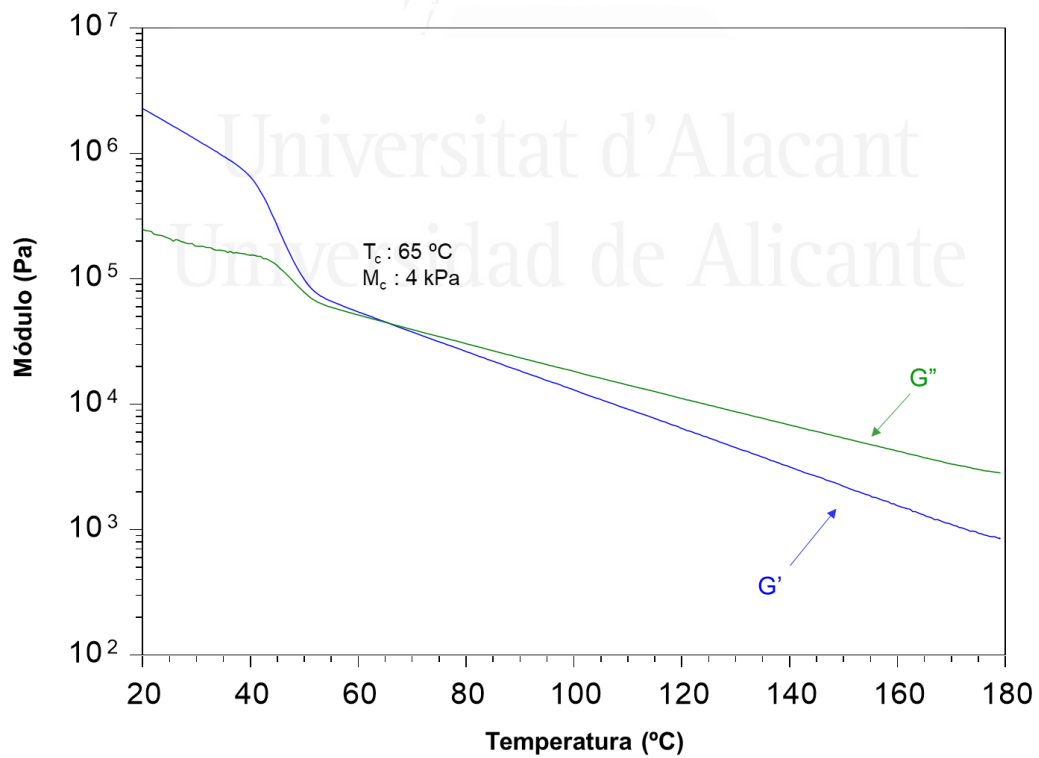


Figura A.III.8. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 33 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 45 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

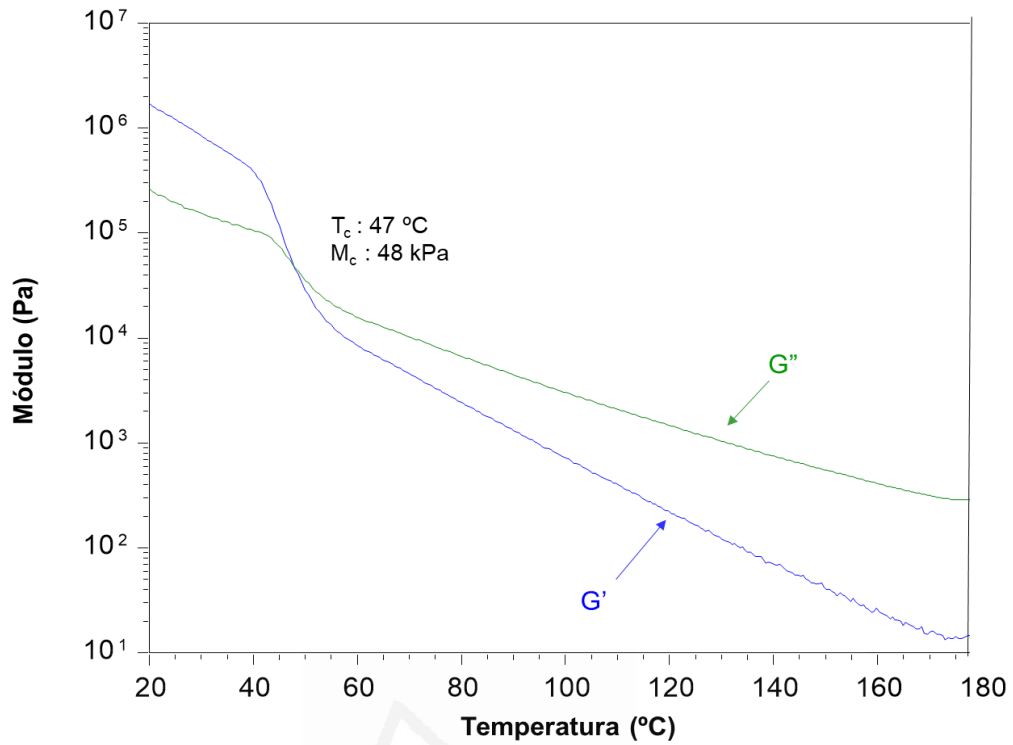


Figura A.III.9. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 33 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 400 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.

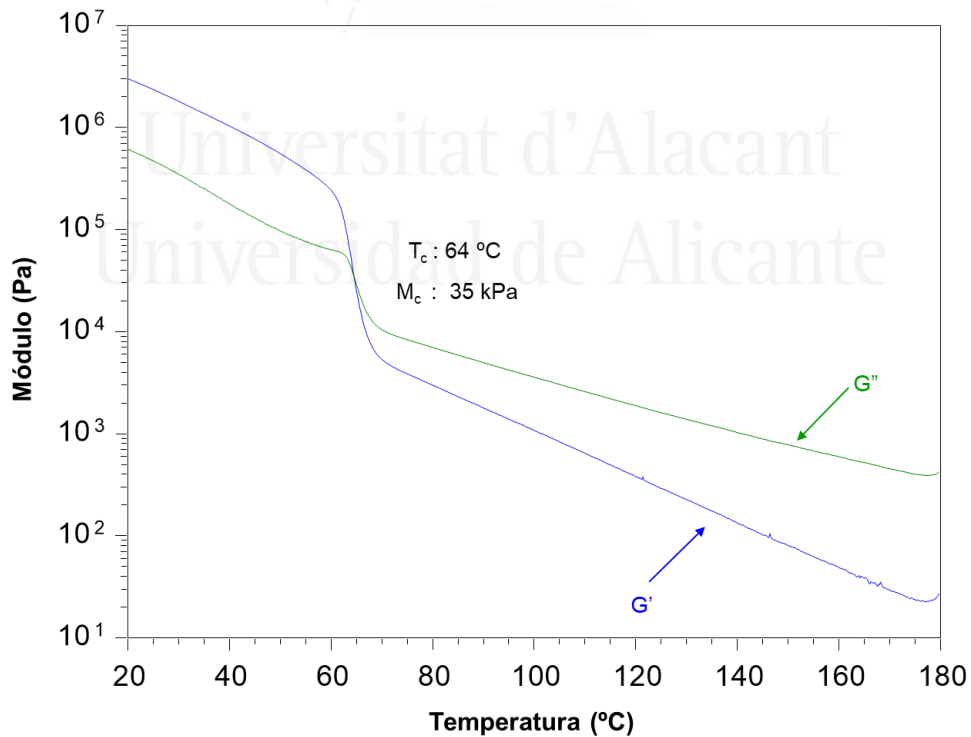


Figura A.IV.1. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 20% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

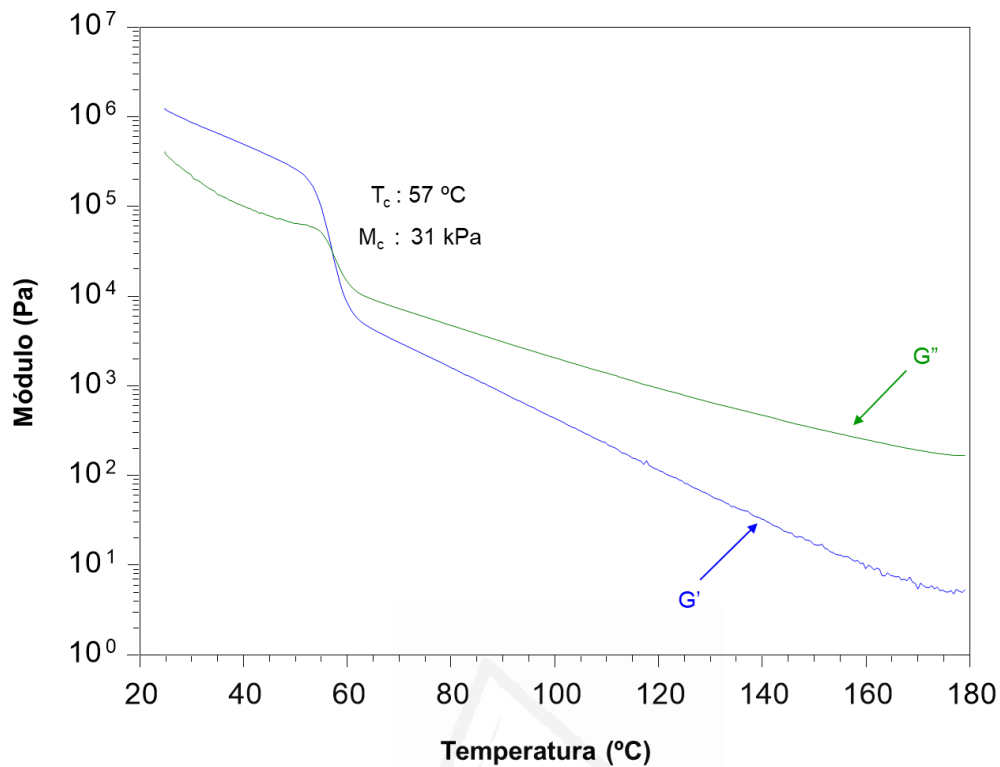


Figura A.IV.2. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 43% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

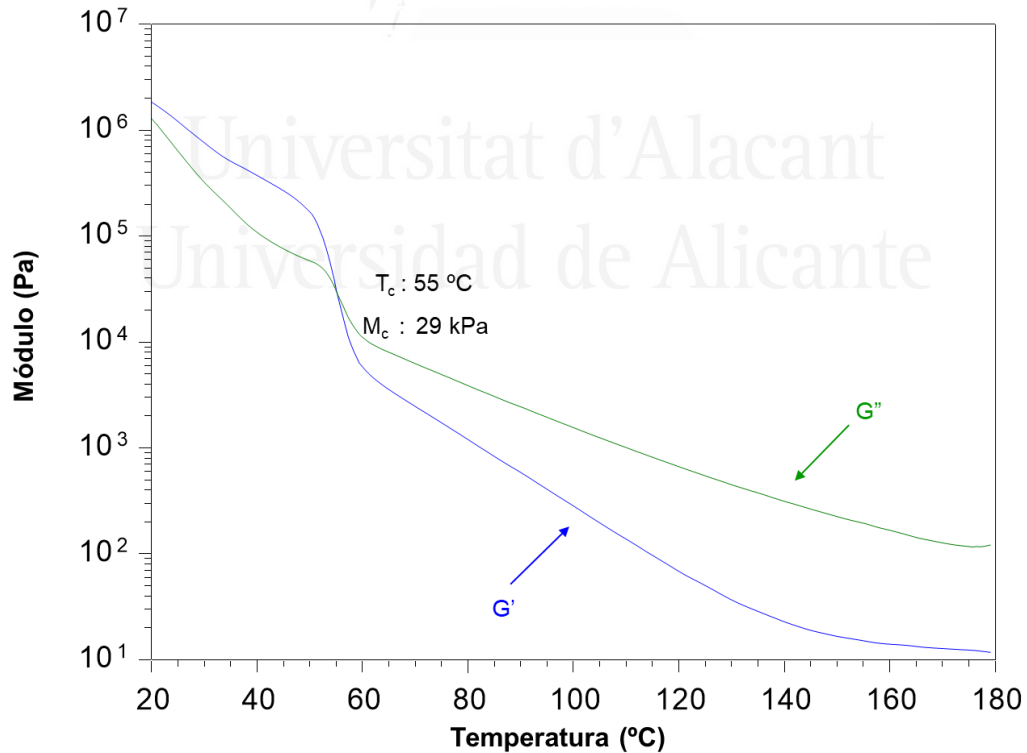


Figura A.IV.3. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 50% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

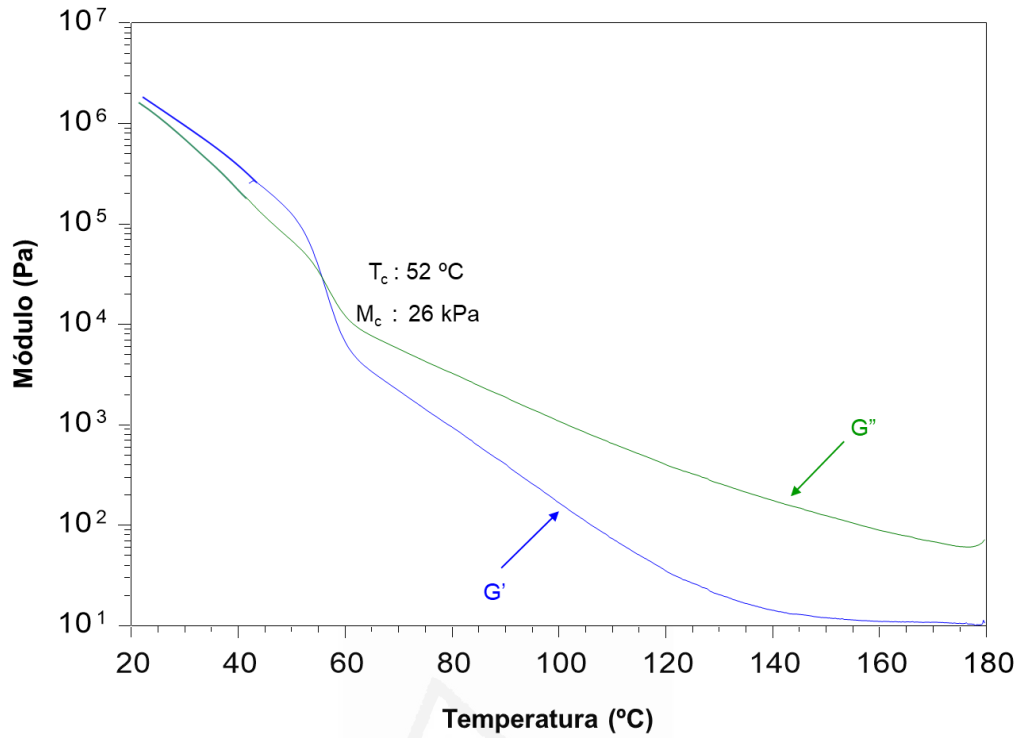


Figura A.IV.4. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 62% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

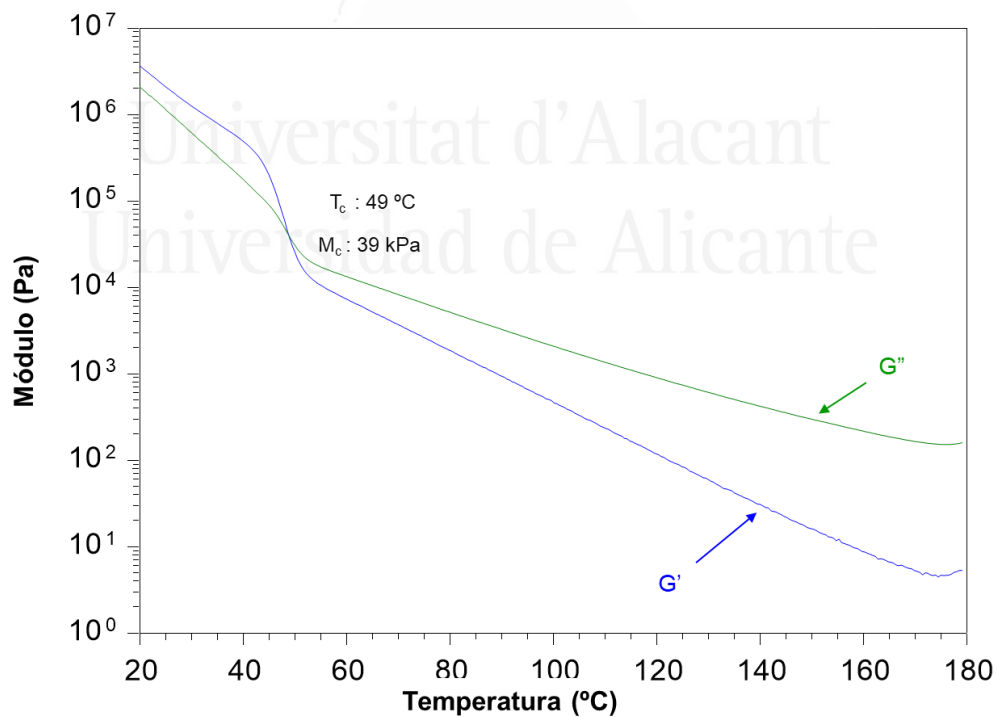


Figura A.V.1. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 43% en peso de resina PT-135. Experimentos de reología plato-plato.

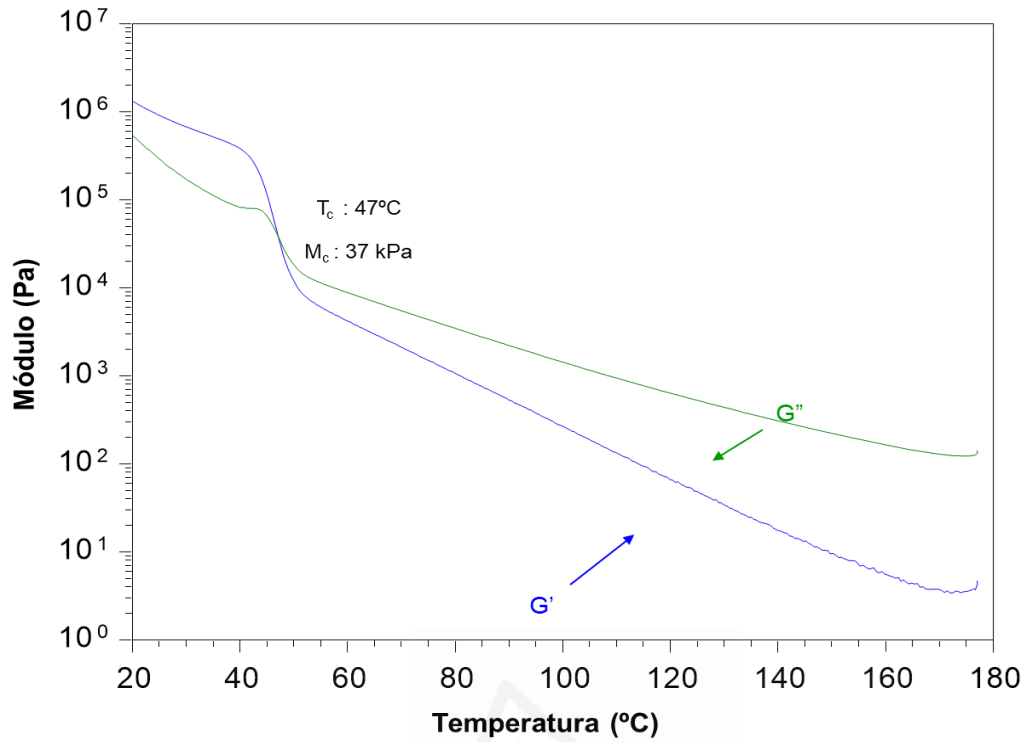


Figura A.V.2. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 43% en peso de resina PT-108. Experimentos de reología plato-plato.

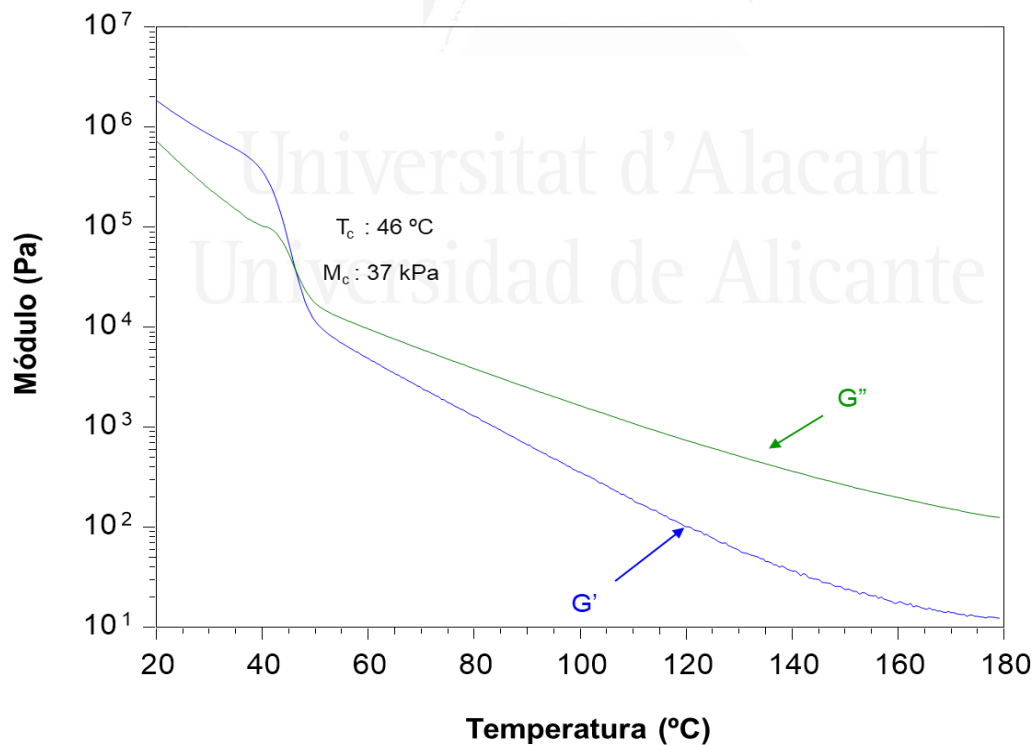


Figura A.V.3. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 43% en peso de resina CC5-121. Experimentos de reología plato-plato.

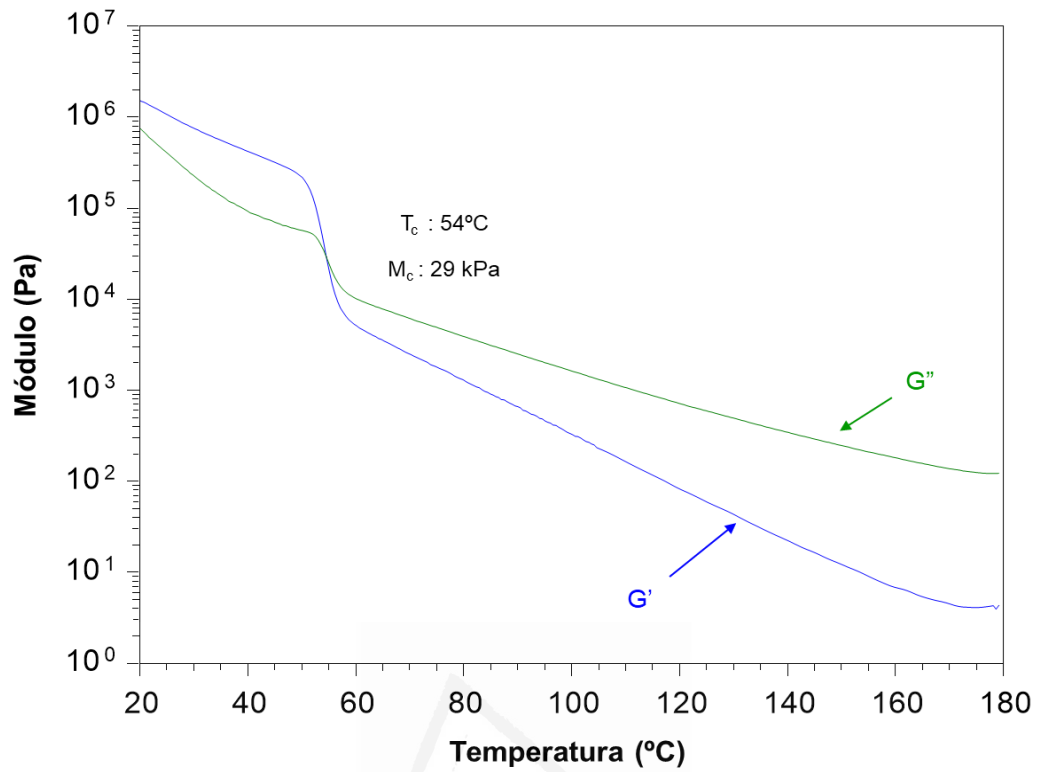


Figura A.V.4. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 43% en peso de resina C5/C9-110. Experimentos de reología plato-plato.

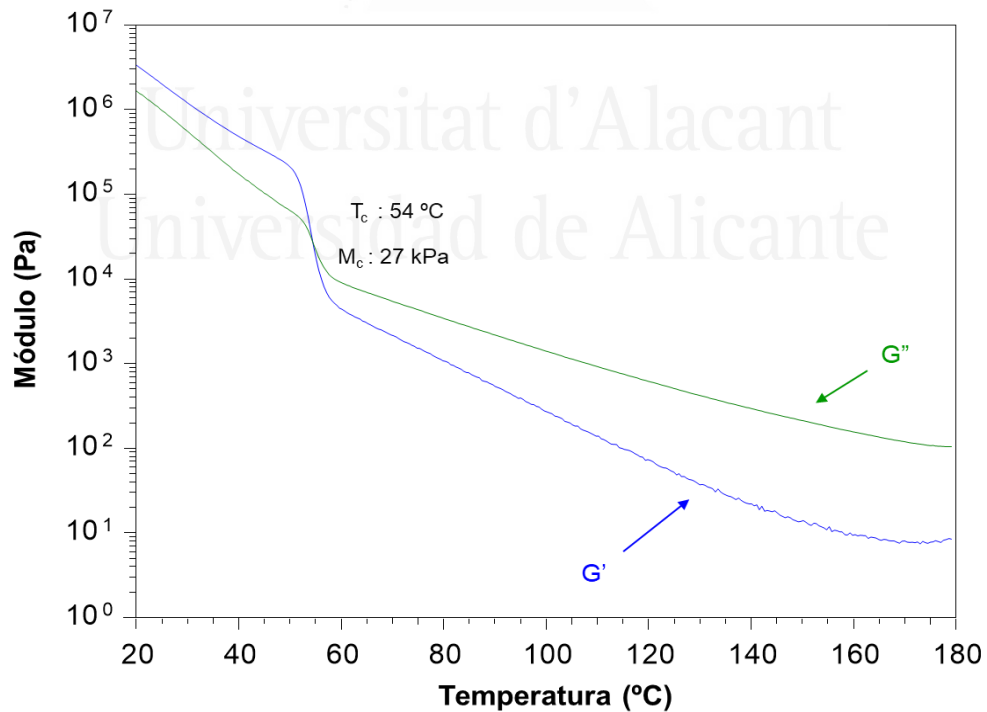


Figura A.V.5. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 con 43% en peso de resina C5/C9-116. Experimentos de reología plato-plato.

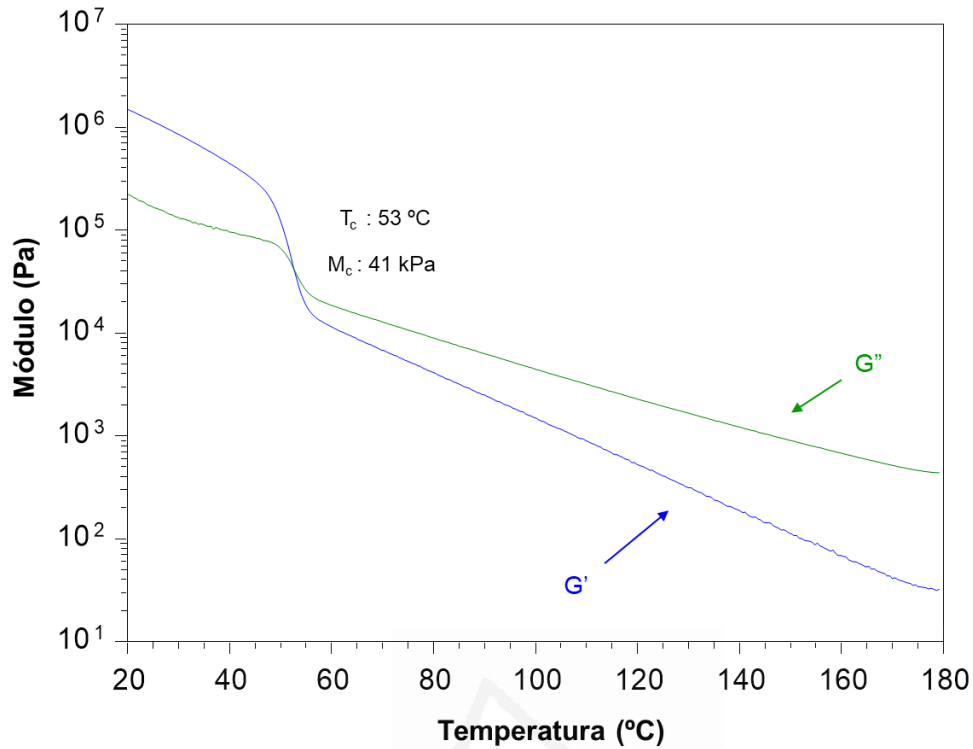


Figura A.VI.1. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA33 con 20% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

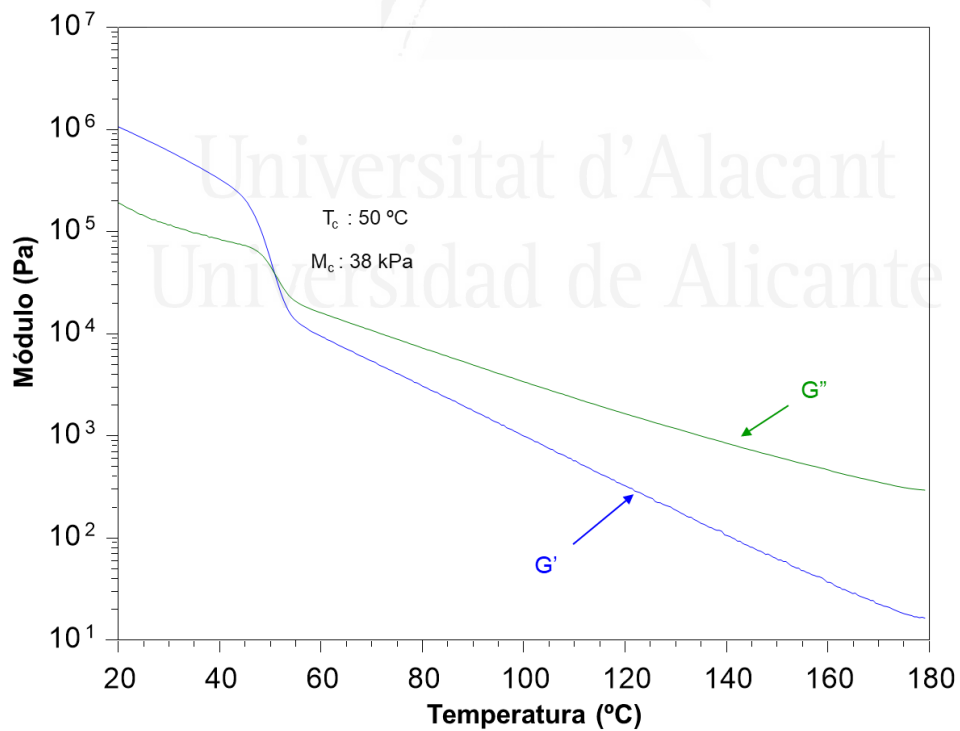


Figura A.VI.2. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EBA33 con 30% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

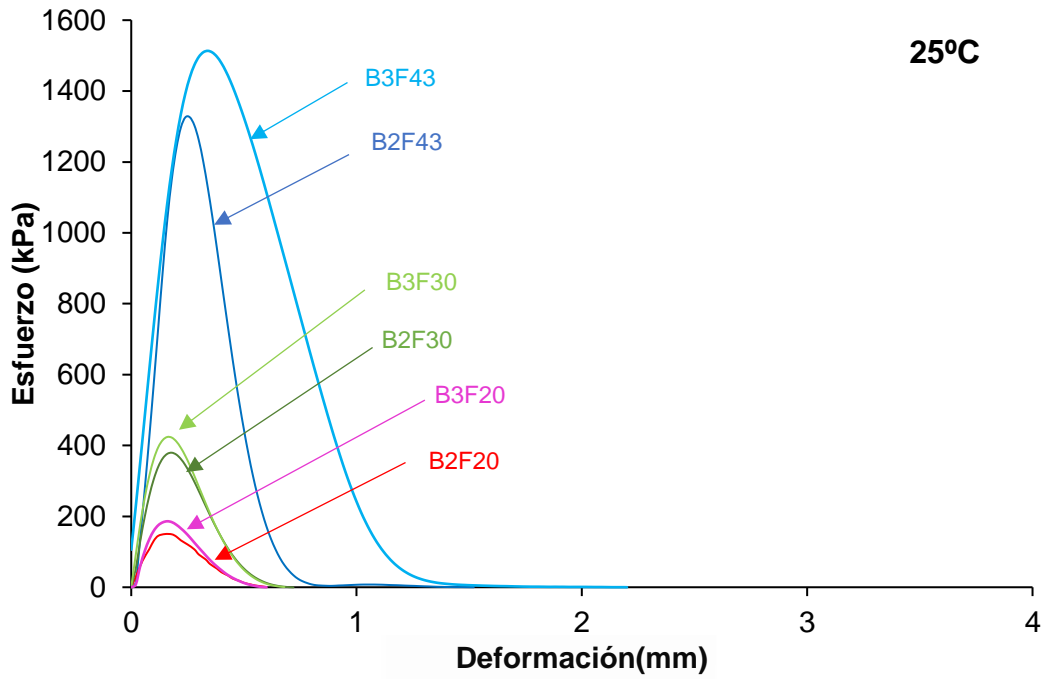


Figura A.VI.3. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH y EBA33+resina ECH.

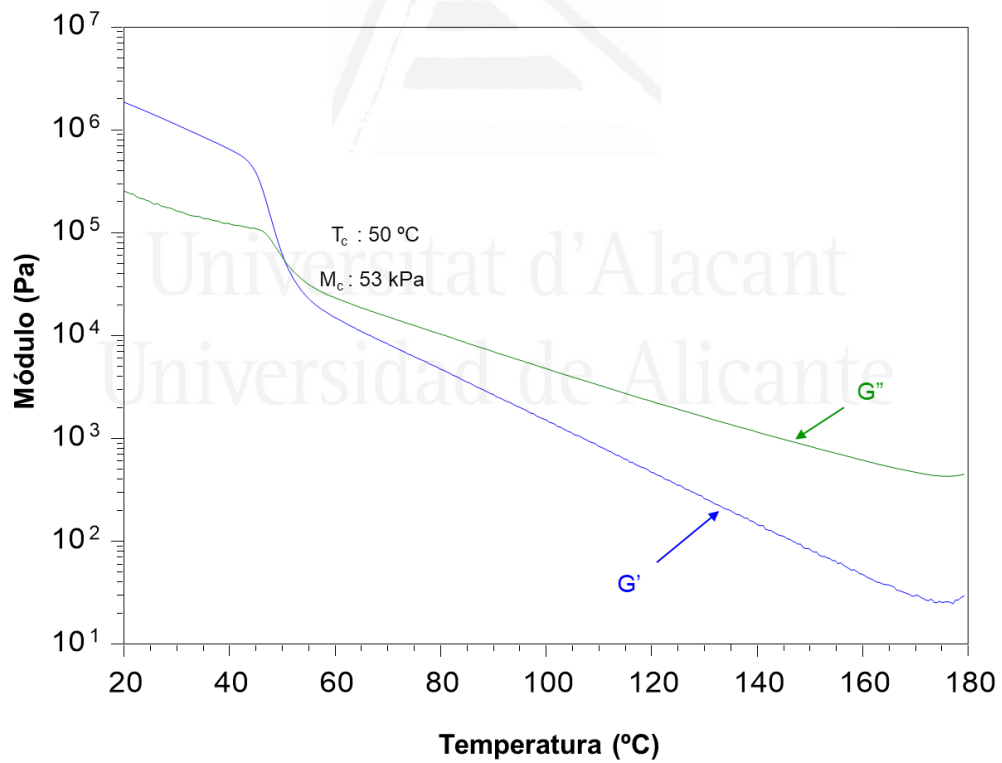


Figura A.VII.1. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA27 con un 20% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

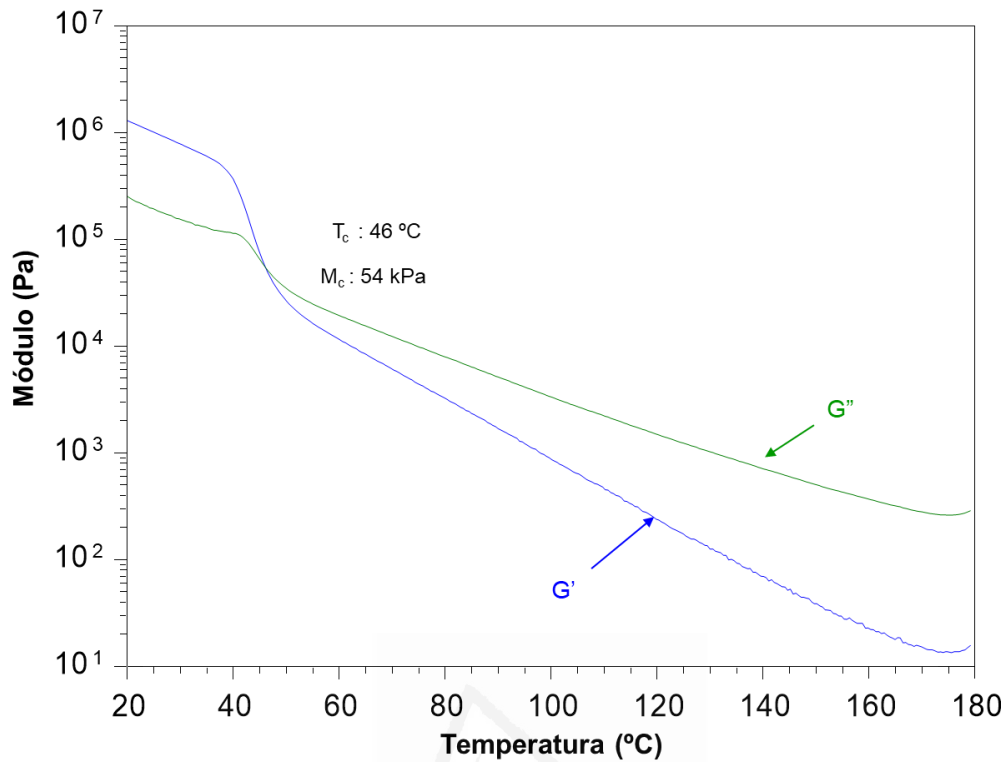


Figura A.VII.2. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA27 con 30% en peso de resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.

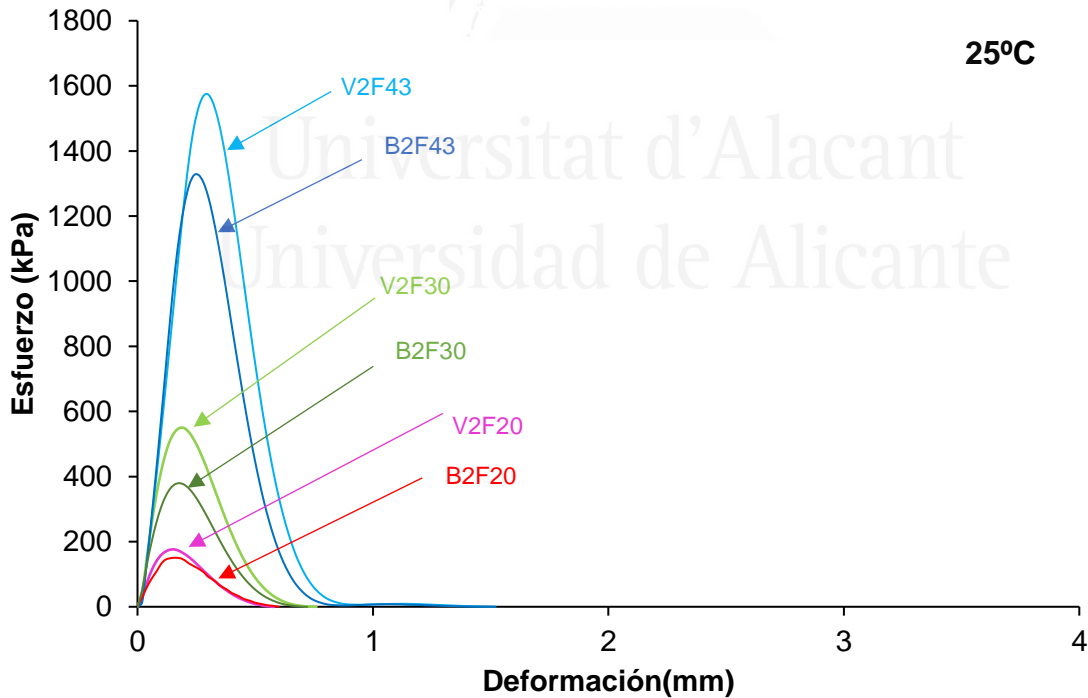


Figura A.VII.3. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH y EBA33+resina ECH.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

LISTADO DE TABLAS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Tabla I.1. Comparativa de propiedades de adhesivos hot melts respecto a adhesivos líquidos.....	4
Tabla I.2. Variación de las propiedades de copolímeros EVA y EBA dependiendo de la cantidad de co-monómero.....	11
Tabla I.3. Características más relevantes de las resinas de hidrocarburo alifáticas (C5).....	19
Tabla I.4. Características más relevantes de las resinas de hidrocarburo aromáticas (C9).....	21
Tabla I.5. Características más relevantes de las resinas de hidrocarburo alifáticas/aromáticas (C5/C9).....	22
Tabla I.6. Relación entre propiedades adhesivas y viscoelásticas de adhesivos HMPSAs.....	37

CAPÍTULO II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Tabla II.1. Características principales de los copolímeros EBA empleados en este trabajo.....	51
Tabla II.2. Características principales de los copolímeros EVA usados en este trabajo.....	53
Tabla II.3. Propiedades más relevantes de las resinas tackificantes empleadas en las formulaciones de HMPSAs.....	54
Tabla II.4. Principales características del antioxidante Irganox 1010®.....	55

CAPÍTULO III. COPOLÍMEROS DE ETILENO (EBA Y EVA) CON DIFERENTE CONTENIDO DE CO-MONÓMERO E ÍNDICE DE FLUIDEZ

Tabla III.1. Nomenclatura y características de los copolímeros EBA y EVA.....	73
Tabla III.2. Valores de temperatura de reblandecimiento de los copolímeros de etileno....	74
Tabla III.3. Algunos parámetros obtenidos de los termogramas DSC de los copolímeros EBA/EVA.....	78
Tabla III.4. Valores de 2θ e intensidades de los picos de difracción principales de los copolímeros de etileno. Experimentos de difracción de rayos X.....	82
Tabla III.5. Valores de viscosidad Brookfield a 180 °C de los copolímeros de etileno.....	86
Tabla III.6. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de los copolímeros de etileno. Experimentos de reología plato-plato.....	88
Tabla III.7. Algunos parámetros obtenidos a partir la variación del módulo elástico frente a la temperatura para los copolímeros EVA. Experimentos de DMA.....	94

Tabla III.8. Valores de temperatura y máximo de tan delta de las relajaciones estructurales de los copolímeros de etileno. Experimentos de DMA.....	99
Tabla III.9. Datos más relevantes del tack de los copolímeros de etileno	103
Tabla III.10. Valores de adhesión en pelado a 180° en uniones aluminio 5754/copolímero/film de PET. Todas las uniones mostraron fallo de adhesión.....	104
Tabla III.11. Valores de adhesión a cizalla de uniones aluminio 5754/copolímero/aluminio 5754. Todas las uniones mostraron fallo de adhesión.....	106

CAPÍTULO IV. HMPAS DE MEZCLAS DE EBA27 CON DIFERENTES CANTIDADES DE ÉSTER DE COLOFONIA Y GLICEROL

Tabla IV.1. Composición de las mezclas EBA27+resina ECH.....	112
Tabla IV.2. Algunos parámetros obtenidos de los termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH.....	114
Tabla IV.3. Valores del módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH.....	121
Tabla IV.4. Valores de temperatura y máximo de tan delta de las relajaciones estructurales de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA... ..	123
Tabla IV.5. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	131
Tabla IV.6. Valores de tack, temperatura de máximo tack y rango de temperaturas con tack de las mezclas EBA27+resina ECH.....	137

CAPÍTULO V. HMPAS DE MEZCLAS DE EBA27 CON RESINAS DE DIFERENTE NATURALEZA

Tabla V.1. Formulaciones de mezclas EBA27+43% resina.....	152
Tabla V.2. Temperatura de reblandecimiento del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina.....	152
Tabla V.3. Algunos parámetros obtenidos de los termogramas DSC del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina.....	153
Tabla V.4. Intensidad de los picos de difracción de las mezclas EBA27+43% resina. Experimentos de difracción de rayos X.....	159
Tabla V.5. Algunos parámetros obtenidos a partir de las curvas de variación del módulo elástico E' frente a la temperatura para las mezclas EBA27+43% resina. Experimentos de DMA.....	160
Tabla V.6. Valores de temperatura y máximo de tan delta de las relajaciones estructurales de EBA27 y mezclas EBA27+43% resina. Ensayos de DMA.....	164
Tabla V.7. Valores de tamaño promedio de los dominios en las mezclas EBA27+43% resina. Micrografías TEM.....	167

Tabla V.8. Viscosidad Brookfield a 180 °C del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina medida a una velocidad de cizalla de 0.85 s ⁻¹	168
Tabla V.9. Valores del módulo (M _c) y temperatura (T _c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina. Ensayos de reología plato-plato.....	172
Tabla V.10 Valores de tack y temperatura de máximo tack, y rango de temperatura con tack de las mezclas EBA27+43% resina.	179
Tabla V.11. Valores de fuerza de pelado a 180° y tipos de fallo de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PET y aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP.....	180
Tabla V.12. Valores de fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/aluminio 5754. Todas las uniones presentan fallo de adhesión.....	183

CAPÍTULO VI. HMPAS DE MEZCLAS EBA+RESINA DE ESTER DE COLOFONIA Y GLICEROL : INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ACRILATO DE n-BUTILO

Tabla VI.1. Composición de las mezclas EBA+resina ECH.....	193
Tabla VI.2. Valores de temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA+resina ECH.....	194
Tabla VI.3. Algunos parámetros obtenidos a partir de los termogramas DSC de las mezclas EBA+resina ECH.....	195
Tabla VI.4. Algunos parámetros obtenidos a partir la variación del módulo elástico frente a la temperatura de las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de DMA.....	201
Tabla VI.5. Valores de máximos de tan delta y temperaturas en las relajaciones estructurales de las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de DMA.....	203
Tabla VI.6. Valores de temperatura (T _c) y módulo (M _c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	207
Tabla VI.7. Valores de tack, máxima temperatura de tack y rango de temperatura con tack para las mezclas EBA+ECH.....	208
Tabla VI.8. Valores de fuerza de en pelado a 180° y tipos de fallos de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET y de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PP realizadas con las mezclas EBA+ECH.....	210
Tabla VI.9. Valores de fuerza de cizalla y tipos de fallo de las uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/aluminio 5754 para las mezclas EBA+resina ECH.....	212

CAPÍTULO VII. HMPAS DE MEZCLAS EBA O EVA CON RESINA DE ESTER DE COLOFONIA Y GLICEROL

Tabla VII.1. Composición de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	221
Tabla VII.2. Valores de temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	222
Tabla VII.3. Algunos parámetros obtenidos a partir de los termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	223
Tabla VII.4. Algunos parámetros obtenidos a partir la variación de E' frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	229
Tabla VII.5. Valores de tan delta para las mezclas EVA27+resina ECH y EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	231
Tabla VII.6. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	235
Tabla VII.7. Valores de tack, máxima temperatura de tack y rango de temperatura con tack para las mezclas EBA27+ECH y EVA27+ECH.....	238
Tabla VII.8. Valores de adhesión de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PET y de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PP realizadas con las mezclas EVA27+ECH y EBA27+ECH.....	238
Tabla VIII.9. Valores de fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/aluminio 5754 obtenidos para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	240

CAPÍTULO VIII. HMPAS DE MEZCLAS DE COPOLIMERO EVA Y POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) CON PROPIEDADES DE ADHESIÓN INTELIGENTES

Tabla VIII.1. Nomenclatura y composición de las mezclas EVA40+PHB.....	250
Tabla VIII.2. Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_f), entalpía de fusión (ΔH_f) para EVA40, PHB y mezclas EVA+PHB.....	254
Tabla VIII.3. Valores de temperatura (T_c) y módulo (M_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de EVA40 y de las mezclas EVA40+PHB. Experimentos de reología plato-plato.....	261



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

LISTADO DE FIGURAS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Figura I.1. Formato comercial de “pillows” de los adhesivos HMPSAs.....	7
Figura I.2. Variación de las propiedades de adhesivos HMPSA con la cantidad de polímero.....	8
Figura I.3. Estructura del copolímero EVA.	9
Figura I.4. Estructura del copolímero EBA.	9
Figura I.5. Estructura segmentada de los copolímeros semicristalinos EVA y EBA.....	11
Figura I.6. Variación de la cristalinidad de copolímeros EVA y EBA en función de su contenido de co-monómero.....	12
Figura I.7. Variación de las propiedades de copolímeros EVA en función del contenido de acetato de vinilo y del índice de fluidez.....	13
Figura I.8. Esquema de la clasificación de las familias de resinas.....	14
Figura I.9. Fórmulas estructurales de los ácidos resínicos (abiéticos y pimáricos) en las resinas de colofonia.	15
Figura I.10a. Esquema del proceso de desproporción de resinas de colofonia.....	16
Figura I.10b. Esquema del proceso de hidrogenación de resinas de colofonia.....	16
Figura I.10c. Esquema del proceso de esterificación de resinas de colofonia.....	17
Figura I.11. Esquema de la parte polar y apolar de una resina de éster de colofonia.....	17
Figura I.12. Monómeros empleados en la producción de resinas hidrocarbonadas alifáticas.....	18
Figura I.13. Estructura de una resina de hidrocarburo alifática C5 obtenida a partir de pentadieno.....	18
Figura I.14. Monómeros empleados presentes en la producción de resinas de hidrocarburo cicloalifáticas (CC5).....	19
Figura I.15. Polimerización de ciclopentadieno para producir resinas de hidrocarburo cicloalifáticas (CC5).....	19
Figura I.16. Monómeros empleados en la producción de resinas de hidrocarburo aromáticas (C9).....	20
Figura I.17. Polimerización catiónica de estireno para producir una resina de hidrocarburo aromática (C9).	20
Figura I.18. Estructura de una resina de hidrocarburo aromática C9.....	21
Figura I.19. Estructura típica de resinas de hidrocarburo C5/C9.....	22
Figura I.20. Monómeros utilizados en la fabricación de resinas de politerpeno.....	23
Figura I.21. Factores a considerar en la elección de una resina tackificante.....	24

Figura I.22. Efecto de la adición de una resina tackificante en el módulo elástico de un polímero.....	25
Figura I.23. Proceso de auto-oxidación de los polímeros.....	26
Figura I. 24. Esquema de mezclas polímero-resina compatible (izquierda) e incompatible (derecha).....	27
Figura I.25. Micrografías TEM de una mezcla copolímero EVA-resina compatible (A) e incompatible (B)	28
Figura I.26. Variación del módulo elástico (E'), módulo viscoso (E'') y tan delta con la temperatura de un adhesivo sensible a la presión. Ensayos de DMA.....	30
Figura I.27. Estudio mediante DMA de una mezcla polímero/resina compatible (izquierda) e incompatible (derecha).....	30
Figura I.28. Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla en adhesivos HMPSAs.....	32
Figura I.29. Esquema del método “rolling ball tack”.....	33
Figura I.30. Esquema del método “loop tack”	34
Figura I.31. Esquema general del método “probe tack”.....	34
Figura I.32. Ensayo de pelado en T (izquierda), ensayo de pelado a 180° (centro) y ensayo de pelado a 90° (derecha).....	35
Figura I.33a. Esquema de los ensayos de cizalla simple (izquierda) y de cizalla doble (derecha).....	36
Figura I.33b. Ensayo de cizalla específico para adhesivos sensibles a la presión.....	36
Figura I.34. Ventana viscoelástica de Chang para adhesivos sensibles a la presión.	38
Figura I.35. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para un adhesivo HMPSA.....	39
Figura I.36. Estructura general de un polihidroxialcanoato (PHA).....	46

CAPÍTULO II. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Figura II.1. Estructura química de los copolímeros de EVA y EBA.....	51
Figura II.2. Estructura química del antioxidante Irganox 1010®.....	55
Figura II.3. Procedimiento experimental para la preparación de las mezclas HMPSAs....	56
Figura II.4. Esquema de un viscosímetro Brookfield con dispositivo Thermosel.	57
Figura II.5. Esquema del procedimiento de medida del punto de reblandecimiento Mettler, y de los dos tipos de “cups” empleados en este trabajo.....	58
Figura II.6. Cámara del horno de DSC mostrando la colocación de la referencia y de la muestra a ensayar.....	59
Figura II.7. Esquema de colocación de la muestra para un ensayo de flexión en dos puntos “single cantilever”.....	60

Figura II.8. Aspecto de una mezcla compatible (A) y de una mezcla incompatible (B)	61
Figura II.9. Equipo empleado para evaluar el <i>tack</i> de adhesivos HMPSAs (izquierda) y diagrama que muestra las etapas en el proceso de medida y las curvas obtenidas (derecha).....	62
Figura II.10a. Curva tensión-deformación de un adhesivo HMPSA obtenida en los ensayos de evaluación del <i>tack</i>	63
Figura II.10b. Curvas esfuerzo-deformación del proceso de desunión de la sonda al adhesivo HMPSA sin (A) y con (B) fibrilación.....	64
Figura II.11a. Esquema de una unión aluminio 5754-adhesivo-aluminio 5754 para los ensayos de cizalla simple.....	64
Figura II.11b. Dimensiones de la probeta de aluminio 5754 y área donde se realiza la unión adhesiva.....	65
Figura II.12. Esquema del ensayo de cizalla bajo <i>creep</i> de los adhesivos HMPSAs.....	66
Figura II.13. Equipo de ensayo de cizalla bajo <i>creep</i> de los adhesivos HMPSAs.....	66
Figura II.14. Gráfica obtenida durante la realización de ensayos de pelado a 180° de uniones realizadas con HMPSAs.....	68
Figura II.15. Tipos de fallos en las uniones adhesivas.....	69
Figura II.16. Micrografía de una mezcla principalmente amorfa (A) y de una mezcla principalmente cristalina (B)	69
CAPÍTULO III. COPOLÍMEROS DE ETILENO (EBA Y EVA) CON DIFERENTE CONTENIDO DE CO-MONÓMERO E ÍNDICE DE FLUIDEZ	
Figura III.1. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente al contenido de co-monómero para copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.	74
Figura III.2. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente al contenido de co-monómero para copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.	75
Figura III.3a. Termogramas DSC de EBA27 y EBA33. Ciclo de enfriamiento.....	76
Figura III.3b. Termogramas DSC de EBA27 y EBA33. Segundo ciclo de calentamiento..	76
Figura III.4a. Termogramas DSC de copolímeros EVA con diferente contenido en co-monómero e índice de fluidez. Ciclo de enfriamiento.....	77
Figura III.4b. Variación de la temperatura de cristalización de copolímeros EVA con distinto índice de fluidez frente a su contenido de co-monómero.....	78
Figura III.5a. Termogramas DSC de copolímeros EVA con diferente contenido en co-monómero e índice de fluidez. Segundo ciclo de calentamiento.....	79
Figura III.5b. Variación de la temperatura de fusión de copolímeros EVA de distinto índice de fluidez frente a su contenido de co-monómero.....	80
Figura III.6a. Difractogramas de rayos X de los copolímeros EBA.....	81

Figura III.6b. Difractogramas de rayos X de copolímeros EVA con distinto índice de fluidez y contenido de co-monómero.....	81
Figura III.7. Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\Theta=19.3-21.1^\circ$ de copolímeros EVA frente al contenido de acetato de vinilo. Experimentos de difracción de rayos X.....	82
Figura III.8a. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para los copolímeros EBA.....	84
Figura III.8b. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para los copolímeros EVA.....	84
Figura III.9a. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C de copolímeros EVA en función de su contenido de acetato de vinilo.....	85
Figura III.9b. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C de copolímeros EVA en función de su índice de fluidez.....	85
Figura III.10. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente a la viscosidad Brookfield (180 °C, 0.85 s^{-1}) para los copolímeros EVA.	86
Figura III.11a. Variación del módulo elástico (G') de los copolímeros EBA frente a la temperatura. Experimentos de reología plato-plato.....	87
Figura III.11b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') del copolímero EBA27 frente a la temperatura. Experimento de reología plato-plato.....	87
Figura III.12a. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de reología plato-plato.....	89
Figura III.12b. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de reología plato-plato.....	89
Figura III.12c. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de reología plato-plato.....	90
Figura III.12d. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.....	90
Figura III.13. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min. Experimentos de reología plato-plato.....	91
Figura III.14. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente a la temperatura de cruce (T_c) de los módulos elástico y viscoso para los copolímeros EVA obtenida mediante experimentos de reología plato-plato.....	92
Figura III.15a. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para los copolímeros EBA. Experimentos de DMA.....	93

Figura III.15b. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo e índice de fluidez. Experimentos de DMA.	93
Figura III.16. Variación del módulo elástico (E') frente al contenido de acetato de vinilo para los copolímeros EVA. Experimentos de DMA.....	95
Figura III.17a. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EBA. Experimentos de DMA.....	96
Figura III.17b. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 18% de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de DMA.....	96
Figura III.17c. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 27% en peso de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de DMA.....	97
Figura III.17d. Variación de tan delta frente a la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez. Experimentos de DMA.....	98
Figura III.17e. Variación de tan delta frente a la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez 55 g/10min. Experimentos de DMA.....	98
Figura III.18. Variación del tack frente a la temperatura para los copolímeros EBA.....	100
Figura III.19a. Variación del tack con la temperatura para los copolímeros EVA con 18 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez.....	101
Figura III.19b. Variación del tack con la temperatura para los copolímeros EVA con 27 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez.....	101
Figura III.19c. Variación del tack con la temperatura para los copolímeros EVA con 33 % de acetato de vinilo y diferente índice de fluidez.....	102
Figura III.19d. Variación del tack con la temperatura para el copolímero EVA con 40 % de acetato de vinilo e índice de fluidez de 55 g/10min.....	102
Figura III.20. Variación de la temperatura de máximo tack frente al contenido de acetato de vinilo para copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.....	103
Figura III.21. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/copolímero EVA/film de PET frente al contenido de acetato de vinilo. Copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.	105

CAPÍTULO IV. HMPSAs DE MEZCLAS DE EBA27 CON DIFERENTES CANTIDADES DE ÉSTER DE COLOFONIA Y GLICEROL

Figura IV.1. Nomenclatura de las mezclas EBA27+resina ECH.....	112
Figural V.2. Variación de la temperatura de reblandecimiento de las mezclas EBA27+resina ECH en función de la cantidad de resina ECH. $T_{\text{reblandecimiento}}$ de resina ECH : 103 °C.....	113
Figura IV.3. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH. Ciclo de enfriamiento.....	114

Figura IV.4a. Variación de la temperatura de cristalización de las mezclas EBA27+ resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. EBA27 : $T_{\text{cristalización}} = 56 \text{ }^{\circ}\text{C}$	115
Figura IV.4b. Variación de la entalpía de cristalización de las mezclas EBA27+ resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. EBA27 : $\Delta H_c = 20 \text{ J/g}$	115
Figura IV.5. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH. Segundo ciclo de calentamiento.....	116
Figura IV.6. Variación de la fracción de cristalinidad (X_c) de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. EBA27 : $X_c = 7.9 \%$	117
Figura IV.7a. Difractogramas de rayos X de EBA27, resina ECH y mezclas EBA27+resina ECH.....	118
Figura IV.7b. Variación del valor de 2θ de la fase amorfa de mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.....	119
Figura IV.8. Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\theta=21.4^{\circ}$ de mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.....	119
Figura IV.9. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	121
Figura IV.10a. Variación de tan delta frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina igual o menor del 50 % en peso). Experimentos de DMA.....	122
Figura IV.10b. Variación de tan delta frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina mayor del 50 % en peso). Experimentos de DMA.....	122
Figura IV.11a. Variación de la temperatura de tan delta de la primera relajación estructural (T_{α}) de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de DMA.....	123
Figura IV.11b. Variación del máximo de tan delta de la primera relajación estructural (tan delta $_{\alpha}$) de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de DMA.	124
Figura IV.12. Micrografías TEM de mezclas EBA27+resina ECH.....	125
Figura IV.13. Variación de la viscosidad Brookfield a $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA27+resina ECH.....	126
Figura IV.14. Variación de la viscosidad Brookfield a $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tomada a una velocidad de cizalla de 0.85 s^{-1} frente a la temperatura de reblandecimiento para las mezclas EBA27+resina ECH. EBA27 : Viscosidad Brookfield ($180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.85 s^{-1}) : $81 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $T_{\text{reblandecimiento}}: 133 \text{ }^{\circ}\text{C}$	127
Figura IV.15. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	128
Figura IV.16a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura de la mezcla B2F30. Experimentos de reología plato-plato.....	129

Figura IV.16b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura de la mezcla B2F57. Experimentos de reología plato-plato.	130
Figura IV.17. Variación de la temperatura (T_c) y del módulo (G_c) en el cruce de los módulos elástico y viscoso de las curvas viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH.	130
Figura IV.18. Variación de la temperatura de reblandecimiento frente a la temperatura de cruce (T_c) de los módulos elástico y viscoso de las curvas viscoelásticas de las mezclas EBA27+resina ECH. EBA27: $T_{\text{reblandecimiento}}$: 133 °C; T_c : 64°C.	131
Figura IV.19. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH inferior a 50 % en peso).	132
Figura IV.20. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH igual o superior a 50 % en peso).	133
Figura IV.21. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH inferior a 50 % en peso).	134
Figura IV.22. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina ECH igual o superior a 50 % en peso).	134
Figura IV.23. Curvas esfuerzo-deformación de la mezcla B2F43 a diferentes temperaturas.	135
Figura IV.24a. Variación del tack frente a la temperatura de mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina inferior a 50 % en peso).	136
Figura IV.24b. Variación del tack frente a la temperatura de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina igual o superior a 50 % en peso).	136
Figura IV.25a. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET (30 μm) frente a la cantidad de resina ECH. Tipos de fallo : A : Adhesión al film de PET, CA : Cohesión del adhesivo, SS : Stick-slip.	138
Figura IV.25b. Tipos de fallos de las uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET (30 μm) obtenidos durante la realización de los ensayos de pelado a 180°. (A) Fallo de adhesión (A); (B) Fallo mixto de cohesión del adhesivo y <i>stick-slip</i> (CA+SS).	139
Figura IV.26. Variación de la fuerza de pelado 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET (30 μm) frente a la temperatura de la primera relajación de tan delta (T_α). EBA27 : Adhesión a pelado a 180° : 70 N/m ; T_α : -18 °C. Tipos de fallo : A : Adhesión al film de PET, CA : Cohesión del adhesivo, SS : Stick-slip.	139
Figura IV.27. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PP (100 μm) frente a la cantidad de resina ECH. Tipos de fallo : A : Adhesión al film de PET. CS : Cohesión del PP film, SS : Stick-slip.	140
Figura IV.28. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/aluminio 5754 frente a la cantidad de resina ECH. Tipo de fallo : A : Adhesión.	14

Figura IV.29. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/aluminio 5754 y fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/mezcla EBA27+ECH/film de PET frente al módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EBA27+resina ECH.....	141
Figura IV.30. Ensayos de <i>creep</i> bajo cizalla para las mezclas EBA27+resina ECH con diferente cantidad de resina ECH.....	142
Figura IV.31. Variación del módulo elástico (G') frente a la frecuencia de las mezclas EBA27+resina ECH. T_{ref} : 25 °C.....	143
Figura IV.32a. Ventana viscoelástica de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina inferior a 50 % en peso). T_{ref} : 25 °C.....	144
Figura IV.32b. Ventana viscoelástica de las mezclas EBA27+resina ECH (cantidad de resina igual o superior a 50 % en peso). T_{ref} : 25 °C.....	144

CAPÍTULO V. HMPSAs DE MEZCLAS DE EBA27 CON RESINAS DE DIFERENTE NATURALEZA

Figura V.1. Nomenclatura de las mezclas EBA27+43% resina.....	151
Figura V.2a. Termogramas DSC del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina. Ciclo de enfriamiento.....	154
Figura V.2b. Variación de la entalpía de cristalización (ΔH_c) de las mezclas EBA27+43% resina frente a la temperatura de reblandecimiento de las resinas. EBA : $\Delta H_c = 20$ J/g; $T_{reblandecimiento} = 133^\circ\text{C}$	155
Figura V.3. Termogramas DSC del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43% resina. Segundo ciclo de calentamiento.....	156
Figura V.4. Variación de la fracción de cristalinidad (X_c) de las mezclas EBA27+43 % resina frente a la temperatura de reblandecimiento de las resinas. EBA : $X_c = 7.9$ %; $T_{reblandecimiento} = 133$ °C.....	157
Figura V.5a. Difractogramas de rayos X del copolímero EBA27 y de las mezclas EBA27+43 % resina.....	158
Figura V.5b. Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\theta = 21.4$ ° de las mezclas EBA27+43% resina frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina.....	158
Figura V.6. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+43% resina. Experimentos de DMA.....	160
Figura V.7a. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA27 y EBA27 +43 % resina alifática C5. Experimentos de DMA.....	161
Figura V.7b. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA 27 y EBA27+43 % resina CC5 con diferente temperatura de reblandecimiento. Experimentos de DMA.....	162
Figura V.7c. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA 27 y EBA27+43 % resina C5/C9 con diferente temperatura de reblandecimiento. Experimentos de DMA....	163

Figura V.7d. Variación de tan delta frente a la temperatura para EBA27 y EBA27+43 % resina politerpénica con diferente temperatura de reblandecimiento. Experimentos de DMA.....	163
Figura V.8a. Micrografías TEM de B2E43(C5-128) a diferentes aumentos.....	165
Figura V.8b. Micrografías TEM de la mezcla B2E43(C5/C9-110) a diferentes aumentos.....	166
Figura V.9. Micrografías TEM de mezclas EBA27+43 % resina.....	166
Figura V.10. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA27+43 % resina. Viscosidad Brookfield EBA27: 81 Pa·s.....	168
Figura V.11. Variación del módulo elástico (G') con la temperatura para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+43% resina. Ensayos de reología plato-plato.....	169
Figura V.12. Relación entre el módulo elástico (G') a la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de reblandecimiento para las mezclas EBA27+43% resina. $T_{\text{reblandecimiento}}$ EBA27: 133°C.....	170
Figura V.13a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla B2E43(C5-128). Ensayos de reología plato-plato.....	171
Figura V.13b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para B2E43(CC5-105). Ensayos de reología plato-plato.....	171
Figura V.14a. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 103-110 °C.....	173
Figura V.14b. Curvas esfuerzo-deformación a 25 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 116-135 °C.....	173
Figura V.15a. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 103-110 °C.....	175
Figura V.15b. Curvas esfuerzo-deformación a 55 °C de las mezclas EBA27+43% resina con punto de reblandecimiento 116-135 °C.....	175
Figura V.16a. Variación del tack con la temperatura de mezclas EBA27+43% de resina politerpénica.....	176
Figura V.16b. Variación del tack con la temperatura de mezclas EBA27+43% de resina de hidrocarburo cicloalifática.....	176
Figura V.16c. Variación del tack con la temperatura de mezclas EBA27+43% de resina hidrocarburo alifática/aromática.....	177
Figura V.17a. Variación del tack con la temperatura para mezclas EBA27+43% de resina con punto de reblandecimiento 103-110 °C.	178
Figura V.17b. Variación del tack con la temperatura para mezclas EBA27+43% de resina con punto de reblandecimiento 116-135 °C.	178
Figura V.18. Variación del tack a 25 °C para las mezclas EBA27+43% resina en función de la temperatura de la relajación α en tan delta (T_{α}).....	179

Figura V.19a. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PP frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina. Tipos de fallo : A: Adhesión al film de PP, CA: Cohesión del adhesivo, CS: Cohesión del sustrato, SS: Stick-slip.....	181
Figura V.19b. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/film de PET frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina. Tipos de fallo : A: Adhesión al film de PET, CA: Cohesión del adhesivo, SS: Stick-slip.....	181
Figura V.20. Valores de fuerza de pelado 180° de uniones aluminio/EBA27+43% resina/film de PET (30 µm) frente a la temperatura de la primera relajación de tan delta (T _α). EBA 27 : Adhesión a pelado a 180° : 70 N/m ; T _α : -18 °C.....	182
Figura V.21. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA27+43% resina/aluminio 5754 frente a la temperatura de reblandecimiento de la resina.....	183
Figura V.22. Ensayos de <i>creep</i> bajo cizalla para las mezclas EBA27+43% resina.....	184
Figura V.23. Variación del módulo elástico (G´) frente a la frecuencia para el copolímero EBA27 y las mezclas EBA27+43% resina.....	185
Figura V.24a. Ventana viscoelástica de la mezcla EBA27+43% resina de éster de colofonia hidrogenado.....	186
Figura V.24b. Ventana viscoelástica de la mezcla EBA27+43% resina alifática.....	186
Figura V.24c. Ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resina politerpénica.....	187
Figura V.24d. Ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resina cicloalifática.....	188
Figura V.24e. Ventanas viscoelásticas de las mezclas EBA27+43% resina alifática/aromática.....	188

CAPÍTULO VI. HMPSAs DE MEZCLAS EBA+RESINA DE ESTER DE COLOFONIA Y GLICEROL : INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE ACRILATO DE n-BUTILO

Figura VI.1. Nomenclatura de las mezclas EBA+resina ECH.....	193
Figura VI.2a. Termogramas DSC de las mezclas EBA+resina ECH. Ciclo de enfriamiento.....	195
Figura VI.2b. Termogramas DSC de las mezclas EBA+resina ECH. Segundo ciclo de calentamiento.....	196
Figura VI.3. Variación del grado de cristalinidad de mezclas EBA+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH.....	197
Figura VI.4. Difractogramas de rayos X de las mezclas EBA+resina ECH.....	198
Figura VI.5a. Variación de la intensidad del pico a 2θ=21.4° de las mezclas EBA+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.....	199

Figura VI.5b. Variación del valor de 2θ de la fase amorfa de mezclas EBA27+resina ECH y EBA33+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.....	199
Figura VI.6a. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	200
Figura VI.6b. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA33+resina. Experimentos de DMA.....	201
Figura VI.7a. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	202
Figura VI.7b. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA33+resina ECH. Experimentos de DMA.....	202
Figura VI.8. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA+resina ECH.....	203
Figura VI.9. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C (velocidad de cizalla 0.85 s ⁻¹) frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH.....	204
Figura VI.10a. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	204
Figura VI.10b. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EBA33+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	205
Figura VI.11a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para B2F43. Experimentos de reología plato-plato.....	206
Figura VI.11b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para B3F43. Experimentos de reología plato-plato.....	206
Figura VI.12. Variación de la temperatura de cruce (T_c) de los módulos elástico y viscoso frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.	207
Figura VI.13a. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA27+ECH.....	209
Figura VI.13b. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA33+ECH.....	209
Figura VI.14a. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/film de PET frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH. A: Adhesión a PET.....	210
Figura VI.14b. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA33+resina ECH/film de PET y de uniones aluminio 5754/EBA33+resina ECH/film de PP frente a la cantidad de resina ECH. A: Adhesión a PET.....	211
Figura VI.15. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA+resina ECH/aluminio 5754 frente a la cantidad de resina ECH para las mezclas EBA+resina ECH.....	212

Figura VI.16. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EBA33+resina ECH/aluminio 5754 y de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EBA33+resina ECH /film de PET frente al módulo elástico (E') a 25 °C de las mezclas EBA33+resina ECH.	213
Figura VI.17. Ensayos de <i>creep</i> bajo cizalla de las mezclas EBA+resina ECH.....	213
Figura VI.18a. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia de las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	215
Figura VI.18b. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia de las mezclas EBA33+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	215
Figura VI.19a. Ventanas viscoelásticas para las mezclas B2F20 y B3F20.....	216
Figura VI.19b. Ventanas viscoelásticas para las mezclas B2F30 y B3F30.....	216
Figura VI.19c. Ventanas viscoelásticas para las mezclas B2F43 y B3F43.....	216

CAPÍTULO VII. HMPSAs DE MEZCLAS EBA O EVA CON RESINA DE ESTER DE COLOFONIA Y GLICEROL

Figura VII.1. Nomenclatura de los adhesivos sensibles a la presión.....	221
Figura VII.2a. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27 +resina ECH. Ciclo de enfriamiento.....	223
Figura VII.2b. Termogramas DSC de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27 +resina ECH. Segundo ciclo de calentamiento.....	224
Figura VII.3. Variación del grado de cristalinidad de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH frente a la cantidad de resina.....	225
Figura VII.4. Difractogramas de rayos X de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	226
Figura VII.5a. Variación de la intensidad del pico de difracción a $2\theta=21.4^\circ$ para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.....	226
Figura VII.5b. Variación del valor de 2θ de la fase amorfa de mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH frente a la cantidad de resina ECH. Experimentos de difracción de rayos X.....	227
Figura VII.6a. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	228
Figura VII.6b. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	228
Figura VII.7a. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	229
Figura VII.7b. Variación de tan delta frente a la temperatura para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de DMA.....	230

Figura VII.8. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la velocidad de cizalla para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	231
Figura VII.9. Variación de la viscosidad Brookfield a 180 °C frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	232
Figura VII.10a. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.	233
Figura VII.10b. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	233
Figura VII.11a. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla B2F43. Experimentos de reología plato-plato.....	234
Figura VII.11b. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla V2F43. Experimentos de reología plato-plato.....	234
Figura VII.12. Variación de la temperatura de cruce de los módulos elástico y viscoso (T_c) frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+ resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.	235
Figura VII.13a. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EBA27+ECH.....	237
Figura VII.13b. Variación del tack frente a la temperatura para las mezclas EVA27+ECH.....	237
Figura VII.14. Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/film de PET frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.....	239
Figura VII.15. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/(EBA27 o EVA27)+resina ECH/aluminio 5754 frente a la cantidad de resina para las mezclas EBA27+ECH y EVA27+ECH.....	240
Figura VII.16. Variación de la fuerza de cizalla de uniones aluminio 5754/EVA27+resina ECH/aluminio 5754 y de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EVA27+resina ECH/film de PET frente al módulo elástico (E') a 25 °C para las mezclas EVA27+resina ECH.....	241
Figura VII.17. Ensayos de <i>creep</i> bajo esfuerzos de cizalla de los adhesivos HMPSAs de las mezclas EBA27+resina ECH y EVA27+resina ECH.	242
Figura VII.18a. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia para las mezclas EBA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	243
Figura VII.18b. Variación de módulo elástico (G') frente a la frecuencia para las mezclas EVA27+resina ECH. Experimentos de reología plato-plato.....	243
Figura VII.19a. Ventana viscoelástica para B2F20 y V2F20.....	244
Figura VII.19b. Ventana viscoelástica para B2F30 y V2F30.....	244
Figura VII.19c. Ventana viscoelástica para B2F43 y V2F43.....	245

CAPÍTULO VIII. HMPAS DE MEZCLAS DE COPOLIMERO EVA Y POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB) CON PROPIEDADES DE ADHESIÓN INTELIGENTES

Figura VIII.1a. Estructura química del PHB.....	249
Figura VIII.1b. Nomenclatura de las mezclas EVA40+PHB.....	249
Figura VIII.2. Termogramas DSC de las mezclas EVA40+PHB. Ciclo de enfriamiento....	251
Figura VIII.3. Variación de las entalpías de cristalización de los dominios de EVA40 y de PHB en las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB.	252
Figura VIII.4. Termogramas DSC de EVA40, PHB y mezclas EVA40+PHB. Segundo ciclo de calentamiento.....	253
Figura VIII.5. Variación de la fracción de cristalinidad (X_c) de las mezclas EVA40+ PHB frente a la cantidad de PHB. EVA40 : $X_c = 1.4 \%$	255
Figura VIII.6. Difractogramas de rayos X de EVA40, PHB y mezclas EVA40+PHB.....	256
Figura VIII.7. Variación de la intensidad de los picos de difracción a $2\theta=13.3^\circ$ y $2\theta=16.9^\circ$ de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB. Experimentos de difracción de rayos X.....	257
Figura VIII.8. Micrográficas láser confocal de PHB y de las mezclas EVA40+PHB.....	258
Figura VIII.9. Variación del módulo elástico (G') frente a la temperatura para EVA40 y las mezclas EVA40+PHB. Experimentos de reología plato-plato.	259
Figura VIII.10. Variación del módulo elástico (G') y viscoso (G'') frente a la temperatura para la mezcla V4B30. Experimentos de reología plato-plato.....	260
Figura VIII.11. Variación del módulo elástico (E') frente a la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB. Experimentos de DMA.....	261
Figura VIII.12a. Variación del tan delta con la temperatura para el EVA40, PHB y de las mezclas EVA40+PHB (cantidad de PHB igual o mayor del 50% en peso). Experimentos de DMA.....	263
Figura VIII.12b. Variación del tan delta frente a la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB (cantidad de PHB igual o menor del 50% en peso). Experimentos de DMA.....	263
Figura VIII.13. Variación del máximo de tan delta de la relajación estructural α de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad en peso de PHB. Experimentos de DMA.....	264
Figura VIII.14a. Esquema de las interacciones entre PHB y EVA40 en mezclas EVA40+PHB que contienen más del 50% en peso de PHB.....	265
Figura VIII.14b. Esquema de las interacciones entre PHB y EVA40 en la mezcla V4B30.....	265
Figura VIII.15. Variación del tack frente a la temperatura para EVA40, PHB y las mezclas EVA40+PHB.....	266
Figura VIII.16. Variación del tack a 60°C de las mezclas EVA40+PHB frente a la cantidad de PHB.....	267

- Figura VIII.17a.** Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas EVA40+PHB a la temperatura de máximo tack (cantidad de PHB igual o inferior a 50 % en peso)268
- Figura VIII.17b.** Curvas esfuerzo-deformación a 30 °C de las mezclas EVA40+PHB (cantidad de PHB igual o inferior a 50 % en peso).....269
- Figura VIII.18a.** Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones Aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PET frente al contenido de PHB. Todas las uniones presentan fallo de adhesión al film de PET.....270
- Figura VIII.18b.** Variación de la fuerza de pelado a 180° de uniones aluminio 5754/EVA40+PHB/film de PP frente al contenido de PHB. Todas las uniones presentan fallo de adhesión al film de PP.....270



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

